

Behinderung, Despotismus, Deoxygenierung – vom Exil zum Mitglied der Akademie: Nikolai Matwejewitsch Kishner**

David E. Lewis*

Cyclopropansynthese · Geschichte der Chemie ·
Körperbehinderung · Revolution von 1905 ·
Wolff-Kishner-Reduktion

Politischer Aktivismus bei Chemikern ist nichts Neues – Linus Pauling erhielt den Friedensnobelpreis 1962 für seinen Einsatz gegen die Verbreitung von Atomwaffen; Stanislaw Cannizzarro (1826–1910) kämpfte 1848 an der Seite von Garibaldi und an der von John A. R. Newlands (1837–1898) im zweiten italienischen Unabhängigkeitskrieg. Ignacy Mościcy (1867–1946) war polnischer Präsident von 1926 bis 1939, Margaret Thatcher (1925–2013) war britische Premierministerin von 1979 bis 1990, und Chaim Weizmann (1874–1952) war der erste Präsident Israels. Frédéric Joliot-Curie war Angehöriger der französischen Résistance im Zweiten Weltkrieg.

In den meisten Fällen blieben die Folgen dieses Aktivismus ohne allzu großen Schaden: Cannizzarro entging der Gefangenschaft und exilierte nach Paris, wo er im Laboratorium Eugène Chevreuls forschen konnte (1786–1889); zurück aus dem Exil wurde er Vizepräsident des italienischen Senats. Nach seinem Dienst unter Garibaldi kehrte Newlands nach Großbritannien zurück, um dort seinen Einsatz für soziale Reformen weiterzuführen. Linus Paulings Pass wurde eingezogen, nach seinem zweiten Nobelpreis erhielt er ihn wieder zurück. Joliot-Curie wurde nach dem Krieg Hochkommissar für Atomenergie. François-Vincent Aspaill (1794–1878) wurde zweimal inhaftiert und kam ins Exil, schaffte es nach seiner Rückkehr dann zweimal ins französische Abgeordnetenhaus. Joseph Priestley musste immerhin nach Amerika fliehen. Dem „Vater der modernen Chemie“ Antoine Laurent Lavoisier (1743–1794) erging es schlechter: Als Angehöriger des verhassten *Ferme Générale* (des Steuerpachtamts im französischen Absolutismus) kam er in der französischen Revolution auf die Guillotine. Kishners erzwungene Exilierung aus Tomsk war ähnlich gelagert wie Wislicenius’

Flucht aus Deutschland oder Priestleys aus England, jedoch hatte es in Kishners Fall weit drastischere Folgen für seine Karriere, denn es gelang ihm nie, die verlorene Zeit wieder gutzumachen.

Auch Chemiker mit körperlichen Behinderungen haben wichtige Beiträge zur Wissenschaft geleistet. Zum Beispiel war der schwedische Chemiker Anders Gustaf Ekeberg (1767–1816), der das Tantal entdeckte, taub, wie auch der australische Nobelpreisträger Sir John Cornforth (geb. 1917). Dorothy Crowfoot Hodgkin (1910–1994; Chemie-Nobelpreis 1964) litt unter Arthritis und war an den Rollstuhl gefesselt. Alfred Nobel (1833–1896) war Epileptiker, litt unter schwerer Migräne und Schermer. Auch Wallace Hume Carothers (1896–1937), der Erfinder des Nylons, war depressiv und beging am Ende sogar Selbstmord. Henry Gilman (1893–1986), einer der Gründerväter der metallorganischen Chemie, hatte als junger Mann eine Augenschwäche und war ab 1947 völlig blind, publizierte danach aber noch mehr als die Hälfte seiner über 1000 Veröffentlichungen.

Der Name Nikolai Matwejewitsch Kishner (verschiedentlich als Kijner, Kižner, Kishner oder Kizhner transliteriert, 1867–1935, Abbildung 1)^[1] ist dauerhaft mit der vor über einem Jahrhundert entdeckten Reaktion verbunden, der



Abbildung 1. Nikolai Matwejewitsch Kishner (1867–1935) als junger Mann. Foto mit freundlicher Genehmigung der Technischen Universität Tomsk.

[*] Prof. D. E. Lewis
Department of Chemistry, University of Wisconsin-Eau Claire
Eau Claire, WI 54702 (USA)
E-Mail: lewisd@uwec.edu
Homepage: <http://www.uwec.edu/lewisd/homepage/lewis.htm>

[**] Für Transliterationen aus dem Kyrillischen wurde das BGN/PCGN-Romanisierungssystem verwendet. Einzelheiten hierzu: a) D. E. Lewis, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6580–6586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6452–6458; b) D. E. Lewis, *Early Russian Organic Chemists and Their Legacy*, Springer, Heidelberg, **2012**.

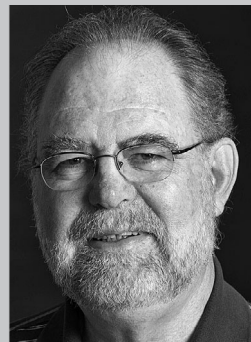
Wolff-Kishner-Reduktion.^[2] Seit der Entdeckung der Reaktion durch Kishner 1911^[3] und, unabhängig davon, achtzehn Monate später^[4] durch Ludwig Wolff (1857–1919) in Jena hat sich diese Umsetzung zu einer tragenden Säule der organischen Synthese entwickelt. Die Reaktion wurde im Laufe der Zeit in vielfältiger Weise modifiziert, z. B. in der Variante von Huang Min-Long^[5] (1898–1979, Abbildung 2) oder mit der Verwendung von Natriumcyanoborhydrid zur Reduktion des Tosylhydrazons (Schema 1).^[6]



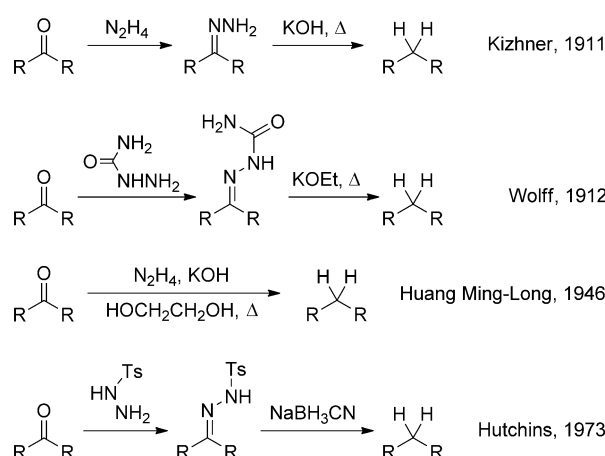
Abbildung 2. Huang Ming-Long (1898–1979). Foto mit freundlicher Genehmigung der National Science Library, Chinese Academy of Science.

Details über Kishners frühes Leben sind dürftig. Nach Yushkovskii^[1d] ist übermittelt, dass er in eine Familie von Militärärzten geboren wurde, an anderer Stelle ist vermerkt, dass sein Vater Anwalt war. Definitiv bekannt ist, dass Kishner am ersten Moskauer Gymnasium seinen Abschluss machte und sich 1886 an der Moskauer Universität in Physik und Mathematik einschrieb. Erst im dritten Studienjahr begann er ein Interesse für die organische Chemie zu entwickeln.

Die Hinwendung zur Chemie war wahrscheinlich von zwei Professoren beeinflusst: Wladimir Wassiljewitsch Markownikow (1838–1904, Abbildung 3), Butlerows brillanter Schüler, der die Vorlesungen in organischer Chemie hielt, und Wladimir Fjodorowitsch Luginin (1834–1911, Abbildung 3), ein Physikochemiker und Thermodynamiker, der den La-



David E. Lewis wurde in Australien geboren und studierte an der Universität Adelaide (B.Sc., Ph.D., D.Sc.). Nach Postdoktoraten in Arkansas und Illinois wurde er 1981 Assistant Professor an der Baylor University. 1989 wechselte er als Associate Professor an die South Dakota State University, bevor er 1997 auf eine Chemieprofessur an die University of Wisconsin-Eau Claire berufen wurde. Von 2003 bis 2004 war Direktor der American Chemical Society's Division of the History of Chemistry, und er ist Fellow des Royal Australian Chemical Institute. Seit 2004 ist er US-amerikanischer Staatsbürger.



Schema 1. Entwicklung der Wolff-Kishner-Reduktion über sechs Jahrzehnte.



Abbildung 3. Wladimir Wassiljewitsch Markownikow (1838–1904, links) und Wladimir Fjodorowitsch Luginin (1834–1911, rechts). Fotos mit freundlicher Genehmigung des Museums der Kazan School of Chemistry und der Moscow State University.

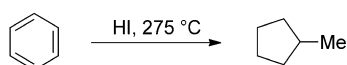
borpraktika in Chemie vorstand und in Markownikows Laboratorium arbeitete. Beide betreuten die ersten selbstständigen Arbeiten des jungen Kishner. Kishner selbst sprach später darüber, mit welcher Ehrfurcht man Markownikow begegnete: „Ich erinnere mich daran, wie ungeduldig ich auf Markownikows ersten Vortrag wartete,“ sagte Nikolai Matwejewitsch. „Für uns Studenten war sein Name von einer Aura chemischen Ansehens umgeben.“^[7]

In seinem dritten Jahr an der Universität wurde Kishner Luginins Assistent, und ein Jahr später (1890) begann er unter Markownikow zu forschen. Unter Markownikows Anleitung veröffentlichte er auch seine ersten Arbeiten im *Journal of the Russian Physical-Chemical Society*. Diese Veröffentlichungen behandelten zwei von Markownikows Forschungsgebieten, die Reaktion zwischen Halogenwasserstoffen mit Alkenen und die Strukturen der Kohlenwasserstoffe aus dem Kaukasus-Öl. Drei sehr verschiedene Projekte wurden in diesen ersten Arbeiten beschrieben: a) die Reaktion von überschüssigem Chlor- und Bromwasserstoff mit Ethylallylether, die zur Spaltung des Ethers in die Halogenide und Wasser führte;^[8] b) die Einwirkung von Natrium auf Epichlorhydrin,

von der man vermutet hatte, dass sie zu Dioxepan führt,^[9] die aber nach Kishners Beobachtung Allylalkohol und Glycerin-1,3-diallylether ergab,^[10] und c) die Hydrierung von Benzol.^[11]

Kishner erhielt 1890 seinen ersten Abschluss und wurde als Laborassistent am organischen Institut eingestellt. Zu seinen Aufgaben gehörte die Betreuung der qualitativen und quantitativen Analyse. Nach seiner Graduierung zum M. Chem. vier Jahre später wurde er Privatdozent und hielt nun auch Vorlesungen. Von 1894 bis 1901 lehrte Kishner außerdem Chemie und Elektrotechnik an der Alexander-Militärschule.

Ab 1894 forschte Kishner eigenständig in Markownikows Laboratorium und publizierte seine erste Arbeit, in denen er unter anderem eine Erklärung dafür vorschlug, weshalb die physikalischen Eigenschaften des „Hexahydrobenzols“, das man durch Reduktion von Benzol nach Berthelots Methode^[12] erhielt (Schema 2), sich von denen des mit anderen



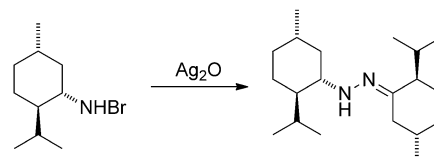
Schema 2. Die Reduktion von Benzol mit Iodwasserstoff nach Berthelots Methode ergibt nicht Cyclohexan.

Methoden erzeugten Cyclohexans unterschieden.^[13] Der Siedepunkt des „Hexahydrobenzols“ (69–71 °C bei 761 mm Hg) lag näher an dem des *n*-Hexans (68.7 °C) als an dem des synthetischen Cyclohexans (80.7 °C), was den Verfechtern der ringförmigen Benzolstruktur einiges Kopfzerbrechen bereitete.^[14] Es war Kishner, der zuerst bemerkte, dass die Siedepunkte des *n*-Hexans und Methylcyclopropans (71.8 °C) innerhalb der Fehlergrenzen des Siedepunkts des „Hexahydrobenzols“ lagen, und dass dies das Problem lösen könnte. Basierend auf dem Vergleich der Siedepunkte und anderer physikalischer und chemischer Eigenschaften schlug er vor, dass „Hexahydrobenzol“ in Wirklichkeit Methylcyclopentan war.^[15] Die Hypothese wurde später von Markownikow^[16] und Zelinskii^[17] bestätigt. (Zelinskii wurde nach Markownikows Amtsenthebung 1893 an die Moskauer Universität berufen und forschte weiter an diesem Projekt, ohne Markownikow darüber zu unterrichten – nicht zuletzt ein Bruch jeglicher Anstandsregel.)

In seinen Arbeiten mit Kohlenwasserstoffen studierte Kishner die Reaktion zwischen Alkanen und Kaliumpermanganat. Es war wohl bekannt, dass Kaliumpermanganat mit Alkenen unter Bildung von Glycolen reagiert,^[18] aber mit Alkanen keine Reaktion eingeht. Was Kishner fand, war in dessen unerwartet: Es war nicht möglich, das ganze Alken aus einer Mischung aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen abzureagieren, ohne eine beträchtliche Oxidation des Alkans zu verursachen.^[19] Er beobachtete auch, dass Alkane, die Methingruppen enthielten, stärker oxidiert wurden als solche, die nur aus Methyl- und Methylengruppen aufgebaut waren, was mit der modernen Sichtweise in Einklang ist, dass die Oxidation von Alkanen im Allgemeinen über freie Radikale verläuft.

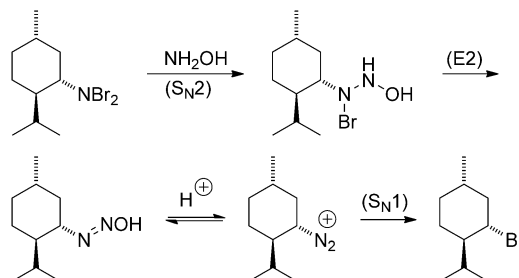
1895 reichte Kishner seine Abschlussarbeit für den Magistr Khimii an der St. Petersburger Universität ein.^[20] Die

Arbeit mit dem Titel „Amine und Hydrazine der Polymethylenreihe, Methoden ihrer Bildung und Umwandlung“ beschrieb die Herstellung von Cycloalkyl- und offenkettigen Aminen und Hydrazinen. Bei vielen dieser Reaktionen ging es um die Synthese und Umsetzung von *N*-Bromaminen und *N,N*-Dibromaminen, und die Verbindung zu seinen späteren Arbeiten mit Hydrazinderivaten ist klar zu sehen. In dieser Arbeit sowie der folgenden Veröffentlichung^[21] beschrieb Kishner eine Untersuchung der Reaktion von *N,N*-Dibromaminen (insbesondere Menthylaminen) mit Silberoxid zur Bildung von Hydrazonen, aus denen durch saure Hydrolyse die entsprechenden Hydrazine freigesetzt werden konnten (Schema 3).



Schema 3. Kishners allgemeinen Synthese von Hydrazinen umfasst die Kupplung von *N*-Bromaminen mit Silberoxid zu Hydrazonen.

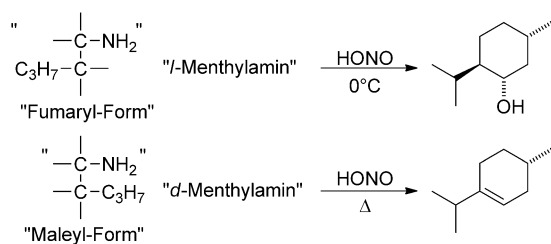
Zur gleichen Zeit studierte Kishner auch die Reaktion von Dibromaminen mit Hydroxylaminhydrochlorid, bei der Alkylbromide und Stickstoff entstanden. Wie Kishner selbst vorschlug, verläuft die Reaktion fast sicher über das Diazonium-Ion, das ein Carbokation ergibt, das dann vom Bromid-Ion abgefangen wird. Die Isolierung einer kleinen Menge von Menthen (durch Eliminierung aus dem Kation) stützte diese Sichtweise. Ein möglicher Reaktionsweg ist in Schema 4 gegeben.



Schema 4. Ein möglicher Reaktionsweg von Kishners Synthese von Alkylhalogeniden aus Dibromaminen und Hydroxylaminhydrochlorid.

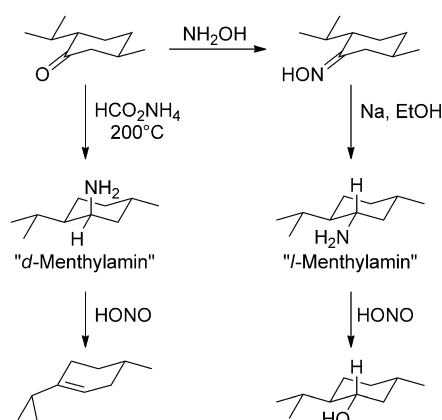
Kishner berichtete ferner, dass „*d*-Menthylamin“ mit salpetriger Säure bei Raumtemperatur zu Menthen reagierte (Schema 5), während „*l*-Menthylamin“ zur Umsetzung erhitzt werden musste und dann *l*-Menthol als Hauptprodukt ergab.^[22] Diese Ergebnisse waren natürlich völlig unvereinbar mit der chemischen Identität der beiden Menthylamine, die ja als Enantiomere angenommen wurden.

Die vernünftigste Erklärung von Kishners Befund war, dass die zwei Menthylamine in Wirklichkeit Diastereoisomere und keine Enantiomere waren. Beide wurden ausgehend von dem gleichen Enantiomer des Menthons durch Methoden nach Wallach erhalten,^[23] was bedeutete, dass beide die gleiche absolute Konfiguration an C2 und C5 des Ringsystems aufwiesen. Das „*d*-Menthylamin“ wurde ausge-



Schema 5. Kishners divergierende Ergebnisse bei der Behandlung von *d*- und *l*-Menthylamin mit salpetriger Säure.

hend von Menthon durch Reduktion des Ketons mit Ammoniumformiat bei 200 °C erhalten, während das „*l*-Menthylamin“ ausgehend von dem gleichen Keton durch Reduktion seines Oxims mit Natrium in Ethanol erzeugt wurde (Schema 6). In einer bemerkenswerten Vorwegnahme des-



Schema 6. Eine moderne Interpretation der Synthese und beobachteten Reaktionen von *d*- und *l*-Menthylamin mit salpetriger Säure.

sen, was heute die wahrscheinlichste Erklärung seines Befundes ist, konstruierte Kishner ein stereochemisches Diagramm, worin *l*-Menthylamin als „Fumaryl-Form“ und *d*-Menthylamin als „Maleyl-Form“ bezeichnet ist (Schema 5).^[21b]

Damit ist es nicht unvernünftig anzunehmen, dass „*l*-Menthylamin“ tatsächlich diejenige Verbindung war, die wir auch heute als Menthylamin kennen (mit allen drei Substituenten äquatorial am Cyclohexanring), während das „*d*-Menthylamin“ wohl das axiale Amin-Epimer war. Beide Amine sollten das Alkyldiazoniumion ergeben, allerdings kann das äquatoriale Diazoniumion keine schnelle *anti*-Eliminierung eingehen und dissoziiert deshalb langsam zum Menthylkation, das dann unter schnellem Angriff von Wasser zum *l*-Menthol reagiert. Hingegen kann das axiale Epimer des Alkyldiazoniumions durch *anti*-Eliminierung schnell zum Menthon umlagern (Schema 6).

Nach seinem Abschluss des M. Chem. erhielt Kishner eine Anstellung als Privatdozent an der Moskauer Universität. Für seine Abschlussarbeit wurde ihm der kleine Butlerow-Preis verliehen. Fünf Jahre darauf, im April 1900, promovierte Kishner mit dem *Doktor Khimii* (Dr. Chem.) in Moskau.^[24] Die Dissertation behandelte zwei Themen – „Die Wirkung

von Silberoxid und Hydroxylamin auf Bromamin. Über die Struktur von Hexahydrobenzol“ – und enthielt unter anderem die allgemeine Methode für die Herstellung von substituierten Hydrazinen, über die er im Jahr zuvor berichtet hatte.^[22] Mit seinem Abschluss des Dr. Chem. besaß Kishner die Qualifikation für die Erlangung einer Professur an einer russischen Universität.

Im Jahr 1896 wurde in Tomsk das nach Zar Nikolaus II benannte Technologische Institut gegründet (Abbildung 4).



Abbildung 4. Chemiegebäude des Technischen Instituts Tomsk um 1903. Foto mit freundlicher Genehmigung der Technischen Universität Tomsk.

Das Institut war das erste seiner Art östlich des Urals. Tomsk, die größte Stadt Sibiriens, war 1604 per Dekret des Zaren Boris Godunow (1551–1605) am Fluss Tom, 3600 km östlich von Moskau, gegründet worden. Die Entwicklung der Stadt wurde durch die Entdeckung von Goldlagerstätten befördert, später verlor Tomsk jedoch an Bedeutung gegenüber der neuen Metropole Novosibirsk, die vom Bau der Transsibirischen Eisenbahn profitierte. Tomsk gewann am Ende des 19. Jahrhunderts neuerliche Bedeutung als das Bildungszentrum Sibiriens, vor allem durch die Gründung der Sibirischen Staatsuniversität in Tomsk (1878) und des Technologischen Instituts. Politisch war Tomsk, wie der größte Teil Sibiriens, ausgesprochen konservativ, und in den Revolutionen 1905 und 1917 unterstützte Tomsk die zaristische Sache. Nach der bolschewistischen Revolution wurde Tomsk zu einem wichtigen Zentrum der weißrussischen Bewegung.

1899 wurde der Zuckerchemiker Efim Lukjankowitsch Zubaschew (1860–1928, Abbildung 6)^[25] als erster Rektor des Technologischen Instituts bestellt. Zubaschew war Professor am Technologischen Institut in Kharkov und arbeitete als Chemiker in der Kharkover Zuckerfabrik. Mit Unterstützung von Mendeleev, selbst gebürtiger Sibirer aus der Gegend von Tobolsk, gelang es Zubaschew, eine Reihe prominenter Wissenschaftler an das Institut zu berufen. Die Einweihung des Instituts (Abbildung 5) fand am 18. Dezember 1900 statt (6. Dezember nach julianischem Kalender). Sieben Monate darauf berief Zubaschew den frischgebackenen Dr. Chem. Kishner als Professor für organische Chemie an das Technologische Institut Tomsk.

Mit der Berufung an das Technologische Institut im Juli 1901 begann Kishners ereignisreichste Dekade seines Lebens. Kishner begann rasch mit dem Aufbau seines Laboratoriums.



Abbildung 5. Efim Lukjanowitsch Zubaschew (1860–1928). Foto mit freundlicher Genehmigung der Technischen Universität Tomsk.

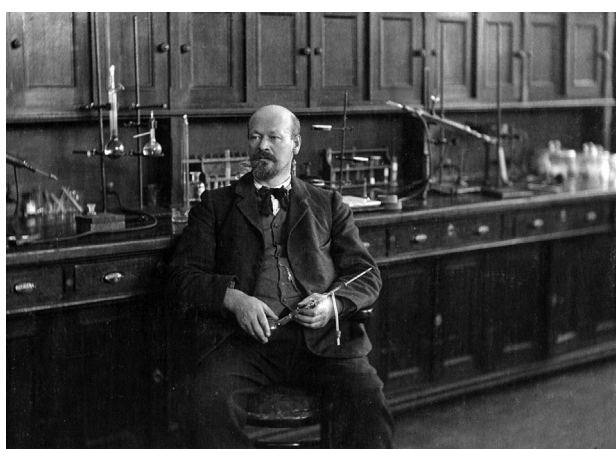


Abbildung 6. Kishner in seinem Labor an Technischen Institut Tomsk. Foto mit freundlicher Genehmigung der Technischen Universität Tomsk.

Große Teile seiner Ausrüstung kamen aus Deutschland, und er richtete auch eine Bibliothek mit Zeitschriften und Büchern aus den führenden akademischen Zentren Europas ein. Dies machte sein Labor (Abbildung 6) bald zu einem der besten in Russland. Zudem knüpfte er enge Bande mit seinen Studenten, wie einer seiner Schüler, der Metallurg Wladimir Andrejewitsch Wanjukow (1880–1957), später bemerkte:^[26]

„Mein geistiger Vater war Professor Kishner,“ erinnerte sich Wanjukow. „Er war eng verbunden mit seinen Studenten, aber streng im Labor. Er betreute meine erste Arbeit über die Raffinierung von Kupfer und empfahl sie zur Veröffentlichung.“

Noch bevor Kishner die erste Arbeit aus seinem neuen Institut veröffentlichen konnte, wurde bei ihm Wundbrand der Gliedmaßen diagnostiziert – eine typische Erscheinung bei Diabetes. Ob Kishner tatsächlich zuckerkrank war, ist unbekannt, interessant ist aber, dass Hydrazinsulfat je nach Glykogenspiegel des Patienten sowohl Überzucker als auch Unterzucker auslösen kann.^[27] Der ständige Umgang mit Hydrazinen und Hydrazonen, wenn auch in niedrigen Dosen, kommt durchaus als Ursache für Diabetes-artige Beschwerden in Frage. Kishner selbst weigerte sich, einen Zusam-

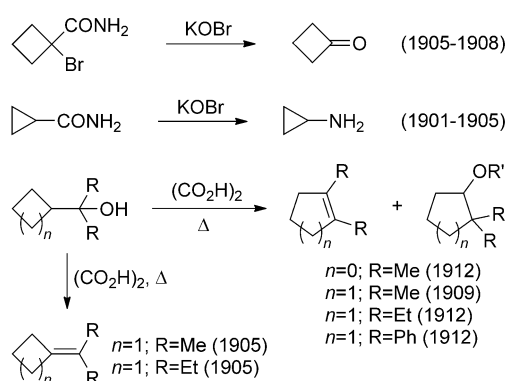
menhang zwischen seiner Arbeit und seinen Gesundheitsproblemen zuzugeben, weil er seine Reputation als sorgfältig arbeitender Chemiker nicht beschädigen wollte. Nach Yushkovskii überlieferte der russische Dichter Andrei Belji, der wenig Wertschätzung für Wissenschaftler und die Wissenschaften übrig hatte,^[28] eine Karikatur Kishners, die andeutet, dass Kishner als junger Mann womöglich nicht so vorsichtig war wie er andere glauben machen wollte:

„In den Erinnerungen Andrei Beljis, eines der großen Vertreter des ‘Silbernen Zeitalters,’ wird der junge Kishner als recht lebhaft, aber groteske Gestalt beschrieben. ‘Während zwei Jahren begegnete ich einem kahlen, roten, wunderbar rosa-bebrillten Mann, der weiß der Teufel welche Kleidung trug: irgendetwas Rotverschmutztes mit Brandlöchern. Man fand ihn im Keller, auf dem Flur, töricht mit Brom hantierend; du rempelst ihn hier, fällst über ihn dort, er ist kein Mensch, nur ein blödes Tier.’“

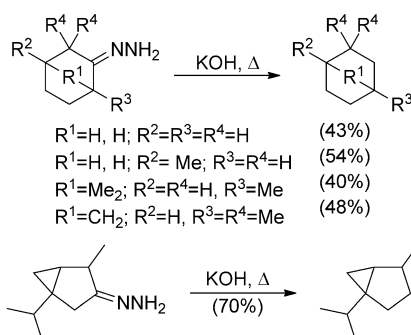
Was immer die Ursache von Kishners Krankheit war, eine 1903 erfolgte Behandlung blieb ohne Erfolg, und 1904 wurde ihm sein rechtes Bein unterhalb des Knies amputiert. Kishner kehrte sobald es ihm möglich war nach Tomsk zurück. Dort schritt die Krankheit weiter fort, und auch sein linkes Bein war bald von schmerzhaftem Wundbrand befallen. 1905 besuchte er einen Spezialisten in Berlin, der ihm eine weitere Behandlung verordnete. Postkarten, die er seiner Frau Sofia Petrowna und seinem Sohn Boris Nikolaewitsch schickte, waren guten Mutes, und eine Weile gab es gute Anzeichen der Besserung. Leider jedoch schritt die Krankheit unerbittlich fort, und 1910, nach mehreren vergeblichen Behandlungen im Ausland, musste auch das linke Bein abgenommen werden.

Kishner war fest entschlossen, dass der Verlust seiner Beine sein berufliches Leben möglichst wenig beeinflussen sollte. Nach dem Verlust des rechten Beines hielt Kishner weiterhin Vorlesungen und leitete Kolloquien, konnte aber nicht mehr längere Zeit stehen und verzichtete zeitweilig auf die Laborarbeit. Der Verlust des zweiten Beines verschlimmerte zwar seine Lage, wenn auch auf weniger dramatische Weise als befürchtet. Bei seinen Vorlesungen war er schwer beeinträchtigt, da er nun an den Rollstuhl gefesselt war und sich mit seinen Prothesen und an Krücken nur gelegentlich in den Zuhörerraum quälte. Seine wissenschaftliche Forschung setzte er indes mit Leidenschaft fort. Nach A. E. Arbusow, war „sein starker Wille bewunderswert. Ein Invalide im wahrsten Sinne des Wortes, führte er weiter seine Experimente durch und veröffentlichte eine Arbeit nach der anderen.“^[29]

Kishners erste Veröffentlichungen aus Tomsk beschrieben die Umwandlung von α -Halogen-carbonsäuren in die nächstniedrigen Carbonsäuren durch die Einwirkung von Brom und Base auf die Carbonsäureamide.^[30] Die weiteren Forschungen in Tomsk können in zwei Themen unterteilt werden: 1) die Chemie kleiner Ringe, insbesondere von Derivaten der Cyclopropan- und Cyclobutancarbonsäuren (Schema 7), und 2) die Chemie der Hydrazine und Azine (Schema 8). Seine Studien kleiner Ringe führten zu einer Serie von Veröffentlichungen,^[31] die ihre Umlagerungen unter der Einwirkung verschiedenster Elektrophile und Reaktionsbedingungen beschrieben. Die Strukturzuordnung der Produkte war in diesen Veröffentlichungen falsch und wurde später zu ringexpandierten Strukturen korrigiert.



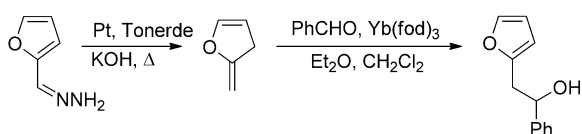
Schema 7. Von Kishner beschriebene Chemie kleiner Ringe während seiner Professur in Tomsk.



Schema 8. Der erste basevermittelte Abbau von Hydrazonen zu Kohlenwasserstoffen, veröffentlicht durch Kishner 1911.

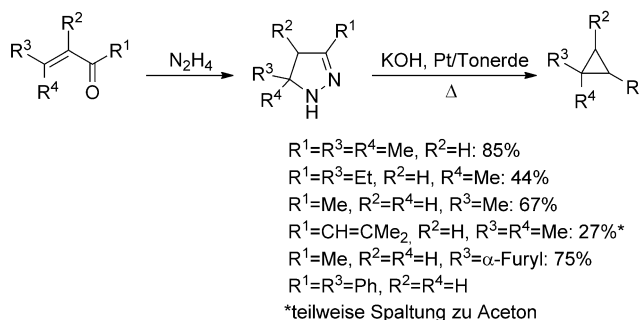
Eine bemerkenswerte Tatsache ist, dass Kishner die beiden Reaktionen, die seinen Namen tragen – der katalytische Abbau von Hydrazon durch starke Basen (die Wolff-Kishner-Reduktion)^[2] und der Abbau von Pyrazolinen zu Cyclopropanen (die Kishner-Cyclopropan-Synthese)^[32] –, nach seiner Fesselung an den Rollstuhl entdeckte: Kishner verlor sein zweites Bein 1910, und sämtliche Arbeiten, die diese beiden Reaktionen betreffen, erschienen nach diesem Datum.^[33] Seine Behinderung mag seine Lehrverpflichtungen beeinträchtigt haben, aber er ließ es nicht zu, dass sie seiner wissenschaftlichen Forschung schadete.

Die Wolff-Kishner-Reduktion führt gelegentlich zu unerwarteten Produkten. 1931 berichtete Kishner über einen ungewöhnlichen Abbau von Furfuralhydrazon, das unter geeigneten Bedingungen ein Isomer von 2-Methylfuran ergab, das mit Benzochinon zu einem Produkt mit 2:1-Stöchiometrie reagierte.^[34] Dieses unbeständige Isomer wurde seither als reaktive En-Komponente in der Ytterbium-katalysierten Alder-En-Reaktion eingesetzt (Schema 9).^[35]



Schema 9. Das ungewöhnliche Abbauprodukt von Furfuralhydrazon ist ein hochaktives En in Alder-En-Reaktionen.

Bei seinen Arbeiten mit Hydrazon entdeckte Kishner auch die Bildung von Pyrazolinen aus α,β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen und ihre Pyrolyse zu Cyclopropanen. Die Reaktion ist heute als Kishner-Cyclopropan-Synthese bekannt (Schema 10).^[32] Für seine Arbeiten mit Hydrazinderi-

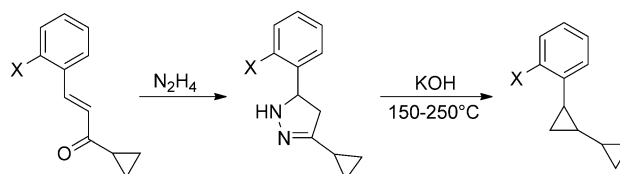


Schema 10. Die Kishner-Cyclopropan-Synthese.

vaten wurde Kishner 1912 der namhafte Große Butlerow-Preis verliehen. Die Kishner-Cyclopropan-Synthese war Gegenstand mehrerer mechanistischer Studien,^[36] dennoch ist der Mechanismus noch nicht vollständig aufgeklärt. Der einfachste Mechanismus, die Eliminierung von Stickstoff unter Bildung eines einfachen Diradikals, konnte aufgrund von stereochemischen und Kreuzungsexperimenten weitgehend ausgeschlossen werden. Verbesserungen der Synthese zielten zumeist auf Methoden für die Erzeugung des Pyrazolins ab.^[37]

Die Kishner-Cyclopropan-Synthese ist bis heute eine wichtige Reaktion geblieben, wie jüngere Anwendungen in der Synthese von biologisch aktiven Cyclopropanderivaten belegen. Zum Beispiel ist sie eine Schlüsselreaktion für die Gewinnung von Zwischenprodukten in der Synthese von fungiziden Cyclopropylcyclopropan-Derivaten (Schema 11).^[38]

Kishner hatte gehofft, dass ihn sein Umzug nach Tomsk an einen ruhigen Zufluchtsort brächte, wo er sich der chemischen Forschung und der Lehre widmen könnte. Diese Hoffnungen wurden vier Jahre später zunichte gemacht, als die russische Revolution von 1905 heraufbrach.^[39] Auch im entlegenen Tomsk brannte das Feuer der Revolution, und Kishner fand sich inmitten der Unruhen wieder. Kishners



Schema 11. Biologisch aktive Cyclopropylcyclopropane, hergestellt durch Kishner-Cyclopropan-Synthese.

politische Ansichten waren ausgesprochen aufklärerisch zu einer Zeit, als dies eher unklug war, besonders im erzkonservativen Sibirien. Kishner sympatisierte mit der Revolution. Er unterstützte Studenten und Professoren bei der Organisation von Streiks und nahm an revolutionären Zusammenkünften teil. Seine Aktivitäten während der Revolution von 1905 brachten ihm den Ruf eines Agitators ein – und das in einer Stadt, die erbittert an der Seite des Zaren stand.

Sein Ruf als „freier Denker“ wurde schnell gegen ihn verwendet. Im Februar 1906 wurden Kishner und Kubaschew durch den Generalstatthalter Westsibiriens kurzerhand von ihren Posten entlassen und erhielten Anweisung, Sibirien zu verlassen. Kishners Unterstützung der „abtrünnigen“ Studenten war dem Bezirksverwalter Leonid Iwanowitsch Lawrentijew († 1914) anonym aus „verlässlicher Quelle“ zugegangen worden. Es ist wahrscheinlich, dass diese „verlässliche Quelle“ ein unzufriedener Kollege war; tatsächlich war zumindest einer seiner Kollegen der Meinung, ein Körperbehinderter dürfe keinen Anspruch auf eine Professur haben.^[40] „*Professor Kishner bekleidet überhaupt kein Amt am Institut und ist nicht dauerhaft in Beschäftigung, gab einer seiner Kollegen ärgerlich zu Protokoll.*“

Obwohl dies eigentlich das Ende von Kishners beruflicher Laufbahn hätte bedeuten sollen, hatte er Glück, dass Kubaschew einflussreiche Freunde zu Hofe hatte, und auf Drängen des Bildungsministeriums wurden beide nach einem Jahr im Exil wieder eingestellt. Kishner nahm seine Forschungen wieder auf, für Kubaschew jedoch kam nach einem Jahr das endgültige Aus, als er infolge eines Finanzskandals, an dem er selbst gar nicht beteiligt war, zurücktreten musste. Trotz seiner Unterstützung der demokratischen Reformen, die in der bolschewistischen Revolution mündeten, wurde Kubaschew 1922 festgenommen und aus Russland ausgewiesen. Den Rest seines Lebens verbrachte er in der Tschechoslowakei.

Es waren seine Forschungen nach der Rückkehr nach Tomsk, die Kishner anhaltende Berühmtheit einbringen sollten. 1911 veröffentlichte er eine Serie von drei Arbeiten. Die erste beschrieb die Reaktion von Cyclohexanon mit Hydrazinhydrat.^[41] Die zwei folgenden Arbeiten^[33] beschrieben den Abbau von Hydrazon, das Kishner als ein Alkyliidenhydrazin bezeichnete, mit Base. Später im selben Jahr veröffentlichte er die erste Arbeit zur Kishner-Cyclopropan-synthese.^[31] Aber trotz seiner zunehmenden nationalen und internationalen Reputation als Synthesechemiker hatten ihm seine Feinde die Mitwirkung an der Revolution nicht vergessen.

1911 erneuerte Lawrentijew seine Attacken gegen die aufklärerischen Lehrkräfte des Technologischen Instituts, diesmal mit Rückendeckung des Ministers Lew Aristidowitsch Kasso (1865–1914), der bereits die Moskauer Universität durch Entlassung eines beträchtlichen Teils der Fakultätsmitglieder und Studenten dezimiert hatte. Kishner wurde aufgetragen, das Institut zu verlassen, und im Mai 1912 trat er von seinem Posten zurück. Als vorgeblichen Grund für den Rücktritt gab Kishner seinen Gesundheitszustand an, es scheint aber ziemlich klar, dass die Institutsleitung ihn aktiv aus seinem Posten drängte (es gab verstohlene Hinweise, dass die Sicherheit von Kishners Familie gegen Übergriffe ge-

walttätiger Ultrakonservativer nicht gewährleistet werden könne). Kishner durfte zeitlich befristet noch ein weiteres Jahr in Tomsk dozieren, bevor er 1914 – dem Jahr, in dem er seinen zweiten Butlerow-Preis erhielt (diesmal den Großen Preis) – das Institut, für dessen Aufbau er so viel getan hatte, endgültig verließ.

Kishner kehrte zurück nach Moskau, wo er als Student glücklichere Tage zugebracht hatte, und nahm eine Professur an der Schanjavskij Volksuniversität an. Diese interessante Institution war 1911 von Studenten und Professoren gegründet worden, die aufgrund antizaristischer Aktivitäten von der Moskauer Universität verbannt worden waren oder sich mit drei ebenfalls geschassten Kollegen solidarisiert hatten.^[42] Betroffen waren ein Großteil der Studentenschaft sowie mehr als hundert Professoren, darunter einige der besten Dozenten der Moskauer Universität. Da es keine staatliche Universität war, durfte die Schanjavskij keine Abschlüsse vergeben, in ihren akademischen Standards stand sie jedoch der staatlichen Moskauer Universität in nichts nach. 1918 wurde die Schanjavskij verstaatlicht, und 1920 endete die Eigenständigkeit des Instituts.

Kishner blieb bis zur Russischen Revolution 1917 an der Schanjavskij, und allmählich besserte sich seine Gesundheit. Von 1917 bis 1918 arbeitete er im Chemikalienprüflabor des Kommissariats, und 1919 wurde er Direktor des Anilinkartells; in dieser Funktion war er für die Entwicklung der gesamten sowjetischen Farbstoffindustrie verantwortlich. Diese weitgehend undankbare Position erforderte einen gewaltigen Einsatz Kishners, und er machte seine Arbeit gut. Das bekannteste Photo Kishners (Abbildung 7) stammt aus dieser Zeit.

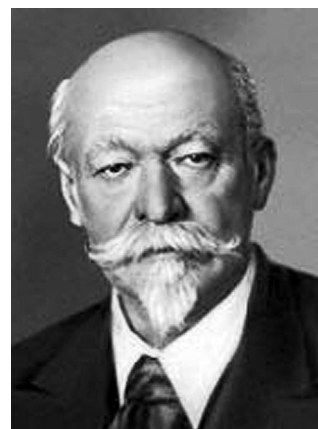


Abbildung 7. Kishner in seinen späteren Jahren in Moskau.

Die Verbannung aus Tomsk war für Kishner aus verschiedenen Gründen schwerwiegend: Er verließ unvollendete Projekte und ein Labor, das er aufgebaut und in dem er seine bahnbrechenden Entdeckungen gemacht hatte; er verließ seine Studenten, zu denen er starke Bande geknüpft hatte; er war von politischen Gegnern vertrieben worden, die seine Krankheit als sehr durchschaubaren Vorwand ausgenutzt hatten; und er blieb weiterhin jenem engstirnigen Despotis-

mus ausgesetzt, der zu seiner ersten Verbannung geführt hatte. Die Folgen seines erzwungenen Weggangs aus Tomsk waren genau diejenigen, die sich seine Feinde wohl gewünscht hatten: Nie wieder erreichte seine Kreativität das Niveau wie in Tomsk, was allerdings auch an der nun stärkeren Ausrichtung der Sowjets hin zur angewandten Forschung gelegen haben konnte.

In den letzten beiden Dekaden seines Lebens verlagerte sich Kishners Fokus von der Grundlagenchemie hin zu technologischen Entwicklungen. Seine Hydrazin-Studien setzte er aber fort, und 1925^[43] bestätigte er den Befund Benarys,^[44] dass 2,6-Dimethyl- γ -pyron mit Phenylhydrazin zu einem sauerstofflosen Produkt reagiert. Kishners Farbstoffarbeiten wurden gewöhnlich in industrienahen Zeitschriften publiziert. Ein Beispiel sind zwei Arbeiten über Kristallviolett-derivate, die in der spezialisierten Zeitschrift *Anilino-krasoch'naya Promyshlennost (Anilinfarbstoffindustrie)* erschienen.^[45] Derivate von Echviolett B, die von Kishner in dieser Zeit entwickelt wurden, sind in Abbildung 8 dargestellt.

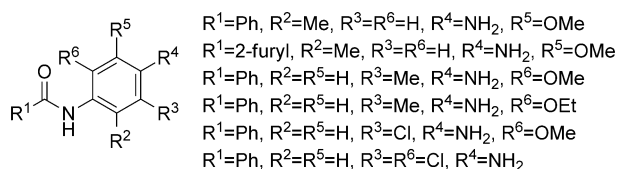


Abbildung 8. Von Kishner hergestellte Varianten von Echviolett B.

1929 wurde Kishner als korrespondierendes Mitglied in die Akademie der Wissenschaften der UdSSR gewählt, 1934 wurde er Ehrenvollmitglied. Neben den zwei Butlerow-Preisen erhielt er den Sankt-Stanislaus-Orden 3. und 2. Klasse und die Medaille zur Erinnerung an die Herrschaft von Alexander III für seine Verdienste um die Chemie während der Herrschaft von Nikolaus II. Kishner starb bei der Arbeit in seinem Labor eine Woche vor seinem 68. Geburtstag und wurde in Moskau beerdigt.

Wir können nicht wissen, wie die Fesselung an den Rollstuhl Kishners wissenschaftliche Produktivität beeinflusst hat. Ohne Frage war Kishner auch im Rollstuhl äußerst produktiv. Wir können nur darüber spekulieren, was er bei voller Gesundheit zu leisten vermocht hätte – oder war die Behinderung womöglich erst der Anreiz für Kishners Streben nach Erfolg? Es ist sicher auch lohnenswert, Kishners Leben im Vergleich zu anderen körperbehinderten oder politisch aktiven Chemikern zu betrachten. Er war Teil einer sehr kleinen Gruppe: ein körperbehinderter Chemiker, der auch politischer Aktivist war. Obwohl er in der Hoffnung nach Tomsk gegangen war, dort in Ruhe der wissenschaftlichen Forschung nachgehen zu können, war er zu Zeiten bereit, für seine politischen Überzeugungen einzustehen. Der Preis, den er zu zahlen hatte, war verlorene Zeit in einem Beruf, der nach der Oktober-Revolution einem dramatischen Wandel weg von einer ausgeprägten Grundlagenforschung und hin zu einer stark anwendungsbezogenen Forschung unterliegen sollte. In Kishners Fall bedeutete es eine Abkehr von der Erforschung

grundlegender Fragen und der Entdeckung neuer Reaktionen hin zur Optimierung von Methoden der Farbstoffsynthese. Auch hierin war er exzellent. Seine Karriere mag nach dem Weggang von Tomsk nicht mehr so produktiv gewesen sein, doch in Anbetracht dessen, was er in seinen letzten zwei Lebensjahrzehnten zu erreichen vermochte, ist klar, dass die „offiziellen“ Gründe für seine Entlassung vorgeschoben waren.

Eingegangen am 15. April 2013

Online veröffentlicht am 7. Oktober 2013

- [1] Fast alle Biographien Kishners sind auf Russisch erschienen. Die meisten widmen sich vornehmlich seinen wissenschaftlichen Leistungen und enthalten wenig Angaben zur Person: a) S. S. Nametkin, N. M. Kizhner. *Issledovaniya v Oblasti Organicheskoi Khimii* [N. M. Kizhner. Untersuchungen auf dem Feld der organischen Chemie] (Akad. Nauk SSSR: Moscow, 1937.) b) T. V. Boratova, E. A. Zaitseva, N. M. Kizhner, *Khimiya* 1996, 39, 2; c) *Bol'shaya Sovyetskaya Entsiklopediya* [Große Sowjetische Enzyklopädie] (Soviet Encyclopedia Publishers: Moscow, 1973); 4. Ausg., Bd. 7, S. 102 (online unter: <http://www.xumuk.ru/bse/1260.html>). Für eine kurze Biographie mit mehr Einzelheiten über seine Zeit in Tomsk, siehe: d) V. D. Yushkovskii, „IV. Iz istorii Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta. Prtvostoyanie Tomsk v sud'be professora Kizhnara [IV. Aus der Geschichte der Technischen Universität Tomsk. Konfrontationen im Leben Professor Kishners in Tomsk].“ *Izv. Tomskogo Pol-ka. Uni-ta.* 2002, 305, 208–221. Zahlreiche Artikel auf Russisch (die meisten aus *Bol'shaya Sovyetskaya Entsiklopediya*) können mit dem Suchbegriff „Nikolai Matveevich Kizhner khimik“ (in Kyrilisch) online abgerufen werden. Für eine kurze Biographie auf Englisch, siehe: D. E. Lewis, *Early Russian Organic Chemists and Their Legacy*, Springer, Heidelberg, 2012, S. 105–106.
- [2] Der Name dieser Reaktion differiert je nach Quelle. In westlichen Quellen ist die Bezeichnung Wolff-Kishner-Reaktion üblich (z. B. P. Karrer, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 13. Ausg., Georg Thieme, Leipzig, 1959, S. 179–180, 743. In russischen Quellen ist es die Kishner-Wolff-Reaktion (z. B. *Kratkaya khimicheskaya entsiklopediya* [Eine kurze chemische Enzyklopädie], Moskau, 1963, Bd. 2, S. 418–419, 555–558; *Khimicheskii entsiklopedicheskii slovar* [Chemisches enzyklopädisches Wörterbuch], Moskau, 1983, S. 254–255).
- [3] a) N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* 1911, 43, 582–595; b) D. Todd, *Org. React.* 1948, 4, 378–422; c) R. O. Hutchins, M. K. Hutchins, *Compr. Org. Syn.* 1991, 8, 327–343.
- [4] L. Wolff, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1912, 394, 86–108.
- [5] Huang-Minlon, *J. Am. Chem. Soc.* 1946, 68, 2487–2488; Huang-Minlon, *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 3301–3303.
- [6] a) R. O. Hutchins, C. A. Milewski, B. E. Maryanoff, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 3662–3668; b) G. W. Kabalka, J. D. Baker, Jr., *J. Org. Chem.* 1975, 40, 1834–1835; c) G. W. Kabalka, J. H. Chandler, *Synth. Commun.* 1979, 9, 275–279.
- [7] Lit. [1d], S. 209.
- [8] N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* 1890, 22, 27–32.
- [9] H. Hübner, K. Müller, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1871, 159, 168–188.
- [10] N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* 1892, 24, 31–40.
- [11] N. M. Kizhner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* 1891, 23, 20–26; N. M. Kizhner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* 1892, 24, 450–467.
- [12] M. Berthelot, *Bull. Soc. Chim.* 1867, 7, 53–65; M. Berthelot, *Bull. Soc. Chim.* 1868, 9, 8–31.
- [13] a) A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1893, 26, 229–231; A. Baeyer, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1894, 278, 88–116; b) W. H.

- Perkin, Jr., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 216–217; c) E. Haworth, W. H. Perkin, *J. Chem. Soc. Trans.* **1894**, 65, 591–602.
- [14] Für eine Darstellung der Geschichte dieser Reaktion und der Identifizierung von Methylcyclopentan als Reaktionsprodukt, siehe: E. W. Warnhoff, *J. Chem. Educ.* **1996**, 73, 494–497.
- [15] a) N. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1894**, 26, 375–380; b) N. Kijner, *J. Prakt. Chem.* **1897**, 56, 364–372.
- [16] a) F. Markownikoff, M. Konovalow, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, 28, 1234–1237; b) W. Markownikoff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1897**, 30, 1211–1214.
- [17] N. Zelinsky, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, 28, 1022–1025.
- [18] G. Wagner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, 21, 1230–1240; G. Wagner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, 21, 3343–3346; G. Wagner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, 21, 3347–3355; G. Wagner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, 21, 3356–3360.
- [19] N. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1912**, 44, 1748–1753; N. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1913**, 45, 1788–1792.
- [20] N. N. Kishner, „Aminy i gidraziny polimetilenobogo ryada, metody ikh obrazovaniya i prevrashcheniya [Amine und Hydrazine der Polymethylenreihe, Methoden ihrer Bildung und Transformation]“. M. Chem. Diss., Universität St. Petersburg, **1890**.
- [21] a) N. Kijner, *J. Prakt. Chem.* **1895**, 52, 424–426; N. Kijner, *J. Prakt. Chem.* **1895**, 52, 426–427; b) N. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1895**, 31, 872–901; N. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1895**, 31, 1033–1061.
- [22] N. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1899**, 31, 872–901.
- [23] O. Wallach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1893**, 276, 296–327.
- [24] N. M. Kishner, „O deistvii okisi serebra i gidroksilamina na bromaminy. O stroenii gekzagidrobenezola [Über der Einwirkung von Silberoxid und Hydroxylamin auf Bromamine. Über die Struktur des Hexahydrobenzols]“. Dr. Chem. Diss., Universität Moskau, **1900**.
- [25] Für eine Biographie über Kubaschew, siehe: „Nekrolog: E. L. Kubashev.“ In *Vol'naya Sibir [Free Siberia]*, Prag, **1929**, Vol. 5 [auf Russisch].
- [26] Lit. [1d], S. 211.
- [27] a) P. D. Ray, R. L. Hanson, H. A. Lardy, *J. Biol. Chem.* **1970**, 245, 690–696; b) J. Gold, *Oncology* **1968**, 22, 185–207; J. Gold, *Oncology* **1971**, 25, 66–71; J. Gold, *Oncology* **1973**, 27, 69–80; J. Gold, *Nutr. Cancer* **1981**, 3, 13–19; J. Gold, *Nutr. Cancer* **1987**, 9, 59–66.
- [28] Lit. [1d], S. 209.
- [29] A. E. Arbusow, „Kratkii ocherk razvitiya organicheskoi khimii v Rossii [Eine kurze Darstellung der Entwicklung der organischen Chemie in Russland]“. Akad. Nauk SSSR, Leningrad, **1948**, S. 134.
- [30] N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1903**, 35, 1014–1015.
- [31] a) N. M. Kishner, *Izv. Tomskogo Tekh. Inst-a.* **1908**, 9, 1–32; N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1908**, 40, 673–676; N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1908**, 40, 676–698; N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1908**, 40, 994–1015; N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1908**, 40, 1143–1144; N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1908**, 40, 1145; N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1909**, 41, 659–664; N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1909**, 41, 1135; N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1911**, 43, 595–608; N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1911**, 43, 1149–1157; N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1911**, 43, 1157–1163; N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1911**, 43, 1163–1173; N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1913**, 45, 1770–1779; b) N. M. Kishner, V. Klavikordov, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1911**, 43, 595–608.
- [32] a) N. M. Kishner, A. Zavadovskii, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1911**, 43, 1132–1149; b) N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1912**, 44, 165–180; N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1912**, 44, 849–865; N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1913**, 45, 949–957; N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1913**, 45, 957–972; N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1913**, 45, 987–992; N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1915**, 47, 1102–1111; N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1918**, 50, 1–19; N. M. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1926**, 61, 781–788; c) N. Kishner, *Bull. Soc. Chim.* **1929**, 45, 767–771; d) R. J. Petersen, P. S. Skell, *Org. Synth. Coll.* **1973**, 5, 929; e) „Kishner Cyclopropane Synthesis“: F. Rong in *Name Reactions for Carbocyclic Ring Formations* (Hrsg.: J. J. Lie), Wiley, Hoboken, **2010**, Kap. 1.2, S. 7.
- [33] N. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1911**, 43, 951–962; N. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1912**, 44, 1398–1402; N. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1912**, 44, 1554–1562; N. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1912**, 44, 1563–1565; N. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1913**, 45, 973–986; N. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1913**, 45, 1754–1759; N. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1914**, 46, 1779–1787.
- [34] N. Kishner, *Zh. Obshch. Khim.* **1931**, 1, 1212–1228; N. Kishner, *Zh. Obshch. Khim.* **1933**, 3, 198–200.
- [35] W. Miles, E. A. Dethoff, H. H. Tuson, G. Ulas, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2862–2865.
- [36] a) R. J. Crawford, A. Mishra, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3768; b) D. E. McGreer, N. W. K. Chiu, M. G. Vinje, *Can. J. Chem.* **1965**, 43, 1407; c) D. E. McGreer, R. S. McDaniel, M. G. Vinje, *Can. J. Chem.* **1965**, 43, 1389; d) R. J. Crawford, A. Mishra, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3963; e) A. Mishra, R. J. Crawford, *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 1515; f) R. J. Crawford, G. L. Erickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3907; g) R. J. Crawford, H. Tokunaga, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 4033.
- [37] a) L. I. Smith, E. R. Rogier, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 3840; b) G. S. Hammond, R. W. Todd, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4081; c) A. P. Menschtcherjakow, L. V. Petrowa, V. G. Glukowzew, *Bull. Acad. Sci. USSR* **1969**, 114; d) R. J. Crawford, M. Ohno, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 3134.
- [38] a) A. C. O'Sullivan, D. Hughes, A. Jeanguenat, M. Muehlbach, O. Loiseleur, Syngenta AG WO2006040113 A2, **2006**; b) H. Walter, R. Zeun, J. Ehrenfreund, H. Tohler; C. Corsi, C. Lambet, Syngenta AG WO2006015866 A1, **2006**; *Chem. Abstr.* **2006**, 144, 186456; c) H. Walter, U. Neuenschawander, R. Zeun, J. Ehrenfreund, H. Tobler, C. Corsi, C. Lamberth, European Patent EP 1 788 013 B1, 26.01., **2011**.
- [39] a) H. Seton-Watson, *The Russian Empire, 1807–1917*, Oxford University Press, London, **1967**, Kap. 17, S. 598–606; b) S. Harcave, *The Russian Revolution*, Collier Books, London, **1970**.
- [40] N. I. Lomow, *Proc. TGU Tomsk* **1954**, 126, 59. Zitiert in Lit. [2c], S. 214.
- [41] N. M. Kishner, S. Belov, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1911**, 43, 577–582.
- [42] Siehe Lit. [1e], S. 98.
- [43] N. Kishner, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va.* **1924**, 55, 539; *Chem. Abstr.* **1925**, 19, 2822.
- [44] F. Feist, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1890**, 257, 253.
- [45] N. Kishner, V. Krasova, *Anilinokras. Prom-st.* **1933**, 3, 179–184; N. Kishner, V. Krasova, *Anilinokras. Prom-st.* **1933**, 3, 430–433.