

# Papierchromatographie der Pyridinmono- und -dicarbonsäuren sowie einiger Alkylpyridine\*.

Von

**Friedrich Kuffner und Norbert Faderl.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

*(Eingelangt am 20. Oktober 1955.)*

Die Papierchromatographie der Pyridinmono- und -dicarbonsäuren wurde durch Einführung einer größeren Anzahl von Lösungsmittelgemischen so weit ausgearbeitet, daß jede dieser Säuren mit Sicherheit identifiziert werden kann. Es ist jetzt möglich, Oxydationen von Alkylpyridinen mit 1 bis 2 mg (mittels Permanganat) durchzuführen und in der Oxydationsflüssigkeit ohne weitere Isolierungs- oder Reinigungsmaßnahmen unmittelbar die vorhandenen Pyridincarbonsäuren zu identifizieren.

Versuche, einige Alkylpyridine direkt, also ohne Oxydation, papierchromatographisch zu trennen, zeigten positive Ergebnisse.

Carbonsäuren haben ganz allgemein Bedeutung für Fragen der Konstitutionsermittlung, da sie als Endprodukte der Oxydation auftreten, in geeigneten Fällen auch als Produkte der Hydrolyse; dies gilt natürlich im Bereich der Pyridinderivate auch für die Mono- und Dicarbonsäuren mit Pyridinringsystem.

Arbeitet man mit kleinen oder sehr kleinen Mengen der zu untersuchenden Substanzen, so ist die Papierchromatographie ein wertvolles Hilfsmittel zur Identifizierung kleinster Mengen, doch ist diese Methodik einerseits wegen ihrer Einfachheit und der Sicherheit ihrer Aussagen gerade im Pyridingebiet, andererseits wegen der relativ umständlichen Isolierung und Identifizierung gewisser Pyridinpolycarbonsäuren auch dann von Vorteil, wenn die Mengenfrage keine entscheidende Rolle spielt.

Versuche, Alkylpyridine durch Oxydation zu Pyridincarbonsäuren und deren papierchromatographische Untersuchung nachzuweisen und

---

\* Die hier veröffentlichten Ergebnisse wurden, soweit jeweils schon vorhanden, in Vorträgen bei der Hauptversammlung des Vereines Österr. Chemiker in Klagenfurt (20. September 1954) bzw. beim XIV. Kongreß für reine und angewandte Chemie in Zürich (26. Juli 1955) mitgeteilt.

zu identifizieren, liegen von *D. Jerchel* und *W. Jacobs*<sup>1</sup> vor, außerdem haben sich mehrere Autoren<sup>2</sup> mit der Papierchromatographie von Nicotinsäure, Isonicotinsäure und von Amidderivaten dieser Säuren befaßt. Die Arbeit von *Jerchel* und *Jacobs* löst die Frage nicht völlig, denn einerseits verwenden diese Autoren ein einziges Lösungsmittelgemisch, das auch für andere Körperklassen bewährte sec.-Butylalkohol : Ameisensäure : Wasser = 15 : 3 : 2 (von uns der Kürze halber in dieser Arbeit als A 1 bezeichnet), andererseits ist die Pyridin-3,5-dicarbonsäure gar nicht untersucht worden; auch liegen die  $R_f$ -Werte einiger Säuren, welche die dort angewandten Farbreaktionen zum Teil in ähnlicher Weise geben, ziemlich nahe beieinander.

Wir haben deshalb eine größere Anzahl von Lösungsmittelgemischen, ein- und zweiphasigen, sauren und basischen, untersucht, so daß durch Verwendung mehrerer  $R_f$ -Werte sowohl der absolute Beweis, daß eine Pyridincarbonsäure, als auch der Identitätsbeweis, welche Pyridincarbonsäure vorliegt, geliefert werden kann. Auf Methylpyridin-carbonsäuren sind wir nicht eingegangen, da es nach unseren Erfahrungen möglich ist, diese zu den entsprechenden Dicarbonsäuren restlos weiterzuoxydieren.

Einige der verwendeten Lösungsmittel geben für einzelne Pyridincarbonsäuren so charakteristische  $R_f$ -Werte, daß diese Isomeren damit eindeutig identifiziert werden können, in anderen Fällen kann ein zweidimensionales Papierechromatogramm, z. B. mit den Gemischen\*\* C 5 + C 6, C 5 + B 1 oder C 3 + B 3, herangezogen werden. Wir kamen übrigens meistens mit einfacheren Mitteln aus.

Die unsubstituierten Pyridincarbonsäuren können nämlich durch zwei Farbreaktionen scharf in zwei Gruppen eingeteilt werden, wobei die eine Gruppe, deren gemeinsames konstitutives Merkmal (mindestens) eine Carboxylgruppe in  $\alpha$ -Stellung ist, mit  $Fe^{++}$ -Ion gelbe Farbtöne gibt, während die andere Gruppe, welche also keine substituierte  $\alpha$ -Stellung aufweist, mit Hilfe von Bromcyan unter den von uns angegebenen Bedingungen Farbreaktion gibt<sup>3</sup>; diese beiden Farbreaktionen<sup>5</sup> schließen einander im Bereich der von uns untersuchten Säuren aus (Tabelle 1).

<sup>1</sup> *D. Jerchel* und *W. Jacobs*, *Angew. Chem.* **65**, 342 (1953).

<sup>2</sup> *E. Leifer*, *W. H. Langham*, *J. F. Nye* und *H. K. Mitchell*, *J. Biol. Chem.* **184**, 589 (1950). — *E. Kodicek* und *K. K. Reddi*, *Nature* **168**, 475 (1952). — *Ch. F. Huebner*, *Nature* **167**, 119 (1951); **173**, 645 (1954).

\*\* Erläuterung dieser Kurzzeichen s. Liste im experimentellen Teil.

<sup>3</sup> Die Königsche Reaktion ist sehr pH-abhängig<sup>4</sup>. Wir haben deshalb nach Besprühen mit Benzidinlösung nochmals in einen mit Bromcyankristallen beschickten Zylinder eingehängt. Unter diesen Bedingungen reagiert nicht nur die Nicotinsäure<sup>1</sup>, sondern auch Isonicotinsäure, Pyridin-3,4- und (schwächer!) -3,5-dicarbonsäure.

<sup>4</sup> *M. Strell*, *W. B. Braunbruck*, *W. F. Fühler* und *O. Huber*, *Ann. Chem.* **587**, 177 (1954). — *H. C. Goldthorpe* und *D. Tippit*, *Analyt. Chemistry* **23**,

Die Erfassungsgrenze der *Königschen* Bromcyanreaktion liegt um etwa 2 Größenordnungen günstiger (bei 0,02  $\gamma$ ) als die der Reaktion auf  $\alpha$ -Carboxylgruppen. Wenn dies unerwünscht ist, kann man, wie auch *Jerchel* und *Jacobs*<sup>1</sup> beschreiben, Indikatoren heranziehen; im Tropaeolin 00 fanden wir einen Indikator, der mit den schwächer sauren Monocarbonsäuren (isoelektrischer Punkt: 3,2 bzw. 3,4 bzw. 3,6)<sup>6</sup> nicht umschlägt, wenn er sorgfältig auf sein Umschlagsintervall eingestellt war, während er Dicarbonsäuren anzeigt.

Statt des von *Jerchel* und *Jacobs* angewandten Fluoreszeins haben wir zur Sichtbarmachung durch Fluoreszenzlöschung unter der Analysenquarzlampe das 4-Methylumbelliferon<sup>7</sup> angewandt; dieser Fluoreszenzindikator hat eine etwas höhere Empfindlichkeit, ein für die Pyridinmonocarbonsäuren günstigeres Umschlagsgebiet (pH 6,5 bis 7,6) und überdies den Vorteil, daß das damit besprühte Papier farblos ist, so daß man nach der Lokalisierung der Säuren im UV noch die Fe<sup>++</sup>-Reaktion und anschließend daran auch noch die *Königsche* Bromcyanreaktion vornehmen kann. Diese und auch andere Reaktionen gestatten es also in mehreren Fällen, über die Konstitution der einem Fleck des Papierchromatogramms zugrunde liegenden Säure eine Aussage zu machen, so daß in solchen Fällen gleiche oder ähnliche  $R_f$ -Werte zweier Säuren die Identifizierung nicht behindern.

Zur Oxydation von Alkylpyridinen, aber auch von Polypyridylen<sup>8</sup> benutzten wir Kaliumpermanganat und erhitzen auf dem Wasserbade so lange, bis der Verbrauch der letzten Portion stark verlangsamt wurde. Wir können bestätigen, daß auch die relativ leicht decarboxylierbare Picolinsäure in alkalisch-wäßriger Lösung weitgehend stabil ist<sup>3</sup>, so daß sie auch bei protrahierter Oxydation bequem nachgewiesen werden kann. Während *Jerchel* und *Jacobs*<sup>1</sup> bei Verwendung von Permanganat die Oxydation mit mindestens 1 g durchführen mußten (mit SeO<sub>2</sub> genügen 100 mg), haben wir in einem Versuch mit 1 mg  $\alpha$ -Picolin noch das Oxydationsprodukt Picolinsäure nachweisen und identifizieren können.

---

484 (1951). — *E. Werle* und *K. Koebke*, *Ann. Chem.* **562**, 60 (1949). — *E. Werle* und *H. W. Becker*, *Biochem. Z.* **313**, 183 (1943).

<sup>5</sup> Die Auffassung, daß die Bromcyanreaktion nur mit solchen Pyridinderivaten eintritt, in welchen beide  $\alpha$ -Stellen frei sind, gilt nicht allgemein. Auch wir haben, und zwar an papierchromatographisch reinen Proben, mit mehreren  $\alpha$ -substituierten Pyridinen ( $\alpha$ -Picolin, 2,4-Lutidin,  $\alpha, \alpha'$ -Bipyridyl, m-Phenanthrolin und anderen) bei höherer Konzentration allmählich *König*-reaktion erhalten (vgl. *Strell*<sup>4</sup>).

<sup>6</sup> *G. Black*, *E. Depp* und *B. B. Corson*, *J. Org. Chem.* **14**, 14 (1949).

<sup>7</sup> *A. Siegel* und *K. Schlögl*, *Mikrochem.* **40**, 202 (1953); *Mh. Chem.* **84**, 686 (1953).

<sup>8</sup> Zum Beispiel *F. Runge*, *J. Freytag* und *J. Kolbe*, *Chem. Ber.* **87**, 873 (1954). — *H. Weidel* und *M. Russo*, *Mh. Chem.* **3**, 850 (1882).



Ein Gemisch von je 1 mg  $\beta$ - und  $\gamma$ -Picolin lieferte eine Oxydationsflüssigkeit, welche wir so verdünnten, daß zur Papierchromatographie definierte Mengen Oxydationsprodukte eingesetzt werden konnten; so konnten wir feststellen, daß ungefähr die berechnete Menge an Nicotin- und Isonicotinsäure erhalten werden konnte. Wir konnten so Picoline in Pyridin nachweisen.

Es ist, wenn es sich um den Nachweis der Monocarbonsäuren handelt, möglich, die über dem  $MnO_2$ , welches sich absetzt, stehende alkalische Flüssigkeit direkt zur papierchromatographischen Untersuchung zu verwenden, während die Dicarbonsäuren, welche stärker sauer sind, bei Gegenwart von Alkali von den meisten Lösungsmitteln als Salze (wahrscheinlich Mono-K-Salze) transportiert werden und entweder untypische oder unkonstante  $R_f$ -Werte liefern; einwandfrei arbeiten aber auch in diesen Fällen die Lösungsmittel B 1 bis B 4 (salzsaure Lösungsmittelgemische).

Da wir ohne Maßnahmen zur Temperaturkonstanz arbeiteten und keine sehr wirksamen Behelfe für die Sättigung des Dampfraumes (Liner nach *Leiserson*<sup>9</sup>) verwendeten, war die Methodik sehr einfach, die Werte nicht absolut reproduzierbar, aber bei Verwendung von Vergleichs-substanzen streng beweisend.

Die Alkylpyridine können nicht nur nach Oxydation zu den Pyridin-carbonsäuren papierchromatographisch untersucht werden, sondern es liegt auch eine Arbeit über die Papierchromatographie ihrer N-Oxyde vor<sup>10</sup>; doch liegen deren  $R_f$ -Werte vielfach nahe beisammen.

Wir haben Versuche angestellt, die für die direkte Papierchromatographie in neutralen Lösungsmitteln zu flüchtigen Alkylpyridine in sauren Solventien zu trennen. Während, wie zu erwarten, essig- oder Ameisensäure Lösungsmittel unscharfe Flecke lieferten, gaben salzsaure Lösungsmittel (unsere Gemische B 1 und B 3) in einigen Fällen brauchbare Trennungen.

Über die Papierchromatographie einiger Bipyridyle werden wir im Zusammenhang mit der Konstitutionsermittlung des Nicotellins berichten<sup>11</sup>.

In den Tabellen, in welchen wir unsere Ergebnisse zusammengefaßt haben, ist statt der üblichen  $R_f$ -Werte deren Hundertfaches aufgetragen, um die Dezimalen zu vermeiden; dies findet sich schon gelegentlich anderwärts in der Literatur<sup>12</sup>, nur möchten wir vorschlagen, diesen Begriff in die Praxis einzuführen und als Hekto- $R_f$  ( $hR_f$ ) zu bezeichnen.

In der Tabelle 1 sind die wichtigsten Lösungsmittel in der Kopfspalte

<sup>9</sup> *L. Leiserson* und *Th. B. Walker*, *Analyt. Chemistry* **27**, 1129 (1955).

<sup>10</sup> *D. Jerchel* und *W. Jacobs*, *Angew. Chem.* **66**, 298 (1954).

<sup>11</sup> *F. Kuffner* und *N. Faderl*, die Arbeit wird in Kürze in dieser Zeitschrift erscheinen.

mit einem Sternchen bezeichnet, ferner jene  $hR_f$ -Werte ebenfalls durch Sternchen hervorgehoben, welche für bestimmte Säuren so charakteristisch sind, daß sie vielleicht schon ohne Mitlaufen einer Vergleichssubstanz identitätsbeweisend sind; es ist dabei zu beachten, daß gleiche  $hR_f$ -Werte dann die Identifizierung nicht stören, wenn die entsprechenden Säuren verschiedene Farbreaktionen geben. Sehr einfach ist z. B. die Unterscheidung von Nicotin- und Isonicotinsäure, da diese eine violette, jene eine intensiv rote BrCN-Färbung liefert, während die beiden anderen mit BrCN reagierenden Säuren orange bzw. bräunliche Töne ergeben.

### Experimenteller Teil.

#### Papierchromatographische Methodik.

Die Chromatogramme wurden aufsteigend auf Schleicher & Schüll-Papier 2043 b ausgeführt. Die Verbindungen wurden in verd. Lösung aufgetragen (Abstand 2 bis 3 cm), Abstand der Startlinie vom unteren Bogenrand 3 cm. Bei einer Laufzeit von etwa 15 Stdn. ergaben sich je nach dem angewandten Lösungsmittel Laufstrecken von 28 bis 32 cm (bei Lösungsmittel E 45 cm), bei einer Laufzeit von etwa 6 Stdn. lagen die Steighöhen bei etwa 17 cm; auch hier ergaben sich noch sehr gute Trennungen, so daß wenigstens einfachere Gemische noch gut untersucht werden konnten.

#### A. Pyridincarbonsäuren.

Zum Nachweis der Pyridincarbonsäuren durch Fluoreszenzlösung wurden Lösungen von 4-Methylumbelliferon (20 mg in 35 ml Alkohol gelöst und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt) oder Fluoreszein (50 mg in 100 ml Alkohol) verwendet. Nach dem Trocknen der mit diesen Lösungen besprühten Bogen wurde an der Quarzlampe mit verd. Ammoniaklösung geräuchert, bis maximale Sichtbarkeit der nichtfluoreszierenden Flecke erreicht war. Wurden jedoch ammoniakal. Lösungsmittel zur Papierchromatographie angewandt, mußten vor der Betrachtung des Bogens im UV-Licht die Ammonsalze der Pyridincarbonsäuren bei 130° im Trockenschrank zersetzt werden.

Die  $Fe^{++}$ -Reaktion wurde mit 2- bis 3%iger wäbr. Ferrosalzlösung durchgeführt. Die Lösung wird in gut verschlossener Flasche aufbewahrt.

Für die Königsche Reaktion wurde das getrocknete Papierchromatogramm 5 Min. in einen verschleißbaren Glaszylinder gebracht, in welchem sich krist. Bromcyan befand. Anschließend wurde mit 0,2%iger alkohol. Benzidinlösung besprüht, trocknen gelassen und nochmals in die Bromcyanatmosphäre gebracht. Bei Verwendung essig- oder ameisensaurer Lösungsmittel muß sorgfältig getrocknet werden, da die Königsche Reaktion sonst viel schwächer oder gar nicht eintritt; salzsaure Lösungsmittel verhindern sie ganz, wenn man nicht genügend lang (24 Stdn. bei 20°) trocknet und anschließend durch Besprühen mit verd. alkohol. Diisopropylaminlösung neutralisiert.

Verwendet man pyridin- oder picolinhaltige Lösungsmittel, welche selbst die König-Reaktion geben, so muß noch länger, 2 bis 3 Tage, getrocknet werden.

<sup>12</sup> L. B. Rockland und J. C. Underwood, *Analyt. Chemistry* **26**, 1558 (1954).

Zum Nachweis der Pyridincarbonsäuren mittels Indikatoren wurde z. B. Bromphenolblau (0,04%ige<sup>13</sup> Lösung in Alkohol) durch verd. Natriumhydrogencarbonatlösung genau auf den Umschlagspunkt eingestellt.

#### Die Lösungsmittelgemische.

Neben dem von *Jerchel* und *Jacobs* angewandten Gemisch, welches wir als A 1 bezeichnen, und mit welchem wir zum Teil ziemlich abweichende  $hR_f$ -Werte fanden, haben wir teils bekannte auf anderen Gebieten bewährte Gemische herangezogen (z. B. das von *Partridge*<sup>14</sup> eingeführte, von uns als A 7 bezeichnete Gemisch), teils neue bzw. modifizierte Gemische.

#### A. Gemische mit organischen Säuren.

Butanol-(2) : Ameisensäure : Wasser = 15 : 3 : 2 (A 1),

Butanol-(1) : Ameisensäure : Wasser = 3 : 1 : 1 (A 2),

Butanol-(1) : Ameisensäure : Wasser = 6 : 1 : 1 (A 6),

Butanol-(1) : Eisessig : Wasser = 4 : 1 : 5 (A 7).

#### B. Gemische mit Salzsäure.

Alkohol : Salzsäure : Wasser = 20 : 1 : 2 (B 1),

Alkohol : Salzsäure : Wasser = 20 : 1 : 5 (B 2),

Butanol-(1) : Salzsäure : Wasser = 20 : 1 : 2 (B 3)<sup>15</sup>,

Butanol-(1) : Salzsäure : Wasser = 20 : 1 : 5 (B 4)<sup>15</sup>.

#### C. Gemische mit organischen Basen.

Alkohol : Diisopropylamin : Wasser = 16 : 2 : 1 (C 3),

Alkohol : Diisopropylamin : Wasser = 40 : 4 : 5 (C 4),

Alkohol : Diisopropylamin : Wasser = 18 : 1 : 1 (C 5),

Butanol-(1) : Diisopropylamin : Wasser = 40 : 4 : 5 (C 6),

Butanol-(1) : Pyridin : Wasser = 3 : 2 : 3 (C 7).

#### D. Gemische mit Ammoniak.

Alkohol : Ammoniak : Wasser = 6 : 3 : 1 (D 3),

Alkohol : Ammoniak : Wasser = 7 : 2 : 1 (D 4),

Alkohol : Ammoniak : Wasser = 20 : 1 : 4 (D 5),

Butanol-(1) : 1,5 n-Ammoniak = 3 : 2 (D 8).

#### E. Sonstige Gemische.

15%ige wäßr. NaCl-Lösung (E).

---

<sup>13</sup> Bei *Jerchel* und *Jacobs*<sup>1</sup> wird 4%ige Lösung verwendet (Druckfehler?)

<sup>14</sup> *S. M. Partridge*, *Biochemic. J.* **42**, 238 (1948).

<sup>15</sup> Diese Lösungsmittel geben eine doppelte Front (bei  $hR_f$  68 bzw. 65); diese Erscheinung ist an sich bekannt<sup>16</sup>.

<sup>16</sup> *B. J. Ackermann* und *H. G. Cassidy*, *Analyt. Chemistry* **26**, 1874, Note 8.

Unter Ameisensäure ist eine etwa 85%ige Ameisensäure zu verstehen, unter Alkohol das Azeotrop mit Wasser, unter Salzsäure und Ammoniak (wenn nicht anders angegeben) die üblichen gesättigten Lösungen. Das Papier wurde vor dem Laufen nicht mit dem Lösungsmitteldampf gesättigt. Die Flecke sind meist nicht gezogen, fast kreisförmig, die  $hR_f$ -Werte innerhalb unseres Laboratoriums sehr gut reproduzierbar (Streuung meist  $\pm 2 hR_f$ , unabhängig von der Laufstrecke, welche oben angegeben ist). Nur bei Gemischen mit Diisopropylamin lagen die  $hR_f$ -Werte bei der größeren Steighöhe um bis zu  $10 hR_f$  niedriger, doch konnte durch Konstanthalten der Laufstrecke von 17 bis 18 cm auch hier gute Reproduzierbarkeit gesichert und Identifizierung durch Mitlaufenlassen der fraglichen Substanzen einwandfrei durchgeführt werden.

Von den Pyridindicarbonsäuren wurden die 2,4-, 2,6- und 2,5-Isomeren durch Oxydation des 2,4- bzw. 2,6-Lutidins sowie des „Aldehydkollidins“, das ist 2-Methyl-5-äthylpyridin, dargestellt, die 2,3-Dicarbonsäure aus Chinolin, die 3,4-Dicarbonsäure aus der 2,3,4,6-Tetracarbonsäure über die 2,4,5-Tricarbonsäure und die 3,5-Dicarbonsäure aus dem 2,6-Lutidin-3,5-dicarbonsäureester über die 2,3,5,6-Pyridin-tetracarbonsäure. Alle Dicarbonsäuren wurden sorgfältig gereinigt, die 2,6-Dicarbonsäure der Elementaranalyse unterworfen.

Die Schmelzpunkte der papierchromatographisch einheitlichen Säuren lagen bei:

Pyridinmonocarbonsäuren . . . . .	2-	3-	4-			
Schmp. . . . .	137°	228°	317°			
Pyridindicarbonsäuren . . . . .	2,3-	2,4-	2,5-	2,6-	3,4-	3,5-
Schmp. . . . .	189°	237°	254°	252°	248°	325°

Wir geben in Tabelle 1 auch die  $hR_f$ -Werte einiger Säuren mit verwandter Struktur an, die sich gelegentlich ergeben haben, um zu zeigen, daß die papierchromatographische Unterscheidung versagen kann, wenn man den Kreis der in Betrachtung kommenden Verbindungen nicht eindeutig absteckt und nicht der  $hR_f$ -Wert aller möglichen Isomeren bekannt ist.

Man sieht z. B., daß die  $hR_f$ -Werte der Nicotinsäure und der der 2,3'-Bipyridyl-3-carbonsäure sich zwar in Lösungsmittel C 7 und A 7 stark unterscheiden, in A 2, C 3, D 3, D 4, D 5, D 8 aber ähnlich, meist identisch, waren, so daß man diese chemisch einander doch gar nicht so sehr ähnlichen Säuren hätte für identisch halten können, wenn nicht auch die Lösungsmittel C 7 und A 7 herangezogen worden wären.

## B. Alkylpyridine.

Zum Nachweis der Alkylpyridine im Papierchromatogramm benutzten wir, entsprechend den Literaturangaben, Wisumtjodidlösung oder Jod-jodkalilösung, ferner die König-Reaktion, bei welcher sie Rotfärbungen geben, sofern sie überhaupt reagieren;  $\gamma$ -Picolin gibt dagegen einen blauvioletten Farbton und kann dadurch leicht erkannt werden.

Zur Trennung wurden Versuche mit einigen Lösungsmittelgemischen der Gruppen A und B durchgeführt, die erkennen ließen, daß die Monovon den Dialkylpyridinen, soweit untersucht, deutlich verschiedene  $hR_f$  aufweisen und bei Verwendung von mitlaufenden Vergleichssubstanzen auch untereinander unterschieden werden können. Am besten bewährten sich B 1 und B 3, doch ist unter Umständen die Oxydation und Identifizierung der Säuren vorzuziehen.



Tabelle 2.

	A 7	B 1	B 3
Pyridin .....	—	32	11
2-Methylpyridin .....	67	61	22
3-Methylpyridin .....	66	46	20
4-Methylpyridin .....	62	41	15
2,4-Dimethylpyridin .....	80	73	37
2,6-Dimethylpyridin .....	78	75	35

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der Austria Tabakwerke A. G. (vorm. Österr. Tabak-Regie) durchgeführt, der wir dafür zu großem Danke verpflichtet sind.