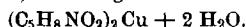


wurde auch ein Kupfersalz erhalten (II). Die Analyse deutete hier auf Glykokoll. Unter dem Mikroskop hatte dieses Salz denn auch die Form der kleinen, feinen, für das Glykokoll charakteristischen Nadeln.

Kupfersalz des Prolins (I und Ia): 0.1979, 0.1888 g Sbst.: 0.2657, 0.2532 g CO<sub>2</sub>, 0.1090, 0.1878 g H<sub>2</sub>O, 0.0487, 0.0458 g CuO. — 0.1947, 0.1822 g Sbst.: 15.1, 14.2 ccm N (25°, 752.7 mm).

Bestimmung des Krystallwassers (im Exsiccator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im luftverdünnten Raum). 0.3756 g Sbst.: 0.0412 g H<sub>2</sub>O.

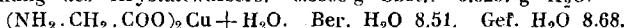


Ber. C 36.63, H 6.10, Cu 19.43, N 8.54, H<sub>2</sub>O 10.99.  
Gef. » 36.56, 36.57, » 6.12, 6.24, » 19.62, 19.37, » 8.53, 8.54, » 10.97.

Analyse des Kupfersalzes des Glykokolls (II) (getr. bei 100° bis zum konstanten Gewicht). 0.1250, 0.1541 g Sbst.: 0.1049, 0.1290 g CO<sub>2</sub>, 0.0435, 0.0530 g H<sub>2</sub>O, 0.0473, 0.0581 g Cu.

(NH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.COO)<sub>2</sub>Cu (wasserfrei). Ber. C 22.63, H 3.73, Cu 30.05,  
Gef. » 22.88, 22.84, » 3.86, 3.82, » 30.21, 30.12.

Bestimmung des Krystallwassers. 0.3308 g Sbst.: 0.0287 g H<sub>2</sub>O.



Berechnet man das gewonnene Prolin aus dem angewandten Amino-ester, so wurden in unseren Versuchen nahezu 25% der theoretischen Menge erhalten (aus 10 g des salzauren Salzes des Amino-malonesters ungefähr 2 g Kupfersalz).

### 373. N. J. Putochin: $\alpha$ -Pyrrolidyl-carbinol.

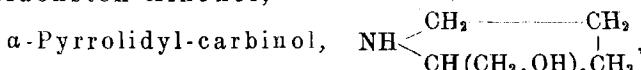
[Aus d. Laborat. f. Organ. Chemie d. Landwirtschaftl. Akademie zu Moskau.]

(Eingegangen am 8. Juni 1923.)

Es sind viele Alkohole, Derivate des Pyrrolidins, in der Literatur nach den Arbeiten von Heß<sup>1)</sup> bekannt. Man kann folgende von diesen Derivaten nennen: 1- $\alpha$ -Pyrrolidyl-propan-2-ol, 1- $\alpha$ -N-Methyl-pyrrolidyl-propan-2-ol,  $\alpha$ -Pyrrolidyl-methyl-carbinol,  $\alpha$ -Pyrrolidyl-äthyl-carbinol,  $\alpha$ -Pyrrolidyl-äthylalkohol und viele andere.

Es sind vorzugsweise dicke Flüssigkeiten mit hohem Siedepunkt, die in Wasser, Chloroform und Äther leicht löslich sind; diese Flüssigkeiten besitzen einen unangenehmen Geruch, reagieren alkalisch und nehmen leicht die Kohlensäure der Luft auf.

Bei meinen Arbeiten mit Pyrrolidin-Derivaten ist es mir gelungen, den einfachsten Alkohol,



zu gewinnen. Dieser Alkohol wurde vor einigen Jahren zum ersten Mal in unserem Laboratorium von P. A. Sawwin in Form des Chloroplatinats erhalten. Doch gelang es Sawwin nicht, den freien Alkohol zu gewinnen. Ich habe mich der Methode von L. Bouveault und J. Blanc, die in der Reduktion der Amino-säure-ester mit metallischem Natrium besteht, bedient.

Ich benutzte als Ausgangsmaterial den Äthylester des Prolins. Der Prolinester wurde nach der allgemeinen Methode der Esterifikation der Amino-säuren von Fischer erhalten. Die Reduktion wurde folgendermaßen ausgeführt:

1) B. 46, 3125 [1913], 48, 1887, 1893 [1915], 50, 344 [1917].

2) Bl. 31, 669 [1904].

5 g des Prolinesters werden in 35 ccm absol. Alkohol gelöst. Die Lösung wird möglichst schnell auf 6 g metallisches Natrium, das in einem kugelförmigen Kolben mit Rückflußkühler gebracht ist, gegossen. Die Reaktion erfolgt schnell, und das ist Bedingung für eine gute Ausbeute; das Natrium löst sich schnell auf. Wenn die stürmische Reaktion langsamer wird und die Flüssigkeit sich abzukühlen anfängt, so erwärmt man den Kolben auf einem Salzbade (oder auf einem Bade mit Woods Legierung auf 130°), bis das ganze Natrium sich auflöst (3—4 Std.). Zum Schluß der Reaktion ist es ratsam (um die Auflösung des Natriums zu beschleunigen), 20—25 ccm frischen absoluten Alkohol zuzugießen. Nachher wird zur Reaktionsflüssigkeit ein gleiches Volumen Wasser zugesetzt, um das Na-Alkoholat zu zersetzen. Die alkalische Flüssigkeit wird auf einem Wasserbade ( $\frac{1}{2}$  Stde.) erwärmt, damit der nicht reduzierte Prolinester verseift wird; nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit mit Salzsäure bis zum Eintritt der sauren Reaktion (Lackmuspapier) neutralisiert. Der Alkohol und das Wasser werden im Vakuum abdestilliert. Das ausgeschiedene NaCl wird abfiltriert. Nach diesen Operationen bekommt man eine braune Flüssigkeit mit (im auffallenden Lichte) grüner Fluorescenz. Zur Entfernung der Nebenprodukte der Reaktion wird diese Flüssigkeit mit Äther bearbeitet. Sodann erfolgt die Zersetzung des salzauren Salzes der Base mit einem Überschuß von starker Kalilauge (Abkühlung mit Eis); die Base wird durch wiederholtes Schütteln mit Äther extrahiert. Um eine bessere Ausscheidung der Base zu erzielen, wird die Flüssigkeit zum Schluß mit fester Pottasche versetzt und nochmals wiederholt mit Äther geschüttelt. Die Ätherlösung wird mit geglühtem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet; dann wird der Äther abdestilliert. Der Rest (gegen 2 g) wird im Vakuum destilliert, Sdp.<sub>12</sub> 148—153°. Ausbeute ungefähr 1.4 g (fast 40% d. Th.).

0.1477 g Sbst.: 0.3227 g  $\text{CO}_2$ , 0.1436 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1695 g Sbst.: 20.2 ccm N (11°, 746 mm).  
 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ON}$ . Ber. C 59.41, H 10.89, N 13.86. Gef. C 59.58, H 10.81, N 13.85.

Die Base besitzt einen unangenehmen Geruch, ist eine farblose, helle, dicke Flüssigkeit, die leicht in Wasser, Alkohol und Äther löslich ist; sie nimmt aus der Luft Kohlensäure auf.

Das Chloroplatinat krystallisiert in dünnen, quadratischen Scheibchen von orange-gelber Farbe, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich sind; Schmp. 204° (unt. Zers.), Dunkelfärbung schon bei 192°.

0.1435 g Sbst.: 0.0458 g Pt.  
 $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ON})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 31.80. Gef. Pt 31.92.

Das Chloraurat ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich; aus Wasser wird es zuerst in Form von Öltropfen ausgeschieden, die später zu schweren, dichten Ansammlungen erstarrten (unter dem Mikroskop haben die einzelnen Teile dieser Ansammlungen das Aussehen gemusterter Federn), Schmp. 152°.

0.1961 g Sbst.: 0.0878 g Au.  
 $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ON})_2\text{HAuCl}_4$ . Ber. Au 44.69. Gef. Au 44.71.

Zum Schluß möchte ich an dieser Stelle Hrn. Prof. N. J. Demjanow meinen aufrichtigen Dank für das Interesse an meiner Arbeit aussprechen.