

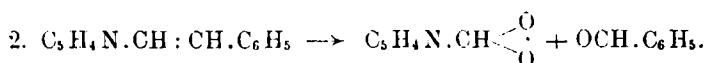
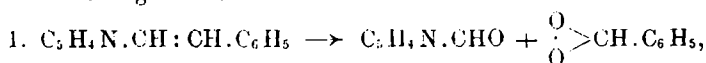
117. Georg Lénárt: Über  $\alpha$ -Pyridyl-aldehyd.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. Februar 1914.)

Kaufmann und Vallette<sup>1)</sup> haben vor kurzem gezeigt, daß sich  $\alpha$ -Picolin-jodmethylat nach der Sachsschen Reaktion mit Nitrosodimethylanilin kondensieren läßt, woraus bei der Spaltung auf etwas umständlichem Wege Pyridyl-aldehyd gewonnen wird. Der letztere ist bisher nur ganz wenig beschrieben worden.

Schon vor längerer Zeit sind im hiesigen Laboratorium Versuche gemacht worden, aus Picolyl-Kondensationsprodukten wie  $C_5H_4N.CH:CH.CH_3$  oder  $C_5H_4N.CH:CH.C_6H_5$  durch Ozon den  $\alpha$ -Pyridyl-aldehyd zu gewinnen. Sie haben jetzt zu dem Erfolge geführt, daß dieser Aldehyd verhältnismäßig leicht aus  $\alpha$ -Stilbazol bereitet werden kann. Wie es scheint, geht die Reaktion bei der Spaltung des Ozonids wie folgt vor sich:



Die vorübergehend gebildeten Peroxyde lagern sich dann in die Säuren um.

Im allgemeinen kann ich die von Kaufmann gegebene Beschreibung des Pyridyl-aldehyds bestätigen, im einzelnen sind aber recht abweichende Beobachtungen gemacht worden, insbesondere in betreff des Siedepunktes, den ich bei 180° und 750 mm (Benzaldehyd unter gleichen Bedingungen 178°) fand, während er dort bei 210° und 725 mm angegeben worden ist. Vielleicht haben Kaufmann und Vallette zu geringe Mengen Substanz zur Verfügung gehabt.

Pyridyl-2-methanal,  $C_5H_4N.CHO$ .

$\alpha$ -Stilbazol wird in der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure gelöst und unter Kühlung mit gewaschenem, schwachem (6–8-prozentigem) Ozon behandelt. Die Dauer der Ozonisation beträgt pro Gramm Stilbazol ca. 2 Stunden. Sobald Bromwasser nicht mehr entfärbt wird, ist die Reaktion zu Ende. Die erhaltene Lösung wird, um etwa vorhandenes Ozonid zu zersetzen, 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird im Vakuum bei 40–50° zur Trockne

<sup>1)</sup> B. 45, 1742 [1912]; 46, 55 [1913]; vergl. auch Engler und Kiby, B. 22, 599 [1889].

verdampft; Benzaldehyd geht mit der Salzsäure über. Man äthert aus und nimmt den Rückstand in Wasser auf, übersättigt mit Kaliumcarbonat und bläst den in Freiheit gesetzten Pyridylaldehyd mit Wasserdampf ab.

Das Destillat versetzt man mit überschüssiger Salzsäure und dampft im Vakuum bis zur Krystallisation ein. Aus dem salzsauren Salz wird der Aldehyd durch eine konzentrierte Lösung von Pottasche wieder in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Ausbeute an rohem Aldehyd beträgt aus 70 g Stilbazol 11 g oder 27 %.  $\alpha$ -Pyridylaldehyd siedet konstant bei 62–63° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) unter 13–14 mm Druck und 180° bei 750 mm. Benzaldehyd siedet unter den gleichen Bedingungen bei 178°.

Spez. Gew.  $\frac{18.5}{4} = 1.1255$ ;  $n_D^{18.5} = 1.53886$ .

Mol.-Ref. Ber. 3 | 29.46. Gef. 29.78.

Er bildet eine wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit stechendem, charakteristischem Geruch.

0.1693 g Sbst.: 0.4148 g CO<sub>2</sub>, 0.0726 g H<sub>2</sub>O. — 0.1224 g Sbst.: 14.2 ccm N (21°, 762 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ON. Ber. C 67.3, H 4.7, N 13.1.

Gef. » 67.3, » 4.8, » 13.2.

Der Aldehyd ist in Wasser, Alkohol, Äther und in Essigester sehr leicht löslich. Die wäßrige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur.

#### [Pyridyl-2-methanal]-phenylhydrazon.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man schwach gelbe, feine Nadeln oder Blättchen, die bei 173°, bei raschem Erhitzen bei 176° schmelzen. Da Kaufmann und Vallette 180–182° angeben, wurde das Phenylhydrazon über das salzsaure Salz gereinigt; der Schmelzpunkt blieb unverändert. Hingegen schmilzt das salzsaure Salz höher als Kaufmann und Vallette angeben, nämlich bei 196° (statt 188°).

0.1786 g Sbst.: 0.4787 g CO<sub>2</sub>, 0.0907 g H<sub>2</sub>O. — 0.0989 g Sbst.: 18.3 ccm N (15°, 760 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 73.1, H 5.6, N 21.3.

Gef. » 73.1, » 5.7, » 21.6.

Das salzsaure Salz bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, seidenglänzende ziegelrote, feine Nadeln, die auch in kaltem Wasser löslich sind.

[Pyridyl-2-methanal]-oxim. Das Oxim bildet feine, verfilzte, stark glänzende, weiße Nadeln. Es ist in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Wasser lag der Schmelzpunkt bei 113.5°.

0.1608 g Sbst.: 0.3632 g CO<sub>2</sub>, 0.0776 g H<sub>2</sub>O. — 0.1032 g Sbst.: 21.1 ccm N (22°, 758 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub> Ber. C 59.0, H 4.9, N 23.0.

Gef. » 59.4, » 5.2, » 23.0.

[Pyridyl-2-methanal]-semicarbazon. Diese Verbindung krystallisiert aus Alkohol in mikroskopischen, glänzenden Nadeln, die rechtwinklig begrenzt sind. Das Semicarbazon ist in heißem Wasser ziemlich, in Alkohol leicht löslich. Einmal aus Wasser und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es scharf ohne Zersetzung bei 195—196°. Beim raschen Erhitzen wurde der Schmelzpunkt bei 199° gefunden.

0.1340 g Sbst.: 40.3 ccm N (22°, 757 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. N 34.1. Gef. N 33.8.

Der  $\alpha$ -Pyridyl-aldehyd zeigt in seiner Reaktionsfähigkeit große Ähnlichkeit mit dem Benzaldehyd. Die Derivate krystallisieren schön und sind leicht zu erhalten. Ich beabsichtige, sie noch weiter zu untersuchen.

### 118. Alfred Stock und Ernst Kuss: Borwasserstoffe. IV<sup>1)</sup>. Aus gasförmigen Borwasserstoffen und Basen entstehende Hypoborate.

[Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 27. Februar 1914.)

B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> und wäßrige Natronlauge geben eine nicht mehr nach Borwasserstoff riechende Lösung, welche allmählich das 11-fache des ursprünglichen B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>-Volumens an Wasserstoff entwickelt und schließlich Natriumborat enthält. Die endgültige Zersetzung entspricht der Gleichung:



Säuert man die noch unzersetzte alkalische Lösung an, so wird der gesamte Wasserstoff augenblicklich frei. Offenbar bildet sich aus Natriumhydroxyd und B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> zunächst das verhältnismäßig beständige Salz einer Unterborsäure, welche in freiem Zustande durch Wasser sofort in Borsäure und Wasserstoff verwandelt wird.

B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> verhält sich Natronlauge gegenüber ähnlich wie B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>; es entwickelt aber, weil es durch Wasser viel schneller zersetzt wird als dieses, von vornherein erhebliche Mengen Wasserstoff.

Festes Alkalihydroxyd absorbiert ebenfalls B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, indem es sich mit einem bei Ausschluß von Wasser beständigen Hypoborat überzieht.

<sup>1)</sup> Vergl. B. 45, 3539 [1912]; 46, 1959, 3353 [1913].