

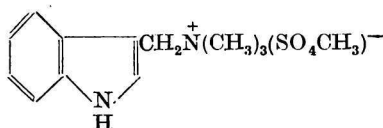
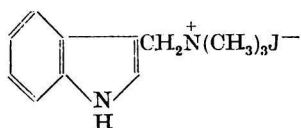
## PÔVODNÉ OZNÁMENIA

## SYNTÉZA NIEKTORÝCH KVARTÉRNÝCH SOLÍ GRAMÍNU

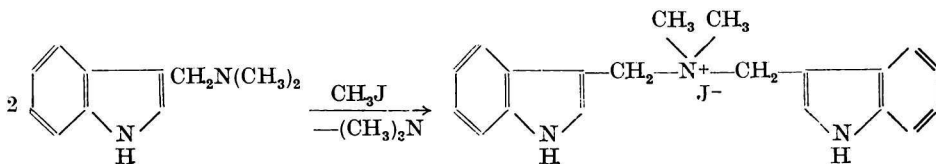
L. DÚBRAVKOVÁ, I. JEŽO, P. ŠEFČOVIČ, Z. VOTICKÝ

Oddelenie farmaceutickej chémie a biochémie Chemického ustavu  
Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Ako je z odbornej literatúry známe, kvartérne soli gramínu sa vyznačujú veľkou reaktivitou, ktorá sa využíva na syntézy rozmanitých derivátov indolu. Z týchto solí najväčšie uplatnenie majú metojodid a metosulfát zloženia



Príprava čistých kvartérnych solí naráža z preparatívneho hľadiska na určité ťažkosti, na ktoré upozornili C. Schöpf a J. Thesing [1]. Podľa týchto autorov pri syntéze metojodidu nevzniká totiž požadovaný produkt, ale hneď dimetyldiskatylamóniumjodid, čo vysvetľujú reakčnou schémou



Na základe uvedeného pozorovania tvrdia, že nie je možné pripraviť gramínmetojodid priamo, ale len konverziou metosulfátu jodidom draselným. Pre takto získaný produkt stanovili bod topenia a vykonali elementárnu analýzu [1].

Okrem tejto metódy sú v chemickej literatúre [2, 3, 4, 5, 6, 7] uvedené iné pracovné postupy, avšak získané produkty sa svojimi fyzikálno-chemickými konštantami líšia od gramínmetojodidu opísaného C. Schöpfom a J. Thesingom. Z uvedených konštánt vyplýva, že v každom prípade šlo o znečistené produkty, v ktorých hlavnou súčasťou bol dimetyldiskatylamóniumjodid a vedľajšími súčasťami gramínmetojodid s tetrametylamóniumjodidom. Tetrametylamóniumjodid vzniká v zmesi termickým rozkladom.

Prípravou gramínmetojodidu a metosulfátu sme sa zapodievali aj v našom laboratóriu. Zistili sme, že postupom, ktorý uvádzame v experimentálnej časti, možno obidve soli pripraviť priamo v takmer kvantitatívnych výťažkoch a vynikajúcej čistote. Pritom sme dokázali, že dimetyldiskatylamóniumjodid vzniká z gramínmetojodidu pozvoľným zahrievaním na teplotu nepatrne

nižšiu, ako je jeho bod topenia, pričom termický rozklad možno sledovať kvantitatívne stanovením unikajúceho trimetylamínu. Fyzikálno-chemické konštanty destilačného zvyšku sú v dobrom súhlase s konštantami uvedenými v literatúre [1].

### Experimentálna časť

Všetky body topenia sú nekorigované.

#### *Gramínmetojodid*

3,48 g (0,02 mólu) graminu [8] sa rozpustí v zmesi 35 ml absolútneho éteru, 5 ml absolútneho etanolu a 0,6 ml ľadovej kyseliny octovej. Za chladenia ľadom sa získaný roztok prikvapká do roztoku 6,25 ml (14,2 g) (0,1 mólu) metyljodidu v 10 ml absolútneho éteru tak, aby teplota neprekročila 15 °C. Počas reakcie sa vylúči bledý olej, ktorý po dvojdnovom státi v tme vykryštaluje. Takto sa získa surový graminmetojodid v 95 % výťažkoch (6,00 g); b. t. = 165 °C (r).

Po prekryštalovaní z metanolu b. t. = 167 °C (r) (rýchlo zahrievané). Literatúra [1] udáva b. t. = 165—166 °C.

Pre  $C_{12}H_{17}N_2J$  (molekulová váha 316,29)

|            |            |             |
|------------|------------|-------------|
| teoreticky | N = 8,86 % | J = 40,14 % |
| nájdene    | N = 8,92 % | J = 40,23 % |

#### *Gramínmetosulfát*

Pracovný postup i navážené množstvá látok sú tie isté ako v prípade prípravy graminmetojodidu, avšak s tým rozdielom, že sa použije 9,5 ml (12,6 g) dimetylsulfátu, získaný produkt sa po dvojhodinovom státi odsaje a premýje sa dvakrát 10 ml absolútneho éteru. Výťažok surového produktu je 99 % (5,94 g); b. t. = 137—139 °C. Po prekryštalovaní produktu z absolútneho etanolu b. t. = 148—149 °C. Literatúra [1] udáva b. t. = 152—153 °C.

*Ďakujeme inž. J. Beichtovi za vykonanie analýz skúmaných látok.*

### Súhrn

Zrevidovali sme postupy prípravy graminmetojodidu, ako sú uvedené v odbornej literatúre, a navrhli sme nový spôsob prípravy graminmetojodidu a graminmetosulfátu s vysokým výťažkom a o vysokej čistote.

### СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ КВАРТЕРНЫХ СОЛЕЙ ГРАМИНА

Л. ДУБРАВКОВА, И. ЕЖО, П. ШЕФЧОВИЧ, З. ВОТИЦКИ

Отделение фармацевтической химии и биохимии Химического института  
Словацкой Академии Наук в Братиславе

#### Выводы

Мы провели ревизию способов приготовления граминметоидида, приведенных в специальной литературе и предложили новый способ приготовления граминметоидида и граминметосульфата, который дает высокую вытяжку и высокую чистоту препарата.

Поступило в редакцию 12. 9. 1956 г.

## SYNTHESE EINIGER QUARTERNÄRER GRAMIN-SALZE

L. DUBRAVKOVÁ, I. JEŽO, P. ŠEFČOVIČ, Z. VOTICKÝ

Abteilung für pharmazeutische Chemie und Biochemie des  
Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

## Zusammenfassung

Die Autoren führten eine Revision der Herstellungsverfahren von Graminmethojodid durch, die in der Fachliteratur angeführt werden, und schlagen eine neue Herstellungsart von Graminmethojodid und Graminmethosulfat vor, die zu hohen Ausbeuten und Produkten hoher Reinheit führt.

In die Redaktion eingelangt den 12. 9. 1956

## LITERATÚRA

1. Schöpf C., Thesing J., Angew. Chem. 63, 377 (1951).
2. Orechov A., Norikina S., Ber. 68, 437 (1935).
3. v. Euler H., Erdtman H., Ann. Chem. 520, 39 (1935).
4. Wieland T., Chi Yi Hsing, Ann. Chem. 526, 190 (1936).
5. Snyder H. R., Smith C. W., Stewart J. M., J. am. chem. Soc. 66, 201 (1944).
6. Schramm C. H., J. am. chem. Soc. 73, 2966 (1951).
7. Craig L. E., Tarbell D. S., J. am. chem. Soc. 71, 463 (1949).
8. Kühn H., Stein O., Ber. 70, 567 (1937).

Došlo do redakcie 12. 9. 1956