

Über Aldehyde der Pyridin- und Piperidinreihe;

von Georg H. Lénárt.

In einer kurzen Notiz¹⁾ habe ich bereits mitgeteilt, daß man aus α -Stilbazol leicht den α -Pyridylaldehyd erhalten kann. Ich schließe jetzt eine ausführliche Beschreibung dieses Körpers und seiner Derivate an.

Das zur Verwendung gelangte α -Picolin wurde von den Rütgerswerken Erkner bezogen und durch 5maliges Fraktionieren mit dem achtkugeligen „Birektifikator“ gereinigt. Aus 6 kg Rohbase konnten etwa 1200 g zwischen 128—131° siedendes α -Picolin gewonnen werden.

Zur Darstellung des α -Stilbazols²⁾ wurden frisch destillierter Benzaldehyd, Picolin und Chlorzink im Verhältnis von 3:2:1 im Autoklaven 24 Stunden lang auf 200° erhitzt. Der Druck steigt auf 5—6 Atm. Nach der angegebenen Zeit versetzt man den erkalteten, dickflüssigen, grünbraun gefärbten Inhalt mit Salzsäure. Aus dieser Lösung wird der im Überschuß verwandte Benzaldehyd mit Wasserdampf abgeblasen und mit Natronlauge übersättigt. Das α -Stilbazol scheidet sich hierbei als eine rotbraune, undurchsichtige Ölschicht ab. Aus der alkalischen Lösung entfernt man das unangegriffene Picolin durch Wasserdampf. Beim Abkühlen erstarrte das Stilbazol zu kleinen Körnern, welche mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet werden können. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt beträgt 92—95 Proz. der Theorie.

Zum Zwecke der Reinigung ist es am besten, das Rohstilbazol im Vakuum zu destillieren. Siedep. 194°, 14 mm. Man erhält nach einmaliger Destillation ein schneeweißes Produkt, welches, aus verdünntem Alkohol ein- bis zweimal umkrystallisiert, den richtigen Schmelzpunkt von 91° anzeigt.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 47, 808 (1914).

²⁾ Baurath, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2719 (1887); 21, 818 (1888). Ladenburg, ebenda 36, 119 (1903).

α -Stilbazolozonid.

Diese Verbindung erhält man, wenn man 1 Tl. Stilbazol in 50 Tln. gut getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff löst und in diese stark gekühlte Lösung 6—8prozentiges gewaschenes Ozon einleitet. Das Ozonid scheidet sich hierbei meistens als ein flockiger, voluminöser Niederschlag ab, der sich nur schwer vom Lösungsmittel trennen läßt, da er sich bald zersetzt. In einem Falle schied sich das Ozonid als ein feinkörniger, rein weißer Körper ab, der sich gut filtrieren ließ, auf dem Filter aber wieder verharzte. Seine Konstitution ergibt sich aus der Bildungsweise und aus der Spaltung des Ozonids durch verdünnte Salzsäure, wobei Benzoessäure, Benzaldehyd, Pyridylaldehyd und Picolinsäure nachgewiesen wurden.

 α -Pyridylaldehyd.

Von den zahlreich versuchten und modifizierten Darstellungsweisen sei nur diejenige ausführlich mitgeteilt, welche sich am besten bewährt hat und nach welcher größere Mengen des Aldehyds dargestellt wurden.

α -Stilbazol wird in der 10fachen Menge konz. Salzsäure gelöst und unter Kühlung mit gewaschenem, schwachem (6—8 prozentigem) Ozon behandelt. Die Dauer der Ozonisation beträgt pro Gramm Stilbazol etwa 2 Stunden. Sobald Bromwasser nicht mehr entfärbt wird, ist die Reaktion zu Ende. Die erhaltene Lösung wird, um etwa vorhandenes Ozonid zu zersetzen, eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird im Vakuum bei 40—50° zur Trockne verdampft; der Benzaldehyd geht mit der Salzsäure über. Den Rückstand nimmt man in Wasser auf, übersättigt mit Kaliumcarbonatlösung und bläst den in Freiheit gesetzten α -Pyridylaldehyd mit Wasserdampf ab. Das Destillat versetzt man mit überschüssiger Salzsäure und dampft im Vakuum zur Krystallisation ein. Aus der Lösung des salzsauren Salzes wird der freie Aldehyd durch eine konz. Pottasche-

lösung abgeschieden, mit Äther aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Die Ausbeute an rohem Aldehyd beträgt aus 100 g α -Stilbazol 20 g oder 31 Proz.

α -Pyridylaldehyd siedet konstant bei 62—63° unter 13—14 mm, bei 70—71° unter 16—17 mm und bei 181° bei 760 mm (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Benzaldehyd siedet unter den gleichen Bedingungen bei 65,5° bzw. 180° unter 16—17 mm bzw. 760 mm. Der Pyridylaldehyd bildet eine wasserklare, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit scharfem, stechendem, charakteristischem Geruch und brennend scharfem Geschmack. Er ist in Wasser, Alkohol, Äther und Essigäther leicht löslich. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch, reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme und ammoniakalische Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur. — Die analytischen Befunde wurden bereits publiziert, nicht aber die Refraktion und Dispersion.

$$d_{40}^{18,5^{\circ}} = 1,1255; n_D^{18,5^{\circ}} = 1,53886; n_{\alpha} = 1,53284; n_{\beta} = 1,55396; n_{\gamma} = 1,56749.$$

[γ Undeutlich wegen starker Absorption im Violet.]

		Ber.	Gef.
Mol.-Ref. :	MR_D^F	29,461	29,789
Mol.-Disp.:	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	0,737	0,982
	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$	1,179	1,595

Um einen Einblick in die Ozonspaltung zu gewinnen, wurden 20 g Stilbazol in der angegebenen Weise ozonisiert. Nach dem Zersetzen des etwa vorhandenen Ozonids wurde die salzsaure Lösung mit Äther extrahiert. Benzoesäure und Benzaldehyd gingen in den Äther über; die Art ihrer Trennung ergibt sich von selbst. Zur Identifizierung wurde die Benzoesäure zweimal aus Wasser umkrystallisiert und schmolz dann richtig bei 121°. Die Gegenwart des Benzaldehyds konnte durch seinen Siedepunkt (178—180°) und durch den Schmelzpunkt seines Phenylhydrazons (152°) bewiesen werden.

Die salzsaure Lösung wurde nun wie angegeben auf Pyridylaldehyd verarbeitet. Aus der alkalischen

Lauge konnte die Picolinsäure durch das Kupfersalz nach den Angaben von Weidel¹⁾ und Pinner²⁾ abgeschieden werden. Die freie Säure zeigt den Schmelzpunkt von 134° (statt 135°).

Es wurden somit alle vier theoretisch möglichen Spaltungsstücke nachgewiesen. Ihre Menge betrug im einzelnen:

1,9 g	Benzoessäure
5,9 g	Benzaldehyd
2,1 g	Pyridylaldehyd
6,3 g	Picolinsäure
2,6 g	Rückstand (Nebenprodukt)
18,8 g	

Nebenprodukt bei der Ozonisation des Stilbazols.

Wenn Stilbazol in konzentriert-salzsaurer Lösung fertig ozonisiert ist, so bemerkt man am Gefäßboden ein meist rot gefärbtes Öl, das im wesentlichen aus Benzaldehyd besteht. Am oberen Teil der Gefäßwand ist eine dicke, krystallinische Kruste von Benzoessäure ausgeschieden. Wird nun das ganze Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt, dann die Salzsäure und mit ihr der Benzaldehyd im Vakuum eingedampft, so bleibt ein fester Rückstand zurück, der aus den salzsauren Salzen des Pyridylaldehyds und der Picolinsäure, aus Benzoesäure und noch einem festen Körper besteht. Nimmt man den Rückstand im Wasser auf, so bleiben Benzoesäure und der letztgenannte Körper ungelöst, sie wurden filtriert und dann mit Äther behandelt, worin Benzoesäure sich löst, indes das Nebenprodukt ungelöst zurückbleibt.

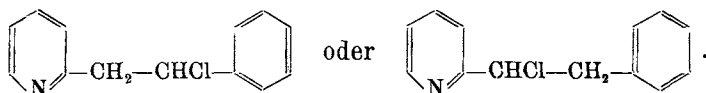
Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol lag sein Schmelzpunkt konstant bei 153—154°. Bei der näheren Untersuchung erwies sich die Verbindung als stickstoff- und halogenhaltig.

Die Analysen und die Molekulargewichtsbestimmung

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 1993 (1879).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1226 (1900).

sowie die Entstehungsweise machen die folgende Konstitution wahrscheinlich:



Ihre Bildung aus Stilbazol bei den genannten Bedingungen ist ohne weiteres verständlich.

Das Hydrochlorid dieses Körpers entsteht in etwa 12—15 Proz. des angewandten Stilbazols. Er bildet farblose gelbe Prismen, die in Wasser, Äther löslich, in Alkohol, Benzol leicht löslich sind.

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NCl}$, HCl	Gef.
C	61,4	62,00
H	5,1	5,3
N	5,5	6,1
Cl	28,0	28,3
0,2813 g in 21,89 Benzol 0,288° Erniedrigung.		
0,4174 g „ 21,89 „ 0,418° „		
	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NCl}_2$	Gef.
M	254	228 233

Pyridylaldehyd-Chlorhydrat.

Reiner Pyridylaldehyd wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei sich die Mischung stark erhitzte. Die erhaltene wäßrige Lösung wurde bei Zimmertemperatur im Vakuum über Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure eingedunstet. Nach einigen Tagen erstarrte der Rückstand zu einem strahlig krystallisierten Gebilde. Es ist in keiner Weise gelungen, das salzsaure Salz des Pyridylaldehyds durch Umkrystallisieren oder Umfällen zu reinigen. Zwecks Reinigung wurde deshalb die Masse mit Aceton, dem einige Tropfen Alkohol zugesetzt waren, ausgekocht. Dadurch gingen die Verunreinigungen in Lösung und es hinterblieben rein weiße prismatische Nadeln, die abgesaugt, mit Aceton und dann mit Äther gewaschen wurden. Der Schmelzpunkt lag unscharf zwischen 103—107°.

Das salzsaure Salz des α -Pyridylaldehyds ist in Wasser und Alkohol ungemein leicht löslich, in Äther,

Aceton, Benzol, Chloroform, Essigäther unlöslich. Das Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser, wie aus der Analyse hervorgeht.

0,1321 g gaben 0,2140 CO_2 und 0,0620 H_2O .

0,1533 g „ 0,1377 AgCl .

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$		Gef.
C	44,6	44,2
H	4,9	5,2
Cl	22,0	22,2

Pyridylaldehyd-Pikrat entsteht durch Vermischen absolut ätherischer Lösungen des Aldehyds und Pikrinsäure. Es bildet gelbe sternförmig gruppierte Nadeln, die sich am besten aus heißem Wasser umkrystallisieren lassen. Der Schmelzpunkt liegt bei $101-102^\circ$ (unscharf).

Pyridylaldehyd und Natriumbisulfit. Wenn man den freien Aldehyd mit einer konz. Lösung von Natriumbisulfit versetzt, so erwärmt sich das Gemenge stark und scheidet beim Erkalten weiße glänzende feine Nadeln aus. Diese Verbindung ist jedoch nicht das erwartete Additionsprodukt des Natriumbisulfits an den Aldehyd, sondern wahrscheinlich das saure schwefligsaure Salz des Pyridylaldehyds. Es enthält kein Natrium, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem mäßig löslich, in Alkohol unlöslich.

Die Verbindung sublimiert bei etwa 160° , ohne vorher zu schmelzen.

Die Bestimmung der schwefligen Säure durch Titration mit Jod und Thiosulfat scheint auf die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON} \cdot \text{H}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hinzudeuten.

0,1837 g verbrauchten 0,2266 Jod, während die Formel 0,2337 g Jod erfordert.

(Der geringe Mehrverbrauch an Jod erklärt sich dadurch, daß der Aldehyd zum kleinen Teil in die Säure übergeht.)

Pyridylaldehyd und Ammoniak,
 $(\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{NH})_3.$

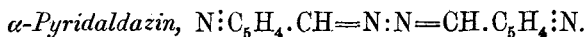
Übergießt man den Aldehyd mit der vierfachen Menge konz. wäßrigen Ammoniaks, so färbt sich die

Mischung unter Selbsterwärmung gelb und scheidet nach einigem Stehen gelbe Krystalle aus. Schöner Krystalle erhält man, wenn man den Aldehyd in dem doppelten Volumen Äther löst, dann Ammoniak zufügt und über Nacht stehen läßt. Dieselben wurden filtriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen; es sind citronengelbe derbe Prismen, die in Wasser, kaltem Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Essigäther schwer löslich, in heißem Alkohol mäßig, in Chloroform und Bromoform schon in der Kälte sehr leicht löslich sind.

Beim längeren Kochen mit Wasser oder Alkohol zerfällt die Verbindung wieder in ihre Komponenten, läßt sich daher durch Umkrystallisieren nicht reinigen. Löst man sie dagegen in Chloroform, so läßt sie sich leicht in reinem Zustande mit absolutem Äther fällen. Auf diese Weise erhält man feine, schwach gelb gefärbte Nadeln, die scharf bei 126° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung hat noch basische Eigenschaften, da sie in verdünnter Salz- oder Essigsäure leicht löslich ist. Durch Alkali läßt sie sich in Form voluminöser Flocken wieder ausfällen.

0,1292 g	gaben	0,3240 CO_2	und	0,0687 H_2O .
0,1320 g	„	30,4 ccm	Stickgas bei 18°	und 752,6 mm Druck.
0,1121 g	„	in	58,09 Bromoform	0,089 $^{\circ}$ Erniedrigung.
0,1994 g	„	„	58,09	„ 0,160 $^{\circ}$ „
		Ber. für $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2)_3$		Gef.
C		67,9		68,4 —
H		5,7		5,9 —
N		26,4		26,3 —
M		318		312 309

Das *Pyridyl- α -methanaloxim* ist schon früher beschrieben worden, ebenso das *Pyridyl- α -methanalsemicarbazon*.



2,2 g Pyridylaldehyd und 0,5 g Hydrazinhydrat wurden vermischt. Die Flüssigkeit erwärmte sich stark und erstarrte bald zu einer gelben Krystallmasse.

Das so erhaltene Azin wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, der Schmelzpunkt lag dann konstant

bei 149°. Das Pyridaldazin besteht aus gelben glänzenden Nadeln oder Prismen, die in heißem Wasser nur schwer, in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigäther leicht löslich sind. Beim Erwärmen wird die Verbindung mit Leichtigkeit von verdünnter Essigsäure aufgenommen; in verdünnter Salzsäure ist sie bereits in der Kälte leicht löslich. Die Eisessiglösung entfärbt kräftig Brom, wahrscheinlich unter Bildung eines dem Benzaldazintetrabromid analog zusammengesetzten Tetrabromids.

0,1116 g gaben 26,2 ccm Stickgas bei 20° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4$	Gef.
N	26,7	26,8

α-Pyridalanilin, $N:C_5H_4CH:N.C_6H_5$.

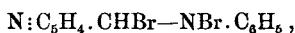
Molekulare Mengen von Aldehyd und Anilin werden zusammengebracht. Die Flüssigkeit trübte sich infolge Wasserausscheidung; nach 15 Minuten langem Erhitzen auf 150° war die Reaktion beendet. Das entstandene Kondensationsprodukt wird in Äther aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein dickes Öl, welches unter 13 mm Druck bei etwa 165° übergeht.

Das Pyridalanilin ist eine schwach-grünliche, fast farblose Flüssigkeit mit anilinartigem Geruch. Sie ist in Alkohol, Äther, Benzol leicht, in Wasser unlöslich. In Säuren, selbst in Essigsäure, ist die Base leicht löslich und wird durch Alkali anscheinend unverändert ölig gefällt.

0,1336 g gaben 17,8 ccm Stickgas bei 20° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2$	Gef.
N	15,4	15,3

Ähnlich wie Benzalanilin vermag die Verbindung in Eisessiglösung Brom zu addieren. Bei Anwendung berechneter Mengen entsteht das Dibromid,



welches beim Verdünnen mit Wasser als ein weißer Niederschlag ausfällt. Unter dem Mikroskop erkennt man feine Nadeln.

Das *Pyridyl- α -methanalphenylhydrazon* wurde bereits beschrieben.

Pyridyl- α -methanal-p-nitrophenylhydrazon.

Diese Verbindung stellte ich für den Vergleich mit dem p-Nitrophenylhydrazon des β -Pyperidinaldehyds dar. Sie läßt sich am besten in salzsaurer Lösung gewinnen. Man verfährt wie folgt:

p-Nitrophenylhydrazin wird in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und mit etwas weniger als der berechneten Menge Aldehyd, in möglichst wenig Salzsäure, versetzt. Nach kurzer Zeit entsteht eine orangerote mikrokristallinische Fällung, die beim Erkalten nach einigen Stunden vollständig wird. Man erhält so das *salzsaure Salz* des Nitrophenylhydrazons in ziemlicher Reinheit. Das abgesogene, mit wenig verdünnter Salzsäure gewaschene Produkt schmilzt bei 273°. Das Salz ist in Wasser, Alkohol in der Siedehitze ziemlich leicht, in Äther unlöslich. Es bildet aus Alkohol, dem einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugesetzt waren, feine rotgelbe Nadeln, die etwa bei 260° sintern und bei 277° unter starker Zersetzung schmelzen.

0,2139 g gaben 0,1100 AgCl.

Ber. für $C_{13}H_{10}O_2N_4 \cdot HCl$	Gef.
Cl 12,73	12,84

Das *freie Nitrophenylhydrazon* entsteht aus dem Chlorhydrat durch Zersetzung desselben mit heißer Kaliumcarbonatlösung. Das so gewonnene Rohprodukt bildet ein gelbes Pulver, das bei 228° sintert und bei 235° unscharf schmilzt. Es ist in Wasser unlöslich und wird in Salzsäure oder Essigsäure mit gelber Farbe aufgenommen. Beim Lösen in Alkohol oder Aceton tritt bei Gegenwart einer Spur Alkali eine tiefviolettrote Färbung auf. In Äther ist die Verbindung nicht löslich. Mit konz. Schwefelsäure übergossen giebt sie eine kirschrote Lösung, deren Farbe auf Zusatz von Eisenchlorid nicht vertieft wird und beim Verdünnen in Gelb umschlägt.

Addition von Jodmethyl: Pyridyl- α -methanal-jodmethylat.

Pyridylaldehyd wurde mit der berechneten Menge frisch über Silber destillierten Jodmethyls im Einschmelzrohr 12 Stunden auf 95° erhitzt. Die Bildung des Jodmethylats erfolgt unter diesen Umständen quantitativ. Beim Öffnen des Rohres war kein Druck zu bemerken. Das so gewonnene Produkt war durch ein wenig ausgeschiedenes Jod rotbraun gefärbt und wurde deshalb mit einigen Tropfen schwefliger Säure entfärbt.

Das Pyridylaldehydjodmethylat ist eine farblose Flüssigkeit, die in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig leicht löslich, in Äther und Essigäther unlöslich ist.

Zur Charakterisierung des Jodmethylats wurde sein Phenylhydrazon dargestellt.

Pyridyl- α -methanal-jodmethylat-phenylhydrazon.

Diese Verbindung erhielten schon Kaufmann und Valette¹⁾, jedoch auf ganz anderem Wege.

Das Phenylhydrazon bildet sich beim Zusammenbringen des Jodmethylats mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung. Es fällt dann ein orangeroter kristallisierter Körper aus, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser bei 239—240° unter Zersetzung schmilzt.

Er kristallisiert mit 2 Molekülen Wasser in feinen Nadeln und ist in Alkohol, Aceton, Wasser leicht, in Äther unlöslich. Im Vakuum über Schwefelsäure verliert die Verbindung Wasser, und die orangegelben Krystalle zerfallen in ein rotes Pulver.

Dies Phenylhydrazon gibt die Bülow'sche Reaktion. Die von Kaufmann und Valette gegebene Beschreibung kann ich in allen Punkten bestätigen, bis auf den Schmelzpunkt, den ich statt bei 244° bei 239—240° fand.

0,1803 g lufttr. Subst. gaben 0,1138 AgJ.

Ber. für $C_{18}H_{13}N_3J, 2H_2O$

J 33,85

Gef.

34,12

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 46, 56 (1913).

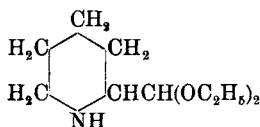
Pyridyl- α -methanal-diäthylacetal, $N:C_5H_4 \cdot CH(OC_2H_5)_2$.

30 g Pyridylaldehyd wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung im Vakuum zur Trockne verdampft, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen und nochmals im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz eingedunstet. Der Rückstand wurde in 180 g absolutem Alkohol gelöst und mit 15 g 40prozentiger absolut alkoholischer Salzsäure versetzt, so daß die Lösung im ganzen etwa 3% freie Säure enthielt. Sie wurde bei Zimmertemperatur 3 Tage sich selbst überlassen, dann wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand erst mit verdünnter, dann mit konz. Pottaschelösung übersättigt. Dabei scheidet sich ein Öl aus, welches in Äther aufgenommen, über Kaliumcarbonat getrocknet, dann unter vermindertem Druck fraktioniert wird.

Pyridylaldehydacetal ist eine angenehm gewürzig riechende farblose Flüssigkeit, die in Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform leicht löslich ist. Ihr Siedepunkt liegt unter 14 mm Druck bei 110—112°.

Da die Fraktionierung keine völlige Trennung des Acetals vom Aldehyd zuließ und auch mit Hilfe der Salze keine Methode für die Reinigung des Acetals gefunden wurde, so konnten bei der Analyse keine gutstimmenden Zahlen erhalten werden.

Reduktion des Acetals: Piperidylaldehyd-diäthylacetal,



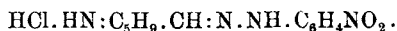
5 g der Acetalfraktion 110—112° (14 mm) wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt und rasch mit 15 g Natrium versetzt. Gegen Ende der Reaktion wurde absoluter Alkohol zugegeben. Nach dem Erkalten wird das entstandene Natriumalkoholat durch Wasser in

Lösung gebracht, der Alkohol im Vakuum abgedampft, wodurch dann ein auf der alkalischen Lauge schwimmendes Öl zurückbleibt. Letzteres wird mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der ölige Rückstand über Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum fraktioniert.

Die Hauptmenge ging unter 14 mm Druck bei 95—105° über.

Das so gewonnene α -Piperidylaldehydacetal ist eine leicht bewegliche farblose Flüssigkeit mit aminartigem Geruch. Sie ist in Wasser und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch. Nach der Spaltung des Acetals mit rauchender Salzsäure reduziert der freie α -Piperidylaldehyd Fehlingsche Lösung.

p-Nitrophenylhydrazon des Piperidylaldehyd-chlorhydrats:



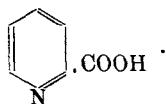
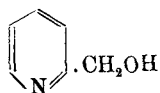
Piperidylaldehydacetal wurde tropfenweise unter Kühlung mit der doppelten Menge rauchender Salzsäure versetzt, und dann 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die so erhaltene salzsaure Lösung des Piperidylaldehyds wird zu der berechneten Menge p-Nitrophenylhydrazins, in heißer verdünnter Salzsäure gelöst, gegeben. Es scheidet sich nach einigen Stunden beim Stehen in Eis ein feinkörniger ziegelroter Niederschlag aus; nach dem Lösen in möglichst wenig absolutem Alkohol fällt auf Zusatz von absolutem Äther das salzsaure Salz aus, welches so erhalten ein gelbes Pulver bildet. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, in Äther unlöslich. Schmelzp. 228° unter starker Zersetzung.

0,0916 g gaben 0,1685 CO₂ und 0,0522 H₂O.

0,0995 g „ 17,0 ccm Stickgas bei 21° und 764 mm Druck.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₆ O ₂ N ₄ ·HCl	Gef.
C	50,8	50,2
H	6,0	6,4
N	19,7	19,6

Oxydation und Reduktion des Pyridylaldehyds: α -Pyridylcarbinol und α -Pyridylcarbonsäure,



10 g Pyridylaldehyd wurden unter Kühlung und stetem Schütteln mit der gleichen Menge 50prozentiger Kalilauge tropfenweise versetzt. Unter starker Erwärmung trat die Reaktion ein. Das Gemisch erstarrte zu einem dicken Brei. Nun wurde über Nacht stehen gelassen, dann mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und schließlich Kohlendioxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Der freie Alkohol wurde in Äther aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein sehr dickflüssiges Öl, welches im Vakuum bei etwa 112—113° überging (16—17 mm).

Das *Pyridylcarbinol* ist eine wasserklare sirupöse Flüssigkeit von schwachem pyridinartigen Geruch. Es löst sich leicht in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Zur Charakterisierung wurden das Pikrat und das Chloroplatinat dargestellt und analysiert.

Pyridylcarbinol-pikrat. Dieses Salz erhält man, wenn man zu einer heißen konzentrierten alkoholischen Pikrinsäurelösung den freien Alkohol hinzufügt. Es scheidet sich dann das Pikrat in goldgelben glänzenden Krystallen aus. Das so erhaltene Salz wurde dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. Es ist in kaltem Alkohol sehr schwer, in heißem leicht löslich. Schmelzp. 159°.

0,1279 g gaben 18,8 ccm Stickgas bei 16° und 753 mm Druck.

Ber. für $C_6H_7ON \cdot C_6H_3(OH)(NO_2)_3$ Gef.

N 16,6 17,0

Pyridylcarbinol-chloroplatinat. Berechnete Mengen des Alkohols, in wenig Salzsäure gelöst, wurden mit der berechneten Menge 10prozentiger Platinchloridlösung versetzt. Die Lösung wurde im Vakuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure und Kalium-

hydroxyd zur Trockne verdampft. Der krystallisierte Rückstand wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Das Salz besteht aus feinen, konzentrisch gruppierten rotgelben Nadeln, die bei 179° unter Zersetzung schmelzen; sie sind in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

0,1237 g gaben 0,0383 Pt.

Ber. für $(C_6H_7ON.HCl)_2PtCl_4$

Gef.

Pt

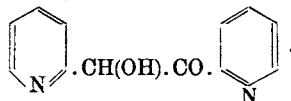
31,08

30,94

Picolinsäure.

Die nach dem Ausäthern des Pyridylcarbinols zurückbleibende wäßrige Lösung enthält die bei der Reaktion als zweites Produkt entstandene Picolinsäure als Kaliumsalz gelöst. Die alkalische Lauge wurde mit Essigsäure neutralisiert, auf 70° erwärmt und die Picolinsäure mit einer kaltgesättigten Kupferacetatlösung als Kupfersalz gefällt, das abfiltriert und aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Beim Erkalten scheiden sich die charakteristischen blauvioletten Nadeln des Picolats ab. Daraus wurde die Säure durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, ihre von Schwefelkupfer filtrierte Lösung zur Krystallisation eingedampft und die Säure aus Benzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag dann bei 135° .

α -Pyridoin (α -Pyridoylpyridylcarbinol),



2,2 g Pyridylaldehyd wurden mit 10 g Wasser verdünnt und mit einer Lösung von 0,2 g Cyankalium in 1 g Wasser versetzt. Das Gemisch erwärmte sich spontan und erstarrte zu einem intensiv gelb gefärbten Krystallbrei. Die Reaktion wurde durch halbstündiges Erhitzen zu Ende geführt.

Das entstandene Pyridoin wurde mehreremal aus Alkohol unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert. Es resultierten zentimeterlange, feine, glänzende, gelbe Nadeln, die bei 156° schmolzen. Die Verbindung ist in

heißem Alkohol leicht löslich, in Aceton, Benzol, Chloroform, Essigäther schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich. Mit verdünnter Salzsäure entsteht eine gelbe, mit verdünnter Essigsäure eine rote Lösung. In Wasser ist die Verbindung so gut wie unlöslich. Wie das Benzoin, so reduziert auch Pyridoin kräftig Fehlingsche Lösung.

Das Pyridoin enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

0,1240 g gaben 0,3068 CO₂ und 0,0574 H₂O.

0,1166 „ „ 13,6 cem Stickgas bei 20° und 750 mm Druck.

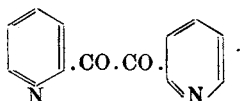
	Ber. für C ₁₂ H ₁₀ O ₂ N ₂	Gef.
C	67,3	67,5
H	4,7	5,2
N	13,1	13,1

Mol. Bestimmung: 0,1257 g gaben in 21,764 g Benzol 0,149° Erniedrigung.

Ber. 214

Gef. 197.

α-Pyridil (2,2-Dipyridylglyoxal),



2,2 g Pyridylaldehyd wurden zum Pyridoin kondensiert. Das erhaltene Produkt wurde mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen, dann im Vakuum vollständig getrocknet. Die feste Masse wurde hierauf fein zerrieben und mit der fünffachen Menge konz. Salpetersäure übergossen. Es fand eine lebhafte Reaktion statt, die durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Zum Teil schied sich das salpetersaure Pyridil in Form eines weißen krystallinischen Pulvers aus. Das Reaktionsgemisch wurde nun mit einer wäßrigen Pottaschelösung übersättigt. Dabei fiel das Dipyridylglyoxal als ein voluminöser Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen wurde. Das Rohprodukt war schwach braungelb gefärbt, seine Menge betrug 2 g.

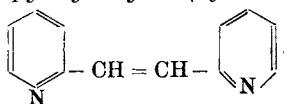
Beim Umkrystallisieren aus Alkohol konnten kleine Krystalle anscheinend des rhombischen Systems erhalten werden, die hell citronengelb gefärbt waren und bei 154 bis 155° schmolzen.

0,1226 g gaben 0,3063 CO₂ und 0,0443 H₂O.

0,1227 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 17° und 750,5 mm Druck.

	Ber. für C ₁₂ H ₈ O ₂ N ₂	Gef.
C	67,9	68,1
H	3,8	4,0
N	13,2	13,2

α,α-Dipyridyläthylen (Pyridostilben),



2,0 g *α*-Pyridylaldehyd wurden mit 3,0 g *α*-Picolin und 2,0 g Chlorzink im Einschlußrohr 24 Stunden lang auf 200° erhitzt. (Das hier verwandte *α*-Picolin war nach dem Verfahren von Ladenburg über das Quecksilbersalz gereinigt.) Nach dem Erkalten war im Rohr kein Druck vorhanden. Sein flüssiger, braunschwarzer Inhalt wurde in verdünnter Salzsäure aufgenommen und nach dem Übersättigen mit Natronlauge zur Entfernung des unveränderten *α*-Picolins mit Wasserdampf behandelt. Es hinterblieb über der Lauge ein dunkles, fast schwarzes, harzartiges Öl, das in Chloroform aufgenommen und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der pechartige Rückstand in einem weithalsigen Fraktionierkolben mit angeschmolzener Säbelvorlage im Vakuum destilliert. Bei etwa 200° unter 17 mm Druck ging ein hellgelbes Öl über, welches in der Vorlage alsbald krystallinisch erstarrte. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug 62 Proz. der Theorie.

Aus Äther erhielt ich prächtige, farblose, stark glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 118—119° lag. Einige Krystalle waren mehrere Zentimeter lang.

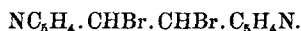
Das Pyridostilben ist in Alkohol, Chloroform bereits

in der Kälte, in Äther in der Wärme leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Seiner basischen Natur zufolge löst es sich leicht in Salzsäure oder Eisessig.

0,1172 g gaben 15,3 ccm Stickgas bei 17° und 774 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2$	Gef.
N	15,4	15,4

symm. α, α -Dipyridyläthylendibromid,



Zu der Eisessiglösung von 0,2 g Dipyridyläthylen wurde die berechnete Menge Brom (0,17 g), gleichfalls in Eisessig gelöst, in kleinen Portionen und unter Kühlung zugefügt. Nach einigem Stehen hatten sich gelbschillernde Krystalle abgeschieden, wahrscheinlich die des Perbromids. Das Reaktionsgemisch wurde nach 24stündigem Stehen mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Der abgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

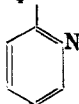
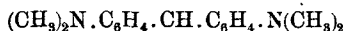
Es resultierten kleine weiße Prismen, die in verdünnter Salzsäure und Chloroform schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Alkohol, Benzol, Aceton, Eisessig beim Erwärmen leicht löslich, in siedendem Äther und in verdünnter Essigsäure mäßig, in Wasser unlöslich sind.

Der Schmelzpunkt lag nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 153—154°.

0,1220 g gaben 0,1355 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2Br_2$	Gef.
Br	46,74	47,27

Kondensation mit Dimethylanilin. p_2 -Tetramethyldiaminodiphenyl- α -pyridylmethan,



1 Tl. Pyridylaldehyd wurde mit $2\frac{1}{2}$ Tln. Dimethylanilin und 2 Tln. Chlorzink auf dem Wasserbade er-

wärmt. Die Reaktionsmasse färbt sich braun und wird dickflüssig. Nach häufigem Durchrühren ist die Reaktion in 4 Stunden beendet; es hat sich ein dicker brauner Sirup gebildet, der beim Erkalten erstarrt. Aus alkalischer Lösung wurde nun das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben, die Leukobase schied sich beim Erkalten teils in Form runder Bälle, teils als ein körniges Pulver aus. Sie wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, woraus sie sich in Gestalt farbloser, durchsichtiger, feiner Blättchen oder bräunlich gefärbter Krystalle ausschied. Schmelzp. 110° .

0,1235 g gaben 13,9 ccm Stickgas bei 18° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{26}N_3$	Gef.
N	12,7	12,8

Oxydation der Leukobase. Tetramethyldiaminodiphenyl- α -pyridylcarbinol.

0,3 g der eben beschriebenen Leukobase wurden in 1,8 ccm 18prozentiger Salzsäure gelöst und mit 50 ccm Wasser verdünnt. Zu der Lösung wurden 0,4 g Bleisuperoxyd, in 5 ccm Wasser aufgeschlemmt, in kleinen Portionen unter fortwährendem Umschwenken zugegeben. Hierbei nahm die Lösung augenblicklich eine intensive grüne Färbung an. Das Gemisch wurde noch 10 Minuten geschüttelt und dann filtriert.

Die Farbstofflösung wurde nun mit 0,7 g Chlorzink versetzt und das Chlorzinkdoppelsalz mit heiß gesättigter Kochsalzlösung gefällt; dabei fiel ein metallisch glänzender Niederschlag aus, der durch Absaugen von der Lösung getrennt wurde.

Bei der Untersuchung des Farbstoffes kam es im wesentlichen darauf an, denselben mit dem analog zusammengesetzten Kondensationsprodukt des Benzaldehyds zu vergleichen.

Es wurden daher 0,020 g beider Leukobasen in der berechneten Menge Salzsäure gelöst und mit Bleisuper-

oxyd zum Farbstoff oxydiert. Nach dem Filtrieren wurden beide soweit verdünnt, bis die Absorptionsstreifen am schärfsten zu sehen waren. Dies war der Fall bei einer Verdünnung von 1:25000 und 1 cm Schichtdicke. Dabei war bereits ein mit dem bloßen Auge deutlich sichtbarer Farbenunterschied zu bemerken, indem das Malachitgrün gelbstichiger, das Pyridingrün blaustichiger erscheint. Beide Lösungen wurden im Spektralapparat auf ihren Absorptionsbereich geprüft. Folgende beiden Kurven veranschaulichen diese Beobachtungen:

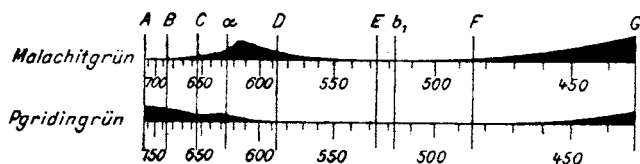


Fig. 3.

Wie daraus ersichtlich, zeigt das Malachitgrün eine starke Absorption im Rot, dessen Maximum bei $\lambda = 616$ liegt. Das Pyridingrün zeigt hingegen eine an dieser Stelle beginnende schwächere Absorption, welche kontinuierlich gegen das Ultrarote wächst. Dieses Band zeigt eine Abnahme der Intensität bei etwa $\lambda = 635$, wie aus der Figur deutlich zu ersehen. Im blauviolettten Teil des Spektrums zeigt Malachitgrün eine sehr unscharf, etwa bei $\lambda = 484$ beginnende Absorption, welche gegen Violett allmählich zunimmt. Pyridingrün zeigt ebenfalls eine Absorption im Blauviolett, doch ist sie schwächer und beginnt etwa erst bei $\lambda = 450$.

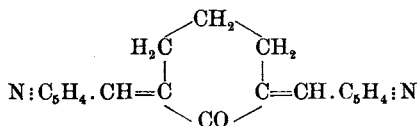
Kondensation mit Cyclohexanon.

2 g Aldehyd wurden in 5 g Wasser gelöst, dann mit 0,70 g Cyclohexanon und 1 g 10prozentiger wäßriger Natronlauge versetzt. Die Mischung erwärmte sich stark und ließ beim Schütteln ein Öl ausfallen, welches allmählich zu einem gelben Körper erstarrte. Nun wurde 24 Stunden lang stehen gelassen und vom ausgeschiedenen,

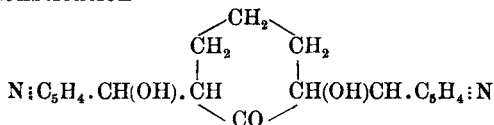
festen Körper abfiltriert. Dieser wurde in heißem Alkohol gelöst. Aus der noch warmen Lösung schieden sich feine, weiße Nadeln aus, die vom Lösungsmittel getrennt wurden (A).

Beim völligen Erkalten schieden sich aus dem Alkohol dagegen lange, gelbe Nadeln (B). — Der Körper A wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen feinen weißen Nadeln sind in heißem Alkohol, verdünnter Salzsäure und Essigsäure leicht, in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester und Wasser fast unlöslich, Schmelzp. 193°. Der Körper B wurde ebenfalls mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Er bildet intensiv gelbe, feine, lange Nadeln und ist in Salzsäure, Essigsäure, aber auch in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester, im Gegensatz zu der weißen Verbindung leicht löslich, in Wasser ist er gleichfalls unlöslich, Schmelzp. 127°.

Die Analysen machen für den gelben Körper (A) die Formel



wahrscheinlich, während dem weißen Körper (B) die folgende Konstitution



zukommen kann.

A. 0,1195 g gaben 0,3401 CO₂ und 0,0648 H₂O.

0,1082 g „ 9,9 ccm Stickgas bei 20° und 763 mm Druck.

Ber. für C₁₈H₁₆ON₂

Gef.

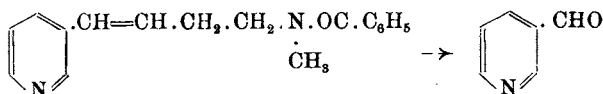
C	78,3	77,6
H	5,8	6,1
N	10,1	10,5

B. 0,1290 g gaben 0,3285 CO₂ und 0,0757 H₂O.

0,1188 g „ 8,9 ccm Stickgas bei 16° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_3N_2$	Gef.
C	69,2	69,4
H	6,4	6,6
N	9,0	8,7

β -Pyridylaldehyd,



Das Benzoylmetanicotin wurde genau nach der von Löffler¹⁾ modifizierten Pinner'schen Vorschrift dargestellt. Die Ozonisation desselben, die Isolierung und Reinigung des Aldehyds geschieht in gleicher Weise, wie beim α -Aldehyd ausführlich beschrieben ist. Der einzige Unterschied der Gewinnungsweise besteht darin, daß das Benzoylmetanicotin nicht in konzentrierter, sondern in 15prozentiger, wäßriger Salzsäure gelöst wird. Ich erhielt beim ersten Versuch aus 30 g Ausgangsmaterial 3,0 g Aldehyd.

Der β -Pyridylaldehyd bildet eine bei 95–97° unter 15 mm Druck siedende, farblose Flüssigkeit. Sein Geruch ist chinolinartig, doch weniger stark als der des α -Aldehyds. In Wasser und organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung leicht löslich. Im allgemeinen zeigt sie mit dem α -Aldehyd die größte Ähnlichkeit.

Zur Charakterisierung wurde der Aldehyd in das Phenylhydrazon übergeführt.

Pyridyl- β -methanalphenylhydrazon.

Essigsäure Lösungen von Aldehyd und Phenylhydrazin geben nach dem Zusammengießen einen gelben, krystallisierten Niederschlag.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt die Verbindung bei 158°. Sie bildet feine, blaßgelbe Blättchen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform leicht löslich sind. In verdünnter Salzsäure löst sich das Phenylhydrazon mit intensiv

¹⁾ a. a. O.

gelber Farbe auf, desgleichen in Eisessig. In konz. Schwefelsäure erhält man eine purpurrote Lösung, die auf Zusatz von Eisenchlorid eine schmutzig-grünliche Fällung gibt. Dieselbe geht beim Verdünnen mit Wasser mit brauner Farbe in Lösung.

0,1257 g gaben 0,3367 CO₂ und 0,0694 H₂O.

0,1200 g „ 22,7 cem Stickgas bei 20° und 761mm Druck.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₁ N ₃	Gef.
C	73,1	73,0
H	5,6	6,2
N	21,3	21,7

Versuch zur Darstellung des α-Pyridylaldehyds durch trockne Destillation von picolinsaurem und ameisensaurem Kalk.

Picolinsäure wurde nach der von Pinner verbesserten Weidelschen Methode durch Oxydation des α-Picolins mit Kaliumpermanganat erhalten. Die Säure wurde über das Kupfersalz gereinigt, mit Schwefelwasserstoff aus dem Salz in Freiheit gesetzt und mit Calciumcarbonat als Calciumsalz gefällt.

30 g picolinsaurer Kalk wurden mit 13 g Calciumformiat aus einer Retorte rasch destilliert. Das ölige Destillat wurde nun einer Fraktionierung unter vermindertem Druck unterworfen. Es konnten zwei Fraktionen erhalten werden. Die eine bestand im wesentlichen aus Pyridin, die andere aus einem dicken Öl, welches bei 145° (13 mm) überging.

Die Vermutung lag nahe, daß in dem hochsiedenden Anteil das bisher unbekannte Dipyridylketon,



zu suchen ist. Doch ist es nicht gelungen, ein p-Nitrophenylhydrazon desselben darzustellen.

Unter den genannten Bedingungen ist sicher kein α-Pyridylaldehyd entstanden.¹⁾

¹⁾ Vgl. Engler und Kiby, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 599 (1889).