

anästhesie hervorruft. Dieses Ergebnis deckt sich mit den neueren Ansichten, daß in der Tropanreihe lokalanästhetische Wirkung bevorzugt an eine β -Stellung der 3-Hydroxy-Gruppe geknüpft ist.

Wir danken Fr. I. Klingebell für technische Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche*)

3. *racem.* Ekgonin-methylester: In eine Lösung von 8.66 g (0.05 Mol) 3. (\pm) Ekgonin vom Schmp. 223–225° (Zers.) (Lit. 225°, dargestellt nach R. Willstätter und Mitarbb.²⁾), in 100 ccm wasserfreiem Methanol wurde 30 Min. lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die klare Lösung blieb 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und wurde dann auf dem Wasserbad 30 Min. unter Rückfluß in gelindem Sieden gehalten. Nach dem Abdestillieren des Methanols unter vermindertem Druck wurde der Rückstand in üblicher Weise alkaliert, wobei der rohe Ester in kristalliner Form anfiel. Aus Isopropylalkohol umgelöst, wurde der 3. (\pm) Ekgonin-methylester in Form von weißen Nadelchen vom Schmp. 203–205° (Zers.) erhalten, Ausb. 8.45 g (80.7% d. Th.). Der Ester kristallisiert mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

$C_{10}H_{17}O_3N \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (208.2) Ber. C 57.67 H 8.71 N 6.73 Gef. C 57.61 H 8.39 N 6.97

3. *racem.* Cocain: 4.16 = 0.02 Mol 3. (\pm) Ekgonin-methylester und 5.7 g (0.05 Mol) Benzoesäure-anhydrid wurden in 150 ccm wasserfreiem Benzol klar gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß 4 Stdn. unter Rückfluß in gelindem Sieden gehalten, wobei sich die Lösung trübte. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionslösung unter Eiskühlung mit 2n HCl angesäuert, die überschüss. Benzoesäure durch Ausschütteln mit Äther entfernt, die Lösung dann mit 2n NaOH alkalisch gemacht, mit Kaliumcarbonat gesättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterblieben 6.1 g eines rötlich gefärbten Öls, das nach dem Anspritzen mit Isopropylalkohol sofort durchkristallisierte. Nach dem Umlösen aus Isopropylalkohol wurden 5.4 g (86.5% d. Th.) feine Nadelchen vom Schmp. 156–158° erhalten. Das 3. (\pm) Cocain kristallisiert mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

$C_{17}H_{21}O_4N \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (312.4) Ber. C 65.37 H 7.10 N 4.48 Gef. C 65.15 H 6.98 N 4.62

Bei der Benzoylierung mit Benzoylchlorid nach der Methode von Schotten-Baumann in alkalischer Lösung wurden nur 68.6% d. Th. an 3. (\pm) Cocain erhalten.

Das Papierchromatogramm vom 3. (\pm) Ekgonin-methylester und 3. (\pm) Cocain zeigte in dem System *sek.*-Butanol-Ameisensäure-Wasser scharf umrissene Flecke.

97. Harald Rüssel: Notiz über die Synthese des 1.3.5-Triamino-pentans¹⁾

[Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der
Technischen Hochschule Stuttgart]
(Eingegangen am 8. November 1955)

Das 1.3.5-Triamino-pentan wurde durch Curtius-Abbau der Pentantricarbonsäure-(1.3.5) gewonnen.

Das 1.3.5-Triamino-pentan sollte auf seine Fähigkeit zur Komplexbildung untersucht werden. Die Verbindung wurde durch Curtius-Abbau von Pentantricarbonsäure-(1.3.5) dargestellt. Der Abbau verlief in allen Stufen glatt und lieferte eine Gesamtausbeute von 10%, berechnet auf das Ausgangs-

*) Alle Schmelzpunkte unkorrigiert, Mikroanalysen von A. Bernhardt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.

¹⁾ Diplomarb. H. Rüssel, Technische Hochschule Stuttgart 1954.

material Malonester. Das Triaminopentan ist eine viscose Flüssigkeit, Sdp., 85°, sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Bei 100° in wäßriger Lösung ist die Substanz völlig stabil, mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig und kann mit $n/10$ HCl scharf gegen Dimethylgelb titriert werden, wobei 3 Moll. Chlorwasserstoff/Mol. Amin verbraucht werden.

Hrn. Professor Dr. J. Goubeau danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Geräten.

Beschreibung der Versuche

Pentan-tricarbonsäure-(1.3.5): Sie wurde dargestellt durch Verseifung von 1.5-Dicyan-pentan-dicarbonensäure-(3.3)-diäthylester. Diese Verbindung läßt sich nach Bruson²⁾ leicht durch Anlagerung von Acrylnitril an Malonester erhalten. Bei der Verseifung mit Salzsäure verliert die Substanz Kohlendioxyd, und es bleibt neben Ammoniumchlorid die Pentantricarbonensäure zurück. Aus dem Gemisch wurde sie mit Äther extrahiert und war dann zur Veresterung rein genug. Schmp. 114–115°, Ausb. 80%.

Triäthylester: Die Veresterung erfolgte durch azotrope Destillation mit Benzol als Umwälzungsmittel. Sdp.₁₆ 191–192°, Ausb. 50%.

Hydrazid: 1 Mol. Ester wurde mit 3.5 Moll. Hydrazinhydrat in Äthanol erhitzt. Das Hydrazid schied sich nach kurzer Zeit ab, nach dem Absaugen wurde die Lösung erneut erhitzt usw. Das rohe Hydrazid wurde aus Wasser-Alkohol 1:2 umkristallisiert. Ausb. 80%; die Substanz schwärzte sich allmählich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Azid: Das Hydrazid wurde unter Köhlen auf –10° und Rühren in halbkonz. Salzsäure eingetragen, dann die Lösung mit Äther überschichtet und die theoret. Menge Natriumnitrit-Lösung bei 0 bis –2° eingetropt. Nach Abtrennung des Äthers wurde anschließend noch 3 mal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden nach Entsäuerung mit Calciumchlorid bei –1° eine Nacht lang getrocknet. Das Azid selbst wurde nicht isoliert.

1.3.5-Triamino-pentan: Die äther. Azid-Lösung wurde mit der gleichen Menge absol. Alkohol versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach dem Ende der Zersetzungsreaktion und dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde mit konz. Salzsäure 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann eingedampft und die Kristalle von Triaminopentan-trihydrochlorid abgesaugt. Ausb. 60%, ber. auf das eingesetzte Hydrazid. Das rohe Hydrochlorid wurde mit der theoret. Menge Natriumalkoholat in absol. Alkohol umgesetzt und nach Absaugen des ausgeschiedenen Natriumchlorids das 1.3.5-Triamino-pentan fraktioniert destilliert. Ausb. 66%, Sdp.₁₆ 125°, Sdp.₁ 85°, $n_D^{20.5} = 1.4920$.

$C_5H_{15}N_3$ (117.2) Ber. C 51.24 H 12.90 N 35.86 Gef. C 50.8 H 12.3 N 35.8

Pikrat: Schmp. (aus Wasser) 252–253° (korr.) (Zers.).

²⁾ H. A. Bruson u. T. W. Riener, J. Amer. chem. Soc. 65, 23 [1943].