

2-stdg. Behandlung von 20 g Alkohol mit 7 g Phosphorpentoxyd bei 250° ergibt 14 g eines juchten-artig riechenden, flüssigen Produktes; Sdp.₁₇ 128–130°, $d^{16}_4 = 0.929$, $n^{20}_D = 1.4995$, $\alpha_D = +2^\circ 20'$; 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 Gelbfärbung. Nur geringe Mengen eines flockigen Niederschlages werden abgeschieden. Die petrol-ätherische Lösung wird bei Zimmer-Temperatur, zuletzt im Vakuum, eingengt. 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_2O_3 .

$(\text{C}_{15}\text{H}_{23})_2\text{CrO}_4$ (526.4). Ber. Cr 9.88. Gef. Cr 9.72.

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

20. F. Arndt: Über *N*- γ '-Pyridyl- γ -pyridon.

(Eingegangen am 5. Dezember 1931.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ wurde ein dimolekulares Anhydrid des γ -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 γ , γ '-Pyridyl-oxyd („Pyridyläther“) (I) angesprochen. Inzwischen zeigte E. Koenigs²⁾, daß beim bloßen Stehenlassen von Pyridin mit Thionylchlorid das γ -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 γ -Pyridyl nicht an den Sauerstoff, sondern an den Stickstoff der zweiten Molekel tritt, daß das Anhydrid also *N*- γ '-Pyridyl- γ -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 γ -Pyridone und stärker basische γ -Pyrone: deren Thio-derivate sind gelb bis orange gefärbt, bilden aber farblose Salze³⁾, indem das Säure-Proton an den Schwefel tritt und dadurch den Rest von thioketon-artiger 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.

¹⁾ Arndt u. Kalischek, B. 63, 589, 592 [1930].

²⁾ E. Koenigs u. H. Greiner, B. 64, 1049 [1931].

³⁾ siehe z. B. Arndt u. Kalischek, a. a. O., S. 592.

