

z-stdg. Behandlung von 20 g Alkohol mit 7 g Phosphorpentoxyd bei 250° ergibt 14 g eines juchten-artig riechenden, flüssigen Produktes; Sdp.<sub>17</sub> 128–130°,  $d^{15}_D = 0.929$ ,  $n_D^{20} = 1.4995$ ,  $\alpha_D = +2^{\circ} 20'$ ; Säure-Zahl = 1.9, Ester-Zahl (nach dem Acetylieren) = 7.5.

Chromsäure-ester: 50 g Alkohol werden in 550 g Petroläther mit Chromtrioxyd im Überschuß unter öfterem Umschütteln etwa 8 Stdn. behandelt. Es entsteht sofort eine intensive Gelbrotfärbung. Nur geringe Mengen eines flockigen Niederschlages werden abgeschieden. Die petrolätherische Lösung wird bei Zimmer-Temperatur, zuletzt im Vakuum, eingeeengt. Der leuchtend orange gefärbte Rückstand bildet, aus Petroläther umkrystallisiert, schöne, dicke, orangerote Krystalle, welche sich als Chromsäure-ester des Alkohols erweisen. Schmp. 116–116.5°.

0.2063 g Sbst.: 0.0293 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (526.4). Ber. Cr 9.88. Gef. Cr 9.72.

Die Krystalle verändern sich nach einiger Zeit, indem sie sich olivgrün verfärbten (besonders in gepulverter Form). Der Schmelzpunkt sinkt gleichzeitig.

## 20. F. Arndt: Über *N*- $\gamma'$ -Pyridyl- $\gamma$ -pyridon.

(Eingegangen am 5. Dezember 1931.)

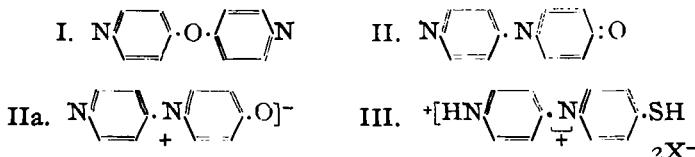
In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> wurde ein dimolekulares Anhydrid des  $\gamma$ -Oxy-pyridins beschrieben, das aus dem *O*-Acetyl- und *O*-Toluol-sulfonyl-ester des Oxy-pyridins durch Disproportionierung entsteht und daher leicht durch Kochen von Oxy-pyridin mit Essigsäure-anhydrid erhalten wird. Die Verbindung wurde damals als  $\gamma$ , $\gamma'$ -Pyridyl-oxyd („Pyridyläther“) (I) angesprochen. Inzwischen zeigte E. Koenigs<sup>2)</sup>, daß beim bloßen Stehenlassen von Pyridin mit Thionylchlorid das  $\gamma$ -Kohlenstoff-Atom einer Pyridin-Molekel mit überraschender Leichtigkeit quaternär an den Stickstoff einer zweiten Pyridin-Molekel tritt. Hiernach war damit zu rechnen, daß auch bei den obigen Ester-Disproportionierungen das  $\gamma$ -Pyridyl nicht an den Sauerstoff, sondern an den Stickstoff der zweiten Molekel tritt, daß das Anhydrid also *N*- $\gamma'$ -Pyridyl- $\gamma$ -pyridon (II) ist, oder richtiger „Zwischenform“ zwischen II und IIa. Die bisher beschriebenen Eigenschaften sind mit beiden Formeln I und II vereinbar. Eine Entscheidung wurde jetzt erbracht durch Behandlung in Toluol-Lösung mit Phosphorpentasulfid: Hierbei wird das Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt, was bei I kaum so leicht eintreten würde; das Schwefel-Isologe ist rötlichgelb und bildet mit 1 Äquiv. Säure farbige, mit 2 Äquiv. Säure farblose Salze. All dies ist charakteristisch für *N*-substituierte  $\gamma$ -Pyridone und stärker basische  $\gamma$ -Pyrone: deren Thioderivate sind gelb bis orange gefärbt, bilden aber farblose Salze<sup>3)</sup>, indem das Säure-Proton an den Schwefel tritt und dadurch den Rest von thioketonartiger Bindung in die rein aromatische Mercaptan-Struktur verwandelt. Bei dem Schwefel-Isologen von II tritt das erste Säure-Proton an den (linken) Pyridin-Stickstoff, was die Farbe nicht ändert; erst das zweite Säure-Proton bildet das farblose Salz III.

<sup>1)</sup> Arndt u. Kalischek, B. 63, 589, 592 [1930].

<sup>2)</sup> E. Koenigs u. H. Greiner, B. 64, 1049 [1931].

<sup>3)</sup> siehe z. B. Arndt u. Kalischek, a. a. O., S. 592.

Formel I ist also durch II zu ersetzen; die Salze mit 2 Äquiv. Säure sind entsprechend III zu formulieren. Versuchsbefunde und Gedankengang der früheren Abhandlung werden dadurch nicht berührt.



### Beschreibung der Versuche.

*N*-γ'-Pyridyl-γ-pyridon (II),  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ON}_2$ . Früher<sup>1)</sup> als „Pyridyläther“ I beschrieben. Schmp. wasser-frei 177—178°.

*N*-γ-Pyridyl-4-thiopyridon: 1 g wasser-freies Pyridyl-pyridon, in 100 ccm heißem Toluol gelöst, wurde mit 2.5 g reinem, feingepulvertem Phosphorpentasulfid versetzt, wobei sich alsbald eine Additionsverbindung ausschied. Nach 3-stdg. Kochen unter Rückfluß wurde der dunkler gewordene Niederschlag isoliert, mit Benzol gewaschen, trockengesaugt und mit wäßriger Ammoniumsulfid-Lösung 1 Stde. unter gelegentlichem Digerieren stehengelassen. Ungelöst blieben 0.5 g bräunlichgelbes Pyridyl-thiopyridon. Aus Methanol dunkelgelbe Krystalle mit violettem Oberflächen-glanz. Schmp. 200° ohne Zersetzung, Schmelze rot. Leicht löslich in Benzol, je nach Konzentration mit gelber bis orangeroter Farbe. In 2-n. Salzsäure bei gelindem Erwärmen leicht löslich mit derselben Farbe wie die gleichkonzentrierte Benzol-Lösung; bei Zusatz von konz. Salzsäure wird die Lösung farblos, beim Verdünnen wieder gelb.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ . Ber. C 63.8, H 4.3, S 17.0. Gef. C 63.8, H 4.6, S 17.1.

Diperchlorat: Die Lösung des Pyridyl-thiopyridons in 2-n. Salzsäure wurde mit 70-proz. Überchlorsäure bis zur Entfärbung versetzt und gekühlt: Farblose, krystalline Ausscheidung des Diperchlorats. Das isolierte Salz neigt zur Hydrolyse zum gelben einsäurigen Salz; durch Trocknen im Exsiccator, Waschen mit Essigester und nochmaliges Trocknen wurde es annähernd rein erhalten. Schmp. 189—190° unter schwacher Gelbfärbung und geringer Gasentwicklung.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S} \cdot 2\text{HClO}_4$ . Ber.  $\text{HClO}_4$  51.7. Gef.  $\text{HClO}_4$  50.7.

### 21. W. Schrauth: Über die Herstellung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen durch Hochdruck-Reduktion von Fettstoffen.

(Eingegangen am 10. Dezember 1931.)

Die von mir in Gemeinschaft mit den HHrn. O. Schenck und K. Stickdorn unter obigem Titel veröffentlichten Untersuchungen<sup>1)</sup> haben Hrn. Otto Schmidt, Ludwigshafen a. Rh., zu der Mitteilung veranlaßt, daß er die Reduzierbarkeit der Carboxylgruppe in Fettstoffen durch katalytische Hydrierung sowohl bei gewöhnlichem, wie bei erhöhtem Druck bereits 3 Jahre vor uns und somit als erster gefunden habe<sup>2)</sup>. Hr. Schmidt weist weiter darauf hin, daß er die aus unseren Arbeiten gezogene Schlußfolgerung, der-

<sup>1)</sup> B. 64, 1314 [1931].

<sup>2)</sup> B. 64, 2051 [1931].