

stituirte Ionen, wenn auch in untergeordneter Menge. Ich hatte in meiner früheren Mittheilung nicht verfehlt zu erwähnen, dass ich die Ionenfrage als nebensächlich ausser Betracht liesse. Dazu berechtigt der Umstand, dass die Bildung des sauren Brucinsalzes ebensowohl wie in wässriger Lösung auch in Aether, Chloroform u. s. w. also in nicht dissociirenden Lösungsmitteln erfolgen kann, womit jedes Bedenken nach dieser Richtung schwindet. Dass die »eigentliche Activirung schon vor der Kohlendioxidabspaltung bewirkt« wird, bemerken Cohen und Patterson ganz zutreffend. Die Brucinsalzbildung ist ein wesentlicher Theil der asymmetrischen Synthese.

Die genannten Autoren heben ferner hervor, dass das active Radical durch Krystallisation erzeugt werde. Sie können sich hierbei auf einen Passus meiner ersten Mittheilung stützen, den ich nicht in vollem Umfange aufrecht erhalten möchte. Allerdings würde ich darin kein Bedenken gegen die asymmetrische Synthese sehen, weil ja die Krystallisation nicht etwa zu analytischen Zwecken verfolgt, sondern beim völligen Eintrocknen der Lösung. Aber ich glaube doch die Meinung nicht aufrecht erhalten zu sollen, dass in der Lösung die beiden, theoretisch möglichen, sauren Brucinsalze in »nicht erheblich verschiedener Mengen enthalten« sind, eine Frage, die experimentell kaum zu entscheiden sein dürfte. Der von mir früher herangezogene Vergleich mit der Vertheilung des Brucins zwischen *d*- und *l*-Mandelsäure lässt sich auf die Methyläthylmalonsäure nicht uneingeschränkt übertragen. Deren saures Brucinsalz hat in der stabilen Form, in welcher es sich aus der Lösung ausscheidet offenbar den grösseren Energieinhalt. Damit auch in der Lösung das Maximum der Entropie erreicht ist, dürfte auch dort das stabile Salz überwiegen.

210. A. E. Tschitschibabin: α - und γ -Phenyl-pyridyl-carbinole.

(Eingegangen am 23. März 1904.)

Die Reduction der von mir durch Oxydation von Benzylpyridinen dargestellten α - und γ Phenyl-pyridyl-ketone¹⁾ zu den ihnen entsprechenden secundären Alkoholen, den Phenyl-pyridyl-carbinolen, wurde nach der Methode ausgeführt, die für diesen Zweck in der aromatischen Reihe angewandt wird, und zwar mittels Zinkpulver in alkalischer Lösung. Die Bedingungen, unter welchen die Ausbeuten an den rohen Alkoholen so gut wie quantitativ waren, sind folgende:

¹⁾ Journ. der Russ. phys.-chem. Gesellsch. 33, 300; Chem. Centralblatt 1902, I, 206.

Zur Lösung von 6 g Natrium in absolutem Alkohol wurden 10 g Zinkpulver und 8 g Keton zugesetzt, und dieses Gemisch wurde 3-4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde die heisse alkoholische Lösung abfiltrirt und das Unaufgelöste mit heissem Alkohol gewaschen. Durch Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung wurden die Alkohole ausgefällt. Das Reactionsproduct des α -Ketons wurde in Aether aufgenommen, und der Alkohol zum Abtrennen von neutralen Producten mit verdünnter Salzsäure extrahirt. Das Reductionsproduct des γ -Ketons wurde abfiltrirt, mit einer kleinen Menge Wasser gewaschen, in Salzsäure aufgelöst, das Filtrat mit Aether behandelt und der Aetherauszug ebenfalls mit Salzsäure extrahirt. Durch Zufügen von Alkali zu den salzsauren Lösungen wurden dann die rohen Alkohole erhalten.

Phenyl- α -pyridyl-carbinol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_5H_4N$.

Der rohe Alkohol wurde in Aether aufgenommen und die Aetherlösung nach dem Trocknen mit geschmolzener Pottasche eingedampft. Den dabei hinterbleibenden krystallinischen Alkohol kann man in ganz reinem Zustande erhalten, indem man ihn in einer kleinen Menge Alkohol auflöst und mit Wasser fällt, oder noch besser, indem man ihn in Benzol löst, zur benzolischen Lösung Petroläther hinzugefügt und einige Zeit ruhig stehen lässt. Nach dem letzteren Verfahren kann der Alkohol in grossen, durchsichtigen, schönen Krystallen erhalten werden.

Die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz schmilzt bei 82° und hat die der oben angeführten Formel entsprechende Zusammensetzung.

0.1611 g Sbst.: 0.4590 g CO_2 , 0.0912 g H_2O . — 0.1241 g Sbst.: 8.85 ccm N ($19\frac{1}{2}^\circ$, 738.1 mm).

$C_{12}H_{11}NO$. Ber. C 77.83, H 5.95, N 7.62.

Gef. » 77.77, » 6.29, » 7.95.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes durch Gefrierpunktserniedrigung in benzolischer Lösung gab 187.3, statt der theoretischen Zahl 185.

Das Phenyl- α -pyridyl-carbinol ist ausserordentlich löslich in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Wasser und Petroläther. Es stellt eine Base dar, die sich leicht in verdünnten Mineralsäuren löst.

Das Chloroplatinat des Phenyl- α -pyridyl-carbinols wird durch Zusatz von Platinchloridlösung zur Lösung der Base in Salzsäure gewonnen. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man es in orangerothern Blättchen, die bei 197° unter Zersetzung schmelzen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich.

0.2083 g Sbst.: 0.0518 g Pt.

(C₁₂H₁₁NO.HCl)₂PtCl₂. Ber. Pt 24.97. Gef. Pt 24.87.

Beim Oxydiren des Phenyl- α -pyridyl-carbinols mit der theoretischen Menge Permanganat unter den Bedingungen, die für die Darstellung von Phenylpyridylketonen aus den Benzylpyridinen beschrieben wurden, entstand mit guter Ausbeute das Ausgangsketon, wodurch die Natur des Alkohols endgültig festgestellt erscheint. Das Keton wurde durch seinen Siedepunkt, wie auch durch Eigenschaften seines Pikrates charakterisirt.

Phenyl- γ -pyridyl-carbinol, C₆H₅.CH(OH).C₅H₄N.

Der rohe Alkohol wurde mit einer kleinen Menge Wasser gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Zum Reinigen wurde er aus heissem Benzol oder heissem Essigester umkrystallisirt. Dabei erhielt man ihn in kleinen weissen Krystallen, die bei 126° schmolzen. Die Krystalle haben die der oben angeführten Formel entsprechende Zusammensetzung, und auch ihr Molekulargewicht stimmt mit dieser Formel überein.

0.1891 g Sbst.: 0.5388 g CO₂, 0.1040 g H₂O. — 0.1289 g Sbst.: 9.1 cem N (19 $\frac{1}{2}$ °, 738 mm).

C₁₂H₁₁NO. Ber. C 77.83, H 5.95, N 7.62.

Gef. » 77.71, » 6.11, » 7.87.

Für das durch die Schmelzpunktserniedrigung der Nitrobenzol-Lösung bestimmte Molekulargewicht wurde die Zahl 193.6 statt der theoretischen 185 gefunden.

Das Phenyl- γ -pyridyl-carbinol löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether und Benzol und ist fast unlöslich in Wasser und Petroläther. In verdünnten Mineralsäuren löst es sich leicht auf.

Das Chloroplatinat des γ -Alkohols fällt beim Zusatz von Platinchloridlösung zur salzsauren Lösung des Carbinols als gelbes Pulver aus. In kaltem Wasser ist es schwer löslich. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird es in orangerothern Schuppen erhalten, die bei 205° schmelzen.

0.1426 g Sbst.: 0.0372 g Pt.

(C₁₂H₁₁NO.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 24.97. Gef. Pt 24.87.

Beim Oxydiren des Carbinols mit Chamäleon wurde das Ausgangsketon zurückerhalten, das bei 72° schmolz und ein in Alkohol schwer lösliches Pikrat gab.

Da die Phenyl-pyridyl-carbinole ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, so stellen die von mir dargestellten Verbindungen die optisch inactiven Formen dieser Carbinole vor.

Petrowskoje-Rasumowskoje bei Moskau. Landwirthschaftliches Institut.