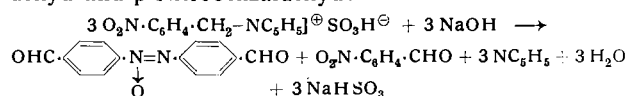
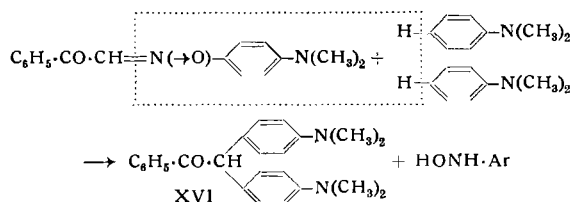


Einen Sonderfall stellt die alkalische Spaltung des p-Nitrobenzyl-pyridiniumsulfits dar; sie führt, wie E. H. Huntress und G. L. Foote<sup>39)</sup> zeigten, zu 4,4'-Azoxy-benzaldehyd und p-Nitrobenzaldehyd:



### III. Acyl-diphenylmethane

Bei dem Versuch, Nitrone aus den Pyridiniumsalzen schonender als mit Alkali darzustellen, wurden außer Piperidin, Diäthylamin sowie Natriumcyanid Dialkylaniline herangezogen. Es entstanden jedoch die Leukobasen von Acyldiphenylmethan-Farbstoffen. Ihre Bildung ließ sich leicht aufklären, als sich zeigte, daß Nitrone selbst sich zu den gleichen Leukobasen (XVI) umsetzen lassen. Sie stehen ja den Schiff'schen Basen in ihrem Verhalten sehr nahe und sind wie diese „maskierte“ Aldehyde bzw. Ketone. Die Bildungsgleichung:

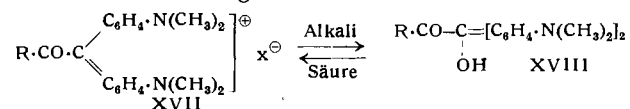


läßt erwarten, daß auch  $\alpha$ -Ketoaldehyde mit Dialkylanilin diese Acyl-diphenylmethane geben sollten. Das geschieht tatsächlich, und zwar am besten in Eisessig. Schon früher haben W. Madelung und M. E. Oberwegner<sup>40)</sup> diese Kondensation mit Phosphoroxychlorid ausgeführt. Ebenso gut kann man aber auch, wie aus dem Gesagten verständlich, von den Phenacyl-pyridiniumsalzen ausgehen und diese mit Nitrosodimethylanilin + Dialkylanilin in Alkohol bei Zimmertemperatur aufeinander einwirken lassen.

Beispiel: Benzoyl-tetramethyldiamino-diphenylmethan (XVI) aus Phenacyl-pyridiniumbromid<sup>41)</sup>:

1,12 g Phenacyl-pyridiniumbromid, 0,43 g Nitrosobenzol und 1 cm<sup>3</sup> Dimethylanilin in 30 cm<sup>3</sup> Alkohol läßt man 6 Tage bei 20 °C stehen, filtriert dann von den Kristallen (0,55 g) ab und läßt mit weiteren 0,43 g Nitrosobenzol noch 4 Tage stehen. Gesamtausbeute an Base, die noch etwas von ihrem bromwasserstoffsäuren Salz enthält, etwa 60 % d. Th. Fp. aus 55 Tln. Alkohol (feine, schwach gelbe Nadeln): 168 °C. Die Lösung der Base in Eisessig wird auf Zusatz selbst einer Spur Bleidioxid tiefblau.

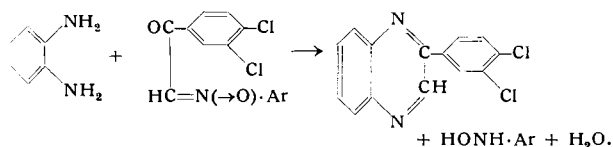
Die Acyl-diphenylmethane unterscheiden sich von den Triphenylmethan-leukobasen nur durch das zwischengeschaltete, mit Ketonreagentien übrigens nicht nachweisbare, Carbonyl. Tatsächlich kann man auch hier die Farbstoffe (XVII) aus den Leukobasen (XVI) nach den üblichen Methoden gewinnen und als Perchlorate oder Zinkchlorid-Doppelsalze abscheiden. Mit Alkali erhält man die farblosen Carbinol-Basen (XVIII), die mit Säuren wieder die Farbsalze geben.



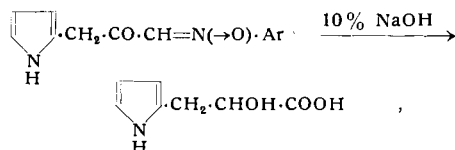
Alle bisher dargestellten Farbstoffe mit verschiedenem R sind blau. Sie färben besonders Seide sehr schön mit blauen bis blaugrünen, tannierte Baumwolle mit grünen Tönen an, sind aber kaum echter als die entspr. Triphenylmethan-Farbstoffe.

Daß man Nitrone wie die zugrunde liegenden Aldehyde zu Reaktionen verwenden kann, hat sich oft bestätigen

lassen. So bilden sie mit o-Phenylendiamin in Alkohol (+ etwas Essigsäure) die Chinoxaline<sup>42)</sup>.



Ebenso lassen sie sich mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Anilin wie die Aldehyde umsetzen. Und wie die Glyoxale mit Alkali Milch- bzw. Mandelsäuren geben, so gehen auch die  $\alpha$ -Keto-aldonitrone mit Alkali in  $\alpha$ -Oxysäuren über; z. B.

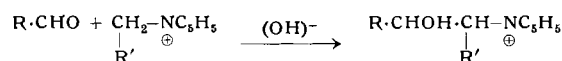


wobei zwischendurch tiefrote Farbe auftritt<sup>43)</sup>.

### V. Pyridinium-äthanol

Die „Pyridinium-äthanol“ versprechen, als Ausgangsstoffe für Synthesen und auch für die Vinyl-pyridiniumsalze (s. Kapitel VI) eine gewisse Bedeutung zu bekommen. Bereits heute dürfte die Synthese von Isatogenen über sie die einfachste überhaupt sein. Die Methoden der Darstellung von Pyridinium-äthanol<sup>1)</sup> werden daher kurz besprochen.

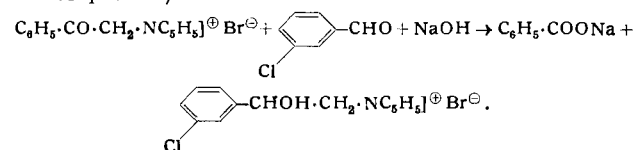
Die auflockernde Wirkung des Pyridinium-Restes auf ein benachbartes Methylen läßt sich wie gegenüber aromatischen Nitroso-Verbindungen auch gegenüber den ihnen in der Reaktionsweise vielfach vergleichbaren Aldehyden erkennen. Nur bleibt dabei die Reaktion im allgemeinen bei der Bildung des „Aldols“ stehen, das als „Pyridinium-äthanol“ bezeichnet worden ist:



Beispiel 1<sup>2)</sup>: 1 g Methyl-pyridiniumbromid und 0,66 g Benzaldehyd in 17 cm<sup>3</sup> Alkohol + 0,33 cm<sup>3</sup> Piperidin erhitzt man 6 Tage auf dem Wasserbad, wobei man zwischendurch viermal abfiltriert und dabei jedesmal 0,22 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd und 0,15 cm<sup>3</sup> Piperidin zufügt. Gesamtausbeute an  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$  Br<sup>+</sup>: 1,32 g = 82 % d. Th.

Der Rest R des Aldehyds kann aliphatisch, aromatisch, ar-aliphatisch oder heterocyclisch sein; an Pyridiniumsalzen sind besonders solche begünstigt, in denen R' eine elektronen-anziehende Gruppe bedeutet wie > CO oder Nitrophenyl. Es sind daher die Phenacyl- und Benzyl-pyridiniumsalze am meisten herangezogen worden, aber auch solche mit 1-ständigen Alkyl-, Allyl-, Cinnamyl-, Anilinoformyl-methyl- und Carbäthoxymethyl-Gruppen. Bei der Umsetzung der Phenacyl-pyridiniumsalze wird gleichzeitig der Phenacyl-Rest als Benzoesäure abgespalten (s. Kapitel II).

Beispiel 2<sup>3)</sup>:



<sup>42)</sup> F. Kröhnke, ebenda 80, 300 [1947].

<sup>43)</sup> G. Sanna, Gazz. chim. ital. 78, 742 [1948].

<sup>1)</sup> F. Kröhnke u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 656 [1934]; 68, 1351 [1935]; 72, 2000 [1939]; 73, 310 [1940]; 84, 388, 399, 956 [1951]; 85, 368, 376 [1952]; X. u. XI. Mittell.: im Druck. (Chem. Ber. 1954).

<sup>2)</sup> F. Kröhnke, ebenda 67, 656 [1934]; F. u. G. Kröhnke, unveröffentl.

<sup>3)</sup> F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 663 [1934].

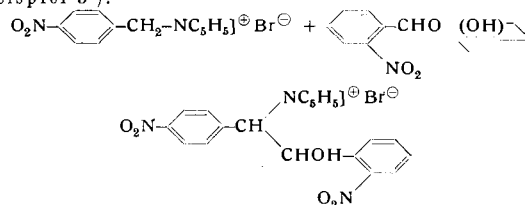
<sup>39)</sup> J. Amer. chem. Soc. 64, 1017/20 [1942].

<sup>40)</sup> W. Madelung u. M. E. Oberwegner, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 931 [1932].

<sup>41)</sup> F. Kröhnke, ebenda 72, 1731 f. [1939].

1 g Phenacyl-pyridiniumbromid und 1 g m-Chlorbenzaldehyd in 11 cm<sup>3</sup> 90proz. Alkohol versetzt man bei 0 °C mit 0,36 cm<sup>3</sup> 10 n Natronlauge. Man erhält, teilweise durch Aufarbeiten der Mutterlauge, 0,88 g = 77 % d. Th. an  $\beta$ -(m-Chlorphenyl)- $\beta$ -oxy-äthyl-pyridiniumbromid vom Fp. 213/4 °C. Die Ausbeute ist oft noch besser, wenn man die Reagenzien mit Calciumhydroxyd schüttelt<sup>4)</sup>.

Beispiel 3<sup>5)</sup>:

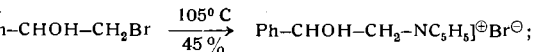


5 g p-Nitrobenzyl-pyridiniumbromid und 5 g o-Nitrobenzaldehyd in 50 cm<sup>3</sup> Alkohol versetzt man bei 0 °C mit 1 cm<sup>3</sup> Diäthylamin. Die Kristallisation des Pyridinium-äthanols beginnt beim Reiben sofort; nach 26 h Stehen bei 0 °C werden 6,7 g = 90 % d. Th. Prismen des  $[\beta$ -Oxy- $\alpha$ ,p-nitrophenyl- $\beta$ ,o-nitrophenyl-äthyl]-pyridiniumbromids abfiltriert, Fp 190 °C, Pikrylchlorid-Rk. (mit Kaliumcarbonat-Lösung als Katalysator): tiefblau.

Kondensationen von substituierten Benzyl-pyridiniumsalzen mit aromatischen Aldehyden, die keine Nitro-Gruppe tragen, gelingen mit gutem Erfolg, wenn man einen Überschuß an Aldehyd (bis zum Zehnfachen) nimmt und bei 0 °C arbeitet; denn die Bildung der Pyridiniumäthanole ist eine Gleichgewichtsreaktion<sup>6)</sup>.

Durch Chromsäure in verd. Schwefelsäure, bei empfindlicheren Pyridinium-äthanolen durch Oxydation der Perchlorate mit Kaliumpermanganat in Aceton, entstehen die Phenacyl-pyridiniumsalze, eine Operation, die in manchen Fällen die allein gegebene ist, so für die Darstellung des 2,6-Dichlor-phenacyl-pyridiniumsalzes<sup>7)</sup>. Die Veresterung der sek. Alkohol-Gruppe mit Essigsäureanhydrid bzw. mit Halogenwasserstoffsäure gelingt leicht<sup>8)</sup>.

Für Pyridiniumäthanole dieses Typs und ferner für Chinolinium- und Isochinolinium-äthanole gibt es noch eine andere, an sich gute, aber weniger allgemein anwendbare Synthese: die aus Styrol-bromhydrin<sup>9)</sup> und Pyridin<sup>10)</sup> usw.



Meist kann man auch hier statt des Halogenhydrins die entsprechende Oxido-Verbindung, also das Styroloxyd, nehmen<sup>11)</sup>, doch entstehen dann — und zwar in jeweils recht verschiedenen Mengenverhältnissen — zwei Isomere mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -ständigem Hydroxyl.

Dagegen ist die Umsetzung von Halogenhydrinen mit Pyridin das gegebene Verfahren, um Pyridinium-äthanole

<sup>4)</sup> F. Kröhnke, Joh. Wolff u. Gertr. Jentzsch, ebenda 84, 410 [1951].

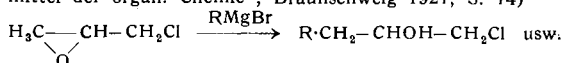
<sup>5)</sup> F. Kröhnke, ebenda 84, 396 [1951].

<sup>6)</sup> F. Kröhnke, ebenda 84, 388 [1951]; F. Kröhnke u. Isolde Vogt, ebenda 85, 368 [1952].

<sup>7)</sup> F. Kröhnke u. W. Heffe, ebenda 70, 875/6 [1937].

<sup>8)</sup> J. A. Gautier, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 212, 164/6 [1941]; L. C. King u. W. B. Brownell, J. Amer. chem. Soc. 72, 2507 [1950].

<sup>9)</sup> Styrolbromhydrin entsteht seinerseits, außer aus Styrol und Bromwasser (J. Read u. G. Reid, J. chem. Soc. [London] 1928, 1487) aus Phenacylbromid durch Reduktion nach Meerwein-Ponndorf in 85 % Ausbeute; Lund, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1520 [1937]. — Für geeignete Chlorhydrine müßte sich auch der von E. Fourneau gewiesene Weg heranziehen lassen: „Heilmittel der organ. Chemie“, Braunschweig 1927, S. 74)



Nach dem Dän. Pat. 64427 [1940] (vgl. Chem. Zbl. 1947, 1869) kann man  $\beta$ -alkyl-substituierte Cholinale aus den Acetonysalzen nach Meerwein-Ponndorf erhalten.

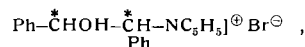
<sup>10)</sup> F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 661 [1934]; J. A. Gautier, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 198, 1430 [1934]; ebenso mit  $\alpha$ - sowie  $\beta$ -Picolin. F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1359 [1935]; L. C. King, N. W. Berst u. F. N. Hayes, J. Amer. chem. Soc. 71, 3498 [1949]. — Vgl. auch A. G. Bloxam, Engl. Pat. 388840 [1931–33]: die Acetyl-Derivate der so erhaltenen Verbindungen werden gebraucht für techn. und therapeut. Zwecke wegen der bes. starken Kapillaritätseigenschaften ihrer wäßrigen Lösungen.

<sup>11)</sup> L. C. King u. W. B. Brownell, J. Amer. chem. Soc. 72, 2507 [1950].

mit rein aliphatischem Rest am Stickstoff darzustellen. Das „Pyridin-cholin“ z. B. ist lange bekannt<sup>12)</sup>. Die Umsetzung von Phenacyl-pyridiniumsalzen mit aliphatischen Aldehyden ist nur selten ausgeführt worden<sup>13)</sup>.

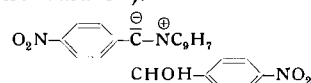
Die Hydrierung von Phenacyl-Verbindungen bedeutet meistens keine gangbare Methode, um zu Pyridinium-äthanolen zu kommen. Es kann dabei nämlich, soweit nicht schon im Phenyl-Rest reduzierbare Gruppen vorliegen, einerseits Emde-Abbau eintreten<sup>14)</sup> und andererseits gleichzeitig und zumeist bevorzugt auch der Pyridinium-Ring hydriert werden. Immerhin lassen sich bei der Hydrierung von Phenacyl-pyridiniumbromid mit PtO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> bei gew. Druck und gew. Temperatur neben Phenacylpyridin-HBr einige Prozente des Pyridinium-äthanols isolieren<sup>15)</sup>. Kürzlich haben B. Riegel und H. Wittcoff<sup>16)</sup> gezeigt, daß bei Drucken von etwa 80 atm die Reduktion der Keto-Gruppe bevorzugt vor der des Pyridinium-Kerns immerhin möglich ist, doch bleibt die Ausbeute mäßig. Bei der Hydrierung von Phenacyl-( $\gamma$ -aminopyridinium)bromid mit PtO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> in Gegenwart von Eisen(II)-Salz als „Vergifter“ läßt sich mit guter Ausbeute nur die Keto-Gruppe reduzieren<sup>17)</sup>. Es ist noch ununtersucht, wie weit sich diese Möglichkeit ausdehnen läßt.

Ein origineller Weg der Synthese eines Pyridinium-äthanols, der aber bisher auf einen Einzelfall beschränkt blieb, ist von E. de Barry-Barnett und Mitarbeitern<sup>18)</sup> beschrieben worden: Läßt man gleichzeitig Pyridin und Brom auf Stilben einwirken, so erhält man das Salz Ph-CHBr-CH(Ph)-NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Br<sup>19)</sup> und daraus mit Calciumcarbonat in Wasser bei 100 °C das Äthanol,



das F. Kröhnke<sup>20)</sup> aus Benzyl-pyridiniumbromid mit Benzaldehyd leicht darstellen konnte, und zwar in zwei Diastereomeren, die übrigens in anderen Fällen nicht immer isolierbar waren.

Allyl-, Benzyl- und Cinnamyl-isochinoliniumsalze kondensieren sich in normaler Weise<sup>21)</sup>. Nitrobenzylchinolinium und vor allem -isochinoliniumbromid geben mit aromatischen Aldehyden und mit starker Natronlauge nicht die Isochinolinium-äthanolbromide, sondern die tiefgelben Betaine daraus<sup>22)</sup>.



Mit Essigsäureanhydrid resultieren leicht die zugehörigen N-Vinyl-iso-chinoliniumsalze (Kapitel VI), die rote Betaine liefern.

Die „Pyridinium-äthanole“ des hier behandelten Typs tragen die Gruppe O—C—C—N (wobei der Stickstoff quartär ist). Sie haben damit Beziehungen zu Adrenalin, Ephedrin, vielen Anti-

<sup>12)</sup> Beilstein: Handb., 4. Aufl. Bd. XX, S. 220; J. A. Gautier, Chem. Zbl. 1933, I, 3715; T. Fukagawa (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 201, 40 [1931] hat das Phthalimido-2-oxy-propylchlorid mit Pyridin usw. umgesetzt; vgl. auch T. Fukagawa, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1345 [1935].

<sup>13)</sup> F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 664 [1934]; 68, 1355 [1935].

<sup>14)</sup> Phenacyl-pyridiniumbromid wird durch Zink/Eisessig in der Hitze zu Acetophenon und Pyridin reduziert: F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 667 [1934].

<sup>15)</sup> F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 658 [1934].

<sup>16)</sup> B. Riegel u. H. Wittcoff, J. Amer. chem. Soc. 68, 1805 [1946]; dort weitere Feststellungen über den Einfluß von Substituenten auf die Hydrierung; vgl. auch F. F. Blicke u. E. S. Blake, ebenda 52, 235 [1930]; ferner P. Truitt u. Mitarb., ebenda 74, 4552 [1952].

<sup>17)</sup> F. Kröhnke, unveröffentl.

<sup>18)</sup> J. chem. Soc. [London] 125, 1035/40 [1924].

<sup>19)</sup> Es gibt mehrere vergleichbare Reaktionen, so die zwischen Hydrochinon, Pyridin und Jod: G. Ortoleva u. G. di Stefano, Gazz. chim. ital. 31, 11, 256 [1901]; 33, I, 164 [1903]; E. de Barry Barnett, s. Kapitel III<sup>13)</sup>.

<sup>20)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 666 [1934].

<sup>21)</sup> F. Kröhnke, ebenda 68, 1351, 1357/8 [1935].

<sup>22)</sup> F. Kröhnke, ebenda 84, 956 [1951].

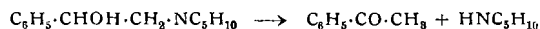
histaminica, Trasentin usw.<sup>23</sup>). Vielfach zeigen sie am Uterus von Kaninchen, Meerschweinchen und Schafen eine den Mutterkorn-alkaloiden qualitativ vergleichbare Wirksamkeit.

Neuerdings haben Pyridinium-äthanoole als kapillaraktive Stoffe Interesse gewonnen, so als Hilfsmittel in der Viskosespinnerei<sup>24</sup>).

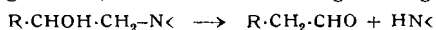
Während N-Oxymethyl-pyridiniumsalze sich nicht gewinnen lassen, sondern spontan in Formaldehyd und Pyridin + Säure zerfallen (vgl. Kapitel II, drittletzter Abschnitt), sind die Äther beständig und gut isolierbar. Das Octadecyl-oxymethyl-pyridiniumchlorid,  $(C_{18}H_{37}OCH_2 \cdot NC_5H_5)^+Cl^-$ , hat als „Velan“ Bedeutung in der Textilindustrie, wo es als Imprägnierungsmittel dient; nach Aufbringen auf die Faser wird das Pyridin thermisch (80 bis 100 °C) abgespalten, worauf der Rest amorph, wasserunlöslich und wasserabstoßend zurückbleibt<sup>25</sup>). In diesem Zusammenhang sei kurz erwähnt, daß man die Bildung von Pyridiniumsalzen in der Praxis häufig anstrebt, um bestimmte Verbindungen, z. B. Farbstoffe, löslich zu machen. So behandeln etwa Ch. Gränacher und Mitarbeiter<sup>26</sup>) o-Oxyazo-Pigmente mit p-Chlormethyl-benzoylchlorid in Pyridin, wobei Acylierung und zugleich Bildung des löslichen quaternären Pyridiniumsalzes stattfindet. Die Rückverwandlung ins Ausgangspigment gelingt schon durch warme Alkalicarbonat-Lösung.

### Hydramin-Spaltungen

Das normale Produkt der katalytischen Hydrierung von Phenacyl-pyridiniumhalogenid ist, wie erwähnt, das Phenylpiperidino-äthanol des Typs  $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ . Diese Verbindung hat P. Rabe unmittelbar aus der Phenacyl-Verbindung dargestellt<sup>27</sup>), um sie als Modellsubstanz für die an den China-alkaloiden schon von L. Pasteur<sup>28</sup>) gefundene sog. „Hydraminspaltung“ zu benutzen. Danach ist zu erwarten, daß verdünnte Säuren nach



zu Acetophenon und Piperidin spalten würden. Die Spaltung ist ihm aber nicht gelungen. Später haben F. Kröhnke und A. Schulze<sup>29</sup>) gezeigt, daß sie gut möglich ist, wenn man nicht Eisessig, sondern Phosphorsäure verwendet. Sie verläuft aber anders, als es Rabe erwartet hatte: es entsteht dabei nicht Acetophenon, sondern der ihm isomere Phenyl-acetaldehyd in 70% Ausbeute, die sich durch Abfangen mit p-Nitro-phenylhydrazin noch steigern läßt. Das andere quantitativ entsprechende Spaltstück ist natürlich Piperidin. Damit ist eine „Hydramin-Spaltung II. Art“ gefunden, die nach der Gesamtgleichung verläuft:



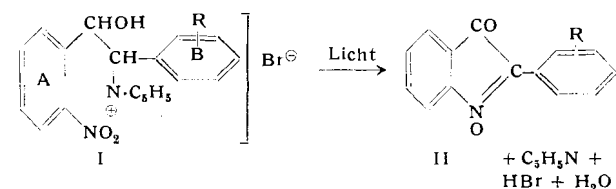
Dieser andersartige Verlauf dürfte darin begründet sein, daß bei der Spaltung II. Art die  $CH_2$ -Gruppe nicht substituiert ist.

### Isatogene

Lichtchemische Synthese aus Pyridinium-äthanol<sup>30</sup>).

Alle Pyridinium-, Chinolinium- und Isochinolinium-äthanoole mit einer aus dem Aldehyd stammenden ortho-ständigen Nitro-Gruppe (I) gehen — am besten in

verd. essigsaurer Lösung — durch Belichten mit Sonnen- oder künstlichem UV-Licht (260–290 mμ), meist schnell und vollständig, in Isatogene (II) über<sup>30</sup>), also Indol-Derivate, die zugleich cyclische Nitrone sind:



2-(3',4'-Dichlorphenyl)-isatogen<sup>31</sup>)

250 mg des Pyridinium-äthanol aus 3,4-Dichlor-benzyl-pyridiniumbromid und o-Nitro-benzaldehyd<sup>32</sup>) in 14 cm<sup>3</sup> 50 proz. Essigsäure läßt man in einem Reagenzglas 2 Tage im Freien hängen; es haben sich danach 152 mg = 98 % d. Th. des Isatogens abgeschieden; rote, 6 stg.-Tafeln, Fp 199/200 °C. Das gleiche Isatogen erhält man in 93 % der theoret. Ausbeute, wenn man die essigsaurer Lösung des Pyridiniumäthanol 3 h in 20 cm Abstand mit einer 300 Watt UV-Lampe in einer offenen Schale von oben belichtet, wobei das Isatogen, das den weiteren Lichtzutritt erschwert, von Zeit zu Zeit abgesaugt wird.

Da die Pyridinium-äthanoole leicht zugänglich sind<sup>33</sup>), so stellt dieser Weg wohl den einfachsten für die Gewinnung von Isatogenen des Typs II dar.

Eine große Zahl meistens bisher unbekannter Isatogene konnte leicht dargestellt werden; darunter auch das 2-Vinyl- und das 2-Styryl-isatogen aus den zugehörigen Allyl- bzw. Cinnamyl-pyridinium-äthanol<sup>34</sup>).

## VI. Vinyl-pyridiniumsalze

### Darstellung:

N-Vinyl-quartäre Salze, also solche mit einer dem quartären Stickstoff benachbarten Doppelbindung, sind nur in spärlicher Zahl bekannt. Aus der Reihe des Pyridins scheint bis 1936 nur das sog. „Pyridin-neurin“ (I<sup>3</sup>), als Goldsalz, beschrieben worden zu sein, dessen Darstellung aus β-Brom-äthyl-pyridiniumbromid mit Silberoxyd kaum eine lohnende Verallgemeinerung zulassen dürfte. Zugänglicher sind seine Carboxy-Derivate, das sog. „Acrylsäure-“ bzw. „Maleinsäure-pyridiniumbetain“ von P. Pfeiffer und A. Langenberg<sup>3</sup>) und deren Salze. Neuerdings haben W. Reppe und Mitarbb.<sup>3</sup>) N-Vinyl-ammonium-Verbindungen aus Acetylen und tert. Aminen erhalten. Bei dieser „Vinylierungs-Reaktion“ läßt man auf die wäßrige Lösung bzw. Suspension von tert. Aminen, vor allem den einfachen, aliphatischen, sowie den N-Alkylpyrrolidinen, Acetylen unter Druck von etwa 15 atü. bei 60 °C und  $p_H > 7$  einwirken; so entsteht z. B. Neurin fast quantitativ aus Trimethylamin und Acetylen. Es ist bisher nicht bekannt geworden, ob so etwa ω-Styryl-pyridinium-Salz aus Phenylacetylen und Pyridin synthetisiert werden kann.

Bereits vor Jahren haben F. Kröhnke und Joh. Wolff<sup>4</sup>) einen allgemeinen Weg zu substituierten N-Vinyl-pyridiniumsalzen (II) angegeben. Sie gehen von den „Py-

<sup>31</sup>) Dieselben, ebenda 85, 383/4 [1952].

<sup>32</sup>) Dieselben, ebenda 85, 375, Tabelle Nr. 21.

<sup>33</sup>) Dieselben, ebenda 85, 368 [1952].

<sup>34</sup>) F. Kröhnke, G. Kröhnke u. I. Vogt, unveröffentl.

<sup>1</sup>) E. Schmidt, Arch. Pharmaz. 257, 183ff., 206 [1913].

<sup>2</sup>) P. Pfeiffer u. A. Langenberg, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2935 [1910].

<sup>3</sup>) W. Reppe, O. Hecht u. H. Kröper: „Neuere Entwickl. auf dem Gebiet d. Chemie des Acetylen u. Kohlenoxyds“ in „Fiat Rev. of German Sci.“, 36, 30/32 [1948]; DRP. 744 414 v. 18. 8. 1939. F. P. 879 320 v. 16. 2. 1942. Die entstehenden N-Vinyl-quartären Salze scheinen vor allem für die Schädlingsbekämpfung geeignet zu sein.

<sup>4</sup>) DRP. 682 255 v. 10. 7. 1936, ausgegeben am 11. 10. 1939: „Verfahren zur Darstellung von substit. Vinylpyridinium-Verbindungen“; vgl. auch Joh. Wolff, Dissertat. Univers. Berlin 1936; F. Kröhnke, Joh. Wolff u. G. Jentzsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 84, 399 [1951].

<sup>23</sup>) Über ihre physiolog. Wirkungen vgl. F. Kröhnke, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 2003 [1939]. Sie sind von Prof. F. W. Krzywanek u. J. Brüggemann, s. Zt. Berlin, sowie von Prof. K. Zipf, s. Zt. Königsberg, untersucht worden.

<sup>24</sup>) N. V. Kunstzijdespinnerij Nyma, Holl. Pat. 597 13 v. 15. 7. 1947; T. A. H. Blaas u. J. B. Blaas, Amer. Pat. 2 451 148 v. 12. 10. 1948.

<sup>25</sup>) A. J. Hall, Chem. Abstr. 42, 375 [1948]; s. auch E. Zerner u. P. J. Pollak, ebenda 1944, 5414; F. V. Davis, ebenda 1947, 6724f.

<sup>26</sup>) Helv. Chim. Acta 24, 46 E [1941]; vgl. auch V. N. Ufimtzev, Chem. Abstr. 1942, 3361<sup>o</sup>.

<sup>27</sup>) Mit W. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 365, 377 [1909].

<sup>28</sup>) L. Pasteur, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 37, 110 [1853].

<sup>29</sup>) Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1154 [1942]; dort auch der Versuch einer Deutung.

<sup>30</sup>) F. Kröhnke u. I. Vogt, Ber. dtsh. chem. Ges. 85, 376 [1952].