

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-jodmethat) schmilzt bei 165–166° unter Zersetzung, das Methylsulfat bei 154°, das p-Toluolsulfat bei 156° und das Pikrat bei 146–147°.

Nach Kenntnis dieser Zusammenhänge lassen sich nunmehr die widersprüchsvollen Angaben der Literatur verstehen. Die Autoren, die für „Gramin-jodmethat“ Schmelzpunkte zwischen 172 und 177° angeben^{3,4}), 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^{1,4,6,8}. Das von J. Madinaveita bei der Einwirkung von Äthyljodid auf Gramin in Aceton erhaltenes quartäre Salz vom Schmp. 176°, das er für „Gramin-jodäthylat“ hält¹, 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 „Gramin-jodmethat“ 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-jodmethat nur in Spuren vorhanden war. C. H. Schramm⁶ 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-jodmethats“; er dürfte beide oben erwähnten Irrtümer gleichzeitig zum Opfer gefallen sein.

Daß III oder Gemische, die III enthalten, so oft für Gramin-jodmethat (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.

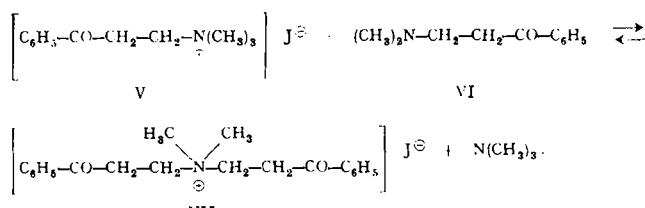
Die durch Gleichung A wiedergegebene Umsetzung ist eine Gleichgewichtsreaktion; gibt man Trimethylamin zu einer Lösung von III in Methanol, so wird es zurückgespalten in I und II.

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 Aminen⁷.

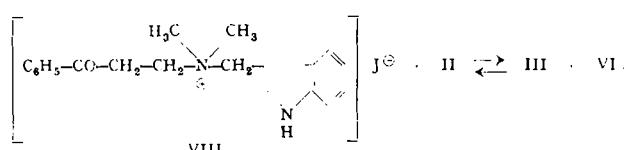
An Stelle des tertiären Amins in Gleichung A, des Gramins, haben wir auch Dimethyl-benzylamin und N-Methyl-piperidin mit quartären Salzen des Gramins (I) umgesetzt und dabei, jeweils unter Abspaltung von Trimethylamin, Dimethyl-benzyl-skatyl-ammoniumsalz (Schmp. des Bromids 170–171°, des Pikrals 145–146°)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

Von den von L. E. Craig und D. S. Tarbell⁸ 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 Jodmethat des aus Acetophenon, Formaldehyd und Dimethylamin nach C. Mannich und G. Heilner⁹ leicht darstellbaren ω -Dimethylamino-propiophenons (V) mit ω -Dimethylamino-propiophenon (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:



³) A. Orechoff u. S. Norkina, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 437 [1935], hier ist die Verbindung als „Donaxin-jodmethat“ bezeichnet; H. v. Euler u. H. Erdtman, Liebigs Ann. Chem. 520, 3 [1935].
⁴) Th. Wieland u. Chi Yi Hsing, Liebigs Ann. Chem. 526, 190, 193 [1936].
⁵) J. Amer. chem. Soc. 66, 201 [1944].
⁶) J. Amer. chem. Soc. 73, 2960 [1951].
⁷) 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].
⁸) J. Amer. chem. Soc. 71, 463 [1949].
⁹) Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 356 [1922].

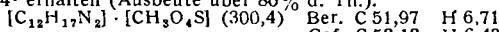
Man erhält so, als offenbar durch besondere Schwerlöslichkeit ausgezeichnetes und daher aus den Gleichgewichten auskristallisierendes Reaktionsprodukt, wieder das Dimethyl-diskatyl-ammoniumsalz III; die ursprünglich angewandte quartäre Ammonium-Verbindung V wird als tertiäres Amin (VI) abgespalten.

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. Eliel und R. E. Carnahan¹⁰ bei 200° im Laufe vieler Stunden durchgeführt haben.

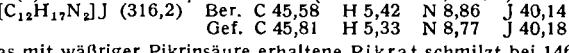
Die ausführliche Veröffentlichung der vorstehenden Ergebnisse und der von uns mit den quartären Salzen des Gramins durchgeführten neuen Synthesen wird in den Chemischen Berichten erfolgen. Hier geben wir nur die beste Vorschrift für die Reindarstellung quartärer Salze des Gramins.

Darstellung von Trimethyl-skatyl-ammonium-methylsulfat

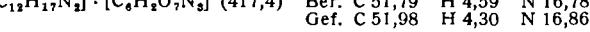
Die Lösung von 34,8 g Gramin (0,2 Mol) in 250 cm³ absolutem, peroxydfreiem Tetrahydrofuran, die mit 3 cm³ (0,05 Mol) Eisessig versetzt ist, wird innerhalb 1/2 h unter guter Rührung zu der auf 10–15° gekühlten Lösung von 126 g (1,0 Mol) reinem Dimethylsulfat und 3 cm³ (0,05 Mol) Eisessig in 100 cm³ wasserfreiem Tetrahydrofuran zugetropft. Das Reaktionsgemisch, aus dem sich nach etwa 10 Minuten das Methylsulfat (I; $\text{H}_2\text{CO---SO}_3$ statt J) kristallin ausscheidet, wird 3 h bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehen gelassen, der Niederschlag abgesaugt und zur Entfernung anhaftender Dimethylsulfats zweimal mit absolutem Äther digeriert. Man erhält so in 96–98% Ausbeute ein farbloses, kristallines Rohprodukt vom Schmp. 146–148° (Sintern ab 144°), das nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol (40 g aus 100 cm³) 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.).



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



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



Eingeg. am 16. Juli 1951 [Z 1]

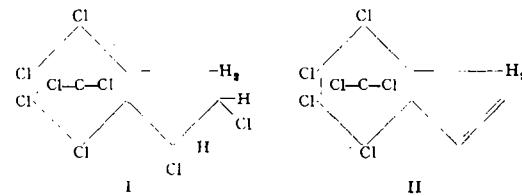
¹⁰) J. Amer. chem. Soc. 72, 2958 [1950].

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 Literatur¹) zunächst als Verbindung „1063“²) bezeichnet wurde, ist nach einer zwischen den Herstellerfirmen und amtlichen Organen in der USA erzielten Übereinkunft³) 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 übertrifft⁴). Das technische Produkt ist eine viscose 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. Kühn⁵) von zwei isomeren Verbindungen des M 410 (Chlordane), die beide insektizid wirken und sich durch ihren Siedepunkt unterscheiden sollen ($K_p = 165$ –167° C und $K_p = 172$ bis 175° C). Kearns und Mitarb.⁶) isolierten aus technischem Chlordane mit Hilfe der chromatographischen Methode eine Substanz der Formel I (oder 9,4,5,6,7,10,10-Heptachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-inden (F_p 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^{6,7}).

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

²) Für die Verbindung „1068“ findet man auch Bezeichnungen wie: Vel-sicol 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].

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

⁴) D. Pharmazie 3, 115 [1948].

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

⁶) Ebenda 43, 45–53 [1950].

⁷) H. Gaack, Anz. Schädlingskunde 24, 47 [1951].