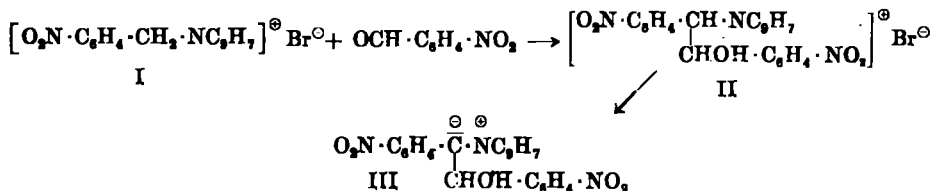


### 138. Fritz Kröhnke: Die Kondensation von Nitrobenzyl-isochinolinium- und -chinolinium-Salzen mit aromatischen Aldehyden\*)

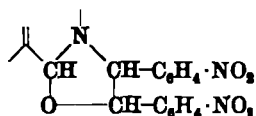
[Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen/Baden]  
(Eingegangen am 28. August 1951)

Nitrobenzyl-chinolinium- und vor allem -isochinolinium-Salze kondensieren sich mit aromatischen Aldehyden unter dem Einfluß starker Natronlauge zu „Chinolinium- bzw. Isochinolinium-äthanolen“, die aber als gelbe Betaine, nicht als Salze anfallen. Deren nicht isolierbare Acyl-Derivate gehen spontan in hellgelbe Vinyl-isochinolinium-Salze über, die mit Alkali zinnberrote Betaine geben.

Die an Nitrobenzyl-pyridinium-Salzen gewonnenen [Feststellungen über die Kondensierbarkeit mit aromatischen Aldehyden, besonders den Nitrobenzaldehyden<sup>1)</sup> sind nun auf Nitrobenzyl-(iso)chinolinium-Salze übertragen worden, wobei besonders das *p*-Nitro-benzyl-isochinolinium-bromid (I) herangezogen wurde. Dieses Salz kondensiert sich mit den drei Nitrobenzaldehyden in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von 10 *n* NaOH schon bei 0° in wenigen Minuten recht vollständig; aber es entstehen nicht, wie in der Pyridinium-Reihe, die quartären Salze, sondern die tiefgelben Betaine daraus, die als Carbeniat-Zwitterionen gemäß Formel III aufgefaßt werden, und die in der Pyridinium-Reihe bisher nicht erhalten wurden. Der Unterschied hängt wohl mit der geringeren Basizität des Isochinolinium-Kations zusammen, wozu noch die geringere Löslichkeit der Isochinolinium-Verbindungen kommt, die auch den rückläufigen Zerfall erschwert. Verwendet man aber 2 *n* NaOH als Kondensationsmittel, so erhält man neben dem Betain auch etwas „Äthanol-bromid“ (II), das reichlich (zu 60%) mitentsteht bei Verwendung von 2 *n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:



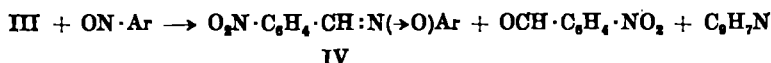
Der für das Betain III gefundenen Summenformel C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> werden zahlreiche, mögliche Konstitutionsformeln gerechnet. Die Annahme des Vorliegens einer Molekül-Verbindung konnte indessen durch die Isolierung selbständiger, farbloser Salze — Bromid, Perchlorat — sowie durch das Ergebnis der Einwirkung von Essigsäureanhydrid ausgeschlossen werden. Die tiefgelbe Farbe spricht, ebenso wie der Ausfall der Pikrylchlorid-Reaktion (s. Versuchsteil), gegen die Annahme eines Dihydro-isochinolons oder von dessen Anhydrid mit der nebenstehenden Gruppierung.



\*) Zugleich VII. Mitteil. über „Synthese von Pyridinium-äthanolen“; VI. Mitteil.: B. 84, 399 [1951]. <sup>1)</sup> B. 84, 388 [1951].

Und eine Öffnung des Isochinolinium-Ringes würde nach allen Erfahrungen rote Farbe bedingen.

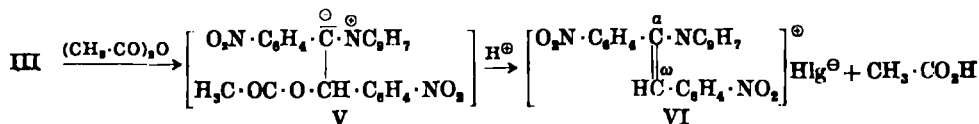
Die neu aufgefundenen Isochinolinium-betaine sind getrocknet beständige, gelbe Verbindungen, die in den meisten organischen Mitteln mehr oder minder löslich sind. Versetzt man ihre Lösung in Chloroform mit Pikrylchlorid, so beobachtet man eine langsam tief blau, später violett werdende Färbung wie beim Ausgangssalz I, aber im Gegensatz dazu bereits ohne Alkali-Zusatz. Die Möglichkeit zum reversiblen Zerfall zeigt sich bei der Einwirkung von *p*-Nitroso-dimethylanilin auf das Betain III, die — auch hier bereits ohne Alkali-Zusatz — nach folgender Gleichung verläuft:



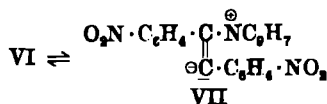
Es entsteht also unter Freisetzung des Aldehyds und des Isochinolins das Nitron IV, das auch aus I selbst mit Nitrosodimethylanilin + Alkali erhalten wird.

Die Tatsache, daß zwei charakteristische Umsetzungen solcher Benzyl-cyclammonium-Salze, die mit Pikrylchlorid und die mit Nitrosodimethylanilin, bei den Isochinoliniumbetain-äthanolen bereits ohne Alkali-Zusatz sehr glatt vonstatten gehen, zeigt, daß in der Pyridinium-Reihe die Rolle des Alkalis in der Bildung des Betains besteht, das sich aber hier bisher nicht isolieren ließ.

Während bei den Pyridinium-äthanolen die Einwirkung von Essigsäureanhydrid durchweg zu Acetyl-Derivaten geführt hatte, die mehr oder minder leicht unter Abspaltung von Essigsäure in Vinyl-pyridinium-Salze übergeführt werden konnten<sup>2)</sup>, gelang es in der Isochinolinium-Reihe bis jetzt nicht, die Acetyl-Derivate (V) zu fassen; bereits Essigsäureanhydrid bewirkt die Überführung in die gelben subst. Vinyl-isochinolinium-Salze (VI):



Das gleiche Vinyl-isochinolinium-Salz VI wurde demgemäß auch bei der Einwirkung von Benzoesäureanhydrid + Benzoylbromid auf III erhalten. Mit Alkali geht VI in das zinnoberrote, durchaus beständige Betain VII über, das mit Säure glatt das Salz VI zurückbildet.



Für dieses Betain VII wird gleichfalls die Carbeniat-Zwitterionen-Formel angenommen, weil die Öffnung des Isochinolinium-Ringes mit der ermittelten Summenformel nicht übereinstimmen würde. Man sieht, daß die Betaine der zweifach

<sup>2)</sup> B. 84, 395, 411 [1951].

nitrierten Isochinolinium-äthanol gelb, ihre Salze farblos sind, während bei den Vinyl-Verbindungen daraus die Betaine leuchtend rot und die Salze gelb sind.

Der Versuchsteil beschreibt die gelungenen Kondensationen von *p*- und *m*-Nitro-benzyl-isochinoliniumbromid mit den drei Nitrobenzaldehyden und auch mit *o*- und *m*-Chlor-benzaldehyd. Ferner wurde das *p*-Nitro-benzyl-chinoliniumbromid mit den drei Nitrobenzaldehyden umgesetzt; die Ausbeuten waren gut, doch zeigten die rotbraunen Kondensationsprodukte nur geringe Kristallisationsneigung.

#### Beschreibung der Versuche

Äthanol-betain III aus *p*-Nitro-benzyl-isochinoliniumbromid (I) und *p*-Nitro-benzaldehyd: 2 g Bromid I (Mol.-Gew. 345.2) und 2 g Aldehyd (Mol.-Gew. 151.1) (2 Molk.) in 16 ccm Alkohol versetzt man bei 20° mit 0.6 ccm 10*n*NaOH in 4 ccm Alkohol; man kühlt dann die nun braungelbe Lösung auf 0°. Sie trübt sich nach wenigen Sekunden plötzlich und scheidet ein Harz aus, das allmählich unter der Lösung oder beim Verreiben mit Alkohol durchkristallisiert: nach 12 Stdn. werden 2.3 g = 95% d.Th. (bez. auf I) abfiltriert. Mit der halben Menge an Aldehyd und der halben Menge an Natronlauge erhält man 85% d.Theorie. Verwendet man bei der Darstellung 2*n* statt 10*n*NaOH, so enthält das Produkt etwas „Äthanol-bromid“ (II); dieses entsteht zu 60% d.Th. neben 25–30% an mit Eisessig abtrennbarem Betain, wenn man zur Kondensation 2*n* Na<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> verwendet und dabei schüttelt.

Zur Analyse wird das Betain III aus viel heißem Aceton zu tiefgelben, kurzen, keilförmigen Prismen umkristallisiert, oder in 25 Tln. heißem Chloroform gelöst und mit Petroläther gefällt; Schmp. 151–152° (ab 137° rotgelb). Die Substanz zeigt keinen Verlust beim Trocknen bei 60°.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (415.4) Ber. C 66.50 H 4.12 N 10.12 O 19.26

Gef. C 66.21 H 4.43 N 9.83 O 19.60 (Präp. aus Chlf. + PÄ)

Das Äthanol-betain ist wenig löslich in heißem Alkohol, kaum in heißem Benzol oder Essigester; die Lösung in Chloroform wird auf Zusatz von Pikrylchlorid mit gleicher Geschwindigkeit und Intensität wie das Ausgangs-Salz tiefblau, dann violett, später rot – also bereits ohne Alkali-Zusatz. Die Ausführung der Pikrylchlorid-Reaktion wird hier und mit den Ausgangs-Salzen am besten so vorgenommen, daß man die Lösung (Suspension) in Wasser + Chloroform mit Pikrylchlorid + Chloroform-Lösung, dann mit wenig 2*n*NaOH versetzt, schüttelt und stehen läßt, wobei im Chloroform die beschriebenen Farberscheinungen langsam nacheinander sehr schön beobachtbar sind.

Das Bromid II erhält man aus dem Betain III durch Suspendieren von III in 10 Tln. Alkohol, Zugabe von alkohol. Bromwasserstoffsäure, dann (vorsichtig!) von Wasser. Farblose, kleine, domatische Prismen, die beim Trocknen bei 60° sehr langsam bis 7% verlieren (ber. 2H<sub>2</sub>O = 6.8%). Wiederaufnahme etwa 4%, ber. für 1H<sub>2</sub>O 3.5%. Schmp. der getrockneten Substanz 151–153°, vorher sinternd. Zur Analyse wurde aus viel Eisessig zu kleinen Rauten-Tafeln des Monohydrats umkristallisiert.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>Br + H<sub>2</sub>O (514.3) Ber. C 53.71 H 3.92 N 8.17 Gef. C 53.72 H 4.18 N 8.17

Pikrat, Silicofluorid und Fluoborat sind sehr wenig löslich in Wasser; auch das Ferrocyanid und das Nitrat lösen sich in der Kälte wenig; doch haben alle diese Salze geringe Kristallisationsneigung.

[*p*-Nitro-ω-(*o*-nitro-phenyl)-α-styryl]-isochinoliniumbromid (VI): Die Wasserabspaltung aus dem Äthanol-betain III bzw. aus dem Salz II findet bereits in der Kälte statt, wenn man das Betain in 10 Tln. Essigsäureanhydrid löst und dann Äther + Petroläther hinzugibt; das so gefällte Öl kristallisiert auf Zusatz von Wasser und etwas Bromwasserstoffsäure. Ferner bildet sich VI, wenn man III in 10 Tln. Eisessig + 7 Tln. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad 20 Min. erhitzt und dann Bromwasserstoffsäure

hinzugibt. Dargestellt wird es zum Beispiel durch Lösen von 0.5 g III in 4 ccm Essigsäureanhydrid und Zusatz von 0.5 ccm Acetylbromid. Mit Äther scheiden sich bei 0° 0.55 g Kristalle ab (fast 90% d.Th.). Mit gleicher Ausbeute erhält man die Substanz auch aus 1 g Äthanol-betain III mit 4 g Benzoesäureanhydrid + 1 ccm Benzoylbromid durch Erwärmen auf etwa 50°; Alkohol und Äther fallen danach 1.15 g. Aus 25–30 Tln. Alkohol oder aus 25 Tln. Wasser kommen mit etwas Bromwasserstoffsäure gelbe Blättchen und Täfelchen vom Schmp. 193–196°, nach Sintern ab 189°; die Schmelze ist rot.

Der Verlust bei 60° beträgt 6.7%; die Substanz wird dabei tiefer gelb; an der Luft nimmt sie das 2 Moll. Wasser (7%) entsprechende Gewicht wieder auf.

$[C_{23}H_{16}O_4N_3]Br + 2H_2O$  (514.3) Ber. C 53.71 H 3.92 N 8.17 Br 15.54 O 18.67  
Gef. C 53.76, 53.82 H 3.98, 3.99 N 8.19, 8.06 Br 15.80 O 19.10  
(lufttrocken)

In Wasser löst sich die Verbindung farblos. Sie zeigt keine Pikrylchlorid-Reaktion und keine Lumineszenz unter der Quarz-Lampe; in Eisessig belichtet wird sie vorübergehend rot.

Rotes Betain (VII) aus dem Bromid: Man löst das Bromid VI in warmen Alkohol und gibt zur warmen Lösung tropfenweise 2n NaOH, später langsam Wasser hinzu. Die ausfallenden, zinnoberroten Flocken werden mit Wasser, danach mit Alkohol gedeckt. Das mikrokristalline, stark elektrische Pulver verliert beim Trocknen bei 60° ohne Farbänderung 4.2% und nimmt danach an der Luft nichts wieder auf; ber. für  $1H_2O$  3.8%. Schmp. (getr.) 110–115°, unter Gasentwicklung, ab etwa 85° sinternd; die Schmelze ist rot.

$C_{23}H_{16}O_4N_3 + H_2O$  (415.4) Ber. C 66.50 H 4.12 O 19.20 N 10.12

Gef. C 66.47 H 4.49 O 19.50, 19.20 N 9.61 (lufttrocken)

Das Betain ist in Benzol und vor allem in kaltem Chloroform mit gelbroter Farbe gut löslich. Zur Rückverwandlung ins Bromid verreibt man es mit etwas nHBr und Alkohol; danach ist der Schmp. (aus Alkohol) und Misch-Schmp. 194–196°. Nitrosodimethylanilin wirkt auf die Lösung des Betains in Chloroform + Aceton nicht ein.

Äthanol-betain aus *p*-Nitro-benzyl-isochinoliniumbromid (I) und *m*-Nitro-benzaldehyd: Die Darstellung erfolgt ganz entsprechend der *p/p'*-Verbindung; die Ausbeute beträgt aus 2 g I 2.2 g (bez. auf wasserfreies Betain 91% d.Th.). Aus 10 Tln. heißem Benzol erscheinen Drusen hellgelber, feiner Nadeln, die (getrocknet) bei 123–124° schmelzen. Der Verlust bei 60° beträgt 6.7%; es wird dann an der Luft nichts wieder aufgenommen.

$C_{23}H_{17}O_5N_3$  (415.4) Ber. C 66.50 H 4.12 O 19.26 N 10.12

Gef. C 66.39 H 4.41 O 19.46 N 9.97 (getrocknet)

Aus der Mutterlauge des Betains läßt sich etwas Bromid isolieren. Die Pikrylchlorid-Reaktion des Betains ist — ohne Alkali-Zusatz — zunächst blau, dann violett, später rot. Die Acylierung führte nicht zu einem kristallisierten Produkt.

Äthanol-betain aus *p*-Nitro-benzyl-isochinoliniumbromid (I) und *o*-Nitro-benzaldehyd: 2 g Bromid I und 2 g Aldehyd in 15 ccm Alkohol versetzt man bei +10° unter gutem Rühren mit 0.6 ccm 10n NaOH in 5 ccm Alkohol. Es scheidet sich alsbald ein tiefgelbes Harz aus, das bei 0° oder nach Verreiben mit etwas Alkohol zu kleinen Prismen kristallisiert. Ausb. 2.3 g (fast 96% d.Th.); das Rohprodukt enthält noch etwas Bromid. Man reinigt durch Lösen in kaltem Aceton, Filtrieren mit Tierkohle, dann Wasserzugabe, wobei die erste, noch etwas harzige Fällung abgetrennt wird. Tiefgelbe, schmale, lanzettförmige, domatische Prismen, die mit Alkohol gewaschen werden; Schmp. 124°, die Schmelze ist rot. Kaum Verlust bei 20°.

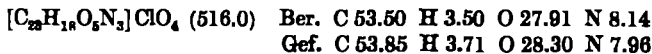
$C_{23}H_{17}O_5N_3$  (415.4) Ber. C 66.50 H 4.12 O 19.26 N 10.12

Gef. C 66.31, 66.47 H 4.27, 4.30 O 19.40, 19.40 N 10.30, 10.17

Das Betain ist leicht löslich in kaltem Aceton, Chloroform und Benzol, löslich in kaltem Essigester, kaum in Äther, unlöslich in Wasser. Im Licht wird es allmählich braunorange. Pikrylchlorid-Reaktion: schon ohne Alkali-Zusatz wird das Chloroform langsam tief blau. Erwärmt man in Alkohol mit etwas Natronlauge, so ist deutlich Isochinolin zu

riechen, doch ist kein Isatogen nachweisbar. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid + Acetylchlorid konnte kein kristallisiertes Produkt erhalten werden.

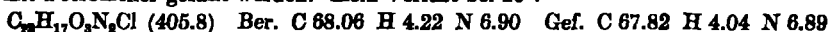
Perchlorat aus dem Betain: 0.3 g Betain in kaltem Aceton versetzt man bei 20° langsam mit  $n\text{HClO}_4$ , gibt Wasser hinzu und nimmt das Harz in Alkohol auf. Es entstehen kleine, kaum gelbliche prismatische Kristalle vom Schmp. 158–162°. Kaum Verlust beim Trocknen.



Pikrylchlorid-Reaktion: auf Zusatz von Natronlauge langsam tiefblau.

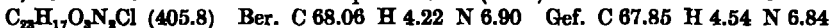
Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf das Betain: 0.25 g Betain in Aceton versetzt man mit 0.15 g Nitrosodimethylanilin in Aceton. Nach kurzem Stehen bei 20° beginnt die Kristallisation roter Blättchen, von denen nach 3 Stdn. 0.1 g, später noch 50 mg abfiltriert werden; Schmp. und Misch-Schmp. mit dem *p*-Dimethylamino-phenylnitron des *p*-Nitro-benzaldehyds: 205–206°. Das nach Isochinolin riechende Filtrat wird angesäuert und ausgeäthert und so der *o*-Nitro-benzaldehyd gewonnen: Schmp. und Misch-Schmp. 40°.

Äthanol-betain aus *p*-Nitro-benzyl-isochinoliniumbromid (I) und *o*-Chlor-benzaldehyd: Zur Lösung von 1 g Salz in etwa 20 cm Wasser gibt man unmittelbar nach dem raschen Abkühlen 0.5 cm *o*-Chlor-benzaldehyd in 5 cm Äther, sodann etwa 5 cm  $2n\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei 20° hinzu, schüttelt 20 Min. und saugt ab. Die Kristalle werden aus viel Alkohol oder aus wenig Methanol umgelöst zu Drusen kurzer, blaßgelber Prismen vom Schmp. 118–119° (Zers.); leicht löslich in kaltem Benzol sowie Chloroform, woraus sie mit Petroläther gefällt werden. Kein Verlust bei 20°.



Pikrylchlorid-Reaktion: langsam schon ohne Alkali-Zusatz tiefblau.

Ganz entsprechend wird das Äthanol-betain aus I mit *m*-Chlor-benzaldehyd erhalten, nur schüttelt man mindestens 2 Stdn., wonach 0.65 g, nach weiterem Schütteln noch 0.4 g abfiltriert werden (90% d.Th.). Aus Alkohol oder Methanol, denen man nach der Lösung etwas Wasser hinzusetzt, oder aus Benzol + Petroläther erscheinen hellgelbe, domatische Prismen vom Schmp. 106–106° (Zers.). Kaum Verlust bei 60°.



Pikrylchlorid-Reaktion (ohne Alkali): über Grün nach einigen Minuten rein blau, dann bald violett, später rot.

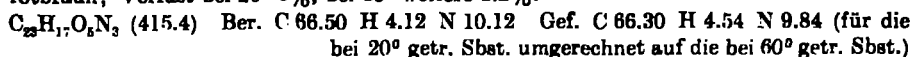
Die entsprechende Verbindung mit *p*-Chlor-benzaldehyd ließ sich nicht erhalten.

Äthanol-betain aus *m*-Nitro-benzyl-isochinoliniumbromid und *p*-Nitro-benzaldehyd: 0.3 g Bromid in 5 cm Alkohol und 0.3 g Aldehyd in 4 cm Alkohol +  $\frac{1}{2}$  cm Wasser vereinigt man und gibt bei 45° 0.1 cm  $10n\text{NaOH}$  in etwas Alkohol hinzu. Die tiefgelbe Lösung trübt sich nach etwa 5 Min. plötzlich; nach 4stdg. Stehenlassen bei 0° saugt man 0.3 g Lanzetten ab, die durch Digerieren mit wenig Benzol + Petroläther gereinigt werden. Schmp. der bei 60° getrockneten Substanz 126–127°; die Schmelze ist dunkelbraun.



Das Hydrat-Wasser wird bei 60° i. Vak. abgegeben.

Äthanol-betain aus *p*-Nitro-benzyl-ohinoliniumbromid und *p*-Nitro-benzaldehyd: Die Lösung von je 1 g der Komponenten in 8 cm Alkohol versetzt man bei 20° mit 0.3 cm  $10n\text{NaOH}$  in etwas Alkohol. Die rasch dunkelgelbbraun werdende Lösung trübt sich plötzlich und es fällt ein hellbraunes Harz. Dieses wird, mit wenig Alkohol verrieben, schließlich fest. Man nimmt noch einmal in wenig Alkohol auf und gewinnt daraus beim Abkühlen und Reiben etwa 0.6 g eines rotbraunen, mikrokristallinen Pulvers, das zwischen 93 und 98° schmilzt und bereits ab 78° sintert; die Schmelze ist rotbraun; Verlust bei 20° 6%, bei 60° weitere 1.2%.



Die Substanz ist in kaltem Aceton und Chloroform leicht löslich; sie wird beim wochenlangen Liegen dunkler braun, aber ohne zu verschmieren. Pikrylchlorid-Reaktion (ohne Alkali): sehr langsam rotbraun<sup>3)</sup>.

Die Darstellung der entsprechenden Verbindung mit *m*-Nitro-benzaldehyd erfolgt ebenso. Auch hier wird das langsam erstarrende Harz mit Alkohol verrieben. Das mikrokristalline Pulver ist nahezu bromfrei. Schmelzbereich 67–81°, Schmelze dunkelrot; Ausb. etwa 80% d. Theorie.

Gef. C 66.03 H 4.41 (nach Trocknen bei 20° und unter Berücksichtigung einer Wiederaufnahme von 0.3%.)

Ebenso wurde auch das Derivat mit *o*-Nitro-benzaldehyd in guter Ausbeute erhalten; Schmp. etwa 105°.

Gef. C 66.70 H 4.34 (nach Abzug eines Trocken-Verlustes von 1.2%.)

### 139. Karl Freudenberg, Heinz Dietrich und Wolfgang Siebert: Ultrarotspektren ligninverwandter Stoffe

[Aus dem Chemischen Institut der Universität, dem Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide Heidelberg und dem Physikalisch-technischen Laboratorium der Betriebskontrolle der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen\*)]

(Eingegangen am 25. August 1951)

Die Ultrarotspektren von 13 Substanzen, die dem Lignin von Coniferen und Laubböhlzern nahestehen, werden verglichen.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Ultrarotspektren einiger dem Lignin nahestehender oder verwandter Verbindungen verglichen werden, um eine Zuordnung der Banden des Ligninspektrums zu ermöglichen und somit Einblick in die Konstitution des Lignins zu erhalten. Untersucht wurden: *p*-Cumaraldehyd und -alkohol, DHP-*p*-Cumaralkohol<sup>1)</sup>, Coniferylaldehyd und -alkohol, DHP-Coniferylalkohol, Sinapinaldehyd und -alkohol, DHP-Sinapinalkohol, Misch-DHP aus Coniferyl- und Sinapinalkohol, Pinoresinol, DHP-Pinoresinol sowie Dehydro-disinapinalkohol.

Die Spektren des Coniferylaldehyds und -alkohols wurden schon in der früheren Mitteilung veröffentlicht<sup>2)</sup>. Das hier angegebene Spektrum des Dehydrierungspolymerisats (DHP) aus Coniferylalkohol zeigt gegenüber dem der früheren Mitteilung einige Unterschiede. Die 5.8  $\mu$ -Bande, die im allgemeinen Carbonylgruppen zugeordnet wird, scheint auf stärkere Oxydation des hier vorliegenden Präparats hindeuten. Man kann demnach die Stärke dieser Bande durch die Art der Herstellung beeinflussen.

Alle hier untersuchten Dehydrierungspolymerisate wurden bei pH 7 hergestellt. Inzwischen hat sich gezeigt, daß aus Coniferylalkohol mit Pilzferment im schwach sauren Bereich ein DHP entsteht, das auch im Ultraviolett dem Lignin sehr nahe kommt (H. Hübner) und daß auch durch einen künstlichen

<sup>1)</sup> Die Pikrylchlorid-Reaktion für das *p*-Nitro-benzyl-chinoliniumbromid ist in B. 84, 46 [1950] falsch angegeben: das Chloroform wird nicht violett, vielmehr langsam rotbraun; die Farbreaktion des Kondensationsproduktes entspricht also hier wie in allen anderen Fällen der des Ausgangsstoffes des betr. Benzyl-cyclammonium-Salzes.

<sup>2)</sup> Wir danken dem Werk für das Entgegenkommen bei der Durchführung der Messungen.

<sup>1)</sup> = Dehydrierungspolymerisat des *p*-Cumaralkohols.

<sup>2)</sup> K. Freudenberg, W. Siebert, W. Heimberger u. R. Kraft, B. 88, 533 [1950].