

Gramins mit anderen schwachen Säuren in organischen Lösungsmitteln einwirken ließen. Die Salzbildung mit der Säure drängt die Weiterreaktion des quartären Salzes nach Gleichung A zurück, verzögert dessen Bildung aber nur unwesentlich.

Mit Hilfe des letzteren Kunstgriffes haben wir quartäre Salze des Gramins dargestellt, die als Rohprodukte höchstens 3–5% des Dimethyl-diskatyl-ammoniumsalzes III als Verunreinigung enthielten, und aus denen durch Umkristallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln die reinen quartären Salze mit stimmenden Analysenwerten leicht erhältlich waren. Das so gewonnene Trimethyl-skatyl-ammoniumjodid (I = Gramin-jodmethylat) schmilzt bei 165–166° unter Zersetzung, das Methylsulfat bei 154°, das p-Toluolsulfonat bei 156° und das Pikrat bei 146–147°.

Nach Kenntnis dieser Zusammenhänge lassen sich nunmehr die widerspruchsvollen Angaben der Literatur verstehen. Die Autoren, die für „Gramin-jodmethylat“ Schmelzpunkte zwischen 172 und 177° angeben<sup>3,4</sup>, hatten tatsächlich im wesentlichen das bei 174–175° schmelzende Dimethyl-diskatyl-ammoniumjodid in Händen. Andere Autoren hatten offenbar in ihren Präparaten das sehr hoch schmelzende Tetramethyl-ammoniumjodid angereichert und fanden dann Schmelzpunkte von 300° und darüber<sup>5,6,8</sup>. Das von J. Madinaveitia bei der Einwirkung von Äthyljodid auf Gramin in Aceton erhaltene quartäre Salz vom Schmp. 176°, das er für „Gramin-jodäthylat“ hielt<sup>1</sup>, ist tatsächlich Dimethyl-diskatyl-ammoniumjodid (III); es entsteht analog Gleichung A aus primär gebildetem Gramin-jodäthylat mit Gramin unter Abspaltung von Dimethyl-äthylamin.

Ohne Bezugnahme auf frühere Arbeiten haben dann H. R. Snyder, C. W. Smith und J. M. Stewart<sup>5</sup> „Gramin-jodmethylat“ beschrieben, ohne allerdings einen Schmelzpunkt anzugeben. Das von uns nach ihrer Vorschrift dargestellte Präparat erwies sich als ein Gemisch von Dimethyl-diskatyl-ammoniumjodid (III) mit Tetramethyl-ammoniumjodid, in dem Gramin-jodmethylat nur in Spuren vorhanden war. C. H. Schramm<sup>6</sup> bezeichnet ohne die Angabe von Analysen ein aus Gramin und Methyljodid erhaltenes, bei 172–173° schmelzendes Präparat als „metastabile Form“, ein nach Sintern bei 175° über 350° schmelzendes Präparat als „stabile Form“ des „Gramin-jodmethylats“; er dürfte beiden oben erwähnten Irrtümern gleichzeitig zum Opfer gefallen sein.

Daß III oder Gemische, die III enthalten, so oft für Gramin-jodmethylat (I) gehalten werden konnten, liegt z. Tl. daran, daß III natürlich die Umsetzungen eines quartären Salzes des Gramins (mit KCN z. B.) zeigt, sich also bei Synthesen qualitativ wie I verhält. Erst die genauere Untersuchung der Reaktion läßt den Unterschied erkennen.

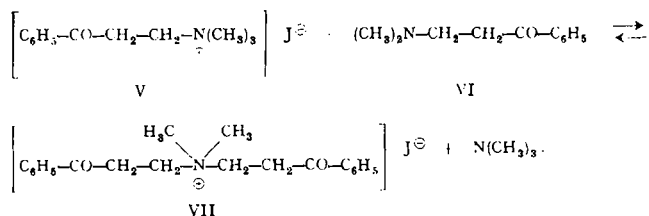
Die durch Gleichung A wiedergegebene Umsetzung ist eine Gleichgewichtsreaktion; gibt man Trimethylamin zu einer Lösung von III in Methanol, so wird es zurückgespalten in I und II.

Die Umsetzung der quartären Salze des Gramins nach Gleichung A ist ein spezieller Fall einer allgemein gültigen, schon bei Zimmertemperatur verlaufenden Umsetzung quartärer Salze von Mannich-Basen mit tertiären Aminen<sup>7</sup>.

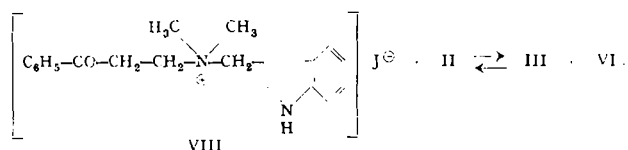
An Stelle des tertiären Amins in Gleichung A, des Gramins, haben wir auch Dimethyl-benzylamin und N-Methyl-piperidin mit quartären Salzen des Gramins (I) umgesetzt und dabei, jeweils unter Abspaltung von Trimethylamin, Dimethyl-benzyl-skatyl-ammoniumsalz (Schmp. des Bromids 170–171°, des Pikrats 145–146°) bzw. Methyl-skatyl-piperidinumsalz (Schmp. des Jodids 160–161°, des Pikrats 149–150°) erhalten.

Von den von L. E. Craig und D. S. Tarbell<sup>8</sup> so bezeichneten Verbindungen ist die erste, die sie aus Gramin mit Benzylbromid erhielten, nach unseren Ergebnissen nichts anderes als Dimethyl-diskatyl-ammoniumbromid (III; Br statt J). Über die zweite Verbindung, die sie aus N-Skatylpiperidin mit Methyljodid erhielten, die bei 142–143° schmilzt und 1/4 Mol (durch Trocknung allerdings nicht nachgewiesenes) Kristallwasser enthalten soll, können wir keine näheren Angaben machen, da wir diese Versuche nicht nachgearbeitet haben.

Wie die quartären Salze des Gramins, so sind auch die quartären Salze anderer Mannich-Basen der Umsetzung mit tertiären Aminen zugänglich. So konnten wir das Jodmethylat des aus Acetophenon, Formaldehyd und Dimethylamin nach C. Mannich und G. Heilner<sup>9</sup> leicht darstellbaren ω-Dimethylamino-propionphenons (V) mit ω-Dimethylamino-propionphenon (VI) unter Trimethylamin-Abspaltung umsetzen zum Dimethyl-bis-(3-phenyl-3-oxo-propyl)-ammoniumjodid (VII) vom Schmp. 190–191° nach der A analogen Gleichung



Verwendet man bei dieser Umsetzung an Stelle von VI Gramin (II), so entsteht primär das quartäre Salz der Formel VIII, das aber nun nochmals mit Gramin weiterreagiert:



<sup>3</sup>) A. Orechhoff u. S. Norkina, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 437 [1935], hier ist die Verbindung als „Donaxin-jodmethylat“ bezeichnet; H. v. Euler u. H. Erdman, Liebigs Ann. Chem. 520, 3 [1935].

<sup>4</sup>) Th. Wieland u. Chi Yi Hsing, Liebigs Ann. Chem. 526, 190, 193 [1936].

<sup>5</sup>) J. Amer. chem. Soc. 66, 201 [1944].

<sup>6</sup>) J. Amer. chem. Soc. 73, 2960 [1951].

<sup>7</sup>) Bekannt war bisher nur die analoge Umsetzung mit primären und sekundären Aminen; Literatur vgl. bei H. R. Snyder u. J. H. Brewster, J. Amer. chem. Soc. 70, 4230 [1948].

<sup>8</sup>) J. Amer. chem. Soc. 71, 463 [1949].

<sup>9</sup>) Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 356 [1922].

Man erhält so, als offenbar durch besondere Schwerlöslichkeit ausgezeichnetes und daher aus den Gleichgewichten auskristallisierendes Reaktionsprodukt, wieder das Dimethyl-diskatyl-ammoniumsalz III; die ursprünglich angewandte quartäre Ammonium-Verbindung V wird als tertiäres Amin (VI) abgespalten.

Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit der die geschilderten Reaktionen bereits bei Zimmertemperatur vor sich gehen. Dadurch unterscheiden sie sich von der Umsetzung des Benzyl-trimethyl-ammoniumchlorids mit Benzyl-dimethylamin, die H. R. Snyder, E. L. Etliel und R. E. Carnahan<sup>10</sup> bei 200° im Laufe vieler Stunden durchgeführt haben.

Die ausführliche Veröffentlichung der vorstehenden Ergebnisse und der von uns mit den quartären Salzen des Gramins durchgeführten neuen Synthesen wird in den Chemischen Berichten erfolgen. Hier geben wir nur die beste Vorschrift für die Reindarstellung quartärer Salze des Gramins.

## Darstellung von Trimethyl-skatyl-ammonium-methylsulfat

Die Lösung von 34,8 g Gramin (0,2 Mol) in 250 cm<sup>3</sup> absolutem, peroxidfremem Tetrahydrofuran, die mit 3 cm<sup>3</sup> (0,05 Mol) Eisessig versetzt ist, wird innerhalb 1/2 h unter guter Rührung zu der auf 10–15° gekühlten Lösung von 126 g (1,0 Mol) reinem Dimethylsulfat und 3 cm<sup>3</sup> (0,05 Mol) Eisessig in 100 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Tetrahydrofuran zugetropft. Das Reaktionsgemisch, aus dem sich nach etwa 10 Minuten das Methylsulfat (I; H<sub>3</sub>CO–SO<sub>3</sub> statt J) kristallin ausscheidet, wird 3 h bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehen gelassen, der Niederschlag abgesaugt und zur Entfernung anhaftenden Dimethylsulfats zweimal mit absolutem Äther digeriert. Man erhält so in 96–98proz. Ausbeute ein farbloses, kristallines Rohprodukt vom Schmp. 146–148° (Sintern ab 144°), das nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol (40 g aus 100 cm<sup>3</sup>) bei 152–153° schmilzt. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel wurde das Trimethyl-skatyl-ammonium-methylsulfat mit dem konstanten Schmp. 154° erhalten (Ausbeute über 80% d. Th.).

[C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>] · [CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (300,4) Ber. C 51,97 H 6,71  
Gef. C 52,12 H 6,43

Aus seiner wäßrigen Lösung fällt auf Zusatz von Kaliumjodid das Jodid (I) aus vom Schmp. 165–166° (aus Methanol/Äther).

[C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>]J (316,2) Ber. C 45,58 H 5,42 N 8,86 J 40,14  
Gef. C 45,81 H 5,33 N 8,77 J 40,18

Das mit wäßriger Pikrinsäure erhaltene Pikrat schmilzt bei 146–147° (aus Aceton oder Wasser).

[C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>] · [C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>] (417,4) Ber. C 51,79 H 4,59 N 16,78  
Gef. C 51,98 H 4,30 N 16,86

Eingeg. am 16. Juli 1951 [Z 1]

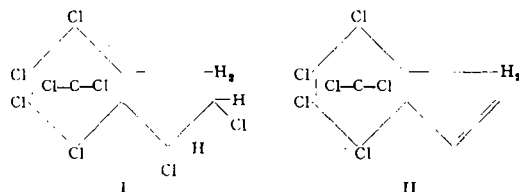
<sup>10</sup>) J. Amer. chem. Soc. 72, 2958 [1950].

## Isolierung neuer kristalliner Substanzen aus technischem Chlordane

Von Dr. C. VOGELBACH

Aus der wissenschaftlichen Abteilung der Firma C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim a. Rh.

Technisches Chlordane, das in der Literatur<sup>1</sup>) zunächst als Verbindung „1068“<sup>2</sup>) bezeichnet wurde, ist nach einer zwischen den Herstellerfirmen und amtlichen Organen in der USA erzielten Übereinkunft<sup>3</sup>) definiert als ein Gemisch von Chlorkohlenwasserstoffen, das mindestens 60% 1,2,4,5,6,7,10,10-Octachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-hydrinden (I) und 40% verwandte Verbindungen enthält.



Chlordane besitzt eine starke insektizide Wirkung, die diejenige des DDT um ein Mehrfaches übertrifft<sup>4</sup>). Das technische Produkt ist eine viskose Flüssigkeit, die je nach ihrem Reinheitsgrad gelb bis dunkel rotbraun gefärbt ist und einen schwachen, charakteristischen Geruch besitzt.

In der Literatur sind eine Reihe von Versuchen zur Isolierung reiner Substanzen aus dem Chlordane-Komplex beschrieben. So berichten R. Riemschneider und A. Kühn<sup>4</sup>) von zwei isomeren Verbindungen des M 410 (Chlordane), die beide insektizid wirken und sich durch ihren Siedepunkt unterscheiden sollen (K<sub>p1</sub> = 165–167° C und K<sub>p1</sub> = 172 bis 175° C). Kearns und Mitarb.<sup>5</sup>) isolierten aus technischem Chlordane mit Hilfe der chromatographischen Methode eine Substanz der Formel 1 (oder 9), 4,5,6,7,10,10-Heptachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (Fp 92/93° C) neben anderen nicht näher definierten Verbindungen. Über zwei stereoisomere „Chlordane“-Körper des 1,2,4,5,6,7,10,10-Octachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-hydrindens berichtet Jun-Pei Sun<sup>6</sup>.)

<sup>1</sup>) C. W. Kearns u. L. Ingle, J. econ. Entomol. 38, 661–668 [1945].

<sup>2</sup>) Für die Verbindung „1068“ findet man auch Bezeichnungen wie: Velicol 1068, Octa-Klor, Chlordan oder Chlordane, und nach dem Molekulargewicht ihres Hauptbestandteils nennt sie R. Riemschneider „M 410“, Chim. et Ind. 64, 695–698 [1950].

<sup>3</sup>) S. A. Rohwer, Sitz.-Ber. vom 25. 2. 1947, Chem. Engng. News 25, 2253 [1947].

<sup>4</sup>) D. Pharmazie 3, 115 [1948].

<sup>5</sup>) C. W. Kearns, C. J. Weinman, G. C. Decker, J. econ. Entomol. 42, 127 [1949].

<sup>6</sup>) Ebenda 43, 45–53 [1950].

<sup>7</sup>) H. Gaack, Anz. Schädlingkunde 24, 47 [1951].

und bezeichnet die eine Substanz mit  $\alpha$ -Chlordane (Fp 101–102,5° C), die andere mit  $\beta$ -Chlordane (Fp 103,5–105° C). Als vierte Substanz findet R. B. March<sup>8)</sup> neben den drei oben beschriebenen Verbindungen<sup>9)</sup> das 4,5,6,7,10,10-Hexachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden = Hexachlordicyclopentadien, Fp 154° C (II). Es entsteht bei der Diensynthese aus Cyclopentadien und Hexachlorcyclopentadien und stellt die Grundsatzsubstanz der Chlordane-Verbindungen dar.

Unsere Versuche hatten das Ziel, das Gemisch der Chlorkohlenwasserstoffe des technischen Chlordanes durch Chromatographie in einzelne reine Komponenten zu zerlegen. Das technische Chlordane stellten wir nach den Patentvorschriften<sup>10)</sup> der amerikanischen Erfinder her. Wir erhielten ein Produkt mit  $D_{20}^{20} = 1,6456$  und einem Chlorgehalt von etwa 68%. Es ist uns gelungen, eine größere Anzahl kristalliner Substanzen aus dem komplexen Gemisch zu isolieren und einen Teil davon in analysenreine Form zu überführen. Neben Hexachlor-dicyclopentadien (II) (Fp 154° C) haben wir 7 weitere Verbindungen, die aus dieser Grundsatzsubstanz entweder durch Chlorsubstitution oder durch Chloraddition oder durch beide Reaktionen gleichzeitig entstanden sein müssen, in reiner Form isoliert.

Zu diesen 7 Verbindungen gehören 3 Isomere der Summenformel  $C_{10}H_6Cl_7$ , 3 Isomere der Summenformel  $C_{10}H_6Cl_8$  (also die eigentlichen „Chlordane“-Substanzen) und eine Verbindung, die die Summenformel  $C_{10}H_6Cl_9$  besitzt. In der folgenden Zusammenstellung sind die Analysen-

<sup>8)</sup> Private Mitteilung.

<sup>9)</sup> March findet für  $\alpha$ -Chlordane Fp 104,5–106° C und für  $\beta$ -Chlordane 106,5–108° C. Es soll sich um cis-trans Isomerie handeln, da  $\alpha$ -Chlordane mit alkoholischem Alkali leicht HCl abspaltet, während das  $\beta$ -Isomere unter gleichen Bedingungen relativ beständig ist.

<sup>10)</sup> E. P. 614931 u. 618432.

werte und Schmelzpunkte der von uns aus technischem Chlordane isolierten, reinen Substanzen aufgeführt.

$C_{10}H_6Cl_7$ (373,34)	Ber. C 32,17	H 1,35	Cl 66,48
$\alpha$ - $C_{10}H_6Cl_7$ (Fp 143/4° C)	Gef. C 31,86	H 2,10	Cl 66,19 <sup>11)</sup>
$\beta$ - $C_{10}H_6Cl_7$ (Fp 86° C)	Gef. C 32,32	H 1,93	Cl 65,48 <sup>12)</sup>
$\gamma$ - $C_{10}H_6Cl_7$ (Fp 102° C)	Gef. C 32,45	H 1,64	Cl 64,55 <sup>12)</sup>
$C_{10}H_6Cl_8$ (409,80)	Ber. C 29,31	H 1,47	Cl 69,14
$\alpha$ - $C_{10}H_6Cl_8$ (Fp 105,5/106,5° C)	Gef. C 29,67	H 1,40	Cl 67,71 <sup>13)</sup>
$\beta$ - $C_{10}H_6Cl_8$ (Fp 102/103,5° C)	Gef. C 29,67	H 1,56	Cl 68,82 <sup>12)</sup>
$\gamma$ - $C_{10}H_6Cl_8$ (Fp 141/141,5° C)	Gef. C 29,43	H 2,04	Cl 68,78 <sup>11)</sup>
$C_{10}H_6Cl_9$ (444,25)	Ber. C 27,04	H 1,13	Cl 71,83
$C_{10}H_6Cl_9$ (Fp 209/211° C)	Gef. C 27,38	H 1,11	Cl 70,53 <sup>14)</sup>

Über die Konstitutions-Ermittlung der hier beschriebenen Substanzen, sowie über ihre sehr verschiedene insektizide Wirkung, werden wir noch ausführlich berichten. Wir hoffen, daß die Isolierung dieser neuen Substanzen die Kenntnisse über Chlordane erweitern wird. Außerdem sehen wir darin einen wichtigen Hinweis für die optimale Durchführung der technischen Chlordane-Synthese.

Eingeg. am 13. Juli 1951

[Z 2]

<sup>11)</sup> A. Bernhardt, Mikroanalyt. Lab. im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.

<sup>12)</sup> A. Schoeller, Kronach/Obfr.

<sup>13)</sup> Ein Isomeres  $C_{10}H_6Cl_8$  mit Fp 92/93° C konnten wir aus unserem techn. Chlordane nicht isolieren.

<sup>14)</sup> Diese beiden Substanzen stimmen in ihren Eigenschaften mit jenen von March für das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlordane ermittelten überein.

## Versammlungsberichte

### GDCh-Ortsverband Braunschweig

am 20. Juni 1951

R. SUHRMANN und R. WALTER, Braunschweig: Über die Beeinflussung des Lösungsvermögens von Methanol für n-Hexan und verwandte Kohlenwasserstoffe durch Veränderung seines Assoziationszustandes. (Vorgetr. von R. Suhrmann)<sup>1)</sup>.

Ein System aus zwei Flüssigkeiten A und B wird übersichtlich, wenn zwischen A und B keine Induktionskräfte, Wasserstoff-Brücken, Anziehungskräfte zwischen Dipolen und Solvatationskräfte im elektrischen Feld von Ionen, sondern lediglich quantenmechanische Dispersionskräfte auftreten. In solchem Falle sind A und B nur in beschränktem Maße miteinander mischbar, z. B. Methanol/n-Hexan, wo jedoch eine Komponente A (Methanol) in sich assoziiert ist und ihr Assoziationszustand beim Auflösen von A in B gelockert werden muß. Die gegenseitige Löslichkeit nimmt daher infolge Entassoziierung innerhalb A mit wachsender Temperatur zu. Der Assoziationszustand von A kann aber auch durch Hinzufügen einer geringen Menge einer dritten Substanz Z merklich beeinflusst werden. Die Befunde solcher Systeme sind besonders aufschlußreich, wenn zwischen B und Z keine größeren Kraftwirkungen zu erwarten sind.

Reine Methanol-Kohlenwasserstoff-Gemische (n-Hexan, aber auch beliebig herausgeschnittene Kohlenwasserstoff-Fractionen zwischen  $C_6$  und  $C_{10}$ ) zeigen im Konzentrations-Temperatur-Diagramm den normalen Kurvenverlauf von Mischungslücken. Die Lage der Kurve mit der charakteristischen Lösungstemperatur (L. T.) hängt hierbei lediglich von der Kohlenwasserstoff-Komponente ab. Bei Zugabe kleiner Mengen Z wird die Lösungstemperatur um den Wert  $\Delta$  L. T. geändert, und zwar in der Weise, daß  $\Delta$  L. T. direkt proportional der Menge Z ist. Dieser Effekt ist völlig unabhängig von der Kohlenwasserstoff-Komponente und beruht somit nur auf einer Veränderung des Assoziationszustandes im Methanol. In der folgenden Tabelle wird die Änderung  $\Delta$  L. T. der kritischen Lösungstemperatur von Methanol/Kohlenwasserstoff-Systemen bei Zugabe eines Mols Z auf 1000 Mole Methanol angegeben:

Z	$\Delta$ L. T.
$CCl_4$	— 0,703°
$CHCl_3$	— 0,231°
$C_6H_6$	— 0,099°
$C_6H_5CH_3$	— 0,0667°
$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$	— 0,210°
$C_6H_5NH_2$	+ 0,056°
$H_2O$	+ 0,886°
HCl	+ 20,0°

Alle  $-\Delta$  L. T.-Werte entsprechen hier einer Verbesserung der Löslichkeit von Kohlenwasserstoff in Methanol. Am stärksten wird die Entassoziierung im Methanol durch das symmetrische  $CCl_4$  gefördert, während der Effekt durch das weniger symmetrische Chloroform schwächer wird. Dasselbe beobachtet man bei Benzol- und Toluol-Zugaben;  $\Delta$  L. T. liegt für  $C_6H_6$  wesentlich niedriger als für  $CCl_4$ , weil die leicht polarisierbare  $\pi$ -Elektronenwolke des Benzols bereits zu einer Mischassoziierung Methanol-Benzol führen kann<sup>2)</sup>. Bei Zugabe von Isopropylalkohol ist zwar eine Auflösung der Methanol-Komplexe zu erwarten, gleichzeitig kann aber auch Mischassoziierung  $CH_3OH/C_3H_7OH$  über Wasserstoff-Brücken eintreten. Da eine Erniedrigung der L. T. beobachtet wird, überwiegt der erste Vorgang (die OH-Gruppe im Isopropylalkohol ist abgeschirmt).

Zugabe von Anilin verschlechtert die gegenseitige Löslichkeit, da die  $NH_2$ -Gruppe über H-Brücken Mischassoziierung mit der  $CH_3OH$ -Molekel bilden kann. Anilin-Molekeln vermögen allerdings offenbar nicht, eine größere Anzahl Alkoholketten miteinander zu verknüpfen, wie es Wassermolekeln können, bei dessen Zugabe der  $+\Delta$  L. T.-Wert

<sup>1)</sup> Ber. Braunschweig. Wissenschaftl. Ges. (im Druck).

<sup>2)</sup> A. Eucken, Z. Elektrochem. allgem. physik. Chem. 52, 255 [1948].

<sup>3)</sup> W. Lüttke u. R. Mecke, ebenda 53, 241 [1949].

um eine Zehnerpotenz größer ist. Besonders stark ist die Verschlechterung der Löslichkeit bei Anwesenheit von HCl, bei dessen teilweiser Dissoziation Solvation der Ionen eintritt. Die elektrostatische Kraftwirkung der Ionen (Aussalz-Effekt!) ist wesentlich größer als die bei H-Brücken wirkenden Kräfte.

Die Entassoziierung des Methanols kann ultrarotspektroskopisch durch Messung der Maximalabsorption  $\epsilon$  der OH-Banden gemessen werden. Für Methanol liegen bei Anwesenheit der oben genannten Substanzen keine Ergebnisse vor, jedoch hat Mecke für das ähnlich dem Methanol assoziierte Phenol in  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $C_6H_6$  und  $C_6H_5CH_3$   $\epsilon$  für die 2. OH-Oberschwingung ermittelt<sup>3)</sup>. Die  $\epsilon$ -Werte nehmen in derselben Reihenfolge wie die  $\Delta$  L. T.-Werte ab.

Wegen der linearen Beziehung zwischen  $\Delta$  L. T., das sehr einfach zu messen ist, und der Menge Z kommt den Ergebnissen analytische Bedeutung zu: man kann Lösungsmittel für spektroskopische Untersuchungen auf Reinheit prüfen; so läßt sich z. B. Wasser in Methanol noch bis zu 0,01 Vol% erfassen.

W. [VB 304]

### GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 7. Juli 1951

T. H. WIELAND, Mainz: Über Curare-Alkaloide.

Der Vortr. gab einleitend einen historischen Überblick über die Kenntnis der südamerikanischen Pfeilgifte, die Überlieferung ihrer Bereitung und die dazu verwendeten Pflanzenarten. Nach kurzer Besprechung der Inhaltsstoffe des Tubo- und Topfeurare ging er auf die Alkaloide des Calebassencurare näher ein. Die 10 wirksamsten der von H. Wieland und P. Karrer aus Calebassen isolierten Curarestoffe wurden nach ihrer Toxizität, ihren Farbreaktionen und ihren UV-Spektren in drei Gruppen eingeteilt: 1. Toxiferin I-Gruppe, 2. C-Curarin I und 3. Toxiferin II-Gruppe.

Die Alkaloide von Gruppe 1 wurden in ihrem spektralen Verhalten, ihren Abbauprodukten (Zn-Staub- und Schwefel-dehydrierung) sowie ihren Farbreaktionen mit dem Yohimbin verglichen, mit dem sie weitgehende Ähnlichkeit zeigen. Bereits 1947 hatten diese Indizien H. Wieland in München dazu bewogen, an eine Yohimbin-ähnliche Formel für Toxiferin I zu denken. C-Curarin I liefert beim Abbau ähnliche Heterocyclen wie Strychnin (Karrer). Da im Absorptionsspektrum zudem eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Strychnidin besteht, darf man vielleicht an ein gemeinsames Grundgerüst beider Alkaloide denken. Die Vertreter der Toxiferin II-Gruppe — „Rotstoffe“ wegen ihrer Reaktion mit konz.  $HNO_3$  genannt — wurden in ihrem Absorptionsspektrum ebenfalls dem Strychnidin und dem Geissospermin, einem Alkaloid aus der brasilianischen Pereira-Rinde, gegenübergestellt.

Im Mainzer Laboratorium wurde der Curareextrakt an einer  $Cl^-$ -haltigen  $Al_2O_3$ -Säule vorgereinigt. Durch anschließende Papierchromatographie im präparativen Maßstab gelangte man unmittelbar zu kristallisierten Alkaloiden (H. Merz). Die chromatographische Trennung wurde an einer in mehrere Abschnitte unterteilten Zellstoffpulver-Säule durchgeführt. Unter den auf diese Weise isolierten Stoffen befand sich auch das von H. Wieland erhaltene C-Toxiferin II (Vergleich mit einer Probe aus München). Ein gleiches Verhalten in den Farbreaktionen, im Schmelzpunkt des Pikrates, in der Toxizität und im 2-dimensionalen Papierchromatogramm zeigte auch das von Karrer beschriebene Calebassin, von dem eine authentische Probe zur Verfügung stand, so daß Vortr. die Identität von C-Toxiferin II und Calebassin bewiesen haben dürfte.

H. M. [VB 303]