

2.530 mg Sbst.: 6.580 mg CO₂, 1.500 mg H₂O (Pregl). — 1.765 mg Sbst.: 0.210 ccm N (19°, 743 mm) (Pregl). — 1.815 mg Sbst.: 2.125 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

C₁₂H₁₄ON₂. Ber. C 71.24, H 7.00, N 13.86, CH₃O 15.35.
Gef. „ 70.93, „ 6.63, „ 13.60, „ 15.47.

12-Methoxy-3.4.5.6-tetrahydro-4-carbolin.

Die Darstellung des 12-Methoxy-tetrahydro-4-carbolins erfolgte in derselben Weise, wie bei den vorangehenden Versuchen beschrieben wurde. Aus 0.10 g 7-Methoxy-tryptamin wurden 0.053 g des Tetrahydro-carbolins erhalten, das in reiner Form bei 217—218° schmolz.

Das Pikrat, das trotz mehrfachen UmlöSENS einen roten Stich aufwies, schmolz bei 227—229° unter Aufschäumen.

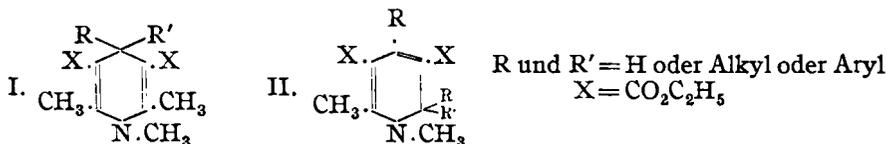
2.110 mg Sbst.: 5.530 mg CO₂, 1.295 mg H₂O (Pregl). — 2.405 mg Sbst.: 0.295 ccm N (20°, 747 mm) (Pregl). — 2.890 mg Sbst.: 3.290 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

C₁₂H₁₄ON₂. Ber. C 71.24, H 7.00, N 13.86, CH₃O 15.35.
Gef. „ 71.48, „ 6.87, „ 14.05, „ 15.04.

322. K. v. Auwers: Über Dihydro-pyridin-Derivate und Pyridone.

(Eingegangen am 15. Juli 1930.)

Im Laufe seiner Untersuchungen über Pyridon-methide¹⁾ und Di-pyridyle²⁾ hat Mumm u. a. auch eine Reihe von Dihydro-pyridin-Derivaten dargestellt. Ein Teil dieser Substanzen entspricht nach den Feststellungen Mumm's dem Schema I, ein anderer dem Schema II; bei manchen mußte die Frage nach ihrer Zugehörigkeit zu der einen oder anderen Gruppe offen gelassen werden.



Da sich beide Gruppen in ihrem spektrochemischen Verhalten deutlich voneinander unterscheiden müssen, schien es möglich, die chemische Struktur-Bestimmung auf optischem Wege nachzuprüfen und in den zweifelhaften Fällen eine Entscheidung herbeizuführen.

Hr. Mumm hatte die Liebenswürdigkeit, eine Auswahl jener Verbindungen für diesen Zweck zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm aufrichtig Dank sage. Einige Substanzen erwiesen sich leider wegen zu starker Färbung als unbrauchbar, und bei der Mehrzahl der übrigen mußte auf die Bestimmung der Dispersion verzichtet werden, da aus demselben Grunde die Linien H_β und H_γ nicht abgelesen werden konnten. Doch genügen die durchgeführten Beobachtungen, um gewisse Schlüsse zu ziehen, wie die folgende Tabelle lehrt. Werte, die für höhere Temperaturen gelten, sind kursiv gedruckt. Für Vergleichszwecke dienen die Werte von EΣ_D²⁰.

¹⁾ B. 56, 2301 [1923]; A. 443, 273 [1925].

²⁾ B. 57, 865 [1924], 59, 1605 [1926].

Nr.	Formel	t°	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_j$	$E(\Sigma_3 - \Sigma_0)$	$E\Sigma_D^{\text{III}}$
1		99.5	+ 1.79	+ 1.95	+ 128%	+ 1.65
2		99.8	+ 1.41	+ 1.54	+ 102%	+ 1.25 ³⁾
3		18.9	+ 1.98	+ 2.25	—	+ 2.25
4		66.0	+ 2.20	+ 2.49	—	+ 2.3
5		18.2	+ 1.82	+ 2.08	—	+ 2.1
6	oder	66.9	+ 0.92	+ 1.06	—	+ 0.9
7	oder	100.0	+ 1.00	+ 1.25	—	+ 0.95

Wie erwartet, weisen beide Gruppen von Dihydro-pyridin-Derivaten kräftige Exaltationen auf. Über deren zahlenmäßige Höhe ließ sich nichts Bestimmtes vorhersagen; nur war vor auszusehen, daß die unsymmetrisch gebauten Verbindungen stärker exaltiert sein würden, da in ihren Molekülen die gehäufte Konjugation C:C:C:C:O vorkommt, während die symmetrischen Isomeren nur die einfache Konjugation C:C:C:O enthalten. Allerdings ist diese im Molekül zweimal vertreten, aber sie ist auch zweifach ge-

³⁾ Mittelwerte.

stört, und der optische Effekt des Systems $.C(R):C(R').C(OR''):O$ ist so geringfügig⁴⁾, daß auch 2 Gruppen dieser Art nicht die Wirkung einer gehäuften Konjugation erreichen.

Daß diese Verbindungen trotzdem recht beträchtliche Exaltationen besitzen, ist dem Einfluß des Stickstoffatoms zuzuschreiben, dessen Restvalenzen, wie kürzlich dargelegt wurde⁵⁾, die exaltierende Kraft konjugierter Systeme wesentlich steigern. Man hätte nach den Erfahrungen beim β -Amino-crotonsäure-ester und ähnlichen Substanzen vielleicht noch höhere Exaltationen erwarten können; doch ist zu bedenken, daß sowohl isolierte wie konjugierte Doppelbindungen in Ringen regelmäßig weniger exaltierend wirken als in offenen Ketten.

Für die Praxis ist lediglich die Tatsache von Bedeutung, daß sich die beiden Gruppen von Dihydro-pyridinen spektrochemisch in der erwarteten Weise voneinander unterscheiden. Die Formeln, die Mumm den einzelnen Verbindungen zugewiesen hat, erhalten dadurch ihre Bestätigung. Ebenso kann kein Zweifel mehr darüber bestehen, daß die beiden Substanzen, deren Konstitution noch fraglich war (Nr. 6 und 7), symmetrische Dihydro-Derivate sind⁶⁾. Daß ihre Exaltationen hinter denen der analog gebauten Körper etwas zurückbleiben, ist vermutlich auf Rechnung ihrer *gem.*-Gruppen zu setzen. Im übrigen ist zu bemerken, daß die unbedingte ziffernmäßige Richtigkeit der gefundenen Werte nicht verbürgt werden kann; denn da es sich in der Mehrzahl der Fälle um Bestimmungen bei hoher Temperatur und leicht veränderliche Substanzen handelte, sind kleine Fehler nicht ausgeschlossen.

Unter den von Hrn. Mumm übersandten Präparaten befanden sich auch 2 Pyridon-Derivate, für die sich aus den Beobachtungen folgende spez. Exaltationen berechneten:

Nr.	Substanz	t°	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha})$	$E\Sigma_D^{20}$
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{X} \cdot \text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \\ \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	100.6	+ 1.34	+ 1.43	+ 87%	+ 1.15
9	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \text{ (iso)} \\ \\ \text{X} \cdot \text{C}_5\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \\ \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	99.2	+ 1.08	+ 1.18	+ 84%	+ 0.9

Die gefundenen Werte waren überraschend niedrig; denn statt daß die Exaltationen infolge der neu hinzugetretenen Konjugation die der asymmetrischen Dihydro-pyridine Nr. 3—5 noch übertrafen, waren sie in der Refraktion nur etwa halb so hoch. Nach den Bildungsweisen und Umsetzungen der beiden Verbindungen war ein Zweifel an der Richtigkeit der aufgestellten

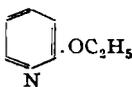
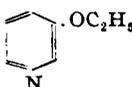
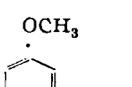
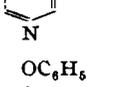
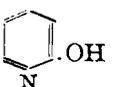
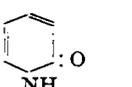
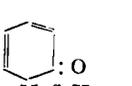
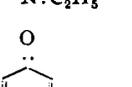
⁴⁾ vergl. A. 432, 91 [1923].

⁵⁾ B. 63, 1072 [1930].

⁶⁾ Über diese Verbindungen hat Hr. Mumm noch nichts in Zeitschriften veröffentlicht.

Formeln, soweit die Reihenfolge der Substituenten in Frage kam, nicht wohl möglich. Nun ist aber bekanntlich die Natur der als Pyridone bezeichneten Körper umstritten, denn abgesehen von den verschiedenen für die Stamm-Pyridone möglichen Oxy- und Keto-Formen sind für diese Körper und ihre *N*-Alkyl-Derivate auch betainartige Formeln in Betracht gezogen worden.

Man sah sich daher veranlaßt, auch einige einfache Pyridone nebst Abkömmlingen spektrochemisch zu untersuchen. In der folgenden Tabelle sind zunächst einige Verbindungen aufgeführt, die unzweifelhaft *O*-Äther von Oxy-pyridinen sind. Ihnen schließt sich das β -Oxy-pyridin an, für das eine tautomere Form nicht in Frage kommt. Für die α -Verbindung sind die $E\Sigma$ -Werte sowohl für die Keto- wie für die Enol-Form berechnet. Den Schluß bilden 2 Substanzen, die sicher *N*-Alkyl-Derivate sind.

Nr.	Formel	t°	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$(E\Sigma_\tau - \Sigma_\alpha)$	$E\Sigma_D^0$	Bemerkungen
10		16.3	-0.49	-0.50	+12%	+13%	-0.5	
11		18.0	-0.41	-0.42	+16%	—	-0.4	
12		22.2	-0.74	-0.76	+7%	+7%	-0.75	
13		67.3	+0.03	+0.02	+12%	+15%	-0.15	
14		16.9	-0.69	-0.68	+22%	—	-0.7	In Chinolin
15		99.6	+0.28	+0.36	+50%	—	+0.05	In Methyl-naphthalin
		99.6	+1.21	+1.32	+55%	—	+1.0	
16		19.8	+0.54	+0.64	+56%	—	+0.65	
17		21.6	+0.68	+0.77	+37%	+40%	+0.75	In Chinolin

Die spektrochemischen Konstanten der *O*-Äther (Nr. 10–13) entsprechen den Erwartungen. Wie Phenoläther im allgemeinen etwas höhere $E\Sigma$ -Werte haben als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, so schwächen hier die Substituenten die für das Pyridin charakteristische starke Depression je nach Art und Stellung mehr oder weniger ab, wobei ihre Wirkung etwa der von 2 Alkylen entspricht⁷⁾. Daß der Phenyläther (Nr. 13) aus der Reihe etwas herausfällt, beruht vermutlich darauf, daß das Sauerstoffatom nicht nur den Kern des Pyridins, sondern auch den des Benzols beeinflußt.

Daß die allgemeine Ansicht, nach der das β -Oxy-pyridin (Nr. 14) eine regelrechte Hydroxylverbindung ist, durch sein spektrochemisches Verhalten bestätigt wird, geht aus den Zahlen der Tabelle klar hervor.

Umgekehrt ergibt sich, daß das α -Pyridon (Nr. 15) kein Phenol sein kann, denn zumal die starke Exaltation des Zerstreuungsvermögens widerspricht dieser Auffassung. Seine Konstanten zeigen vielmehr, daß es seiner Struktur nach den *N*-Alkyl-pyridonen (Nr. 16 und 17) entspricht. Eine kleine Unsicherheit entsteht allerdings dadurch, daß ein Teil der Substanzen in Lösung untersucht werden mußte; doch darf nach Analogien unbedenklich geschlossen werden, daß die in Chinolin und Methyl-naphthalin gefundenen Werte von denen der homogenen Schmelzen keinesfalls beträchtlich abweichen werden.

Auf die Untersuchung des γ -Pyridons mußte leider verzichtet werden, da es zu hoch schmilzt und in den zulässigen Mitteln zu wenig löslich ist.

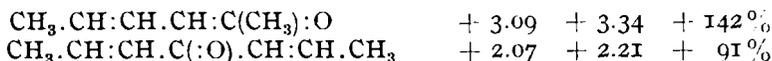
Die Tatsache, daß auch die einfachen Pyridon-Derivate ähnlich niedrige Exaltationen besitzen wie die oben erwähnten komplizierteren Vertreter dieser Körpergruppe, läßt schließen, daß dies eine gemeinsame Eigentümlichkeit derartiger Verbindungen ist. Sie erscheint weniger auffallend, wenn man berücksichtigt, daß konjugierte Systeme, deren Doppelbindungen ganz oder zum Teil in einem Ring liegen, regelmäßig schwächere Exaltationen hervorgerufen, als sie bei offenkettigen Verbindungen beobachtet werden. Ein gutes Beispiel bietet hierfür u. a. das bereits früher⁸⁾ untersuchte α -Pyron, und das Gleiche gilt auch für das γ -Pyron, wie die folgenden Zahlenreihen lehren.

Nr.	Formel	t^0	$E\Sigma_x$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma_x)$	$E(\Sigma\gamma-\Sigma_x)$	$E\Sigma_D^0$
18		20.7	+ 0.97	+ 1.05	+ 71%	+ 84%	+ 1.05
19		66.6	+ 0.95	+ 1.00	+ 43%	+ 47%	+ 0.85 ⁹⁾

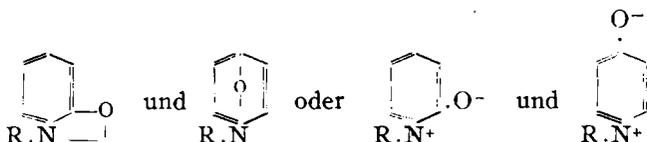
⁷⁾ vergl. Ztschr. physikal. Chem. **116**, 449 [1925]. ⁸⁾ A. **422**, 136, 150 [1921].

⁹⁾ Aus einer Untersuchung von Brühl (B. **24**, 2450 [1891]) über das γ -Pyron berechnen sich z. T. erheblich andere $E\Sigma$ -Werte. Es hat dies darin seinen Grund, daß Brühl die Werte für n_α , n_β und n_γ nicht durch direkte Messungen der betreffenden Linien des Wasserstoff-Spektrums bestimmte, sondern durch ein unsicheres Extrapolationsverfahren ermittelte.

Zum Vergleich seien die $E\Sigma$ -Werte des Sorbinsäure-methyl-ketons¹⁰⁾ und des Phorons¹⁰⁾ hierher gesetzt.



Es fragt sich jedoch, ob die niedrigen Exaltationen der Pyridone tatsächlich nur eine Folge ihrer ringförmigen Struktur und des hierdurch bedingten partiellen Ausgleichs ihrer Restaffinitäten sind; denn auch unter Berücksichtigung dieser Umstände erscheinen die gefundenen Werte befremdend klein. Es wäre daher erwünscht prüfen zu können, wie sich das spektrochemische Verhalten der Pyridone mit ihrer Auffassung als Betaine verträgt. Leider ist eine sichere Antwort auf diese Frage nicht möglich, da man nicht weiß, welche Atomrefraktionen dem Sauerstoff und Stickstoff in Körpern von der Struktur



zukommen. Nimmt man, als am nächsten liegend, in den alten Betain-Formeln zur Berechnung der theoretischen Mol-Refraktionen und -Dispersionen für den Sauerstoff und den Stickstoff die Werte von O^- und $\text{C}=\text{N}^{\circ}$ an, so ergeben sich für die 3 Pyridone die folgenden spez. Exaltationen.

Nr.	Substanz	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma-\beta\Sigma_{\alpha})$	$E(\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha})$	$E\Sigma_D^{\text{th}}$
15	α -Pyridon	+0.46	+0.57	+48%	—	+0.3
16	N-Äthyl- α -pyridon	+0.15	+0.24	+60%	+76%	+0.25
17	N-Methyl- γ -pyridon	+0.06	+0.13	+41%	+41%	+0.15

Als unmöglich kann man diese Werte nicht bezeichnen, wohl aber als unwahrscheinlich; zumal wenn man bedenkt, daß die Refraktionsäquivalente des Stickstoffes wegen seiner Fünfwertigkeit vermutlich niedriger sind, als angenommen wurde¹¹⁾, die Überschüsse in der Dispersion demnach noch größer sein würden. Derartige Exaltationen vertragen sich aber schlecht mit dem, was man über das spektrochemische Verhalten von Körpern weiß, die einen echten Pyridin-Ring im Molekül enthalten.

Noch weniger läßt sich spektrochemisch sagen, wenn man den Pyridonen Zwitter-ion-Formeln gibt, denn es fehlt an Beobachtungsmaterial über solche Körper, und Analogieschlüsse sind in diesem Falle nicht möglich.

Die Dinge liegen also so, daß die spektrochemischen Daten der N-Alkylpyridone weder zu den Carbonyl-, noch zu den Betain-Formeln passen. Verständlich werden sie, wenn man annimmt, daß zwischen dem doppelt gebundenen Sauerstoff und dem Stickstoff ein partieller Ausgleich ihrer Restaffinitäten stattfindet, der jedoch nicht einer normalen Bindung gleich zu setzen ist.

¹⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 84, 65, 76 [1911].

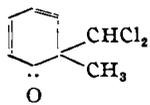
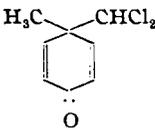
¹¹⁾ vergl. B. 61, 1041 [1928].

Die Verbindungen würden sich also in einem Zustand befinden, der zwischen denen liegt, die durch die Pyridon- und die Betain-Formeln ausgedrückt werden. Natürlich kann man statt dessen auch mit F. Arndt¹²⁾ die Annahme machen, daß in den Schmelzen und Lösungen dieser Substanzen Gleichgewichte zwischen den beiden Formen bestehen, wobei man die Betaine als Zwitter-Ionen auffassen kann.

Für das freie α -Pyridon gilt Entsprechendes; nur kommt bei diesen Körpern noch die Möglichkeit eines Gleichgewichtes zwischen der Phenol- und den anderen Formen hinzu. Hierüber kann die Spektrochemie nichts Näheres aussagen; sie schließt nur, wie bereits bemerkt, die Formulierung als reines Phenol aus.

Praktisch besteht nunmehr die Möglichkeit, Pyridon-Derivate an ihren spektrochemischen Konstanten als solche zu erkennen.

Noch ein Wort über die Pyrone! Da auch ihre Exaltationen, wie erwähnt, für die diesen Körpern im allgemeinen zugeschriebene Struktur niedrig erscheinen, könnte man hierin ein Anzeichen dafür erblicken, daß zwischen den beiden Sauerstoffatomen dieser Verbindungen ähnliche Beziehungen bestehen, wie zwischen dem Stickstoff und Sauerstoff der Pyridone. Man käme also etwa zur Collieschen Formel, für deren modifizierte Form Arndt¹³⁾ eingetreten ist. Ähnliche, sogar noch niedrigere Exaltationen, besitzen jedoch auch die Ketone Nr. 20 und 21¹⁴⁾, in deren Molekülen die gleichen Systeme von Doppelbindungen vorkommen wie in den Pyronen.

Nr.	Formel	t^0	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma\beta-\Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma\gamma-\Sigma_\alpha)$	$E\Sigma_D^0$
20		46	+0.53	+0.60	+51%	+52%	+0.5
21		51.3	+0.65	+0.69	+29%	+31%	+0.6

Die spektrochemischen Konstanten der Pyrone geben also keineswegs einen Anlaß, die üblichen Formeln aufzugeben, zumal diese durch chemische Tatsachen gut gestützt sind¹⁵⁾.

Das Beobachtungsmaterial ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Substanzen Nr. 1–9 stammen von Hrn. Mumm; β -Oxy-pyridin stellten die HHrn. H. Meyer und Kirpal zur Verfügung, γ -Methoxy- und γ -Phenoxy-pyridin Hr. E. Koenigs, der auch für die Bereitung verschiedener Substanzen wertvolle Ratschläge erteilte. Allen freundlichen Helfern sage ich besten Dank. Über die Darstellung der übrigen Verbindungen geben die Fußnoten zur Tabelle Auskunft.

¹²⁾ B. 63, 587 [1930].

¹³⁾ B. 57, 1905 [1924].

¹⁴⁾ B. 42, 2414 [1909]; Journ. prakt. Chem. [2] 84, 70 [1911].

¹⁵⁾ vergl. z. B. Willstätter und Pummerer, B. 38, 1461 [1905].

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t ^o	d ₄ ^t	n _D ^t	n _D ^t _{He}
1	<i>symm.</i> N-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-diäthylester	C ₁₅ H ₂₃ O ₂ O'' ₂ N ^{III} $\frac{1}{2}$	281.19	99.5	1.0214	1.49440	1.50060
2	<i>symm.</i> N-Methyl-γ-isobutyl-dihydro-α,α'-lutidin-dicarbonsäure-diäthylester ...	C ₁₈ H ₂₉ O ₂ O'' ₂ N ^{III} $\frac{1}{2}$	323.24	99.9	0.9844	1.48290	1.48816
3	<i>asymm.</i> N-Methyl-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-diäthylester	C ₁₅ H ₂₃ O ₂ O'' ₂ N ^{III} $\frac{1}{2}$	281.19	18.9	1.0977	1.54268	1.55249
4	<i>asymm.</i> N-Methyl-γ-äthyl-dihydro-α,α'-lutidin-dicarbonsäure-diäthylester ...	C ₁₆ H ₂₅ O ₂ O'' ₂ N ^{III} $\frac{1}{2}$	295.21	66.0	1.0403	1.51986	1.52922
5	<i>asymm.</i> N-Methyl-γ-isobutyl-dihydro-α,α'-lutidin-dicarbonsäure-diäthylester ...	C ₁₈ H ₂₉ O ₂ O'' ₂ N ^{III} $\frac{1}{2}$	323.24	18.2	1.0483	1.52726	1.53593
6	<i>symm.</i> N-Methyl-2.4.4.6-tetramethyl-dihydro-pyridin-3.5-dicarbonsäure-diäthylester	C ₁₆ H ₂₅ O ₂ O'' ₂ N ^{III} $\frac{1}{2}$	295.21	66.9	1.0618	1.50497	1.51121
7	<i>symm.</i> N-Methyl-2.4.6-trimethyl-4-phenyl-dihydro-pyridin-3.5-dicarbonsäure-diäthylester	C ₂₁ H ₂₇ O ₂ O'' ₂ N ^{III} $\frac{5}{2}$	357.23	100.0	1.0784	1.53413	1.54143
8	N-Methyl-4.6-dimethyl-3-acetyl-5-carboxäthyl-α-pyridon	C ₁₃ H ₁₇ O'C'O'' ₃ N ^{III} $\frac{1}{2}$	251.15	100.6	1.1127	1.51165	1.51716
9	N-Methyl-6-methyl-4-isobutyl-3-acetyl-5-carboxäthyl-α-pyridon	C ₁₈ H ₂₃ O'C'O'' ₃ N ^{III} $\frac{1}{2}$	293.20	99.2	1.0514	1.49477	1.50009
10	α-Äthoxy-pyridin ¹⁶⁾	C ₈ H ₉ O'C-N'C $\frac{1}{2}$	123.08	16.3	1.0088	1.48816	1.49240
11	β-Äthoxy-pyridin ¹⁷⁾	C ₈ H ₉ O'C-N'C $\frac{1}{2}$	123.08	18.0	1.0885	1.60228	1.61034
12	γ-Methoxy-pyridin	C ₈ H ₇ O'C-N'C $\frac{1}{2}$	109.07	22.2	1.0802	1.51306	1.51780
13	γ-Phenoxy-pyridin	C ₁₁ H ₉ O'C-N'C $\frac{5}{2}$	171.08	67.3	1.0932	1.55891	1.56457
14	β-Oxy-pyridin in Chinolin	C ₅ H ₆ O'C-N=C $\frac{1}{2}$	95.05	16.9	1.1104	1.61500	1.62352
15	α-Pyridon ¹⁸⁾ in Methyl-naphthalin	C ₅ H ₃ O''N ^{II} $\frac{1}{2}$	95.05	99.6	0.9791	1.57097	1.57872
16	N-Äthyl-α-pyridon ¹⁶⁾	C ₇ H ₉ O''N ^{III} $\frac{1}{2}$	123.08	19.8	1.0861	1.54384	1.55056
17	N-Methyl-γ-pyridon ¹⁸⁾ in Chinolin	C ₈ H ₇ O''N ^{III} $\frac{1}{2}$	109.07	21.6	1.1152	1.61053	1.61910
19	γ-Pyron ¹⁹⁾	C ₅ H ₄ O'O' $\frac{1}{2}$	96.03	66.6	1.1650	1.50784	1.51315

Die Konstanten der als Lösungsmittel verwendeten Flüssigkeiten waren folgende:

Nr. 14. Chinolin: $d_4^{16.9} = 1.0973$. — $n_D = 1.61915$, $n_{He} = 1.62793$, $n_B = 1.65022$ bei 16.9°. — Die Lösung war 11.310-prozentig.

Nr. 15. α-Methyl-naphthalin: $d_4^{99.6} = 0.9614$. — $n_D = 1.57243$, $n_{He} = 1.58018$, $n_B = 1.60052$ bei 99.6°. — Die Lösung war 11.141-prozentig.

Nr. 17. Chinolin: $d_4^{21.6} = 1.0927$. — $n_D = 1.61753$, $n_{He} = 1.62623$, $n_B = 1.64856$, $n_\gamma = 1.66956$ bei 21.6°. — Die Lösung war 27.169-prozentig.

¹⁶⁾ Nach v. Pechmann und Baltzer, B. 24, 3145 ff. [1891].

¹⁷⁾ Nach O. Fischer und Renouf, B. 17, 1897 [1884].

¹⁸⁾ Nach Ruzicka und Fornasir, Helv. chim. Acta 3, 811 [1920].

¹⁹⁾ Nach Willstätter und Pummerer, B. 37, 3744 [1904].

n_{β}^t	n_{γ}^t	M_{α}		M_D		$M_{\beta}-M_{\alpha}$		$M_{\gamma}-M_{\alpha}$		EM_{α}	EM_D	$E(M_{\beta}-M_{\alpha})$	$E(M_{\gamma}-M_{\alpha})$	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
1.51863	—	75.16	80.20	75.58	81.05	1.45	3.31	2.29	—	+5.04	+5.47	+1.86	—	1
1.50305	—	88.95	93.76	89.43	94.63	1.66	3.32	2.64	—	+4.81	+5.20	+1.66	—	2
1.50053	—	—	93.26	—	94.15	—	3.39	—	—	+4.31	+4.72	+1.73	—	
—	—	75.15	80.71	75.58	81.91	1.44	—	2.29	—	+5.56	+6.33	—	—	3
—	—	79.75	86.25	80.20	87.55	1.52	—	2.41	—	+6.50	+7.35	—	—	4
—	—	88.95	94.84	89.43	96.14	1.66	—	2.64	—	+5.89	+6.71	—	—	5
—	—	79.75	82.46	80.20	83.32	1.52	—	2.41	—	+2.71	+3.12	—	—	6
—	—	99.06	102.29	99.69	104.16	2.10	—	3.35	—	+3.93	+4.47	—	—	7
1.53360	—	64.33	67.69	64.71	68.31	1.30	2.43	2.07	—	+3.36	+3.60	+1.13	—	8
1.51481	—	78.12	81.29	78.57	82.03	1.51	2.78	2.41	—	+3.17	+3.46	+1.27	—	9
1.50343	1.51287	35.76	35.16	36.03	35.42	0.83	0.93	1.33	1.50	-0.60	-0.61	+0.10	+0.17	10
1.63112	—	35.76	35.25	36.03	35.51	0.83	0.96	1.33	—	-0.51	-0.52	+0.13	—	11
1.52942	1.53939	31.16	30.35	31.42	30.59	0.76	0.81	1.21	1.30	-0.81	-0.83	+0.05	+0.09	12
1.57916	1.59249	50.47	50.52	50.91	50.94	1.34	1.50	2.15	2.47	+0.05	+0.03	+0.16	+0.32	13
1.64518	—	26.45	25.79	26.68	26.03	0.68	0.83	1.09	—	-0.66	-0.65	+0.15	—	14
1.59902	—	25.57	26.72	25.77	27.02	0.66	1.02	1.02	—	+1.15	+1.25	+0.36	—	15
1.56837	—	35.09	35.76	35.34	36.13	0.85	1.33	1.32	—	+0.67	+0.79	+0.48	—	16
1.64013	1.65957	30.49	31.23	30.72	31.56	0.78	1.07	1.21	1.70	+0.74	+0.84	+0.29	+0.49	17
1.52744	1.54036	23.64	24.55	23.81	24.77	0.56	0.80	0.89	1.31	+0.91	+0.96	+0.24	+0.42	19

Die Verbindungen Nr. 1—9 wurden von Hrn. W. Susemihl optisch untersucht²⁰⁾, die übrigen von Hrn. Dr. E. Wolter, der auch die erforderlichen Präparate darstellte. Beiden Herren danke ich herzlich für die sorgfältige Ausführung dieser Arbeiten.

Marburg, Chemisches Institut.

²⁰⁾ In der Dissertation des Hrn. Susemihl (Marburg 1929) sind die Substanzen versehentlich als Pyridon-methide bezeichnet.