

Zeitschrift für angewandte Chemie

44. Jahrgang, S. 49–72

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 39

17. Januar 1931, Nr. 3

Die Fortschritte in der organischen Chemie 1924–1928.*)

Pyridinchemie.

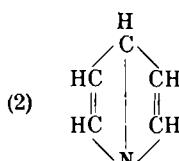
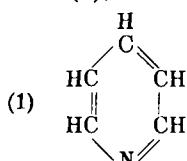
Von Dr.-Ing. HANS MAIER-BODE, Berlin.

(Eingeg. 1. Dezember 1930.)

Über die Konstitution des Pyridinringes, seinen Ab- und Aufbau.

An den Ursprung der Pyridinchemie führt die vor kurzem erfolgte interessante Veröffentlichung von R. A n s c h ü t z aus dem Nachlaß von A. Kekulé¹⁾.

Es handelte sich gegen Ende der 80er Jahre um die Frage, ob dem Pyridin Ringstruktur zuzuordnen sei; für diesen Fall standen die Körner-Dewarsche Formel (1), die der Benzolformel von Kekulé ent-

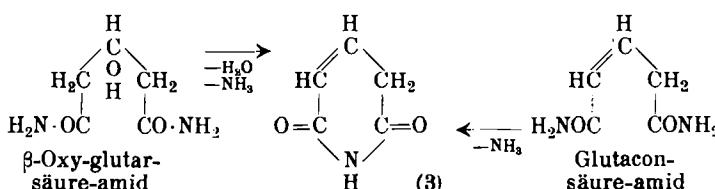


spricht, und die Riedelsche Formel (2), vom Acridin abgeleitet, zur Diskussion.

Kekulé lehnte die Annahme eines dem Benzolring in jeder Hinsicht entsprechenden Pyridinringes ab und sagte: „... Das Pyridin — und ähnliche Körper — ist (also) nicht eigentlich ein Ring, sondern eine durch ein Schloß ringförmig geschlossene Kette. Es erscheint als Ring, wenn man das Schloß als Glied der Kette behandelt; aber ein solcher Ring wird stets, und zwar gerade am Schloß, leichter zu öffnen sein, als wahre Ringe, die aus gleichartigen Gliedern bestehen...“

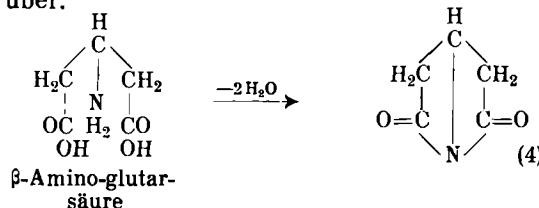
Dieses von Kekulé entworfene Bild läßt die Leichtigkeit begreifen, mit welcher das Pyridinmolekül — entgegen dem Benzolkern — unter manchen Umständen (siehe unten) gesprengt wird.

Ob nun für das Pyridin Formel (1) oder Formel (2) in Betracht kommt, entschied Kekulé auf folgendem Wege: Läßt man auf das Amid der β -Oxy-glutarsäure Schwefelsäure einwirken, so erhält man



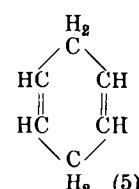
unter Austritt von Wasser und Ammoniak eine Verbindung, die sich durch Zinkstaubdestillation in Pyridin überführen läßt und mit überschüssigem Phosphorpentachlorid in Pentachlorpyridin übergeht, die also das dem Pyridin zukommende Kohlenstoff-Stickstoff-Skelett besitzt. Auf Grund ihrer Entstehung kann die Substanz nur ein 2,6-Dioxa-tetrahydropyridin (nach damaliger Bezeichnung α,α' -Dioxypyridin) von der Formel (3) oder (4) sein. Die Prüfung auf das Vorhandensein einer Iminogruppe verlief insofern positiv, als mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat entstand. Erhitzt man „ α,α' -Di-

oxypyridin“ mit Salzsäure, so erhält man Salmiak und Glutaconsäure. Das „ α,α' -Dioxypyridin“ ist also strukturell als Glutaconimid aufzufassen, entsprechend Formel (3). Dementsprechend muß es sich auch durch Entzug von Ammoniak aus Glutaconamid erhalten lassen. Tatsächlich geht Glutaconamid beim Behandeln mit Schwefelsäure in „ α,α' -Dioxypyridin“ über.



Verbindung (4) müßte durch Abspaltung von $2\text{H}_2\text{O}$ aus β -Aminoglutaräsäure entstehen. Diese Synthese ließ sich aber nicht verwirklichen. Daraus folgert Kekulé (gestützt auf ähnliche Ergebnisse Emil Fischer²⁾), daß der Stickstoff keine Neigung besitzt, mit dem paraständigen Kohlenstoff in Bindung zu treten. „Man wird daher dermalen der Körner-Dewarschen Formel für das Pyridin den Vorzug geben vor der Diagonalformel, die Riedel vorgeschlagen hat.“

Obgleich diese Untersuchungen Kekulés über die Konstitution des Pyridins erst in jüngster Zeit allgemein bekanntgeworden sind, hat man sich schon früher, wohl namentlich unter dem Einfluß der Thiele'schen Anschauungen³⁾, über die Konstitution des Benzols, für die Körner-Dewarsche Pyridinformel entschieden. Der Riedelschen Pyridinformel würde in der Benzolreihe strukturell nicht das Benzol, sondern das von Baeyer⁴⁾ dargestellte Cyclo-



hexadien (5) entsprechen, und man müßte bei Annahme der Riedelschen Formel für das Pyridin die Eigenschaften eines Diolefins erwarten, wie sie (5) aufweist, nämlich Additionsfähigkeit, leichtes Verharzen und Neigung zur Polymerisation. Das Fehlen dieser Eigenschaften spricht aber für die Körner-Dewarsche Formel, die im Sinne Thiele's dahin zu ergänzen ist, daß man eine Inaktivierung der drei Doppelbindungen durch Auftreten von Partialvalenzen annimmt.

Kekulé betont in seinem Vergleich des Pyridinmoleküls mit einer durch ein Schloß zusammengehal-

* Vgl. diese Ztschr. 43, 1092 [1930]. Dieser Bericht ist jedoch von 1924 bis auf die letzte Zeit fortgeführt.

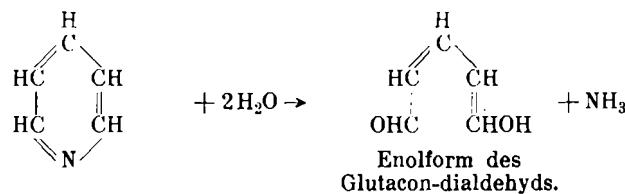
¹⁾ Rich. A n s c h ü t z, August Kekulé, Bd. 2, S. 768; Verlag Chemie, Berlin 1929.

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 1798 [1895].

³⁾ LIEBIGS Ann. 306, 125 [1899].

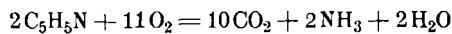
⁴⁾ Ebenda 278, 95 [1893].

tenen Kette die Leichtigkeit, mit welcher der Pyridinkern — im Gegensatz zum Benzolkern — unter manchen Umständen geöffnet werden kann. Pyridin selbst ist nun allerdings eine relativ beständige Verbindung; geht der Stickstoff des Pyridins aber durch extranucleare Anlagerung aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand über, so erhält man häufig sehr labile Substanzen, die leicht zu Ammoniak und Glutacondialdehyd hydrolysiert werden:



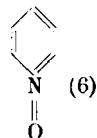
In dieser Weise zerfallen z. B. die Anlagerungsprodukte von Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxyd an Pyridin beim Behandeln mit Alkali⁵⁾. Derivate des Glutacondialdehyds wurden schon früher von Zincke und König⁶⁾ aus den Additionsprodukten von Dinitrochlorbenzol, Bromcyan u. a. an Pyridin durch Aufspaltung des Pyridinkernes, die auch hier leicht voneinander geht, erhalten. Man kann sich diese Reaktion so erklären, daß in derartigen Pyridiniumverbindungen dem Ringstickstoff durch die angelagerten Moleküle so viel Bindungskraft entzogen wird, daß eine Störung im Valenzausgleich innerhalb des Pyridinmoleküls, also eine Lockerung der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen eintritt. Zu dieser Gruppe von Erscheinungen gehört wohl auch die von Bucherer und Schenkell⁷⁾ gemachte Beobachtung, daß die beim Erwärmen von Pyridin mit Natriumbisulfatlösung entstehende Substanz durch heiße Lauge in schweflige Säure, Ammoniak und Glutacondialdehyd zerlegt wird.

Entgegen diesen Verbindungen ist das Pyridin mit dreiwertigem Stickstoff eine verhältnismäßig stabile Substanz, die nur durch gewaltsame Methoden zerstört wird. So fand schon A. W. Hofmann⁸⁾, daß mit Jodwasserstoffsäure über 300° Reduktion zu Pentan und Ammoniak erfolgt. Die bis vor kurzem übliche Auffassung⁹⁾, daß der Pyridinkern auch gegen starke Oxydationsmittel widerstandsfähig sei, besteht, wie neuere Arbeiten¹⁰⁾ zeigen, nicht ganz zu Recht. Kaliumpermanganat und Persulfat, beide in saurer Lösung, oxydieren bei etwa 70° Pyridin fast vollständig, wobei annähernd die Gleichung gilt:



Die Oxydation der Homologen des Pyridins liefert außerdem Fettsäuren.

Andere Oxydationsmittel, wie Benzopersäure, verwandeln Pyridin, Chinolin und ihre Abkömmlinge ohne



Ringsprengung in die entsprechenden N-Oxyde, z. B. (6), das sind gut kristallisierende, in Wasser und

⁵⁾ Baumgarten, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1622 [1924]; 58, 2018 [1925]; 59, 1166 [1926].

⁶⁾ Siehe Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem., II^a, 785 [1920]. ⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 1346 [1908].

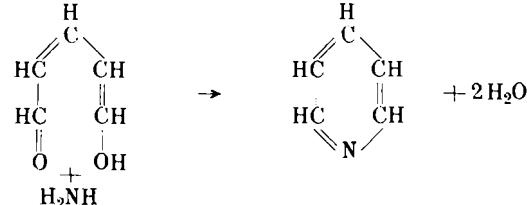
⁸⁾ Ebenda 16, 590 [1883].

⁹⁾ Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem., II^a, 784 [1920].

¹⁰⁾ Deléphiné, Chem. Ztbl. 1927, I, 1476. Dorronsoro, ebenda 1928, I, 1192.

organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Substanzen¹¹⁾); Reduktion von (6) liefert Pyridin. Dieser Reaktionsverlauf entspricht der bekannten Oxydation von Dimethylanilin zu Dimethylanilinoxyd.

Kekulés Vergleich der fünf Kohlenstoffatome des Pyridins mit einer Kette, die durch ein Schloß, das Stickstoffatom, verbunden ist, soll auch die Leichtigkeit erklären, mit welcher geeignete fünfgliedrige Kohlenstoffketten durch Stickstoff (in reaktionsfähiger Form) zum Pyridinring geschlossen werden. Die übersichtlichste Pyridinsynthese dieser Art ist die aus Glutacondialdehyd und Ammoniak¹²⁾, die Umkehrung der oben



geschilderten Zerfallsreaktion des Pyridins. Einige ältere, von acyclischen Substanzen ausgehende Pyridinsynthesen schließen sich prinzipiell diesem Schema an. So die Darstellung der Citrazinsäure (2,6-Dioxy-pyridin-4-carbonsäure) aus dem Amid der Citronensäure von A. W. Hofmann und Behrmann¹³⁾. Bei anderen Synthesen wird die fünfgliedrige Kohlenstoffkette erst durch Kondensation aus kürzergliedrigen Komponenten gebildet, so bei der bekannten Collidinsynthese von Hantzsch¹⁴⁾ oder den zahlreichen Synthesen des Pyridins und seiner Homologen durch Kondensation von Aldehyden oder Acetylen mit Ammoniak. Die letztgenannten Methoden wurden in jüngerer Zeit weitgehend ausgebaut¹⁵⁾; es zeigte sich, daß Aluminiumoxyd und andere Kontaktsubstanzen reaktionsbeschleunigend wirken.

Der merkwürdigen Synthese des 3-Chlorpyridins aus Pyrrolkalium und Chloroform von Ciamician und Dennstedt¹⁶⁾, bei welcher der Pyrrolkern unter Aufnahme eines Ringkohlenstoffs in den Pyridinring übergeht, ist die neuerdings entdeckte Überführbarkeit des Benzolringes in den Pyridinring¹⁷⁾ durch Carbonylazid (N_3CON_3) oder Sulfurylazid ($N_3SO_2N_3$) an die Seite zu stellen. Bei dieser Umsetzung verliert der Benzolkern eine Methingruppe, und es tritt an ihre Stelle ein Stickstoffatom.

Über die Einführung von Substituenten in den Pyridinkern.

Pyridincarbonsäuren erhält man seit langer Zeit durch Oxydation von Pyridinhomologen, die im Steinkohlenteer enthalten sind (z. B. α -Picolin), von solchen Naturstoffen, die einen Pyridinkern im Molekül enthalten (z. B. Nicotin) oder von Chinolin und seinen Derivaten, die synthetisch leicht zugänglich sind. Neuerdings sind Pyridincarbonsäuren nach zwei einfachen Verfahren dargestellt worden, die sich an die Benzelchemie anschließen, nämlich durch Verseifung von Nitriilen, worauf weiter unten zurückzukommen ist, oder nach einem

¹¹⁾ Meisenheimer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1848 [1926].
¹²⁾ Baumgarten, ebenda 58, 2018 [1925].

¹³⁾ Ebenda 17, 2681 [1884].

¹⁴⁾ LIEBIGS Ann. 215, 1 [1882]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 1744 [1885].

¹⁵⁾ Tschitschibabin u. Mitarbeiter, Journ. prakt. Chem. 107, 109–158 [1924]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1877 [1927]. Oparina, Chem. Ztbl. 1926, I, 3336; 1930, I, 3556.

¹⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 1153 [1881]; 15, 1172 [1882].

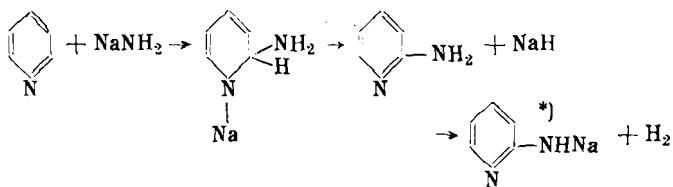
¹⁷⁾ Curtius u. Bertho, ebenda 59, 565 [1926]; 60, 1717 [1927].

der Kolbeschen Salicylsäuresynthese entsprechenden Verfahren¹⁸⁾). Hier besteht aber ein Unterschied der Reaktionen in der Benzol- und in der Pyridinreihe: die Carboxylgruppe tritt beim Behandeln von Phenol mit Kohlensäure in *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe, beim 2-Pyridon aber in *p*-Stellung. Es entsteht also 2-Pyridon-5-carbonsäure.

Die direkte Einführung von Substituenten in den Pyridinkern führte in vielen Fällen nicht zum Ziel, da das Pyridin sich als sehr reaktionsträge erwies. Man mußt, um Pyridin zu substituieren, durchweg höhere Temperaturen wählen als beim reaktionsfähigeren Benzol. Die Bromierung des Pyridins gelang schon A. W. Hofmann¹⁹⁾ und die Sulfurierung des Pyridins O. Fischer²⁰⁾, jedoch die Nitrierung machte Schwierigkeiten und wurde erst im Jahre 1912 von Friedl²¹⁾ mit Erfolg durchgeführt, und zwar bei Anwendung ungewöhnlich hoher Temperatur. Bei all diesen Reaktionen treten die Substituenten in 3- bzw. 5-Stellung ein.

Es zeigte sich nun, daß der Pyridinkern, wenn er in 2,4- oder 6-Stellung Hydroxyl- oder Aminogruppen enthält — im Gegensatz zum reaktionsträgen, nicht substituierten Pyridin —, der Einführung weiterer Substituenten leicht zugänglich ist. Das eingehende Studium dieser Reaktionen machte aber zunächst die Auffindung von Methoden notwendig, mittels derer man das Pyridin auf einfacherem Wege in seine 2,4- oder 6-Hydroxyl- oder Aminoderivate überführen konnte. Das erste derartige Verfahren ist die von Decker²²⁾ entdeckte Überführbarkeit des Pyridins durch Oxydation seiner Halogenalkylanlagungsprodukte in N-Alkyl-2-pyridone, die sich durch chlorierende Mittel unter Abspaltung von Halogenalkyl glatt in Chlorpyridine überführen lassen (O. Fischer²³⁾, Räth²⁴⁾), woraus man durch Austauschreaktion leicht Amino- und Oxypyridine erhält. Die zweite Methode bedient sich eines von F. Sachs²⁵⁾ entdeckten Verfahrens, wonach man durch Verschmelzen von Naphthalin mit Natriumamid bei Gegenwart von Phenol in guter Ausbeute α -Naphthylamin neben 1,5-Naphthyldiamin bekommt. In analoger Weise erhielten Tschitschibabin und Seide²⁶⁾ aus Pyridin beim Erhitzen mit Natriumamid 2-Aminopyridin mit guter Ausbeute.

Zur Erklärung des Mechanismus der Amidierungsreaktion nehmen Ziegler und Zeiser²⁷⁾ an, daß sich das Natriumamid zunächst an Pyridin anlagert und daß das Additionsprodukt dann in Aminopyridin und Natriumhydrid zerfällt, die miteinander unter Entwicklung von 1 Mol. Wasserstoff (experimentell meßbar) reagieren, entsprechend dem Schema:



^{*)} Diese Verbindung kann sich auch von der tautomeren Form des Aminopyridins ableiten.

¹⁸⁾ Tschitschibabin u. Kirssanow, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1161 [1924]. ¹⁹⁾ Ebenda 12, 988 [1879].

²⁰⁾ Ebenda 15, 62 [1882]; 16, 1183 [1883].

²¹⁾ Ebenda 45, 428 [1912]; Monatsh. Chem. 34, 759 [1913].

²²⁾ Journ. prakt. Chem. 45, 161 [1892]; 47, 28 [1893].

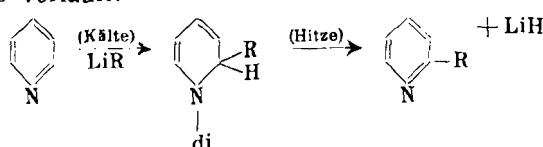
²³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 611 [1898]; 32, 1298, 1309 [1899]. ²⁴⁾ D. R. P. 489183; Chem. Ztbl. 1928, I, 2460.

²⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 3006 [1906].

²⁶⁾ Chem. Ztbl. 1915, I, 1064.

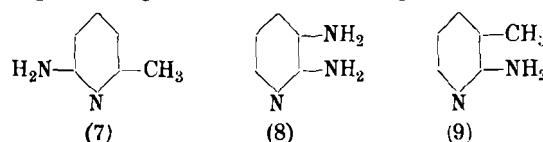
²⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1847 [1930].

Zur Annahme dieses Reaktionsverlaufes kommen Ziegler und Zeiser gelegentlich der von ihnen entdeckten Synthese von 2-Alkyl- oder -arylpypyridinen aus Pyridin und Lithiumalkyl oder -aryl, die in folgender Weise verläuft:



Bezüglich des Reaktionsmechanismus unterscheiden sich die Amidierung und die Alkylierung des Pyridins mit Natriumamid resp. Lithiumalkyl nur dadurch, daß im ersten Falle eine zusätzliche Reaktion zwischen Aminopyridin und Natriumhydrid eintritt, während im anderen Fall Lithiumhydrid und Alkylpyridin als Endprodukte bestehen bleiben.

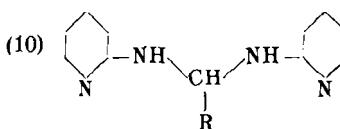
Das Amidierungsverfahren mit Natriumamid läßt sich auf eine Anzahl von Pyridinderivaten ausdehnen. So liefert α -Picolin 6-Amino-2-picolin (7)²⁸⁾; 3-Aminopyridin gibt 2,3-Diaminopyridin (8)²⁹⁾;



β -Picolin gibt 2-Amino-3-methylpyridin (9)³⁰⁾. In den beiden letztgenannten Fällen könnte ein Eintritt der Aminogruppe in 6-Stellung, also die Entstehung von 3,6-Diaminopyridin resp. 3-Methyl-6-aminopyridin nicht beobachtet werden. Konopnicki und Plazeck³¹⁾ stellten auf Grund dieser Erfahrungen die Regel auf, daß β -Substitutionsprodukte des Pyridins die Aminogruppe bei der Amidierung in α -Stellung dirigieren. Das trifft aber offenbar nicht zu, denn die Amidierung des Nicotins liefert nach den Angaben Tschitschibabins³²⁾ sowohl α -, als auch α' -Aminonicotin.

2-Aminopyridin entsteht auch in geringer Menge neben 2,2'-Dipyridyl beim Leiten von Pyridindampf mit Ammoniak durch ein erhitztes, mit Eisenasbest verschüttetes Eisenrohr³³⁾, ferner beim Erhitzen von 2-Chlorpyridin mit Pyridin im verschlossenen Rohr an Stelle des zu erwartenden 2,2'-Dipyridyls³⁴⁾. Hierbei bildet sich wohl zunächst ein quaternäres Anlagerungsprodukt des Chlorpyridins an Pyridin, das unter Zerfall des einen Pyridinringes in Aminopyridin übergeht.

Wie die aromatischen Amine, so reagiert auch α -Aminopyridin mit Aldehyden, jedoch nicht unter Bildung von Schiffschen Basen (wie Anilin), sondern so, daß zwischen 2 Mol. Amin und 1 Mol. Aldehyd 1 H₂O austritt³⁵⁾. Die entstehenden Verbindungen entsprechen also der Formel (10). Dem Anilin entsprechend reagiert



α -Aminopyridin sowohl mit Thiophosgen als auch mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Di-2-pyri-

²⁸⁾ Seide, Chem. Ztbl. 1923, III, 1022.

²⁹⁾ Konopnicki u. Plazeck, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2046 [1927].

³⁰⁾ Seide, ebenda 57, 1802 [1924].

³¹⁾ A. a. O.

³²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1163 [1924].

³³⁾ Wibaut u. de Lande, Chem. Ztbl. 1928, I, 1964.

³⁴⁾ Koller u. Ruppertsberg, Monatsh. Chem. 50, 436 [1928].

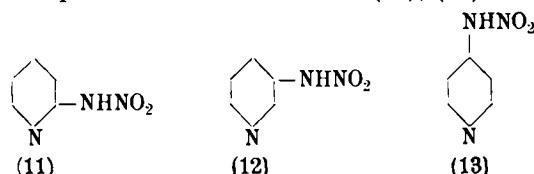
³⁵⁾ L. Schmid u. Becker, ebenda 46, 675 [1926]. Kirpal u. Reiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 664 [1927].

dyl-thioharnstoff³⁶), jedoch gelingt die Darstellung des zugehörigen Pyridylsenföls nicht.

Das dem 2-Aminopyridin in vieler Hinsicht ähnelnde 4-Aminopyridin wird zweckmäßig aus 4-Chlor-dipicolinsäure durch Umsetzung mit Ammoniak und Destillation der 4-Aminodipicolinsäure mit Kalk erhalten³⁷.

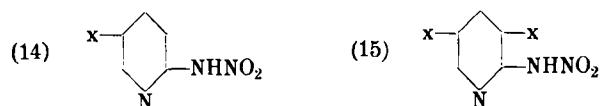
Das Verhalten der Aminopyridine gegen salpetrige Säure hängt von der Stellung der Aminogruppe zum Ringstickstoff ab. 3-Aminopyridin lässt sich diazotieren³⁸), 2- und 4-Aminopyridin und ihre Substitutionsprodukte aber nicht auf üblichem Wege. Die Aminogruppen verhalten sich in diesen Verbindungen wie in aliphatischen Aminen; bei der Einwirkung von salpetriger Säure in schwefelsaurer Lösung entstehen die entsprechenden Pyridone, in stark halogenwasserstoffsaurer Lösung die Halogenpyridine. Die Halogenatome sind in diesen Verbindungen locker gebunden und lassen sich gegen Hydroxyl-, Amino-, Sulfhydryl- und Hydrazinogruppen austauschen; dabei nehmen die 2- und 4-Halogenpyridine bezüglich der Haftfestigkeit des Halogens eine Mittelstellung zwischen den aromatischen und aliphatischen Halogenverbindungen ein. Man kann so, von 2- und 4-Aminopyridin und ihren Substitutionsprodukten ausgehend, zu einer großen Anzahl von Pyridinderivaten gelangen.

Den drei Aminopyridinen ist die Fähigkeit gemeinsam, mit Salpetersäure Nitramine (11), (12) und (13)



zu bilden³⁹), deren relative Beständigkeit deshalb bemerkenswert ist, weil das analog gebaute Phenylnitramin $C_6H_5NHNO_2$, bekanntlich schon durch verdünnte Säuren und durch Licht in die isomeren Nitraniline umgelagert wird. Die Isomerisation von (11) und (13) zu Aminonitropyridinen gelingt erst mit konzentrierter Schwefelsäure. (12) lässt sich überhaupt nicht umlagern, sondern zerfällt beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in 3-Oxyipyridin und Stickoxydul. Ein entsprechender Zerfall der Nitramine (11) und (13) in die Pyridone und Stickoxydul läuft neben der Isomerisation nur in geringem Maße her.

Die Isomerisation von (11) führt zu 2-Amino-5-nitropyridin neben 2-Amino-3-nitropyridin mit je nach den angewandten Versuchsbedin-



gungen schwankenden Ausbeuten. — 5-substituierte 2-Nitroaminopyridine (14) entstehen aus 5-substituierten 2-Aminopyridinen wie (11) und wandeln sich beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in die ent-

³⁶) L. Schmidt u. Becker, Monatsh. Chem. 46, 671 [1926].

³⁷) Königs, Kinne u. Weiß, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1172 [1924].

³⁸) Mohr, ebenda 31, 2495 [1898].

³⁹) Zu (11): Tschitschibabin u. Rasorenow, Chem. Ztbl. 1916, II, 15. Zu (12): Tschitschibabin u. Kirssanow, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2433 [1927]. Zu (13): Königs, Kinne u. Weiß, ebenda 57, 1172 [1924]; Königs, Mields u. Gurlt, ebenda 57, 1179 [1924].

sprechenden 2-Amino-3-nitroderivate um. So geht 2-Amino-5-Chlorpyridin über in 2-Amino-3-nitro-5-chlorpyridin, 2-Amino-5-nitropyridin in 2-Amino-3,5-dinitropyridin⁴⁰), 2-Aminopyridin-5-carbonsäure in 2-Amino-3-nitropyridin-5-carbonsäure⁴¹). Sind 3- und 5-Stellung durch Halogen besetzt (15), so kann bei der Isomerisation des Nitramins ein Halogen durch die Nitrogruppe verdrängt werden⁴²).

Die Isomerisation von (13) liefert 3-Nitro-4-aminopyridin. (13) lässt sich weiter nitrieren zu 3-Nitro-4-nitraminopyridin, das bei der Isomerisation in 3,5-Dinitro-4-aminopyridin übergeht. — Alle drei Nitramine (11), (12) und (13) lassen sich durch Zinkstaub in alkalischer Lösung zu den entsprechenden Hydrazinderivaten reduzieren, wodurch ihre Nitraminnatur bewiesen ist.

Von den Aminonitroverbindungen gelangt man durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure zu den Diaminen. So werden aus (11) 2,5-Diaminopyridin und 2,3-Diaminopyridin erhalten. Salpetrige Säure diazotiert in diesen Verbindungen zuerst die 3- bzw. 5-ständige Aminogruppe; die Diazoverbindungen können nach Sandmeyer zu Halogenverbindungen⁴³), Nitrilen usw. umgesetzt und letztere durch Verseifung in Carbonsäuren übergeführt werden⁴⁴). 2,3-Diaminopyridin gleicht in bezug auf seine Neigung, Orthokondensationen einzugehen, dem o-Phenyldiamin; so bildet es mit salpetriger Säure, Essigsäureanhydrid und Diketonen die entsprechenden bicyclischen Derivate.

Vom 2-Amino-5-nitropyridin kommt man durch Diazotierung in salzsaurer Lösung zum 2-Chlor-5-nitropyridin; dieses liefert mit Hydrazin 2-Hydrazino-5-nitropyridin, das durch Oxydation, z. B. mittels Kupfersulfat, in 3-Nitropyridin übergeht⁴⁵), eine Verbindung, die man früher durch Nitrierung des Pyridins in nur schlechter Ausbeute erhielt⁴⁶).

3-Nitropyridin verhält sich gegen Reduktionsmittel wie Nitrobenzol. In saurer Lösung erfolgt Reduktion zu 3-Aminopyridin, in alkalischer zu 3-Azoxo-, Azoo- und Hydrazopyridin⁴⁷); neutrale Reduktionsmittel, wie aktiviertes Aluminium, führen zum 3-Nitroso- und Hydroxylaminopyridin⁴⁸). — 3-Aminopyridin bildet mit Benzaldehyd, entsprechend dem Anilin und im Gegensatz zum 2-Aminopyridin (siehe dort), Benzyliden-3-aminopyridin, indem 1 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Amin reagiert⁴⁹).

⁴⁰) Tschitschibabin u. Jegorow, Chem. Ztbl. 1928, II, 1671. Tschitschibabin u. Rasorenow, a. o.

⁴¹) Räth u. Prange, LIEBICS Ann. 467, 1 [1928].

⁴²) Tschitschibabin u. Kirssanow, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1236 [1928].

⁴³) Tschitschibabin u. Kirssanow, ebenda 60, 766 [1927].

⁴⁴) Räth, Chem. Ztbl. 1929, II, 489. — Neuere Angaben über Chloride, Amide und Anhydride der wichtigsten Pyridincarbonsäuren finden sich bei: H. Meyer, Chem. Ztbl. 1926, I, 115; Späth u. Spitzer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1477 [1926]; H. Meyer u. Graf, ebenda 61, 2202 [1928].

⁴⁵) Räth, Chem. Ztbl. 1929, II, 489.

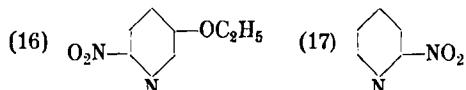
⁴⁶) Friedl, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 428 [1912]; Monatsh. Chem. 34, 759 [1913]. Kirpal u. Reiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 699 [1925].

⁴⁷) Friedl, l. c.

⁴⁸) Kirpal u. Reiter, l. c.

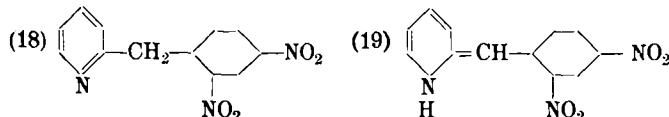
Die Nitrierung des 2-Oxypyridins⁵⁰⁾ liefert 2-Oxy-5-nitro-, 2-Oxy-3-nitro- und 2-Oxy-3,5-dinitropyridin, die gleichen Verbindungen, die man durch Diazotieren der entsprechenden Aminonitroverbindungen (den Isomerisationsprodukten des 2-Nitramino-5-nitropyridins) in schwefelsaurer Lösung erhält. — Die Nitrierung des 4-Oxypyridins⁵¹⁾ verläuft wie die des 2-Oxypyridins, die Nitrogruppen treten in 3- und 5-Stellung; es entstehen also: 3-Nitro-4-Oxy-pyridin und 3,5-Dinitro-4-oxy-pyridin.

An welcher Stelle tritt nun die Nitrogruppe in 3-substituierte Pyridine ein? — Die Nitrierung des 3-Aminopyridins liefert, wie schon erwähnt, ein Nitramin, das sich nicht isomerisieren läßt. Dagegen läßt sich 3-Athoxy-pyridin glatt nitrieren⁵²⁾ wobei 3-Athoxy-6-nitropyridin (16) entsteht. Diese



Verbindung ist deshalb interessant, weil α -Nitroverbindungen des Pyridins bisher nicht bekannt waren. Beim Erhitzen von (16) mit Halogenwasserstoff wird die Nitrogruppe gegen Halogen ausgetauscht, ein neues Beispiel für die große Beweglichkeit der Substituenten in 2-Stellung. Das 2-Brom-5-äthoxy-pyridin wird durch Verseifung in das bekannte 2,5-Dioxypyridin übergeführt, wodurch die Konstitution von (16) erwiesen ist. Die Nitrierung von 3,5-Diäthoxy-pyridin liefert dementsprechend 3,5-Diäthoxy-2,6-dinitropyridin. — Das diesen Verbindungen zugrunde liegende 2-Nitropyridin (17) wurde kürzlich als Nebenprodukt der Nitrierung von Pyridin entdeckt (Hauptprodukt ist 3-Nitropyridin) und durch Reduktion zum 2-Aminopyridin identifiziert⁵³⁾.

Die Nitrierung der Benzyl-⁵⁴⁾ und Phenyl-pyridine⁵⁵⁾ gibt Verbindungen, die die Nitrogruppen im Benzolkern, und zwar hauptsächlich in o- und p-Stellung enthalten. 2-Dinitrobenzylpyridin (18) zeigt intensive Phototropieerscheinungen⁵⁶⁾, indem



die gelben Kristalle sich am Licht blau färben und im Dunkeln wieder gelb werden. Man nimmt an, daß in der blauen Form das mit (18) tautomere 2-Pyridon-methid-derivat (19) vorliege.

Di-2-pyridylamin (20) wird zu Verbindungen mit Nitrogruppen in 3- und 5-Stellung nitriert⁵⁷⁾. Im

⁵⁰⁾ Tschitschibabin u. Schapiro, Chem. Ztbl. 1923, III, 1025.

⁵¹⁾ Königs u. Freter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1187 [1924]. Crowe, Chem. Ztbl. 1926, I, 395.

⁵²⁾ Königs, Gerdts u. Sirot, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1022 [1928].

⁵³⁾ den Hertog u. Overhoff, Chem. Ztbl. 1930, II, 405.

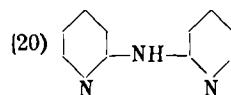
⁵⁴⁾ Tschitschibabin, Kuindshi u. Benewolenskaja, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1580 [1925]. Königs, Köhler u. Blindow, ebenda 58, 933 [1925].

⁵⁵⁾ Forsyth u. Pyman, Chem. Ztbl. 1927, I, 604. Emmert, Diefenbach u. Eck, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2216 [1927].

⁵⁶⁾ Tschitschibabin, Kuindshi u. Benewolenskaja, a. a. O.

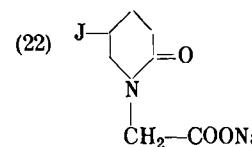
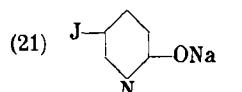
⁵⁷⁾ Tschitschibabin u. Preobrashensky, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 199 [1928].

Gegensatz zu den entsprechenden Benzolderivaten bilden die Nitroverbindungen von (20) mit wenig Nitrogruppen mit Ätzalkalien stark gefärbte Salze, ein Beispiel dafür,



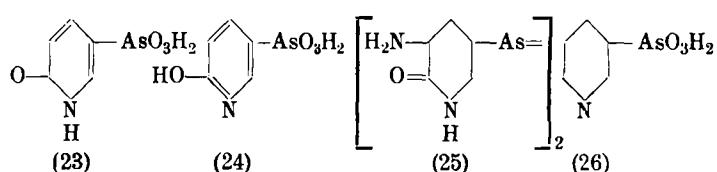
dass der Pyridinkern viel größere Neigung zur Umwandlung in die chinoide Form aufweist als der Benzolkern.

Wie die Nitrierung, so führt auch die Halogenierung von 2-Amino- und 2-Oxypyridin zu Verbindungen, die das Halogen in p- oder in o- und p-Stellung zur NH₂- bzw. OH-Gruppe tragen⁵⁸⁾. Von Wichtigkeit ist das 2-Oxy-5-jod-pyridin, dessen Natriumsalz (21) unter dem Namen Selectan Verwendung zur Be-



kämpfung von Streptokokkeninfektionen findet. Ein Derivat von (21), die 5-Jod-2-pyridon-N-essigsäure dient in Form des Natriumsalzes (22) als Kontrastmittel zur röntgenologischen Sichtbarmachung der Nieren und Harnwege (Uroselectan⁵⁹⁾).

In neuerer Zeit wurden eine Reihe von Arsenverbindungen der Pyridinreihe hergestellt, die sich zum Teil durch ausgeprägte trypanozide und spirillozide Wirkungen bei überraschend geringer Toxizität auszeichnen⁶⁰⁾. So wurde 2-Pyridon-5-arsinsäure (23) auf drei Wegen erhalten: aus 2-Oxy-5-aminopyridin



durch Diazotierung und Umsetzung mit Alkaliarsenit; aus 2-Oxy-5-halogenpyridin durch Erhitzen mit Alkaliarsenit und schließlich durch Verschmelzen von 2-Pyridon mit Arsensäure. Bei der letzteren Reaktion entsteht neben (23) eine Arsinsäure, die sich von (23) durch Schmelzpunkt, Löslichkeit, Haftfestigkeit des Arsens unterscheidet und vielleicht als Gemisch von (23) mit der tautomeren 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure (24) anzusehen ist, ohne daß die Möglichkeit von Stellungsisomerie ausgeschlossen wäre.

Auffallend ist die große Haftfestigkeit des Arsensäureesters am Pyridinkern in (23) und (24), sie übertrifft die Haftfestigkeit des fünfwertigen Arsens am Benzolkern um ein Mehrfaches. — In (23) wurden Alkylreste, Halogene und Nitrogruppen eingeführt; durch Reduktion der 3-Nitro-2-pyridon-5-arsinsäure entsteht 3,3'-Diamino-5,5'-arseno-2,2'-pyridon (25), das Analogon der Salvansanbase,

⁵⁸⁾ Z. B. Tschitschibabin u. Mitarb., Chem. Ztbl. 1923, III, 1021; 1928, II, 1670. Magidson u. Menschikoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 113 [1925]; Chem. Ztbl. 1928, I, 63.

⁵⁹⁾ Binz, Räth u. v. Lichtenberg, Ztschr. angew. Chem. 43, 452 [1930].

⁶⁰⁾ Binz u. Räth, z. T. in Gemeinschaft mit Gante, Urbschat, Maier-Bode, Wilke, Rost u. Junkmann, Liebigs Ann. 455, 127 [1927]; 467, 11 [1928]; 475, 136 [1929]; 478, 22, 172 [1930]; Biochem. Ztschr. 203, 218 [1928]; 223, 176, 249 [1930]; 227, 200 [1930].

das aber wegen der sauren Natur der Imidstickstoffe kein Chlorhydrat bildet.

Entsprechend (23) wurden die 2-Halogencyridin-5-arsinsäuren durch Arsenieren von diazierten 2-Halogen-5-aminopyridinen und die 2-Aminopyridin-5-arsinsäure aus 2,5-Diaminopyridin hergestellt. Alle Arsinsäuren wurden in die zugehörigen Arsinoxide, Arsenoverbindungen, z. T. auch in die Arsine übergeführt. — Die diesen Verbindungen zugrunde liegende Pyridin-3-arsinsäure (26) wurde aus 2-Chlorpyridin-5-arsinsäure dargestellt durch Überführung in 2-Hydrazinopyridin-5-arsinsäure und Oxydation des Hydrazinrestes mit Wasserstoffperoxyd.

Tautomerieerscheinungen in der Pyridinreihe.

Die Tautomerie beim α - und γ -Pyridon macht sich bekanntlich vor allem dadurch bemerkbar, daß bei der Alkylierung je nach den angewandten Bedingungen Alkoxylyridine oder N-Alkylpyridone entstehen. Für letztere bevorzugt man statt der alten Ketonformeln (27) und (29) die Zwitter-Ionformeln (28) und (30)⁶⁰, die besagen, daß beim Übergang eines Oxylyridins in ein Pyridon keine Hauptvalenzverschiebungen einzutreten brauchen, und den bekannten Erscheinungen gerecht werden, daß Pyridone die typischen Ketonreaktionen (z. B. Oximbildung) und die zu erwartenden Reaktionen eines Diolefins (z. B. Additionsfähigkeit) nicht zeigen.

Alkoxylyridine erhält man zweckmäßig durch Umsetzung von 2-Halogenpyridinen mit Alkoholaten — so entsteht aus 2-Chlor-5-nitropyridin mit Natriummethylat 2-Methoxy-5-nitropyridin⁶¹ — oder durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die Silbersalze von Oxylyridinen⁶²), jedoch entstehen hierbei häufig Gemische von Alkoxylyridin- und N-Alkylpyridonverbindungen. Bei der Alkylierung von 2-Oxy-5-nitro- und 2-Oxy-5-jodpyridin in alkalischer Lösung mit Alkylhalogenid nimmt bei zunehmender Länge der einzuführenden Alkylkette die Neigung zur Bildung von Alkoxyverbindungen ab⁶³). Diese lassen sich von den isomeren N-Alkylpyridonen durch Wasserdampfdestillation trennen. — Alkoxylyridine werden bekanntlich durch Erhitzen häufig in die beständigeren N-Alkylpyridone umgewandelt⁶⁴), das gilt auch für α -Phenoxylyridin, das bei Rotglut in N-Phenyl-2-pyridon übergeht⁶⁵).

α -Pyridon läßt sich auch acylieren, jedoch gelingt die Acetylierung nur in wasserfreiem Medium, da das

⁶⁰) Tschitschibabin, Tautomerie in der Pyridinreihe, Sonderdruck (Ost-Europa-Verlag, 1929). Arndt u. Kalischek, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 587, 2963 [1930]. Vgl. v. Auwers, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2111 [1930].

⁶¹) Pieroni, Chem. Ztbl. 1927, I, 3003. Räth, Liebigs Ann. 484, 52 [1930].

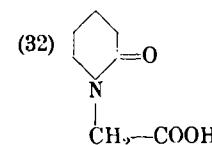
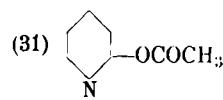
⁶²) Z. B. Tschitschibabin u. Bylinkin, Chem. Ztbl. 1923, III, 1020. Magidson u. Menschikoff, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 117 [1925].

⁶³) Räth, Liebigs Ann. 484, 52 [1930].

⁶⁴) Haitinger u. Lieben, Monatsh. Chem. 6, 321 [1885]. H. Meyer, ebenda 28, 61 [1907].

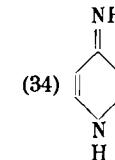
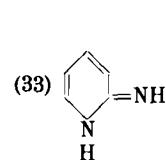
⁶⁵) Tschitschibabin u. Jeletzky, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1158 [1924].

entstehende α -Acetoxylyridin (31) durch Wasser verseift wird⁶⁶). Daher hielt man früher die Acylderivate des Pyridons für nicht existenzfähig⁶⁷). Der Acetylierung entsprechend verläuft die Benzoylierung des



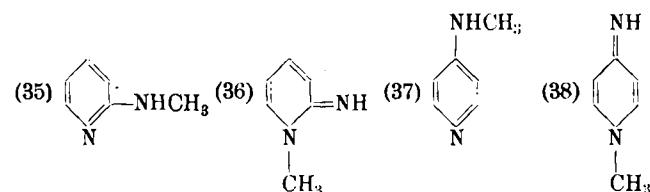
Pyridons unter Bildung des 2-Oxylyridinbenzoësäureesters⁶⁸). Die Umsetzung von 2-Pyridon mit Monochloressigsäure führt hingegen zu Verbindung (32)⁶⁹.

Der Tautomerie der α - und γ -Oxypyridine entsprechend können auch α - und γ -Aminopyridine in je zwei tautomeren Formen reagieren. Daß α - und γ -Aminopyridin als „Iminopyridindihydride“ (33) und (34) reagieren können, zeigt ihr Verhalten

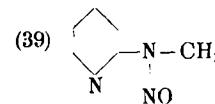


gegen Säuren⁷⁰). Während β -Aminopyridin mit Salzsäure ein Dichlorhydrat bildet, kristallisieren α - und γ -Aminopyridin aus den salzauren Lösungen als Monochlorhydrate, woraus man auf Vorhandensein nur eines basischen Stickstoffs im Molekül, wie dies die Formeln (33) und (34) ausdrücken, schließen kann.

Bei der Methylierung des α -Aminopyridins⁷¹) mit Methyljodid entsteht hauptsächlich N-Methyl-2-pyridonimin (36), während das tautomere 2-Methylaminopyridin (35) aus dem Natriumderivat des



2-Aminopyridin mit Methyljodid gebildet wird. Verbindung (35) entspricht dem Monomethylanilin und läßt sich wie dieses mit salpetriger Säure in ein Nitrosamin (39) überführen, das aber im Gegensatz zum



Nitrosomethylanilin beim Erwärmen mit Schwefelsäure nicht unter Wanderung der Nitrosogruppe in den Kern isomerisiert wird⁷²). — Das dem Dimethylanilin ent-

⁶⁶) Tschitschibabin u. Szokow, ebenda 58, 2650 [1925].

⁶⁷) H. Meyer, Monatsh. Chem. 26, 1303 [1905].

⁶⁸) Tschitschibabin u. Oparina, Chem. Ztbl. 1926, I, 938.

⁶⁹) Kirpal, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1954 [1924].

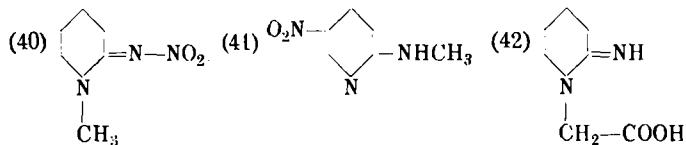
⁷⁰) Siehe Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Chem. II, 836 [1920].

⁷¹) Tschitschibabin u. Konowalowa, Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 814 [1921].

⁷²) Tschitschibabin u. Knunjanz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2215 [1928].

sprechende α -Dimethylaminopyridin⁷³⁾) liefert im Gegensatz zu jenem mit salpetriger Säure keine Nitrosoverbindung und kuppelt mit Diazoverbindungen nicht zu Farbstoffen, jedoch läßt sich α -Dimethylaminopyridin leicht zu 5-Nitro-2-dimethylaminopyridin und zur entsprechenden 3,5-Dinitroverbindung nitrieren.

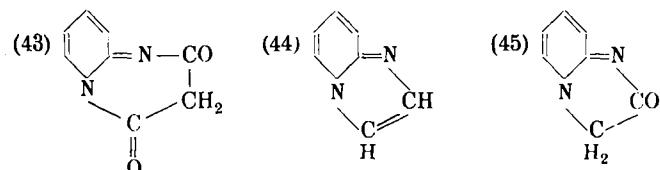
Wie 2-Aminopyridin bei der direkten Methylierung (36) gibt, liefert die Methylierung von 4-Aminopyridin⁷⁴⁾ N-Methyl-4-pyridonimin (38). Dieses entsteht aber auch aus der Natriumverbindung des 4-Aminopyridins mit Methyljodid (im Gegensatz zu (36)). Das tautomere 4-Methylaminopyridin (37) wurde aus 4-Chlordipicolinsäure durch Umsetzung mit Methylamin und Erhitzen der 4-Methylaminodipicolinsäure unter vermindertem Druck erhalten. — Auch die Nitraminopyridine reagieren gegen Halogenalkyl in der tautomeren Form; aus 2-Nitraminopyridin (11) und Methyljodid entsteht (40)⁷⁵⁾, das auch durch Nitrieren von



N-Methyl-2-pyridonimin (36) erhalten wird⁷⁶⁾. Ähnlich soll die Methylierung des 3-Nitraminopyridins (12) zu einem Produkt führen, das die Methylgruppe am Pyridinstickstoff trägt⁷⁷⁾. Verbindung (40) wird durch Alkali in Stickoxydul und N-Methyl-2-pyridon zerlegt.

Anders als die Methylierung des 2-Aminopyridins verläuft die Reaktion des 2-Amino-5-nitropyridins mit Methyljodid. Es entsteht nicht die der Formel (36) entsprechende Substanz, sondern (41)⁷⁸⁾. Im Pyridinkern in 3- oder 5-Stellung befindliche Nitrogruppen wirken lockernd auf die N—CH₃-Bindung, es tritt Isomerisation zur Methylaminoverbindung ein. — Die Umsetzung des 2-Aminopyridins mit Monochloressigsäure⁷⁹⁾ führt entsprechend der Alkylierung zu (42), aus dem durch Erhitzen mit Alkali und nachfolgende Oxydation der entsprechende Pyridinigo erhalten wird.

Die Neigung des 2-Aminopyridins, als tautomeres 2-Pyridonimin zu reagieren, zeigt sich auch in Ring-



schlüssen. So bildet 2-Aminopyridin mit Malonester einen Pyrimidinring (43)⁸⁰⁾, mit Bromacetaldehyd

⁷³⁾ Tschitschibabin u. Knunjanz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 427 [1928].

⁷⁴⁾ Tschitschibabin u. Ossetrowa, ebenda 58, 1708 [1925]. Königs, Friedrich u. Jurany, ebenda 58, 2571 [1925].

⁷⁵⁾ Tschitschibabin u. Menschikoff, ebenda 58, 406 [1925].

⁷⁶⁾ Tschitschibabin, ebenda 54, 814 [1921].

⁷⁷⁾ Tschitschibabin u. Kirssanow, ebenda 60, 2433 [1927].

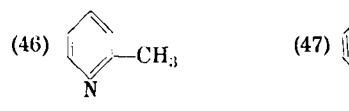
⁷⁸⁾ Tschitschibabin u. Kirssanow, ebenda 61, 1223 [1928].

⁷⁹⁾ Reindel, ebenda 57, 1381 [1924]. Finger u. Kraft, ebenda 57, 1950 [1924]. Tschitschibabin, ebenda 57, 2092 [1924]. Reindel u. Rauch, ebenda 58, 393 [1926].

⁸⁰⁾ Tschitschibabin, ebenda 57, 1168 [1924].

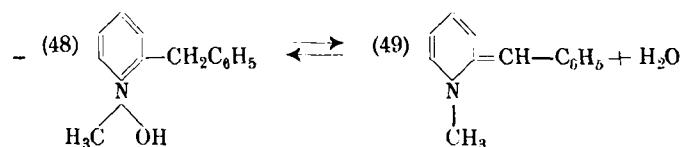
Pyrimidazol (44)⁸¹⁾, mit Bromessigester Pyrimidazolon (45)⁸²⁾ usw.

Tautomeriemöglichkeiten bestehen aber auch bei den Alkylpyridinen. Vom α -Picolin (46) kann man das tautomere 2-Pyridonmethid (47) ab-

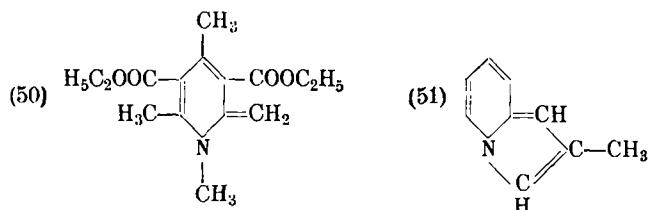


leiten, ähnlich kann man sich ein 4-Pyridonmethid, dem tautomeren γ -Pyridon entsprechend, vorstellen. Derivate dieser Pyridonmethide sind schon von Decker⁸³⁾ aufgefunden und in neuerer Zeit in größerer Zahl hergestellt worden.

Decker zeigte, daß die fast ungefärbten Anlagerungsprodukte von Jodmethyl an α - und γ -Benzylpyridin mit starker Natronlauge in intensiv gefärbte Verbindungen übergehen, die er als α - bzw. γ -Benzyliden-methylpyridane (z. B. 49) bezeichnete. Sie bilden sich nach Deckers Annahme aus den zunächst ent-



stehenden Pyridiniumhydroxyden (48) durch Wasseraustritt. Umgekehrt wird die alkalische Aufschämmung von (49) durch Wasserzugabe entfärbt, wobei (49) unter Aufnahme von H₂O in (48) übergeht. (49) löst sich in Benzol, konnte aber wegen seiner großen Zersetzungsfähigkeit nicht isoliert werden. Später wurden aber einige Pyridonmethide in kristallisierter, reiner Form erhalten, z. B. die aus dem Jodmethylat des Collidindicarbonsäureesters mit Alkali entstehende Verbindung (50)⁸⁴⁾. Die Pyridonmethide sind durch-



wegs intensiv gefärbte, sehr reaktionsfähige Substanzen, die Halogen, Sauerstoff, Wasserstoff, Wasser u. a. addieren. Diese Reaktionsfähigkeit wird, der Thiele-schen Theorie entsprechend, durch die vom Methylen-kohlenstoff und vom Pyridinstickstoff ausgehenden Nebenvalenzen verursacht. Mit Schwefelkohlenstoff, Phenylsenföl und Phenylisocyanat reagieren die Pyridonmethide unter Bildung stark gefärbter bicyclischer Verbindungen⁸⁵⁾.

α -Picolin bildet mit α -Halogenaldehyden oder -ketonen Ringschlüsse⁸⁶⁾, so mit Bromaceton Indolin (51), die darauf hinweisen, daß das α -Picolin unter manchen Umständen so reagiert, als läge es in Form des tautomeren 2-Pyridonmethids (47) vor. [A. 168.]

⁸¹⁾ Tschitschibabin, ebenda 58, 1704 [1925].

⁸²⁾ Tschitschibabin, ebenda 57, 2092 [1924].

⁸³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 2493 [1905].

⁸⁴⁾ Mumma, Hingst, ebenda 56, 2301 [1923]. Mumma LIEBIGS Ann. 443, 272 [1925].

⁸⁵⁾ Schneider, Gaertner u. Jordan, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 522 [1924]. Mumma, a. a. O.

⁸⁶⁾ Tschitschibabin, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1607 [1927].