

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

116. JAHRGANG · HEFT 1 · SEITE I–XXVIII

Dieses Heft wurde am 10. Januar 1983 ausgegeben.

Fritz Kröhnke – sein wissenschaftliches Werk

Die Geburtsstunde dessen, was zumindest seine Schüler „Kröhnke-Chemie“ zu nennen pflegen, läßt sich genau bestimmen: Sie schlug 1933 mit der Veröffentlichung einer Arbeit mit dem unverfänglichen Titel: „Über einen Abbau von Methyl- und Methylenketonen zu Säuren“ in den „Berichten“ [13].

Vorausgegangen waren seine Dissertation bei *Hermann O. L. Fischer* über Phenylglyoxal [3] und einige Arbeiten aus seiner „post doc-Zeit“ bei *Hermann Leuchs* über Strychnos-Alkaloide [4–12]. Von diesen Arbeiten führen keine nachweisbaren Entwicklungslinien in das spätere Wirken *Fritz Kröhnkes*.

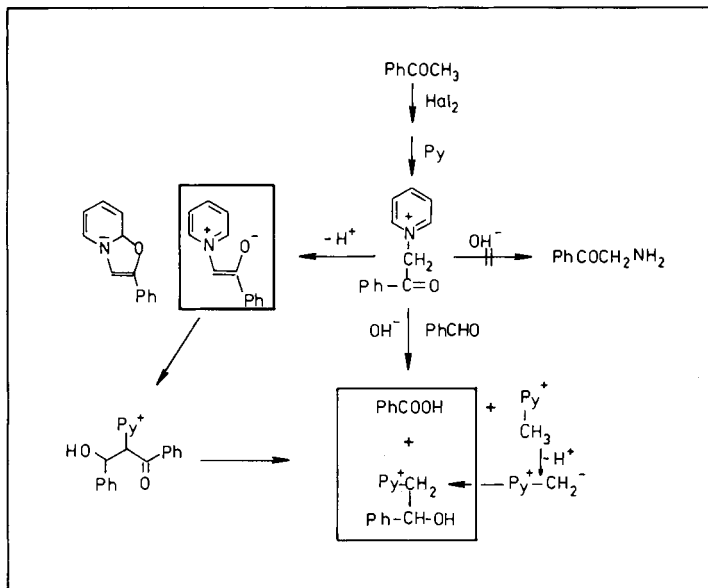
Völlig anders ist es mit der oben erwähnten ersten eigenständigen Arbeit. Daher soll sie etwas ausführlicher in Erinnerung gerufen werden (s. Schema 1). Wie so häufig in unserer Wissenschaft stand ein unrealisierbarer Plan am Beginn einer erfolgreichen Entwicklung: es sollten aus Acylmethylpyridiniumsalzen wie etwa dem Phenacylpyridiniumsalz über eine Zincke-Spaltung mit Alkali α -Aminoketone gewonnen werden. Die Spaltung wurde in Gegenwart von Benzaldehyd durchgeführt, offenbar, um das empfindliche Aminoketon als Benzalverbindung zu schützen. Die Reaktion nahm einen völlig anderen Verlauf, denn neben Benzoesäure wurde eine als Pyridiniummethanol bezeichnete Verbindung nach Ansäuern gewonnen. Der Mechanismus wurde folgendermaßen gedeutet: durch Säurespaltung entsteht Benzoesäure und Methylpyridiniumsalz. Letzteres ist acid genug, um mit überschüssiger Base über ein Betain zum Aldoladdukt abzureagieren. Die Teilschritte wurden belegt: ohne Benzaldehyd entstand neben Benzoesäure Methylpyridiniumsalz, das unter den gewählten Reaktionsbedingungen anschließend mit Benzaldehyd zum Pyridiniummethanol umsetzbar war. Nun wird der Titel der Arbeit verständlich: da Phenacylpyridiniumbromid über Bromacetophenon aus Acetophenon zugänglich ist, bestand die Reaktionsfolge in dem Abbau eines Methylketons zur um ein Kohlenstoffatom ärmeren Carbonsäure.

Allerdings war der angenommene Mechanismus nicht ganz richtig. Später zeigte sich nämlich [15], daß das Pyridiniummethanol aus Phenacylpyridiniumbromid viel besser als aus Methylpyridiniumbromid zugänglich ist. Der Grund läßt sich der ersten Arbeit



Erich Kröhnke

Schema 1



auch schon entnehmen. *Kröhnke* war nämlich ein scharfer Beobachter. So fiel ihm auf, daß sofort nach Alkalizugabe zum Pyridiniumsalz ein gelbes Öl ausfiel, das mit Chloroform ausschüttelbar war, kein Salz darstellte und mit Säure ins Ausgangsprodukt zurückverwandelt werden konnte. Es mußte also noch das intakte Kohlenstoffgerüst des Pyridiniumsalzes ohne die Säure enthalten. Schon zwei Jahre später wurde die Struktur als die eines Enolbetains angegeben [16]. Diese Formulierung als „push-pull-Ethylen“ paßte besser zur Farbigkeit der Verbindungen als die auch denkbare, nicht dipolare cyclische Struktur und wurde später auch durch UV-spektroskopische Messungen bestätigt [57]. Die leichte Bildung und hohe Nucleophilie des Enolbetains erlaubt die Hydroxyalkylierung zu einem disubstituierten Pyridiniumsalz, das dann erst die Säurespaltung zu den gefundenen Produkten erleidet [17].

Das Verhalten der Acylmethylpyridiniumsalze läßt die auch sofort erkannte Analogie zu den 1,3-Dicarbonylverbindungen deutlich werden, die in der leichten Abspaltung zuerst eines Protons und nach erfolgter Umsetzung mit einem Elektrophil auch des Acylrestes, der Säurespaltung, ihren Ausdruck findet. Der Pyridiniumrest hat eine die Deprotonierung erleichternde Hilfsfunktion, genau wie die zweite Carbonylgruppe in den 1,3-Dicarbonylverbindungen.

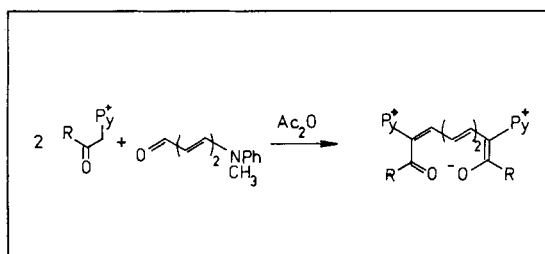
Aus der obigen Reaktion lassen sich zwei wichtige Leitlinien der späteren Kröhnke-Chemie ableiten:

- 1) Alkylgruppen am quartären Stickstoff eines Cyclimoniumsalzes können unter Betainbildung deprotoniert werden.
- 2) Die so zugänglichen Betaine sind nucleophil und können zur C–C-Verknüpfung eingesetzt werden,

Die C – C-Verknüpfung stand naturgemäß im Zentrum des Interesses. In rascher Folge erschienen weitere Arbeiten über die Hydroxyalkylierung [15], über Acylierung zuerst mit Acetanhydrid [16], später mit Säurechloriden [25] (sie verläuft regioselektiv am Kohlenstoff im Gegensatz zur normalen Enolatchemie), mit Isocyanat und Isothiocyanat [22], die Nitrosierung [26], die Kupplung mit Diazoniumsalzen [22], die Alkylierung mit Benzyl- oder Allylhalogeniden [49] und schließlich die Addition von Schwefelkohlenstoff [121].

Die Pyridiniummethanole gelang es nach Acetylierung zu *N*-Vinylpyridiniumsalzen zu dehydratisieren [51,52], die nun, da kein acider Wasserstoff mehr vorhanden, der eingangs erwähnten Zincke-Spaltung zugänglich waren und die Synthese „aliphatischer Aniline“, primärer tautomeriefähiger Enamine, gestatteten [71]. Setzte man vinyloge Formamide wie etwa den Zincke-Aldehyd ein, gelang auch die direkte Kondensation, sogar gleich zweimal unter Bildung von neuartigen Cyaninen, wie allerdings erst sehr viel später gefunden wurde [105 – 107] (s. Schema 2). Diese Betaincyanine erregten Jahre später das Interesse der Physiker als mögliche Kandidaten für organische Supraleiter, da in ihnen das elektronenreiche Cyaninsystem von elektronenarmen Pyridiniumresten flankiert wird.

Schema 2

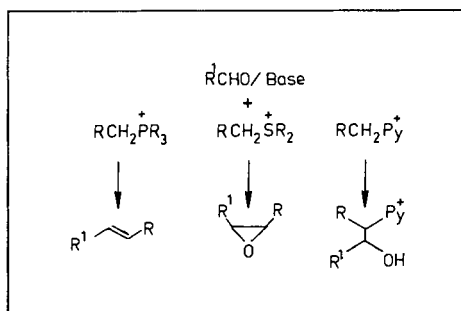


Viele dieser schon in Berlin begonnenen Arbeiten erschienen allerdings erst am Anfang der fünfziger Jahre, da die so erfolgreich gestartete Entwicklung der Betainchemie jäh und nachhaltig durch Krieg und Nachkriegszeit unterbrochen wurde. So wurden etwa die Arbeiten über die Gewinnung der *N*-Vinylpyridiniumsalze, obwohl schon 1939 patentiert, erst 1951 publiziert [51,52].

Ähnliches läßt sich auch bei der Suche nach neuen Betainen nachvollziehen. In den Enolbetainen wurde das carbanionische Zentrum am Pyridiniumring durch eine Carbonylgruppe zusätzlich stark stabilisiert. Es stellte sich heraus, daß diese Stabilisierung nicht essentiell ist, sondern daß auch die Cyan-[33], Ester-[39] oder die Amidgruppe [35] ausreicht. Schließlich ließ sich zeigen, daß sogar ein Phenylrest, vor allem, wenn mit Nitrogruppen substituiert [34], die Betainbildung ermöglicht. Für Verbindungen dieses letzten Typs wurde der Name Carbeniat-Zwitterion vorgeschlagen [35], da wegen der nun geringeren Delokalisierung mit einem ausgeprägten Carbanioncharakter zu rechnen war. Wir bezeichnen sie heute nach *Wittig* als mit die ersten isolierten Ylide, von denen das Fluorenylderivat [46] wohl der „reinste“ Vertreter war. Sehr viel später kam dann noch zu diesen aktivierenden Substituenten der Dithioacetatrest hinzu [122].

Am schmerzlichsten war für *Kröhnke* allerdings die Unterbrechung seiner wohl 1937 begonnenen Untersuchungen über Phosphonium- und Arsoniumbetaine [47], verständlich, wenn man die Erfolge der *Wittigschen* Arbeiten vor Augen hat. Zeigte sich doch, daß der Phosphonium- und auch der Sulfonium- gegenüber dem Pyridiniumrest in der Betainchemie vom synthetischen Standpunkt einen entscheidenden Vorteil aufweist: nachdem er seinen Zweck als aktivierende Hilfsgruppe erfüllt hat, verläßt er bereitwillig seinen Platz.

Schema 3

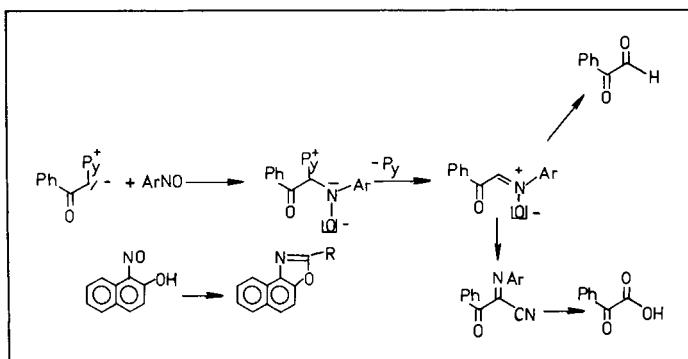


Dies lehrt die Umsetzung mit einem Aldehyd (s. Schema 3): In den beiden ersten Fällen entsteht unter Abspaltung der Hilfsgruppe ein Alken oder ein Oxiran, beide von viel allgemeinerem Interesse als das im zweiten Fall erhältliche Pyridiniummethanol.

Es erstaunt daher nicht, daß die beiden unter diesem „Hilfsgruppeneffekt“ wichtigsten Umsetzungen der *Kröhnkeschen* Betaine solche sind, bei denen der Pyridinrest spontan verlorengeht.

Die erste besteht in der Reaktion der Betaine mit Arylnitrosoverbindungen, vor allem „Nidi“, *p*-Nitrosodimethylanilin. Sie wurde schon früh gefunden (1936) [21] und führte zur bekannten *Kröhnkeschen* Aldehydsynthese. Sie sei am Beispiel der Herstellung von Phenylglyoxal demonstriert (s. Schema 4).

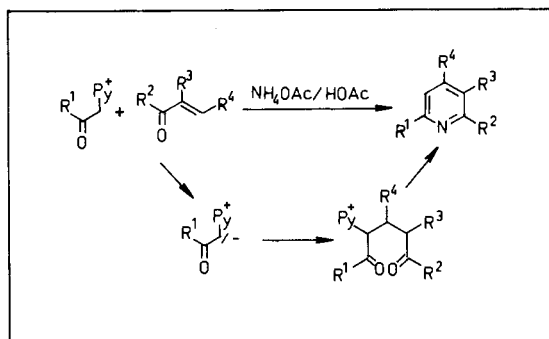
Schema 4



Die Nitrosoverbindung addiert sich wie eine Carbonylverbindung aldolartig, aber das am Stickstoff vorhandene Elektronenpaar, durch den α -Effekt des Sauerstoffs besonders nucleophil, verdrängt das Pyridin unter Bildung des Nitrons, das dann zum Aldehyd gespalten wird. Später zeigte sich, daß die Nitrone mit Blausäure nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus die „roten Anile“ bilden, aus denen auch Carbonsäuren zugänglich sind [41]. Diese Synthese gestattet also mit Pyridin als Hilfsgruppe die Überführung eines Alkylhalogenids in einen Aldehyd oder eine Carbonsäure. Die Umsetzung ist mit einer Vielzahl von Pyridiniumsalzen möglich, auch auf Benzopyridiniumsalze anwendbar – es sei an dieser Stelle eingefügt, daß Betaine auch aus Chinolinium- oder Isochinoliniumsalzen zugänglich sind, letztere gewöhnlich aber keinen Vorteil gegen Pyridiniumderivate aufweisen –, und „oxidiert“ letztlich ein Alkylhalogenid zu einem Aldehyd, wie etwa die verwandte Kornblum-Reaktion, oder zu einer Carbonsäure.

Setzte man geeignet substituierte Arylnitrosoverbindungen ein, ließen sich andere Folgereaktionen anschließen, wie an der Synthese des Naphthoxazols gezeigt sei (s. Schema 4) [123]. Das intermediär entstehende Nitron wird hier von der Phenolgruppe intramolekular abgefangen.

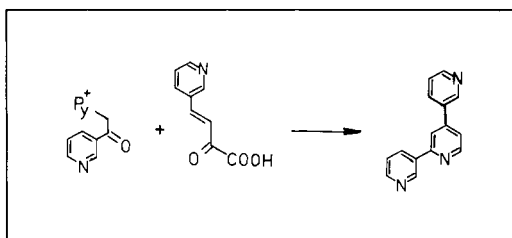
Schema 5



Die zweite dieser synthetisch wichtigen Reaktionen ist die Pyridinsynthese nach *Kröhnke-Zecher*. Ihr Prinzip (s. Schema 5), 1961 beschrieben [115], besteht darin, daß ein Enolbetain mit einem α -Enon unter Michael-Addition zu einem 1,5-Diketon reagiert, das anschließend mit Ammoniak und unter Pyridinabspaltung zu einem substituierten Pyridin cyclisiert wird. Kritischer Punkt ist die Instabilität des Diketons gegen die eingangs erwähnte Säurespaltung. An ihr war die Durchführung der ursprünglich von *Thesing* geplanten Synthese gescheitert. Mit dem System Ammoniumacetat/Eisessig wurde ein optimales Reaktionsmedium gefunden, das die Umsetzung ausgehend vom Pyridiniumsalz durchzuführen gestattete. Die erwünschte spontane Eliminierung des „Hilfspyridins“ lieferte direkt das „Ziel-Pyridin“, der sonst nötige Dehydrierungsschritt erübrigte sich. Die Synthese erwies sich bezüglich der Substituenten R als außerordentlich variabel und streng regioselektiv. Sie war damit den bisher wichtigsten nach *Tschitschibabin* oder *Hantzsch* deutlich überlegen [126]. So ließen sich beliebige, völlig unsymmetrische Pyridine abends am Schreibtisch entwerfen und morgens im Labor zu-

sammenfügen. Als Beispiel sei ohne weiteren Kommentar auf die Nicotellinsynthese verwiesen (s. Schema 6) [126].

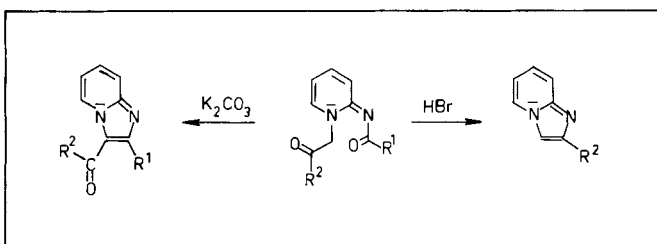
Schema 6



Eine Zusammenfassung des reichen Ertrags dieser meiner Ansicht nach bedeutendsten synthetischen Anwendung der Pyridiniumbetaine schrieb *Kröhnke* noch 1976 für die „Synthesis“ [194] als Höhepunkt und Abschluß seiner Serie „Synthesen mit Hilfe von Pyridiniumsalzen“ [69,126,131,132].

Wenn schon die erschwerte Abspaltbarkeit des Pyridiniumrestes gegenüber anderen Oniumresten einen Nachteil in der Betainchemie darstellt, lag es nahe, aus der Not eine Tugend zu machen und die Pyridineinheit nicht nur als Hilfsgruppe sondern zugleich als integralen Bestandteil des Zielmoleküls aufzufassen. Die Strategie hierzu war ein Ringschluß vom Substituenten am Stickstoff zur α -Position des Pyridinrings und damit die Synthese von Heterocyclen mit angulärem Stickstoff. Handelt es sich um Carbonylmethylpyridiniumsalze, hat man zwei Optionen, die beide in einer noch in Berlin konzipierten Imidazopyridinsynthese verwirklicht sind (s. Schema 7): mit mildem Alkali schließt sich der Ring zu einem Substituenten in der α -Position über die *N*-Methylengruppe, mit Säure über die Carbonylgruppe [78]. Auf analoge Weise war das Imidazothiazol- [80] und Imidazochinolinsystem zugänglich.

Schema 7

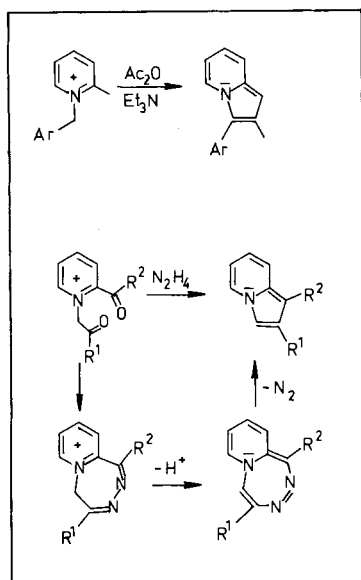


Mit Benzylicoliumsalzen wird die acidifizierende Wirkung des Pyridins zweimal verwendet. Nach Deprotonierung der α -Methylgruppe wird acyliert, anschließend erfolgt Kondensation mit der α -Methylengruppe zum Indolizin (s. Schema 8) [157].

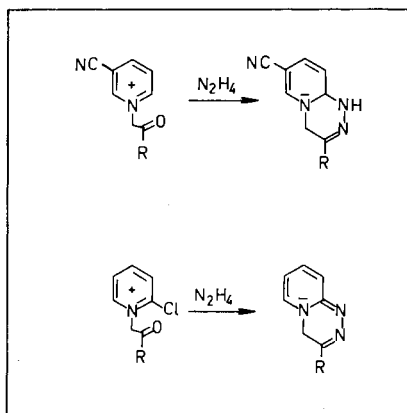
In einer anderen eleganten Indolizinsynthese wird wieder die Carbonylfunktion genutzt (s. Schema 8). Kondensation des α -Acylpyridiniumsalzes mit Hydrazin führt – über das nicht isolierbare 7-Ring-Azin und Deprotonierung zur Azoverbindung – unter

Stickstoffabspaltung zum 5-Ring [136]. Einen völlig anderen Verlauf nimmt die Reaktion bei Abwesenheit des Substituenten in der α -Stellung: man erhält mit Hydrazin Dihydropyridotriazine, allerdings erst nach Aktivierung des Pyridins durch eine Cyangruppe [187]. Setzt man das Salz des 2-Chlorpyridins ein, entsteht erwartungsgemäß das Pyridotriazin (s. Schema 9) [187].

Schema 8

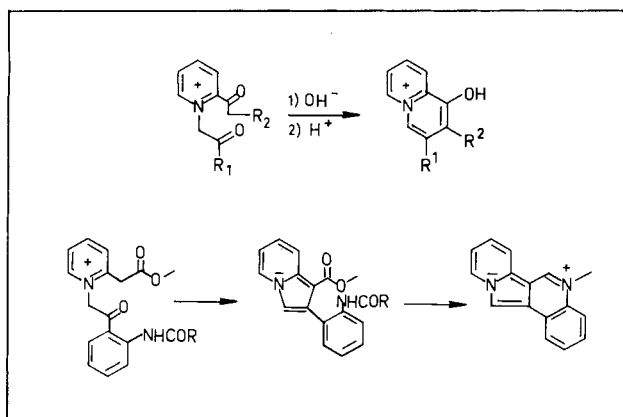


Schema 9



Auch andere 6-Ringe lassen sich gewinnen, wie stellvertretend für viele Beispiele die Bildung des Chinoliziniumsystems durch alkalische Kondensation eines geeigneten Vorläufers demonstriert (s. Schema 10) [138]. 1,2-Verschiebung der Carbonylgruppe in der α -Position läßt wieder Indolizine zugänglich werden, aus denen sich bei geeigneter

Schema 10



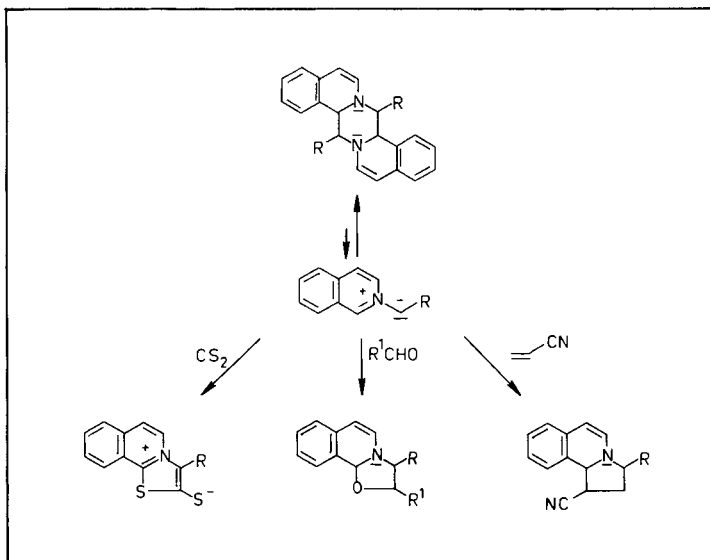
Substitution kompliziertere Systeme wie der Grundkörper der Xanthoapocyaninfarbstoffe aufbauen lassen (s. Schema 10) [143].

Bemerkenswert ist, daß viele dieser Cyclisierungen unter sehr milden Bedingungen häufig bei Raumtemperatur ablaufen.

Die geschilderten Beispiele, die ohne Mühe noch auf ein Vielfaches erweitert werden könnten, bezöge man auch all die anderen Carbonylmethylcyclimoniumsalze mit ein, zeigen eines klar: in diesem Bereich des *Kröhnkeschen* Werkes spielt die Betainbildung eine untergeordnete Rolle, die erwähnte zweite Option der Reaktion an der Carbonylgruppe dominiert eindeutig.

Dies gilt nicht mehr für einen anderen Reaktionstyp, der wieder ganz an die Betainstruktur gebunden ist, die 1,3-dipolare Cycloaddition. Alle *Kröhnkeschen* Betaine stellen 1,3-Dipole dar, allerdings ist der 1,3-dipolare Charakter durch Delokalisation sowohl des negativen wie auch des positiven Endes stark abgeschwächt. Dies dürfte der Grund sein, daß diese Reaktivität nicht im Vordergrund stand und auch erst relativ spät, initiiert durch die Arbeiten von *Rolf Huisgen*, erkannt wurde [114]. Man beobachtet sie auch weniger bei Pyridinium- als vielmehr bei Isochinoliniumbetainen. So läßt sich deren Reaktion (s. Schema 11) mit Schwefelkohlenstoff [114], Carbonylverbindungen [153] oder Acrylnitril [152,174] zumindest formal als 1,3-dipolare Cycloaddition auffassen, offen bleibt die Frage, ob sie ein- oder zweistufig verläuft. Interessant war auch die Tatsache, daß diese Betaine einer 1,3-dipolaren Cyclodimerisierung [152, 200] zugänglich sind und dadurch ihren Betaincharakter und somit ihre Reaktivität einbüßen können, selbst wenn diese Dimerisierung, wie bewiesen werden konnte, reversibel ist. Ähnliche Verhältnisse wie beim Isochinolin finden sich beim Thiazol und Benzthiazol [129], beim Pyridin wurden sie nicht beobachtet. Vielleicht liegt hier auch ein Grund für die Überlegenheit des Pyridins als Oniumkomponente in der Betainchemie.

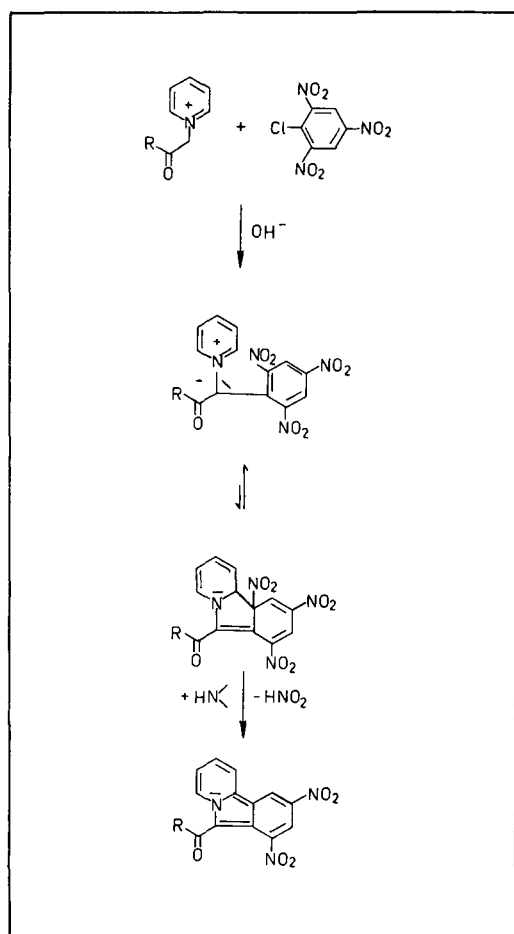
Schema 11



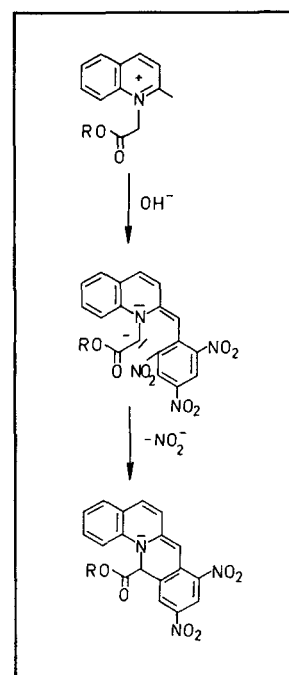
Fügt man einem 1,3-Dipol eine Doppelbindung an, erhält man einen 1,5-Dipol, der bei „richtiger“ Thermodynamik leicht einer „erlaubten“ 1,5-Elektrocyclisierung unterliegen kann. Auch für diesen Reaktionstyp – allerdings seinerzeit nicht als solcher erkannt – lassen sich in *Kröhnkes* Veröffentlichungen Beispiele finden. Das Interessanteste sei geschildert, ist es doch eng mit der Betainchemie verknüpft und schon in der ersten Mitteilung über Enolbetaine beschrieben [16].

Gemeint ist die allen *Kröhnke*-Schülern wohlbekannte Pikrylchloridreaktion. Sie diente als wichtigster Test auf das Vorhandensein eines methylenaktiven Cyclimoniumsalzes. Dazu wurde eine wäßrige Lösung des Salzes mit einer sehr verdünnten Lösung von Pikrylchlorid in Chloroform überschichtet, mit einer milden Base versetzt und kräftig geschüttelt. Bei positivem Ergebnis nahm die Chloroformphase eine tiefviolette Farbe an. Da der Test auch mit Basen positiv ausfiel, die allein kein Anzeichen einer

Schema 12



Schema 13



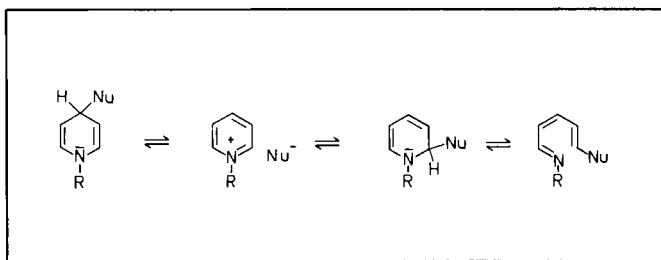
Betainbildung bewirkten, dürfte es sich um ein frühes Beispiel für eine Phasentransfer-Reaktion handeln. Zuerst als Molekülverbindungen aufgefaßt, konnten die entstehenden Verbindungen schon bald als arylierte Betaine charakterisiert werden. Behandelte man sie mit kaltem Alkali, entstanden neue rote Verbindungen mit „erstaunlicherweise mehr Kohlenstoff“ [16]. Erst 30 Jahre später wurde deren Konstitution aufgeklärt (s. Schema 12) [147]. Es handelt sich um nitrierte Benzoindolizine, die offenbar durch basenkatalysierte Abspaltung von salpetriger Säure aus Dihydroindolizinen entstehen, deren Bildung am vernünftigsten als 1,5-Elektrocyclisierung des arylierten Betains zu beschreiben ist. Die wie so oft bei 1,5-Elektrocyclisierungen „falsche“ Thermodynamik wird durch die nachgeschaltete Eliminierung überspielt, die besonders effektiv durch sekundäre Amine bewirkt wird [147, 177].

Führt man die Pikrylchloridreaktion mit einem α -Methylchinoliniumsalz durch (s. Schema 13), erfolgt die Arylierung offenbar schneller an der α -Methylgruppe. Nun beobachtet man eine noch überraschendere Reaktion, nämlich eine 1,6-Elektrocyclisierung, allerdings formal in einem Hexatriendianion, über die wieder nach Nitritabspaltung ein Isochinolinochinolin zugänglich wird [178].

Erst die Woodward-Hoffmann-Regeln lassen uns heute diese seinerzeit überraschenden und unerwarteten Reaktionen verstehen, erfolgt doch beim letzten Beispiel der Angriff eines Nucleophils am „falschen“ C-Atom des Nitroaromaten.

Die letzten Jahre seines Schaffens widmete *Kröhnke* vorwiegend einer weiteren Reaktionsmöglichkeit von Cyclimoniumsalzen, die als in dem Fall nicht realisierbare Idee am Anfang gestanden hatte, der Addition von Nucleophilen an den elektrophilen Cyclimoniumrest (s. Schema 14).

Schema 14



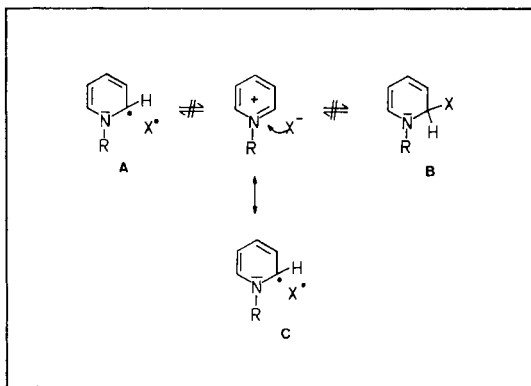
Erfolgt sie etwa in Pyridiniumsalzen in die α -Position, kann sich eine 1,6-Ringöffnung des entstehenden 1,2-Dihydropyridins anschließen, wir sind beim ersten Schritt der Zinckespaltung. Addition und Ringöffnung sind offenbar reversibel, denn Zusatz eines Elektrophils oder einer Säure liefert unter Ringschluß das Salz zurück [149]. Das Reaktionsgeschehen wird durch die Art des Nucleophils und den Substituenten R gesteuert: ist das Nucleophil ein Heteroatom mit Elektronenpaar und R ein Elektronenakzeptor, entsteht ein stabiles push-pull-Azahexatrien [71]. Handelt es sich dagegen um ein Kohlenstoffnucleophil, tritt keine Ringöffnung ein, sondern man erhält meist das stabilere 1,4-Addukt [151]. Da die Adduktbildung reversibel ist, wird es möglich, ein Nucleophil gegen ein reaktiveres auszutauschen [156] oder das Nucleophil von

einem Cyclimoniumsalz auf ein anderes, elektrophileres zu übertragen [184]. Dadurch ließ sich eine „Reaktivitätsleiter“ für die verschiedenen Cyclimoniumsalze aufstellen, die auch theoretisch verstehbar ist. Die Lage des Gleichgewichtes der Addition kann erwartungsgemäß auch durch die Stabilität des Nucleophils gesteuert werden. In einem Fall ließ sich die Bildung eines Ionenpaares zwischen einem sehr stabilen Enolat und einem Pyridiniumkation direkt nachweisen [156]. Nachdem in früheren Jahren vorwiegend Enolate als Nucleophile eingesetzt wurden, konzentrierte sich *Kröhnke*s Interesse zuletzt auf Haloform-Anionen. In diesem Falle ließen sich sowohl 1,2- als auch 1,4-Addukte nachweisen und die ionische Umlagerung der instabileren 1,2-Addukte in die 1,4-Addukte studieren [186,198].

Kröhnke war in seinen Arbeiten überwiegend synthetisch ausgerichtet, theoretischen Fragen brachte er nur begrenztes Interesse entgegen. Dies konnte sich allerdings ändern, wenn die Fragestellung einer anderen Komponente im Erleben seiner Wissenschaft entsprang, die ich mit sinnlich-ästhetisch umschreiben möchte. Es geht um Form und Farbe der von ihm erhaltenen Verbindungen, wobei gelegentlich zur Erheiterung seiner Schüler der Geschmack hinzukam, vor allem dann, wenn er wieder einmal zu unbesonnen gekostet hatte. Für nicht Eingeweihte: Cyclimoniumsalze können widerlich bitter sein. Es gibt kaum eine Veröffentlichung von ihm, in der nicht die Farbe in irgend einer Form eine Rolle spielt, und daß die Kristallform immer liebevoll beschrieben wird, ist selbstverständlich. Man kann daher verstehen, wie fasziniert *Kröhnke* von der Beobachtung war, daß aus einer nahezu farblosen Lösung rote, tiefblaue oder gar schwarzviolette, wohl ausgebildete Kristalle wuchsen, die sich beim Erwärmen wieder farblos lösten. Dieses Phänomen beobachtet man, wenn man beispielsweise die farblosen Cyclimoniumchloride mit leicht oxidablen Anionen wie dem Iodid oder, besonders beeindruckend, dem Ferrocyanid [43] versetzt. Die Farbe ist offenbar auch durch die Art des Kations stark beeinflußbar, denn Austausch des leicht reduzierbaren Cyclimonium-Kations im Kristall gegen schlechter reduzierbare wie etwa Cobalt oder Silber führt zur starken Farbaufhellung, die sich unter dem Mikroskop schön verfolgen läßt [169]. Der Austausch erfolgt unter Erhalt der Kristallstruktur. Es handelt sich um eine experimentelle Pseudomorphose [48]. Dieses mehr im Bereich der Kristallographie angesiedelte Phänomen hat ihn zeitlebens in seinen Bann geschlagen.

Viel wichtiger für die Chemie, ja von zentralem Interesse, war allerdings die Deutung des Farbphänomens selbst. Hier nun hat *Kröhnke* von Anfang an unter der damals geläufigen theoretischen Vorgabe der Mesomerielehre die richtige Interpretation gegeben und von redoxmesomeren Verbindungen gesprochen [43]. Er erkannte klar, daß die Farbe nicht durch Ladungsausgleich bewirkt wird, sei es durch Elektronenübertragung unter Radikalpaarbildung **A** oder durch Bindung, also Adduktbildung **B** (s. Schema 15). Beide Möglichkeiten führen zur Aufgabe der elektronischen Struktur des Cyclimonium-Kations und haben damit einen bathochromen Effekt. Sie wurden daher von anderer Seite als Ursache für das Farbphänomen diskutiert. Vielmehr handelt es sich nach *Kröhnke* um eine partielle Elektronenübertragung (Redox-Prozeß) im Grundzustand. Die schwierig anzugebende Elektronenverteilung wurde durch Beteiligung einer Radikalpaar-Grenzstruktur **C** am ionischen Grundzustand (Mesomerie) beschrieben (s. Schema 15), wofür *Kröhnke* zuweilen eine sehr modern anmutende Kurzformulierung, einen geschwungenen Pfeil, verwendete [99]. Allerdings hat sich sein Be-

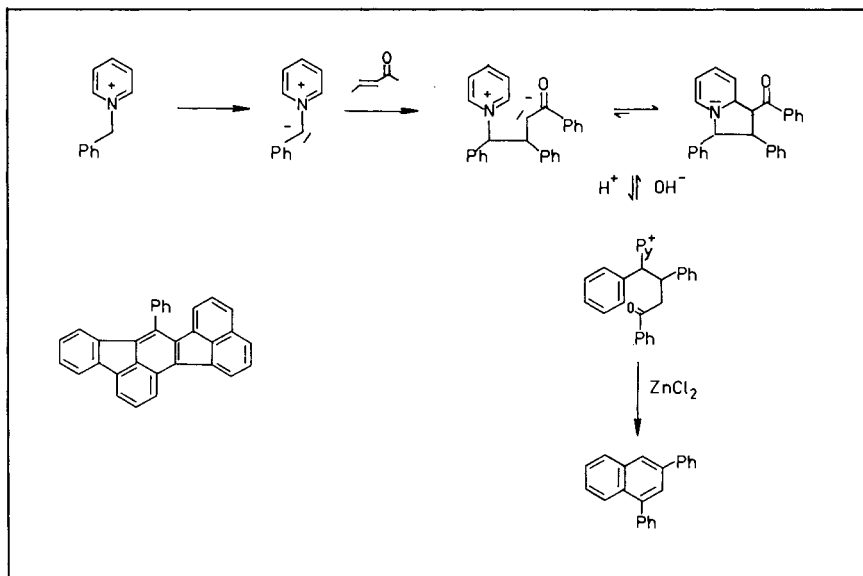
Schema 15



griff der Redoxmesomerie bzw. der später verwendete, aber nicht so universelle der inter-ionaren Mesomerie [99], nicht durchsetzen können, sondern der etwa gleichzeitig von *Mulliken* eingeführte der intermolekularen Charge-Transfer-Wechselwirkung. Er war zweifellos auch der nun ihren Siegeszug antretenden Denkweise der MO-Theorie besser angepaßt.

Ich habe die erste eigenständige Publikation ausführlicher behandelt und möchte dies, um den Kreis zu schließen, mit der letzten ebenfalls tun (s. Schema 16) [203]. Sie beschreibt die Umsetzung von Benzylpyridiniumsalzen mit α -Enonen im basischen Medium. Wir sehen beinahe alle wesentlichen Prinzipien der Kröhnke-Chemie noch ein-

Schema 16



mal in ihr vereint. Natriummethylat erzeugt in DMF das Betain, dieses addiert Michaelartig das Enon, das entstehende Enolat greift nucleophil die α -Position des Pyridinrings an. Man erhält unter formaler 1,3-dipolarer Cycloaddition ein Dihydropyridin, das offenbar im Gleichgewicht mit seinem Vorläufer steht, denn mit Säuren bildet es leicht wieder ein Pyridiniumsalz. Soll das Verfahren synthetisch wertvoll sein, muß nun die „Hilfsgruppe“ Pyridin entfernt werden. Dies gelingt hier mit ZnCl_2 unter Ringschluß über die eingeführte Carbonylgruppe in die benzyliche *o*-Position und anschließender Aromatisierung zum Naphthalinsystem. Es hat also letztlich die elegante Benzoanellierung eines α -Enons mit einem Toluol stattgefunden.

Wie wertvoll diese Methode ist, zeigt die einfache Synthese so komplexer Polyaromaten wie z. B. des Acenaphthofluoranthens, eines bis dahin unbekannten Systems.

Die letzte Arbeit erschien als 203. im Jahre 1979. Davor lagen nahezu 50 Jahre Betainchemie, reich an Ertrag, wie die hier gegebene, sehr unvollständige Auswahl gezeigt hat. Sie belegt, daß das synthetische Potential der Pyridiniumsalze offenbar immer noch nicht ausgeschöpft ist, vor allem nicht für einen Chemiker mit Phantasie und Gespür wie *Fritz Kröhnke* bis zuletzt.

Das Werk *Fritz Kröhnkes* wäre unvollständig beschrieben, würde man nicht auch einer anderen Komponente gedenken: ein Mann von seinem Format wirkt auch in starkem Maße prägend auf Generationen von Studenten und natürlich in besonderem Maße auf seine eigenen Schüler ein. An die 70 Doktoranden oder Diplomanden lernten von ihm nicht nur seine Art Chemie zu betreiben, scharf und kritisch zu beobachten, jeder Eingebung nachgehend schnell etwas zu probieren, also flexibel zu sein und schließlich auch die Schönheit unseres Forschungsgegenstandes nicht zu vergessen, sich an Form und Farbe zu erfreuen. Sie hatten darüber hinaus auch den Vorzug, für eine Zeit ihren Lebensweg mit einem Manne zu kreuzen, dessen ungewöhnlicher Kenntnisreichtum nicht nur in den Naturwissenschaften sondern darüber hinaus auch in Musik, Kunst, Literatur, Geschichte, Philosophie eine immer sprudelnde Quelle für sie neuer Einsichten darstellte. Er bildete nicht bloß aus, er bildete seine Schüler. Auch dies sei nicht vergessen.

Gießen, April 1982

*Hubertus Ahlbrecht**)

*) Ansprache, gehalten am 16. 4. 1982 in Gießen anläßlich der akademischen Gedenkfeier für *Fritz Kröhnke*.

Das Bild zeigt *Fritz Kröhnke* im Jahre 1977 (aufgenommen von *Rainer Voss*).

Fritz Kröhnke – Forscher und Mensch

1903 – 1981

Eine Familienchronik vermittelt das Gefühl des Eingebundenseins in die Generationenfolge. *Fritz Kröhnkes* Vater hat eine solche Familiengeschichte abgefaßt, geschmückt mit einem alten Wappen der Familie. Bis 1670 ließen sich die Kröhnkes als Bauerngeschlecht zurückverfolgen, das in den Dithmarschen, dem Holsteiner Land nördlich der Elbemündung, ansässig war.

Der Großvater *Berthold Kröhnke* hatte Pharmazie studiert und war 1857 nach Chile ausgewandert. Er erarbeitete ein neues Verfahren zur Gewinnung von Silber aus silberarmen Erzen. Der Prozeß war erfolgreich und trug dem Entdecker nicht nur Wohlstand, sondern auch den Titel eines kaiserlich-deutschen Konsuls ein. Nach der Rückkehr – *Berthold Kröhnke* siedelte sich in Hamburg an – befaßte er sich mit metallurgischen Problemen. Im Cholerajahr 1892 war er rasch bei der Hand mit einem wirksamen Verfahren zur Wasserreinigung. Kein geringerer als *Emil Fischer* betonte 1915, daß der verstorbene *Berthold Kröhnke* „zu den markigen Männern gehörte, die deutsche Wissenschaft und Tatkraft im Ausland zu Ehren gebracht und als Pioniere der Weltwirtschaft gedient haben“.

Der Vater *Otto Kröhnke* studierte Chemie und Physik in Freiburg und Kiel. Er leitete ein Laboratorium für praktische Hygiene in Hamburg, ab 1904 in Berlin. Sein späteres Interesse galt vornehmlich dem Rosten des Eisens; ein 1929 erschienenes Buch „Die Korrosion“ verschaffte ihm den Professortitel. Aus der Ehe mit *Helene Kröhnke*, geb. *von Eicken*, gingen fünf Kinder hervor. Die Zwillinge *Fritz Titus* und *Walter Adolf Kröhnke* wurden am 13. Juni 1903 in Hamburg geboren.

Schon 1904 zog die Familie nach Berlin um, der kulturellen Metropole, in der *Fritz Kröhnke* 35 Lebensjahre verbrachte. *Fritz* entfaltete eine starke Bindung an die Mutter; die vielseitig begabte und warmherzige *Helene Kröhnke* verstand es, die geistigen Interessen ihrer Kinder zu wecken und zu fördern. *Helene Kröhnke* war mit der Familie *Emil Fischers* entfernt verwandt. *Fritz Kröhnke* erzählte gern von Aufhalten und Kinderspielen im Hause Fischer. Von 1913 – 1922 besuchte *Kröhnke* das humanistische Gymnasium, das er zeitlebens als Bildungsform verteidigte.

Nach dem Abitur befaßte sich der junge Studiosus in Heidelberg mit Philosophie, wechselte aber nach dem dritten Semester zur Chemie über. So wurde *Fritz Kröhnke* Chemiker in der dritten Generation. Er setzte das Chemiestudium in Berlin fort. 1927 erschien seine erste Publikation „Über eine empfindliche Reaktion auf zweiwertiges Eisen“. Ob das Interesse seines Vaters an der Chemie des Eisens Pate stand? Hier senkt sich bereits der Schleier des Vergessens. 1928 promovierte der 25-Jährige mit einer von *Hermann O. L. Fischer* angeleiteten Studie „Über Phenylglyoxal“.

Als Privatassistent von *Hermann Leuchs*, einem Schüler *Emil Fischers*, befaßte sich *Fritz Kröhnke* von 1928 – 1932 mit der Konstitution der Strychnos-Alkaloide. *Kröhnke* war Coautor bei 9 von 125 Publikationen des Arbeitskreises *Leuchs* „Über Strychnos-Alkaloide“; dieser gewaltige Müheaufwand erstreckte sich von 1908 bis 1945, *Leuchs'* Todesjahr. *Kröhnke* bestätigte den vermuteten strukturellen Zusammenhang von Strychnin und Brucin durch Abbau zu einem gemeinsamen Produkt. Über

die sog. Hanssen-Säure und das Dioxonucidin wurde versucht, Einblick in die Natur des polycyclischen Gerüsts zu gewinnen.

Der Referent promovierte 1943 bei *Heinrich Wieland* mit „Beiträgen zur Konstitution des Vomicins“; in München erstrebte man von diesem Nebenalkaloid aus die Strukturermittlung des Strychnins. Diese gemeinsamen Interessen der frühen Jahre waren es, die dem Referenten 1950 die Bekanntschaft mit *Fritz Kröhnke* eintrugen, die sich später zur Freundschaft vertiefte. Der 13. Juni als gemeinsamer Geburtstag trug dazu bei, diesen Kontakt periodisch zu fördern.

Übrigens macht man sich heute kaum noch einen Begriff von Aufwand und Bedeutung der großen Unternehmen der Naturstoffaufklärung. Was das Strychnin, einen Prototyp pflanzlicher Gifte, anbelangt, so fügten *Prelog* 1945, *Robinson* 1946 und *Woodward* 1947 die Schlußsteine in das Resultat 60jährigen Bemühens ein. Von 1954 datiert *Woodwards* Totalsynthese des Strychnins, ein Meisterstück des genialen Synthetikers.

Der Wunsch, mehr von Reaktivität zu verstehen, veranlaßte *Fritz Kröhnke* 1932 zur Abkehr von der Naturstoffchemie. Schon die erste selbständige Publikation, 1933 erschienen, öffnete das Tor zu *Kröhnkes* wissenschaftlichem Lebenswerk. Es gibt Analogien, die in die Denkweise des Chemikers eingehen. In seinen Veröffentlichungen von 1933 – 1937 sah *Kröhnke* wohl als erster, daß ein Pyridinium-Ion, über den quartären Stickstoff gebunden, eine ähnliche Substituentenwirkung entfaltet wie ein Acylrest. Das *N*-Acylmethyl-pyridiniumsalz wurde damit ein Analogon der β -Diketone.

Ein Spaßvogel hat „Analogie“ definiert als die Verknüpfung von neuem Unbekanntem mit altem Unbekanntem. Nicht so hier! Die gesicherte Chemie der β -Dicarbonylverbindungen vor Augen, stieß *Fritz Kröhnke* in Neuland vor. Gibt es für einen Forscher etwas Schöneres, als großer weißer Flächen im Atlas der chemischen Reaktivität gewahr zu werden? Die Abweichungen von der β -Diketon-Ähnlichkeit der Acylmethylpyridinium-Ionen waren nicht minder fruchtbringend als die Bestätigungen der Analogie. Die Synthesen mit Hilfe von Pyridiniumsalzen sind mit *Kröhnkes* Namen unlösbar verbunden. Ein eleganter Zugang zu α -Ketoaldehyden bot 1936 einen Auftakt. *H. Ahlbrecht* berichtet vorstehend eindrucksvoll von Vielfalt und Umfang dieser wissenschaftlichen Ernte.

Kröhnkes Habilitationsschrift „Über Enolbetaine“ wurde 1937 von der Berliner Fakultät angenommen; *Kröhnke* wurde Dozent. Die schönen Arbeitsprogramme, die eine Reihe junger Mitarbeiter anzogen, erfuhren eine Unterbrechung durch den Ausbruch des Krieges. Einziehung zum Militärdienst, Ausbildung und Einsatz zunächst als Infanterist, dann als Fallschirmjäger, später bei der Bodentruppe auf dem russischen Kriegsschauplatz, das war *Kröhnkes* Schicksal von 1940 – 1944. Als Oberleutnant kehrte er 1944 nach Berlin zurück im Rahmen der sog. Osenberg-Aktion, einer begrenzten Rückführung von Naturwissenschaftlern und Technikern an ihre Forschungsstätten. *Fritz'* Zwillingbruder *Walter Adolf*, der Künstler geworden war, wurde in Rußland vermißt.

Das Berliner Universitätsinstitut war teilzerstört und *Kröhnke* fand zunächst im Kaiser-Wilhelm-Institut von *Otto Warburg* Unterschlupf. Die Ernennung *Kröhnkes* zum apl. Professor datiert von 1944. Von 1945 – 1947 sehen wir ihn als Gast am Chemischen Institut der Universität Göttingen, wo er sich energiegeladen der Forschung widmete. Ein Unfall bei der Acetophenon-Bromierung warf ihn 1946 für Monate aufs

Krankenlager und hätte ihn fast das Augenlicht gekostet. *Kröhnke* war an sich mit der von *Arthur Lapworth* schon 1904 geklärten Autokatalyse der Keton-Bromierung wohlvertraut. Hatte er doch selbst in den dreißiger Jahren bedeutsame Studien zur Theorie und Praxis der Halogenierung ausgeführt und sich sogar der Bromierung des Acetophenons als Modell bedient.

Im Jahre 1946 erreichten *Fritz Kröhnke* mehrere Rufe auf Professuren an west- und mitteldeutschen Universitäten. Angesichts des desolaten Zustands der zerstörten Forschungsstätten zog er es vor, 1947 die Leitung der Organisch-synthetischen Abteilung des Forschungsinstituts der Berner Firma Dr. Wander AG in Säckingen/Baden zu übernehmen. *Kröhnkes* Publikationen aus den nunmehr folgenden fruchtbaren Jahren schließen sich nahtlos an die wissenschaftliche Entwicklung der dreißiger Jahre an, ohne daß man der stürmischen Ereignisse und widrigen Umstände der Zwischenzeit gewahr wird.

Jede Glücke mag ihre Kücken und jeder Forscher fühlt sich seinen abgeschlossenen Studien verbunden; die Lösung eines Problems bedeutet Befreiung und Befriedigung. Dennoch muß die Bindung nicht immer von gleicher Stärke sein. *Kröhnkes* besondere Liebe galt der Pseudomorphose von Kristallen, dem Umbau des Kristallgitters im Zuge chemischer Reaktionen. Verbindungen vom Typ des *N-p*-Nitrobenzyl-isochinolinium-hexacyanoferrat(II) dienten in der ersten Mitteilung von 1950 als Substrate. Bei der Feier seines 75. Geburtstages äußerte *Fritz Kröhnke* den Wunsch, daß sein Farbfilm von der experimentellen Pseudomorphose gezeigt werden möge; von dem Geschehen auf der Leinwand ging Faszination aus. Vielleicht war es die ästhetische Komponente, die *Kröhnke* bei der ersten Beobachtung dieser Phänomene in den Bann schlug.

Wie oft beinhaltet eine klug ausgewertete Beobachtung den Anruf des Neuen! Dies gilt auch für *Kröhnkes* Studien über Redoxmesomerie, später auch als „interonare Mesomerie“ bezeichnet; 1950 erschien die erste Publikation „Über tieffarbige Ferrocyanide“. Im Kristall, gelegentlich auch in der Lösung, kommt es zum teilweisen Elektronenübergang aus dem komplexen anorganischen Ion zu Kationen des Pyridinium-Typs. Eine physikalisch-organische Studie dieser hübschen Charge-Transfer-Phänomene mit Messung der Gleichgewichtskonstanten und der Verschiebungen der Absorptionsmaxima hätte nahegelegen. Dies entsprach jedoch weder *Kröhnkes* Stärke noch seinen Interessen; er pflegte sich mit der qualitativen Aufdeckung und Beschreibung der Erscheinungen zu begnügen.

Fritz Kröhnke war ein ebenso begabter wie begeisterter Experimentator. Bei fast der Hälfte der 1927–1958 publizierten hundert Beiträge zeichnete *Kröhnke* als Alleinautor, d.h. diese von ihm konzipierten Projekte wurden ohne fremde Mitarbeit ausgeführt. *Kröhnke* schilderte *Karl von Auwers* als „liebvoll-exakten, feinhörigen Belauscher der Materie, allen ein Vorbild durch seinen Fleiß, seine wissenschaftliche Strenge und durch seine vornehme Menschlichkeit“. Wie sehr trifft doch diese Charakterisierung auf *Kröhnke* selbst zu! *Adolf von Baeyer* charakterisierte den Naturforscher: „Er soll nicht herrschen, sondern horchen, er soll sich dem Gehorchten anpassen“ sowie „Jemand, der mit einer bestimmten Idee an die Natur geht, der wird vor der Natur stehen wie ein General. Er wird den Wunsch haben, der Natur zu befehlen“. Das letztere war gewiß nicht die Art von *Fritz Kröhnke*, der sich in seinem Dialog mit der Natur von sorgfältiger Beobachtung leiten ließ.

Kröhnke besaß nicht nur das „Gefühl für die Substanz“, sondern zeigte eine elementare Freude an schönkristallisierten Verbindungen, insbesondere tieffarbigen. Der Referent erinnert sich einer Geburtstagsfeier in Säckingen in den frühen fünfziger Jahren, bei der seine Mitarbeiter ihn mit größeren Mengen wertvoller Ausgangsmaterialien, in Überstunden bereitet, überraschten. Mit einer Begeisterung, die geradezu ansteckend wirkte, schwärmte er von den herrlichen Präparaten.

In die Säckinger Zeit fallen auch Änderungen in der privaten Sphäre. Es gilt nachzutragen, daß *Kröhnke* von 1930 – 1939 mit Constanze, geb. *Sonnet*, verheiratet war, bis eine Lungenentzündung die junge Frau dahinraffte. Im Jahre 1950 heiratete er die Diplomchemikerin *Gertraude Jentzsch*, seine tüchtige Mitarbeiterin im Wander-Laboratorium von 1949–1952. Im Jahre 1952 erblickte der Sohn *Christoph* das Licht der Welt. Drei Töchter folgten – *Renate*, *Isa* und *Angela* – und sorgten für munteres Leben im häuslichen Bereich. Frau *Gertraudes* verständnis- und liebevolle Art sorgte für ein harmonisches Familienleben. Diese glücklichen Lebensbahnen haben zu *Fritz Kröhnkes* Schaffenskraft wesentlich beigetragen. Übrigens promovierte *Christoph Kröhnke* 1979 in makromolekularer Chemie, ist also Chemiker in der vierten Generation.

Das Säckinger Laboratorium bot gute Bedingungen für die Forschung. Der Hochschullehrer aus Passion suchte den Kontakt mit der Universität. Von 1952–1955 war *Kröhnke* als Lehrbeauftragter, später als Dozent, an der Universität Freiburg, von Säckingen aus leicht erreichbar, tätig. Im Jahre 1955 verließ *Kröhnke* die Wander AG, um an der Universität Gießen eine Diätendozentur anzunehmen. Mit dem Institutsdirektor *Friedrich Krollpfeiffer*, seinem einzigen Konkurrenten auf dem Gebiet der Pyridiniumsalz-Chemie in Deutschland, verbanden *Kröhnke* gegenseitige Wertschätzung und Freundschaft. 1958, ein Jahr nach *Krollpfeiffers* Tod, erfolgte *Kröhnkes* Berufung auf den Gießener Lehrstuhl. 1956 siedelte die Familie über und zog 1961 in das neue Haus in Lich ein, südöstlich von Gießen im Vorfeld des Vogelbergs.

Dem 55-Jährigen boten sich erstmals Arbeitsbedingungen, die für den Universitätsprofessor eigentlich als „normal“ gelten können: junge Studenten anzuleiten in der Kunst der Forschung, mit einer größeren Zahl von Diplomanden und Doktoranden zahlreiche Projekte parallel zu bearbeiten und den Fluktuationen im Mitarbeiterkreis bei der Planung Rechnung zu tragen. *Kröhnke* verstand es, seine Mitarbeiter zu motivieren und rasch eine größere Arbeitsgruppe aufzubauen. Das im Krieg teilzerstörte Institutsgebäude war in der Mitte der fünfziger Jahre unverändert – aus bauhistorischen Gründen – wiedererstanden.

Fritz Kröhnke hat in der produktiven Gießener Zeit bis zu seiner Emeritierung im Jahre 1970 über 60 Mitarbeiter angeleitet, einer Gruppenstärke von 15–20 entsprechend. Er pflegte die jungen Wissenschaftler an der „langen Leine“ zu führen. Besuche am Arbeitsplatz gab es gelegentlich; sie traten zurück hinter Aussprachen in seinem Arbeitszimmer, die der Diskussion der Resultate, der Klärung offener Fragen und der Planung der nächsten Schritte dienten. Bei diesen ebenso gründlichen wie kritischen Aussprachen pflegte *Kröhnke* auch mit Ermutigung und Lob nicht zu sparen. Für die Korrektur der Entwürfe zu Diplom- und Doktorarbeiten nahm er sich viel Zeit, denn in der Erziehung zur klaren Wiedergabe komplexer Sachverhalte sah er einen wichtigen Teil der Lehraufgabe.

Die meist präparativen, nur selten mechanistischen, Zielsetzungen waren Variationen des Themas „Synthesen mit Hilfe von Pyridiniumsalzen“, über die er zwischen 1947 und 1976 5mal zusammenfassend berichtete. Die hohe Qualität der Beiträge zeugt ebenso von schöpferischer Phantasie wie von kluger Nutzung zuweilen beiläufiger Beobachtungen. Bei der Erschließung wissenschaftlichen Neulands muß man stets auswählend entscheiden, muß Haupt- und Nebenstraßen anlegen. Wer übersähe dabei nicht gelegentlich etwas Bedeutsames? In der Dissertation von *W. Heffe*, *Kröhnkes* Mitarbeiter aus der Berliner Zeit, wurde 1937 eine Carbonyl-Olefinierung beschrieben, 17 Jahre vor der *Wittigschen* Entdeckung: Benzoylmethylen-triphenylarsoran ergab mit Benzaldehyd das Benzalacetophenon neben Triphenylarsinoxid. Allgemeingültigkeit und synthetisches Potential wurden nicht erkannt. 1950 beschrieb *Kröhnke* das kristalline *p*-Nitrobenzyliden-triphenylphosphoran ohne die gedankliche Verbindung mit *Heffes* Beobachtung herzustellen.

Kröhnke teilte mit den meisten Kollegen die Empfindlichkeit gegenüber Mißachtung eigener Verdienste. Ein amerikanischer Wissenschaftler kritisierte nicht ganz zu Recht *Kröhnkes* Beobachtungen über die Redoxbathochromie bei Pyridiniumsalzen. Als *Kröhnke* 1958 seine „inter-ionare Mesomerie“ in einen größeren Zusammenhang stellte, wies er auf die unrichtige Wiedergabe hin. Aber erst viele Jahre später drang er brieflich auf eine Richtigstellung. Meine von *Kröhnke* erbetene Stellungnahme ging dahin, daß junge Wissenschaftler in den USA im scharfen Wettbewerb (von dem wir in Europa wohl zu wenig haben) zuweilen entgleisen und daß der wesentliche Unterschied der Beschreibungen im Vokabular lag. Ich überzeugte mich davon, daß der gleichfalls verdienstvolle Kontrahent die wissenschaftliche Ausdrucksweise *Kröhnkes* nicht voll verstanden hatte.

Seine Unterrichtspflichten nahm *Kröhnke* gewissenhaft wahr. Im akademischen Jahr 1965/66 diente er als Dekan der Naturwissenschaftlichen Fakultät. In Gießen hatte *Justus von Liebig* 1825 das erste Unterrichtslaboratorium gegründet und die historische Rolle als Promotor der chemischen Wissenschaften übernommen. Dem *genius loci* – mit Stolz gedenkt die Justus-Liebig-Universität ihres großen Sohns – trug *Kröhnke* nicht nur mit Schriften und Vorträgen über Leben und Wirken *Liebigs* Rechnung. Über viele Jahre hatte er den Vorsitz der Gesellschaft Liebig-Museum inne. Dieses kleine Museum ist eine verehrungswürdige Stätte und vermittelt dem Besucher eine besinnliche Lektion. Mit welch einfachen Mitteln wurden vor 150 Jahren Entdeckungen gemacht, die in den agrikulturchemischen Untersuchungen über das engere Fach hinauswachsen und rückblickend als Sternstunde der Menschheit erscheinen! Gewiß, mit diesem experimentellen Rüstzeug läßt sich heute nicht mehr Forschung betreiben. Über den kostspieligen Großgeräten sollten wir aber nie vergessen, daß der Primat der neuen Idee gebührt. Der Referent weiß, wie sehr *Fritz Kröhnke* diese Auffassung vertrat.

Fritz Kröhnkes Publikationen bestechen durch Klarheit der Diktion und Logik der Gedankenfolge. Stil und Aussage verrieten die Persönlichkeit, wenn es darum ging, einem Wissenschaftler und vorangegangenen Freund einen Nachruf zu widmen oder die große Vergangenheit der Chemie an der Berliner Universität zum Leben zu erwecken.

Aus der Voraussage einer „Bildungskatastrophe“ in den frühen sechziger Jahren erwuchsen die Vergrößerung der bestehenden und die Schaffung neuer Universitäten als politische Aufgabe hoher Priorität. Um der Platzknappheit im Gießener Institut abzu-

helfen, wurde ein neues Institutsgebäude für die Chemie geplant, wobei *Kröhnke* die Detailarbeit jüngeren Kräften überließ. Die recht generösen Flächenrichtwerte erlaubten ein sehr großes Gebäude. Die spätere Rücknahme der Flächennormen gab auch noch biologischen Fachrichtungen Platz in dem schon aus der Erde wachsenden Bau.

Die neuen Laboratorien wurden 1975 bezogen. *Kröhnke* war seit 1970 Emeritus und unterhielt mit den Nachfolgern auf dem Lehrstuhl, zuerst *Dieter Seebach*, dann *Günther Maier*, ein herzliches Verhältnis. 1976 schrieb er dem Referenten: „So verbringe ich 5 Wochentage zu je 7 Stunden durchgehend im neuen Rieseninstitut. Mir gefällt es, andere finden es gar zu nüchtern und unpersönlich“.

Damit ist schon angedeutet, daß die Emeritierung kein harter Einschnitt in *Kröhnkes* Leben war. Das Entgegenkommen der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglichte ihm eine Weiterführung der Forschung mit kleiner Mitarbeiterzahl. Mit Schmunzeln äußerte er sich 1979 in einem Brief über den veränderten Arbeitsstil des modernen Chemikers: „Bemerkenswert und neu die Art, wie die jungen Leute an die Materie herangehen. Geistreiche Vorüberlegungen, dann kippt man zusammen und, sobald sich etwas zeigt, wird spektroskopiert. Das Sinnliche der Erscheinungen bleibt unbeachtet; keine Kunst manuellen Experimentierens, wohl hohe apparative Fähigkeiten“. Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie hat in den sechziger Jahren die organische Chemie revolutionär verändert. Die vorausgehende Epoche chemischer Strukturermittlung hat in den Augen der jungen Generation etwas mit Prähistorie gemein. *Kröhnke* nahm am „Stil der neuen Zeit“ mehr passiv erlebend als aktiv handelnd teil.

Der starken Persönlichkeitsausstrahlung und Wärme konnte sich niemand entziehen, der *Fritz Kröhnke* begegnete. Das Bild bliebe allzu eintönig, wollte man es nicht mit einigen Pinselstrichen farblich ergänzen. *Kröhnke* verfügte über eine staunenswert breite und tiefe Bildung; der Bogen seiner Interessen erstreckte sich von der griechischen Philosophie über Geschichte und Belletristik bis zum politischen Gegenwartsgeschehen. Seine private Bibliothek umfaßte an die 5000 Bände.

Noch in den Bereich der Naturkunde gehört seine Liebe zu Mineralien. Die Sammlung, die er schon als Kind, angeregt vom Großvater *Berthold Kröhnke*, anzulegen begann, fiel in Berlin der Kriegszerstörung anheim. 1953 faßte er den Mut zum Aufbau einer neuen, herrlichen Sammlung. Ich sehe ihn noch vor den beleuchteten Schaukästen stehen, das eine oder andere kostbare Stück erläuternd. Natur und Kunst werden eins in der Schönheit der Kristalle. Mit Stolz zeigte er Proben von „Kröhnkit“, einem Kupfersulfat-Natriumsulfat-Doppelsalz, das der Großvater *Berthold* in Chile entdeckt hatte und das nach ihm benannt wurde.

Eine weitere Passion galt der Musik; hier traten wohl Erbteil und Einfluß der musisch begabten Mutter zutage. Der Klassik und der Romantik gehörten seine Liebe. Bei einer Begegnung mit *Fritz Kröhnke* im Jahre 1952 in Tübingen gab dieser nach längerer Diskussion über Forschungsthemen die Anregung zum gemeinsamen Musikhören. Aus der bescheidenen Kollektion von Schallplatten – deren Qualität war in der frühen Nachkriegszeit miserabel – wählte er zwei Klaviersonaten von *Johannes Brahms*. *Kröhnke* setzte sich über die technischen Mängel – das Krachen und Knacken war unüberhörbar – hinweg, gab sich ganz *Edwin Fischers* Interpretation hin und verlangte ein da capo; er kannte die Sonaten auswendig. Einem Brief *Kröhnkes* von 1979 sei entnommen: „Du hast mit der Strawinsky-Platte ins Schwarze getroffen. Zwar ist mir

Strawinsky einstweilen sehr fremd, aber es wäre doch unverantwortlich, die Moderne einfach zu übersehen.“ Dies war *Kröhnkes* unnachahmliche Art klarzumachen, daß man leider nicht ins Schwarze getroffen hatte.

Die Naturliebe des Sprosses eines Holsteiner Bauerngeschlechts war in 35 Berlinjahren nicht verkümmert. Selbstgepflanzte Bäume verwandelten den Garten in Lich in ein Arboretum. „Morgens brauche ich nur die Flügeltüren meines Zimmers zur Terrasse aufmachen und ich sehe auf die herrlichen Bäume. Sie sind dankbar!“ schrieb er 1977; aus einem Brief von 1979: „Mein Rotkehlchen kommt nun im 5. Jahr. Es kennt mich und hat keine Scheu – wohl aber vor den anderen Vögeln“. Kummer bereitete *Kröhnke* das rasche Wachstum der Baumwelt. Er hatte den Platzbedarf unterschätzt und stand vor der schmerzlichen Wahl, welche Bäume entfernt werden müssen, um den verbleibenden Licht zu geben.

In den letzten Jahren sprach *Fritz Kröhnke* von einem zu schreibenden Buch, das den Titel „Das Leben ein Ganzes“ tragen sollte. Seine Gedanken wurzelten einerseits im Pantheismus, andererseits in der Mystik, als deren Vertreter ihn der Meister *Eckart von Hochheim* besonders beeindruckte. Einem Brief von 1979 sei entnommen: „Psychologisch verständlich ist der tiefe, vergebliche Wunsch des Menschen nach Fortdauer, die Scheu vor dem Wechsel. In Wahrheit ist diese Vorstellung vom Denken her unvollziehbar. Wir verlassen diese Welt hilfloser, als wir sie betreten haben, voller Fragen und Zweifel“.

Der Naturwissenschaftler verrät sich in einer das Schicksal der Menschheit betreffenden Anmerkung in einem Brief von 1979: „Ob sich die Menschheit nicht doch eines Tages umbringt? Wir bekritteln die Brontosaurier, weil sie durch ihr kleines Gehirn und die plumpen Bewegungen schließlich lebensunfähig wurden. Aber sie haben doch Jahrmillionen die Erde bevölkert – und das schaffen die Menschen bestimmt nicht“.

Im persönlichen Umgang zeigte *Fritz Kröhnke* einen tiefgründigen Humor, der einer inneren Ausgeglichenheit entsprang und die eigene Verletzbarkeit verbarg. Dieser Humor verließ ihn auch nicht in mißlichen Lagen; er diente dann als Ausgleich zur Bewahrung der *ἀταραξία*, einer unerschütterlichen Gelassenheit. So berichtete er einige Wochen nach einem Unfall im August 1980: „Die Leute liefen zusammen und ich fühlte mich – erstmals in meinem Leben – als der interessante Mittelpunkt einer Volksmasse. Ein herrliches Gefühl; nun verstehe ich Politiker weit besser“.

Besagter Unfall, ein Sturz mit Bruch der Hand und schweren Prellungen, änderte *Kröhnkes* Lebensrhythmus und warf schwere Schatten voraus. Ende Januar 1981 zwang ein Schlaganfall ihn auf ein leidensvolles Krankenlager. Am 12. April 1981 verschied *Fritz Kröhnke* im 78. Lebensjahr. Ein Wort von *Marc Aurel*, dem Philosophen auf dem römischen Kaiserthron, würde wohl Resonanz bei *Kröhnke* gefunden haben: „Wir wollen unsere Spanne durchleben und heiter beenden; wenn die reifgewordene Olive fällt, segnet sie die Erde, die sie hervorgebracht, und den Baum, der sie genährt hat“.

Rolf Huisgen *)

*) Ansprache, gehalten am 16.4.1982 in Gießen anläßlich der akademischen Gedenkfeier für *Fritz Kröhnke*.

Schriftenverzeichnis

- 1927 [1] *F. K.*, Über eine empfindliche Reaktion auf zweiwertiges Eisen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 527 (1927).
 [2] *F. K.*, Über Nachweis und Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen im Trink- und Brauchwasser, Gas-Wasserfach **70**, 510 (1927) [Chem. Zentralbl. **1927** II, 313].
- 1928 [3] *F. K.*, Über Phenylglyoxal. – Über eine empfindliche Reaktion auf zweiwertiges Eisen, Inauguraldissertation, Univ. Berlin 1928.
- 1929 [4] *H. Leuchs* und *F. K.*, Der Abbau von Brucin und Strychnin-Derivaten zum gleichen Produkt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 2176 (1929).
 [5] *H. Leuchs* und *F. K.*, Oxydationsprodukte der reduzierten Hanssen-Säure, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 2598 (1929).
- 1930 [6] *H. Leuchs* und *F. K.*, Die Oxydation des Strychnidins und Versuche mit den C_{17} - und C_{19} -Säuren aus Brucin, besonders die Umwandlung von $C_{17}H_{22}O_6N_2$ in die Hanssen-Säure $C_{16}H_{20}O_4N_2$, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 1045 (1930).
- 1931 [7] *H. Leuchs* und *F. K.*, Über die Entstehung des Dioxo-nucin-dihydrats und seine Reduktion, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 445 (1931).
 [8] *H. Leuchs* und *F. K.*, Über die katalytische Hydrierung des Dioxo-nucin-dihydrats, des Dioxo-nucidins und verwandter Basen; über die Oxidation des Dihydro-brucidins und einen zweiten Abbau des Dioxo-nucidins zu Oxy-apo-nucin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 1307 (1931).
 [9] *H. Leuchs*, *F. K.* und *H. Schulte Overberg*, Über den Zusammenhang der C_{19} -Säuren aus Brucin und Dihydro-brucin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 2539 (1931).
- 1932 [10] *H. Leuchs* und *F. K.*, Über Permanganat-Oxidationen in der Brucin-Reihe und Reduktionen von Abbausäuren, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 218 (1932).
 [11] *H. Leuchs* und *F. K.*, Über das Verhalten der Brucinonsäure gegen Bariumsuperoxyd, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 980 (1932).
- 1933 [12] *H. Leuchs* und *F. K.*, Über den Abbau der Brucinonsäure, $C_{23}H_{24}O_8N_2$, zur Base $C_{19}H_{20}O_3N_2$ und Säure $C_{16}H_{17}O_9N_3$, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **66**, 252 (1933).
 [13] *F. K.*, Über einen Abbau von Methyl- und Methylen-ketonen zu Säuren, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **66**, 604 (1933).
 [14] *F. K.*, Weitere Spaltungen an Pyridiniumsalzen und eine neue Bildungsweise von α -Keto-aldehyden, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **66**, 1386 (1933).
- 1934 [15] *F. K.*, Synthese von Pyridinium-äthanolen durch eine neuartige Aldehyd-Kondensation (I. Mitteil.) (Experimentell mitbearbeitet von *K. Fasold*), Ber. Dtsch. Chem. Ges. **67**, 656 (1934).
- 1935 [16] *F. K.*, Über Enolbetaine, I. Mitteil., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **68**, 1177 (1935).
 [17] *F. K.*, Synthese von Pyridinium-äthanolen, II. Mitteil.: Über den Mechanismus der Kondensationsreaktion. – Über Isochinolinium-äthanoole, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **68**, 1351 (1935).
- 1936 [18] *F. K.* und *H. Timmler*, Die Reduzierbarkeit von Bromketonen durch Bromwasserstoffsäure und einige Folgerungen daraus, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 614 (1936).
 [19] *F. K.*, Zur Theorie und Praxis der Halogenierung aktiver Methyl- und Methylengruppen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 921 (1936).
 [20] *F. K.* und *H. Timmler*, Die Disproportionierung der schwefligen Säure durch Eisessig-Bromwasserstoff zu Schwefelsäure und Schwefel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 1140 (1936).
 [21] *F. K.* und *E. Börner*, Über α -Keto-aldonitrone und eine neue Darstellungsweise von α -Ketoaldehyden (zugleich II. Mitteil. über Enolbetaine), Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 2006 (1936).
- 1937 [22] *F. K.* und *H. Kübler*, Über Enolbetaine, III. Mitteil.: Weitere Nachweise des reaktionsfähigen H-Atoms, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 538 (1937).
 [23] *F. K.*, Über Enolbetaine, IV. Mitteil.: Ein neuer Typus von Enolbetainen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 543 (1937).
 [24] *F. K.* und *W. Heffe*, Über Säurespaltungen, besonders von gewissen Pyridiniumsalzen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 864 (1937).
 [25] *F. K.*, Über Enolbetaine, V. Mitteil.: Umsetzung mit Säurechloriden, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 1114 (1937).
 [26] *F. K.* und *H. Kübler*, Über farbige Isonitrosobetaine, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 1117 (1937).

- [27] *F. K. und W. Heffe*, Über Enolbetaine, VI. Mitteil.: Enolbetaine ohne Pyridin-Ring. Mit einem Nachwort: Bemerkungen zu einer Arbeit von Ch. Gustafsson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 1720 (1937).
- [28] *F. K.*, Schlußwort an Herrn Ch. Gustafsson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 2166 (1937).
- [29] *F. K. und H. Schmeiss*, Über Enolbetaine, VII. Mitteil.: Aufklärung der Farbreaktionen mit Pikrylchlorid und Chloranil, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 1728 (1937).
- [30] *F. K.*, Über Enolbetaine, Habilitationsschrift (Auszug), Univ. Berlin 1937.
- 1938 [31] *F. K.*, Über Nitrone, II. Mitteil., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **71**, 2583 (1938).
- [32] *F. K.*, Über Nitrone, III. Mitteil., *cis-trans*-Isomerie bei Anilen?, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **71**, 2593 (1938).
- 1939 [33] *F. K.*, Über Eniminbetaine, I. Mitteil., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **72**, 83 (1939).
- [34] *F. K. und H. Schmeiss*, *aci*-Nitrobetaine, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **72**, 440 (1939).
- [35] *F. K.*, Carbeniat-Zwitterionen der Pyridinium-Reihe (zugleich IV. Mitteil. über Nitrone), Ber. Dtsch. Chem. Ges. **72**, 527 (1939).
- [36] *F. K.*, Über gewisse Acyldiphenylmethane und die Farbstoffe daraus (zugleich V. Mitteil. über Nitrone), Ber. Dtsch. Chem. Ges. **72**, 1731 (1939).
- [37] *F. K.*, Synthese von Pyridinium-äthanolen, III. Mitteil.: Weitere Beobachtungen bei der Synthese. Über die physiolog. Wirkung der Pyridinium-äthanoole, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **72**, 2000 (1939).
- 1940 [38] *F. K.*, Otto Kröhnke (Ein Nachruf), Ber. Dtsch. Chem. Ges. **73**, Abt. A, 158 (1940).
- [39] *F. K.*, Synthese von Pyridinium-äthanolen, IV. Mitteil.: Synthesen mit Carbäthoxymethyl-pyridiniumbromid, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **73**, 310 (1940).
- 1942 [40] *F. K. und A. Schulze*, Hydraminspaltungen, I. (vorläufige) Mitteil., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 1154 (1942).
- 1947 [41] *F. K.*, α -Keto-carbonsäuren aus α -Keto-aldonitronen (zugleich VI. Mitteil. über Nitrone), Chem. Ber. **80**, 298 (1947).
- [42] *F. K.*, Synthesen mit Pyridiniumsalzen, Angew. Chem. **59**, 23 (1947).
- 1950 [43] *F. K.*, Über tiefgefärbige Ferrocyanide, I. Mitteil.: Ein Beitrag zur Erklärung der tiefen Färbigkeit redox-mesomerer Verbindungsklassen, Chem. Ber. **83**, 35 (1950).
- [44] *F. K.*, Über das Methylen-bis-pyridiniumbromid (I. Mitteil. über Bis-pyridinium-Salze), Chem. Ber. **83**, 50 (1950).
- [45] *F. K. und O. Lüderitz*, Über das Acetonen-bis-pyridiniumbromid (II. Mitteil. über Bis-pyridinium-Salze), Chem. Ber. **83**, 60 (1950).
- [46] *F. K.*, Carbeniat-Zwitter-Ionen, II. Mitteil., Chem. Ber. **83**, 253 (1950).
- [47] *F. K.*, Carbeniat-Zwitter-Ionen, III. Mitteil.: Tiefgefärbige, mesomere Phosphoniumbetaine, Chem. Ber. **83**, 291 (1950).
- [48] *F. K.*, Experimentelle Pseudomorphosen, besonders an organischen Schwermetall-Komplexsalzen, Angew. Chem. **62**, 222 (1950).
- 1951 [49] *F. K., H. Schmeiss und W. Gottstein*, Über Enolbetaine, VIII. Mitteil.: Umsetzung mit Benzyl- und Cinnamylhalogeniden zu Phenäthyl- und Homocinnamyl-pyridiniumsalzen, Chem. Ber. **84**, 131 (1951).
- [50] *F. K.*, Synthese von Pyridinium-äthanolen, V. Mitteil.: Bildung und Spaltung der Kondensationsprodukte aus Nitrobenzyl-pyridinium-Salzen und Aldehyden, Chem. Ber. **84**, 388 (1951).
- [51] *F. K., J. Wolff und G. Jentzsch*, Synthesen von *N*-Vinyl-pyridinium-Salzen (zugleich VI. Mitteil. über die Synthese von Pyridinium-äthanolen), Chem. Ber. **84**, 399 (1951).
- [52] *F. K. und M. Meyer-Delius*, Synthesen von *N*-Vinyl-pyridinium-Salzen, II. Mitteil.: Synthese mit Hilfe von Essigsäureanhydrid, Chem. Ber. **84**, 411 (1951).
- [53] *F. K. und M. Meyer-Delius*, Neue Synthesen von Indol-Derivaten, I. Mitteil.: Eine ergiebige Isatogen-Synthese, Chem. Ber. **84**, 932 (1951).
- [54] *F. K. und M. Meyer-Delius*, Neue Synthesen von Indol-Derivaten, II. Mitteil.: Thermische Spaltung von *N*-Vinyl-pyridiniumsalzen, Chem. Ber. **84**, 941 (1951).
- [55] *F. K. und G. Jentzsch*, Kondensationen von Allyl- und Cinnamyl-pyridiniumsalzen mit Aldehyden, Chem. Ber. **84**, 948 (1951).
- [56] *F. K.*, Die Kondensation von Nitrobenzyl-isochinolinium- und -chinolinium-Salzen mit aromatischen Aldehyden, Chem. Ber. **84**, 956 (1951).
- 1952 [57] *F. Bohlmann und F. K.*, Konstitution, Lichtabsorption und reaktives Verhalten der farbigen Pyridiniumbetaine, Naturwissenschaften **39**, 43 (1952).
- [58] *F. K.*, Synthesen mit Hilfe von Pyridinium-Salzen, Angew. Chem. **64**, 82 (1952).
- [59] *F. K. und I. Vogt*, Über Benzyl-pyridinium-Salze und ihre Umsetzungen mit aromatischen Aldehyden, Chem. Ber. **85**, 368 (1952).

- [60] F. K. und I. Vogt, Lichtchemische Synthese von Isatogenen aus Pyridinium-äthanolen, Chem. Ber. **85**, 376 (1952).
- [61] F. K., Hermann Leuchs (1879–1945), Ein Nachruf, Chem. Ber. **85**, A LV (1952).
- [62] F. K., Tieffarbigkeit von Salzen infolge Redoxmesomerie der Ionen, Angew. Chem. **64**, 401 (1952).
- 1953 [63] F. K. und I. Vogt, Tieffarbige Oktacyanomolybdate mit organischem Kation, Chem. Ber. **86**, 1132 (1953).
- [64] F. K., G. Kröhnke und I. Vogt, Synthese des 2-Vinyl- und des 2-Styrylisatogens, Chem. Ber. **86**, 1500 (1953).
- [65] F. K. und I. Vogt, Untersuchungen an Benzyl-isochinolinium- und -chinolinium-Salzen, Chem. Ber. **86**, 1504 (1953).
- [66] F. K. und K. Ellegast, Umphenacylierungen am Pyridinstickstoff, Chem. Ber. **86**, 1554 (1953).
- [67] F. K. und K. Ellegast, Selektives Bromieren von Methylketonen und Bromierungen mit Bromketonen, Chem. Ber. **86**, 1556 (1953).
- [68] F. K. und I. Vogt, Neues über Pyridiniumaufspaltungen, Angew. Chem. **65**, 540 (1953).
- [69] F. K., Synthesen mit Hilfe von Pyridiniumsalzen, Angew. Chem. **65**, 605 (1953).
- 1954 [70] F. K., Über tieffarbige Hexacyano-ferrate(II) mit organischem Kation (zugleich III. Mitteil. über „Bathochromie durch Salzbildung“), Chem. Ber. **87**, 1126 (1954).
- [71] F. K. und I. Vogt, Pyridinium-Aufspaltung zu Enaminen und eine neue Synthese von Desoxybenzoinen, Liebigs Ann. Chem. **589**, 26 (1954).
- [72] F. K. und I. Vogt, Eine Synthese von α -Aminoalkoholen aus O-Acyl-pyridinium-äthanolen, Liebigs Ann. Chem. **589**, 45 (1954).
- [73] F. K. und I. Vogt, Synthese von N-Styryl-piperidinen, Liebigs Ann. Chem. **589**, 52 (1954).
- [74] F. K. und I. Vogt, Neues über Pyridiniumaufspaltungen. Eröffnungs- und Vortrags-tagung der Chem. Ges. in der DDR, 21. – 23. 10. 1953 in Leipzig, 1954, S. 50.
- 1955 [75] F. K. und Cl. Thoma, Silikonöl in der Laboratoriumspraxis, Angew. Chem. **67**, 128 (1955).
- [76] F. K., Farbvertiefte Jodide, Rhodanide und andere Salze, Chem. Ber. **88**, 851 (1955).
- [77] F. K., Das magnetochemische Verhalten „tieffarbiger“ Salze. – Über tieffarbige Oktacyanowolframate mit organischem Kation, Chem. Ber. **88**, 863 (1955).
- [78] K. Schilling, F. K. und B. Kickhöfen, Synthesen von Imidazopyridinen, I (I. Mitteil. über Imidazopyridine und verwandte Ringsysteme), Chem. Ber. **88**, 1093 (1955).
- [79] F. K. und B. Kickhöfen, Synthesen von Imidazopyridinen, II, Chem. Ber. **88**, 1103 (1955).
- [80] B. Kickhöfen und F. K., Zur Kenntnis des Imidazothiazol-Ringsystems, Chem. Ber. **88**, 1109 (1955).
- [81] F. K., B. Kickhöfen und Cl. Thoma, Ortsbestimmungen bei Imidazopyridinen, Chem. Ber. **88**, 1117 (1955).
- [82] F. K., Neues über das Pyridin. – Kolloquium des Bezirksverbandes Mitteldeutsch-land am 6. Mai 1955.
- [83] F. K., Salzbildung und Farbe, Chem. Tech. (Leipzig) **7**, 563 (1955).
- 1956 [84] F. K., M. Meyer-Delius und I. Vogt, Die Aufspaltung des Pyridiniumringes in Vinyl-pyridiniumsalzen durch Alkali/Aceton, Liebigs Ann. Chem. **597**, 87 (1956).
- [85] W. Heffe und F. K., Eine einfache, ergiebige Synthese von symmetrischen und un-symmetrischen Dibenzoyläthylenen, Chem. Ber. **89**, 822 (1956).
- [86] F. K. und K. Ellegast, Anlagerungen von Methyl- und Methylen-Ketonen an Pyridini-umbasen (Über Pseudobasen, I), Liebigs Ann. Chem. **600**, 176 (1956).
- [87] F. K. und K. Ellegast, Spaltungen 4-substituierter Pyridiniumsalze. Ein ergiebiger Weg zu 4-Acalkylpyridinen und zum 2,7-Naphthyridin-Ringsystem (Über Pseudoba-sen, II), Liebigs Ann. Chem. **600**, 198 (1956).
- [88] F. K. und I. Vogt, Methylketon-Addukte der Chinolinium- und Isochinolinium-Reihe (Über Pseudobasen, III), Liebigs Ann. Chem. **600**, 211 (1956).
- [89] F. K. und I. Vogt, Dehydrierung von Methylketon-Addukten der Chinolinium-Reihe zu 2- und zu 4-„Dehydro“-Verbindungen (Über Pseudobasen, IV), Liebigs Ann. Chem. **600**, 228 (1956).
- 1957 [90] F. K., Zur sogenannten Beckmann-Umlagerung der Nitrone, Liebigs Ann. Chem. **604**, 203 (1957).

- [91] F. K. und H. L. Honig, Versuche in der Acridinium-Reihe (Über Pseudobasen, V), Chem. Ber. **90**, 2215 (1957).
- [92] F. K. und H. L. Honig, Notiz zur Kenntnis der Acridiniumsalze, Chem. Ber. **90**, 2226 (1957).
- [93] F. K. und I. Vogt, meta-Substitution im Chinolin- und Isochinolinkern von Pseudobasen-Addukten (Über Pseudobasen, VI), Chem. Ber. **90**, 2227 (1957).
- [94] F. K., Cyclische und nichtcyclische tieffarbige Salze, Chem. Ber. **90**, 2236 (1957).
- [95] F. K., H. Leister und I. Vogt, Nitrone oder Anile?, Chem. Ber. **90**, 2792 (1957).
- 1958 [96] F. K. und H. Leister, Zur Umsetzung geminaler Dihalog-Verbindungen mit Pyridinbasen, Chem. Ber. **91**, 1295 (1958).
- [97] F. K. und G. Kröhnke, Über Aroylcyanid-anile, Chem. Ber. **91**, 1474 (1958).
- [98] F. K. und H. Leister, Heterocyclus aus Aroylcyanid-anilen, Chem. Ber. **91**, 1479 (1958).
- [99] F. K., Inter-ionare Mesomerie, J. Prakt. Chem. [4] **6**, 235 (1958).
- 1959 [100] F. K. und K. F. Gross, Beispiele zur King-Reaktion, Chem. Ber. **92**, 22 (1959).
- [101] F. K. und K. F. Gross, Bathochromie bei Anilen durch Komplexbildung und Adsorption, Chem. Ber. **92**, 36 (1959).
- [102] F. K. und K. Dickoré, Reaktionen cyclischer Oxonium-Ionen mit nucleophilen Partnern, Chem. Ber. **92**, 46 (1959).
- [103] F. K. und H. L. Honig, Additionen aktiver Methylenverbindungen an Acridin, Liebigs Ann. Chem. **624**, 97 (1959).
- [104] F. K., Friedrich Krollpfeiffer† (1892–1957). In memoriam, Chem. Ber. **92**, IC–CXX (1959).
- 1960 [105] F. K. (mit H. Dickhäuser, K. Dickoré und I. Vogt), Synthesen neuartiger Cyanine, Angew. Chem. **72**, 327 (1960).
- [106] K. Dickoré und F. K., Neuartige Cyanine, I, Chem. Ber. **93**, 1068 (1960).
- [107] K. Dickoré und F. K., Neuartige Cyanine, II, Chem. Ber. **93**, 2479 (1960).
- [108] F. K., G. Kröhnke und G. M. Ahrenholz, Über Phenacyläther und -thioäther, I: Umsetzungen mit Phenyl-phenacyläthern, J. Prakt. Chem. [4] **11**, 239 (1960).
- [109] F. K., G. Kröhnke und H. Bernhardt, Über Phenacyläther und -thioäther, II: Phenyl- μ -bromphenacyläther, J. Prakt. Chem. [4] **11**, 249 (1960).
- [110] F. K., G. M. Ahrenholz und K. F. Gross, Über Phenacyläther und -thioäther, III: Umsetzungen mit Phenyl-phenacyl-thioäthern, J. Prakt. Chem. [4] **11**, 256 (1960).
- [111] F. K., Vertreter der Organischen Chemie an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin von der Reichsgründung bis zum Jahre 1945. Aus: „Studium Berolinense“. Gedenkschrift zur 150. Wiederkehr des Gründungsjahres der Friedrich-Wilhelms-Univ., Bd. II, S. 827/844 (1960).
- 1961 [112] F. K., Organische Chemiker der Universität Berlin, Nachr. Chem. Tech. **9**, 240 (1961).
- [113] F. K., Hermann O. L. Fischer (Nachruf), Privatdruck, Jan. 1961.
- [114] F. K. und H. Steuernagel, 1,3-Dipolare Addition mit einem N-methylen-aktiven Cyclimoniumsalz, Angew. Chem. **73**, 26 (1961).
- [115] W. Zecher und F. K., Eine neue Synthese substituierter Pyridine, I: Grundzüge der Synthese, Chem. Ber. **94**, 690 (1961).
- [116] W. Zecher und F. K., Eine neue Synthese substituierter Pyridine, II: Einige Varianten und Sonderfälle, Chem. Ber. **94**, 698 (1961).
- [117] W. Zecher und F. K., Eine neue Synthese substituierter Pyridine, III: Pyridine aus Phenyl-phenacyl-(thio)äthern sowie aus ω -Cyan-acetophenon, Chem. Ber. **94**, 707 (1961).
- [118] F. K., H. Dickhäuser und I. Vogt, Zur Konstitution der sogenannten Xanthoapocyanine, Liebigs Ann. Chem. **644**, 93 (1961).
- 1962 [119] F. K. und H. Schäfer, Die Darstellung des 4-Nitro-pyridins und seine Molekülverbindungen mit Phenolen, Chem. Ber. **95**, 1098 (1962).
- [120] F. K. und H. Schäfer, Die Umsetzung des 4-Nitro-pyridins mit Benzylhalogenid, Chem. Ber. **95**, 1104 (1962).
- [121] F. K. und K. Gerlach, Pyridinium-Derivate der Dithioessigsäure, I, Chem. Ber. **95**, 1108 (1962).
- [122] F. K., K. Gerlach und K.-E. Schnalke, Pyridinium-Derivate der Dithioessigsäure, II, Chem. Ber. **95**, 1118 (1962).
- [123] K. Gerlach und F. K., Die Reaktion von Pyridiniumbetainen mit α -Nitroso- β -naphthol, Chem. Ber. **95**, 1124 (1962).

- [124] *F. K. und W. Zecher*, Zur Konstitution der Betaine aus Phenacyl-cyclimmoniumsalzen, I: Phenacyl-isochinolinium- und -chinoliniumbetaine, *Chem. Ber.* **95**, 1128 (1962).
- [125] *F. K.*, Vergleichende Anatomie aromatischer Heterocyclen, *Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR* **9**, 166 (1962).
- [126] *F. K. und W. Zecher*, Synthesen durch Michael-Addition von Pyridiniumsalzen, *Angew. Chem.* **74**, 811 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 626 (1962).
- 1963 [127] *F. K. und H. H. Steuernagel*, Zur Amidin-Synthese von Franz Sachs, *Chem. Ber.* **96**, 486 (1963).
- [128] *F. K. und H. H. Steuernagel*, Cyanierte Anile und Nitrone aus aliphatischen und araliphatischen Nitroverbindungen, *Chem. Ber.* **96**, 494 (1963).
- [129] *F. K. und W. Friedrich*, Zur Konstitution der Betaine aus Phenacyl-cyclimmoniumsalzen, II: Die Alkaliprodukte aus Benzthiazoliumsalzen, *Chem. Ber.* **96**, 1195 (1963).
- [130] *F. K. und W. Weis*, Orthoester als basische Katalysatoren, *Liebigs Ann. Chem.* **669**, 52 (1963).
- [131] *F. K.*, Synthesen mit Hilfe von Pyridinium-Salzen (III), *Angew. Chem.* **75**, 181 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 225 (1963).
- [132] *F. K.*, Synthesen mit Hilfe von Pyridinium-Salzen (IV), *Angew. Chem.* **75**, 317 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 380 (1963).
- 1964 [133] *F. K. und H. H. Steuernagel*, Zur Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *N*-methylen-aktive Pyridinium- und Isochinoliniumsalze, *Chem. Ber.* **97**, 1118 (1964).
- [134] *F. K., E. Schmidt und W. Zecher*, Neue Pyrimidin-Synthesen, *Chem. Ber.* **97**, 1163 (1964).
- [135] *F. K. und W. Weis*, Justus v. Liebig und das Gießener Liebig-Museum, Brühl'sche Universitätsdruckerei, Gießen 1964.
- [136] *F. K. und W. Weis*, Eine neue Indolizin-Synthese, *Liebigs Ann. Chem.* **679**, 136 (1964).
- [137] *F. K. und B. Sander*, Über kristallisierte Azidoferrate(III), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **334**, 66 (1964).
- [138] *F. K., H. Schnegelberger und W. Weis*, Synthesen von 1-Hydroxy-dehydrochinolinizinium-, Oxa- und Aza-dehydrochinoliniziniumsalzen, *Chem. Ber.* **97**, 3566 (1964).
- [139] *F. K.*, Synthesen mit Hilfe von Pyridiniumsalzen, *Chem. Labor Betr.* **15**, 497 (1964).
- 1965 [140] *E. Deggau, F. K., K. E. Schnalke, Hj. Staudinger und W. Weis*, Eine Routinemethode zur Bestimmung von Serumeisen, *Z. Klin. Chem.* **3**, 102 (1965).
- [141] *F. K.*, August Kekulé. Zur Jahrhundertfeier der Benzolformel, *Chem. Labor Betr.* **16**, 353 (1965).
- [142] *C. Brandt, G. v. Foerster und F. K.*, Über Dihydrochinoxaline und Radikale der Chinoxalinreihe, *Liebigs Ann. Chem.* **688**, 189 (1965).
- [143] *G. Niederdelmann und F. K.*, Neuartige Cyanine, IV: Ein neuer Weg zum Indolizino[1,2-*c*]chinolinium-Ringsystem, *Liebigs Ann. Chem.* **688**, 196 (1965).
- [144] *W. Friedrich, F. K. und P. Schiller*, 4*H*-1,4-Benzthiazine aus Benzthiazoliumsalzen, *Chem. Ber.* **98**, 3804 (1965).
- [145] *W. Friedrich, H. Kehr, F. K. und P. Schiller*, Zur Einwirkung von Alkali auf Benzthiazolium- und Thiazoliumsalze, *Chem. Ber.* **98**, 3808 (1965).
- [146] *F. K.*, Zur Typologie aromatischer Heterocyclen, *Mitteilungsbl. Chem. Ges. DDR* **12**, 245 (1965).
- 1966 [147] *W. Augstein und F. K.*, Synthesen des Benzo[*a*]- und des Naphtho[2,3-*b*]indolizin-Ringsystems, *Liebigs Ann. Chem.* **697**, 158 (1966).
- 1967 [148] *H. Ahlbrecht und F. K.*, Zur Reaktion von Isochinoliniumsalzen mit aromatischen Aldehyden, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 967.
- [149] *H. Ahlbrecht und F. K.*, Die Einwirkung aliphatischer Amine auf *N*-Stilbyl- und *N*-Styryl-pyridiniumsalze, *Liebigs Ann. Chem.* **701**, 126 (1967).
- [150] *F. K. und H. Ahlbrecht*, Notiz über eine verbesserte Darstellung β -substituierter *N*-Styryl-pyridiniumsalze, *Chem. Ber.* **100**, 1756 (1967).
- [151] *H. Ahlbrecht und F. K.*, Die Einwirkung von Methylketonen auf substituierte *N*-Vinyl-pyridiniumsalze, *Liebigs Ann. Chem.* **704**, 133 (1967).
- [152] *H. Ahlbrecht, J. Fröhlich, U. Habermatz und F. K.*, Zur Struktur der Alkaliprodukte aus *N*-Phenacyl-isochinoliniumsalzen, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3649.
- [153] *H. Ahlbrecht und F. K.*, Zur Reaktion von Isochinoliniumsalzen mit aromatischen Aldehyden, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3653.

- [154] *G. Eigler, F. K. (Verfasser), T. v. Uexküll und K. Vosschulte*, In memoriam Dr. Heinz Götz, Gießener Hochschulblätter **14**, 1 (1967).
- 1968 [155] *R. Rehberg und F. K.*, Michael-Additionen von 1,3-Diketonen an α,β -ungesättigte Ketone, Liebigs Ann. Chem. **717**, 91 (1968).
- [156] *H. Ahlbrecht und F. K.*, Über Pseudobasen, VIII: Spektroskopische Untersuchungen an Dihydro-Heterocyclen, Liebigs Ann. Chem. **717**, 96 (1968).
- 1969 [157] *F. W. Kröck und F. K.*, Zur Konstitution der Acylierungsprodukte von α -Picoliniumsalzen, I: Eine neue Indolizinsynthese, Chem. Ber. **102**, 659 (1969).
- [158] *F. W. Kröck und F. K.*, Zur Konstitution der Acylierungsprodukte von α -Picoliniumsalzen, II: Beobachtungen an der neuen Indolizinsynthese, Chem. Ber. **102**, 669 (1969).
- [159] *H. Ahlbrecht, J. Blecher und F. K.*, Zum Problem der Imin-Enamin-Tautomerie, Tetrahedron Lett. **1969**, 439.
- [160] *F. K.*, Heute noch alte Sprachen? Die Loburg, Jahresschrift des Gymnasiums und Collegium Johanneum in Ostbevern, Schloß Loburg 1969.
- [161] *F. K. und D. Mörlers*, Ringöffnung an Chinoliziniumsalzen mit aromatischen Aminen und Folgereaktionen, Tetrahedron Lett. **1969**, 3441.
- [162] *H. G. Nordmann und F. K.*, O-Acylierte vinyloge Säureamide, Angew. Chem. **81**, 747 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 756 (1969).
- [163] *H. G. Nordmann und F. K.*, C – N-Spaltung bei O-alkylierten Formamiden, Angew. Chem. **81**, 1004 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 984 (1969).
- [164] *F. K. und H. G. Nordmann*, Neuartige Cyanine, V: Unsymmetrische Pyridinium-betain-cyanine, Liebigs Ann. Chem. **730**, 158 (1969).
- 1970 [165] *H. G. Nordmann und F. K.*, Neuartige Cyanine, VI: O-Acylierte vinyloge Säureamide, Liebigs Ann. Chem. **731**, 80 (1970).
- [166] *J. Fröhlich, U. Habermatz und F. K.*, Zur Struktur der Alkaliprodukte aus N-Phenacyl-4-methyl-thiazoliumsalzen, Tetrahedron Lett. **1970**, 271.
- [167] *H. Dickhäuser und F. K.*, Notiz über die Einwirkung von Diäthylamin auf o-Nitrobenzaldehyd, Chem. Ber. **103**, 320 (1970).
- [168] *F. K., K. E. Schnalke und W. Zecher*, Notiz zur Pyridonsynthese von *J. Thesing*, Chem. Ber. **103**, 322 (1970).
- [169] *F. K. und A. Chlopoczik*, Farbaufnahmen experimenteller Pseudomorphosen, Z. Dtsch. Gemmol. Ges. **19**, 12 (1970).
- [170] *H. Rembges, F. K. und I. Vogt*, Die Reaktion von Nitrobenzylpyridiniumsalzen mit Phenylhydroxylamin, Chem. Ber. **103**, 3427 (1970).
- [171] *H. Rembges und F. K.*, Umlagerungen von Azoxyverbindungen, Chem. Ber. **103**, 3437 (1970).
- 1971 [172] *D. Mörlers und F. K.*, Eine neue Ringöffnung an Chinoliziniumsalzen und deren Folgereaktionen, Liebigs Ann. Chem. **744**, 65 (1971).
- [173] *H. Ahlbrecht, J. Blecher und F. K.*, Die Kondensation von Hydratropaaldehyd mit primären Aminen, Tetrahedron **27**, 2169 (1971).
- [174] *J. Fröhlich und F. K.*, Indolizine aus Phenacyl-cyclimoniumsalzen, Chem. Ber. **104**, 1621 (1971).
- [175] *F. W. Kröck und F. K.*, Eine neue Indolizin-Synthese mit 2-Acyl-pyridinen, I: Azomethine von 1-Amino-indolizinen und deren Abbauprodukte, Chem. Ber. **104**, 1629 (1971).
- [176] *F. W. Kröck und F. K.*, Eine neue Indolizin-Synthese mit 2-Acylpyridinen, II: Blaue Azacyanine, Chem. Ber. **104**, 1645 (1971).
- [177] *D.-B. Reuschling und F. K.*, Ringschlüsse unter HNO₂-Abspaltung und C – C-Verknüpfung, II: Synthese neuer Ringsysteme, Chem. Ber. **104**, 2103 (1971).
- [178] *D.-B. Reuschling und F. K.*, Ringschlüsse unter HNO₂-Abspaltung und C – C-Verknüpfung, III: Ein neuartiger Ringschluß unter HNO₂-Abspaltung, Chem. Ber. **104**, 2110 (1971).
- 1972 [179] *D.-I. Schütze, H. Timmler und F. K.*, Notiz über Thiazolyl-pyridiniumsalze, Chem. Ber. **105**, 3121 (1972).
- [180] *W. Kiel und F. K.*, Cyclisierungsreaktionen bei der Einwirkung von Nitromethan auf N-Phenacyl- und N-Acetyl-cyclimoniumsalze, Chem. Ber. **105**, 3709 (1972).
- [181] *W. Kiel und F. K.*, Notiz über die Nitrierung des 2-Phenylpyrrolo[2,1-a]isochinolins, Chem. Ber. **105**, 3757 (1972).
- [182] *D. I. Schütze und F. K.*, Rote Dihydroindolizine aus N-Phenacyl-pyridinium-Salzen, Liebigs Ann. Chem. **765**, 20 (1972).

- [183] *D. I. Schütze und F. K.*, Umsetzungen von Phenylglyoxalen mit *N*-Phenacylimidazolium-Salzen und mit 4-Nitrobenzyl-pyridiniumbromid, *Liebigs Ann. Chem.* **765**, 29 (1972).
- [184] *W. Kiel, F. K. und G. Schneider*, Zum Mechanismus der Kern-Anlagerung nucleophiler Agenzien an Salze von *N*-Heterocyclen, *Liebigs Ann. Chem.* **766**, 45 (1972).
- [185] *F. K.*, Berichtigung und Ergänzung zur Arbeit von *F. K. und D. Mörl*, Ringöffnung an Chinoliniumsalzen mit aliphatischen Aminen und Folgereaktionen, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2607.
- 1973 [186] *V. Mann, G. Schneider und F. K.*, Addition des Chloroformat-Anions an Cyclimonium-Kationen, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 683.
- [187] *U. Habermalz und F. K.*, Nucleophile Cyclisierungen an Cyclimoniumsalzen, *Chem. Ber.* **106**, 1549 (1973).
- [188] *F. K.*, Liebig und die Gegenwart. — Vortrag anlässlich des 100. Todestages von Justus von Liebig am 27. April 1973, *Chem. Labor Betr.* **24**, 439 (1973).
- [189] *F. K.*, Leben, Wesen und Wirken Liebigs, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 547.
- [190] *F. K.*, Leben, Wesen und Wirken Liebigs, *Gießener Universitätsblätter* **1973**, 9.
- 1975 [191] *U. Habermalz, B. Reinshagen und F. K.*, Notiz über 4,5-Dihydro-imidazo-chinoliniumsalze, *Chem. Ber.* **108**, 984 (1975).
- [192] *P. Wild und F. K.*, Ein Weg zu 2,6-Dihydroxypiperidinen, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 849.
- [193] *J. Curtze, P. Wild und F. K.*, Über *N,N'*-Methylen-bis(acylmethylen)-dicyclimoniumsalze, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 864.
- 1976 [194] *F. K.*, The Specific Synthesis of Pyridines and Oligopyridines (In collaboration with *D. Drechsler, R. W. Rehberg, and W. Zecher*) — Part 5 of the series „Synthesen mit Hilfe von Pyridiniumsalzen“, *Synthesis* **1976**, 1.
- [195] *H. Pauls und F. K.*, Untersuchungen an 2-Chlorpyridinium-Salzen, I: Dipyrido[1,2-*a*:1',2'-*c*]imidazol-10-ium- und Pyrdo[2,1-*b*]oxazolium-Salze, *Chem. Ber.* **109**, 3646 (1976).
- [196] *H. Pauls und F. K.*, Untersuchungen an 2-Chlorpyridinium-Salzen, II: 2-Thiopyridone und Pyrdo[2,1-*b*]thiazolium-Salze, *Chem. Ber.* **109**, 3653 (1976).
- 1977 [197] *H. Pauls und F. K.*, Untersuchungen an 2-Chlorpyridinium-Salzen, III: Umsetzungen mit CH-aciden Verbindungen und Übergang in Indolizine, *Chem. Ber.* **110**, 1294 (1977).
- [198] *K. H. Duchardt und F. K.*, (Trihalogenmethyl)dihdropyridine, *Chem. Ber.* **110**, 2669 (1977).
- [199] *F. K.*, Abgewandelte Reagensgläser, *Chem. Labor Betr.* **28**, 24 (1977).
- [200] *G. Müller, K. H. Duchardt und F. K.*, Über die 1,3-dipolare Cyclodimerisierung des 2-(4-Nitrobenzyl)isochinolinium-Betains, *Chem. Ber.* **110**, 3224 (1977).
- [201] *K. H. Duchardt und F. K.*, Untersuchungen an α -Chlorcyclimonium-Salzen, IV: Weitere Heteropolycyclen-Systeme und deren Dihydro-Vorstufen, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1692.
- 1978 [202] *G. Müller, R. Dach und F. K.*, Methylenbasen aus 1-Methylisochinoliniumsalzen, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1889.
- 1979 [203] *J. Curtze, R. Dach, K. H. Duchardt und F. K.*, Die Synthese von Fluoranthenen und verwandten aromatischen Polycyclen mit Hilfe von Pyridiniumsalzen, *Chem. Ber.* **112**, 2197 (1979).

Patente

- 1) D.R.P. 641 270, Klasse 12p Gruppe 1₀₁ vom 26. Januar 1937; Beginn 26. Januar 1934, Dr. *Fritz Kröhnke*, Berlin-Schlachtensee: Verfahren zur Darstellung von durch heterocyclische Reste substituierten Pyridiniumäthanolen.
- 2) D.R.P. 641 271 vom 26. Januar 1937; Beginn 26. Januar 1934, Verfahren zur Darstellung von aromatisch substituierten Pyridiniumäthanolen.
- 3) D.R.P. 641 475 vom 5. Februar 1937; Beginn 26. Januar 1934, Verfahren zur Darstellung von aliphatisch und fettaromatisch substituierten Pyridiniumäthanolen.
- 4) D.R.P. 682 255, Klasse 12p, Gruppe 1₀₁ vom 11. Oktober 1939; Dr. *Fritz Kröhnke* in Berlin-Wannsee, Verfahren zur Darstellung von substituierten Vinylpyridiniumverbindungen; Beginn 10. Juli 1936.

- 5) D.R.P. 736978, Klasse 120, Gruppe 7₀₃ vom 9. Juli 1945; Dr. *Fritz Kröhnke* in Berlin-Wannsee, Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und Ketonen aus Nitronverbindungen; Beginn 6. Dezember 1938.
- 6) D.R.P. 755943, Klasse 120, Gruppe 8 vom 22. Juni 1953; Dr. *Fritz Kröhnke*, Säckingen (Baden), Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und Ketonen aus Nitronverbindungen; Beginn 5. August 1938.
- 7) Patentanmeldung „Verfahren zur Herstellung von Pyridinderivaten“ vom 20. Oktober 1960 = F 32378 IVd, 12p, für Farbenfabriken Bayer AG. Deren Zeichen Le A 6300 (Bearbeiter Dr. *Siegfried Thomas*), 18 Beispiele, später noch 8 weitere Beispiele, z.T. von Dr. *D. Drechsler*. Fallengelassen durch Bayer AG mit Schreiben vom 27. Mai 1968.

[173/82]