

REVERSIBLE HYDROLYTISCHE RINGÖFFNUNGEN AN AMINOHETEROAROMATEN—III

3- UND 5-NITRO-2-AMINOPYRIDIN

M. WAHREN

Institut für stabile Isotope, Leipzig,
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, DDR

(Received in Germany 4 April 1967; accepted for publication 1 May 1967)

Zusammenfassung—Durch Markierungsversuche mit ^{15}N wird eine unter relativ milden hydrolytischen Bedingungen verlaufende reversible Ringöffnung an beiden Verbindungen nachgewiesen. Dabei werden das Ring- und das Aminostickstoffatom vertauscht. Ein Stickstoffisotopenaustausch zwischen $^{15}\text{NH}_4\text{OH}$ und der Aminogruppe bewirkt daher ^{15}N -Markierung beider Stickstoffatome im Molekül. Der zeitliche Verlauf dieses Austausches sowie der der hydrolytischen Abspaltung von NH_3 in alkalischem Medium zeigen, dass beide Reaktionen vorwiegend an intakten Molekülen und nicht an den ringoffenen Formen ablaufen.

Abstract—By ^{15}N -labelling a reversible ring opening is shown in both title compounds under relatively mild hydrolytic conditions. The nitrogen atoms in the ring and the amino group change their positions. A nitrogen isotope exchange between $^{15}\text{NH}_4\text{OH}$ and the amino groups thus results in ^{15}N -labelling of both nitrogen atoms in the molecule. Kinetic measurements of this exchange and of the hydrolytic loss of NH_3 , show that in both cases intact molecules and not ring-opened species react preferentially.

IN DER vorstehenden Mitteilung¹ werden u.a. Versuche zur Dimroth-Umlagerung an 2-Aminopyridin beschrieben. Sie konnte erst bei Temperaturen über 170° nachgewiesen werden, verlief nicht bis zur Gleichgewichtseinstellung und war infolge störender Nebenreaktionen auch nicht für synthetische Zwecke geeignet. Reaktionen dieser Art werden durch Substituenten erleichtert, die die Elektronendichte im Ring herabsetzen.² Daher wurden Untersuchungen an den Titelverbindungen ausgeführt. Sie werden gesondert beschrieben, weil es dabei möglich war, genaueren Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten.

3-Nitro-2-aminopyridin (I), 5-Nitro-2-aminopyridin (II) und 5-Nitropyridon-2 (IV) mit natürlicher isotoper Zusammensetzung (n.i.Z.) wurden mit $^{15}\text{NH}_4\text{OH}$ unter den in Tabelle 1 zusammengefassten Bedingungen erhitzt und dabei folgende Ergebnisse erhalten.

Die ^{15}N -Häufigkeiten in Ring und Aminogruppe von I und II wurden dabei und im folgenden durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung zu 3- bzw. 5-Nitropyridon-2^{3,4} (III bzw. IV) und rechnerischen Vergleich der ^{15}N -Häufigkeiten zwischen I und III sowie II und IV erhalten. Dabei wurde vorausgesetzt, dass die Nitrogruppe in allen Verbindungen nicht markiert war.

Verbindungen I und II, die in der Aminogruppe mit ^{15}N markiert waren, wurden durch Nitrierung von 2-Amino- ^{15}N -pyridin¹ (V) zu 2-Nitramino- ^{15}N -pyridin und anschließende Umlagerung in konz. H_2SO_4 unter Modifizierung bekannter Vorschriften⁵⁻⁷ dargestellt. Das anfallende Gemisch von I und II (1:9) wurde nach⁷

TABELLE 1. STICKSTOFFSTOPENAUSTAUSCH ZWISCHEN I, II, IV UND $^{15}\text{N}\text{H}_4\text{OH}$

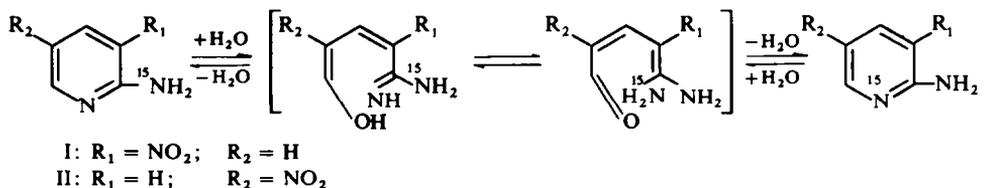
Versuch Nr.	Substanz	Reaktionsbedingungen	^{15}N -Häufigkeit*		
			$^{15}\text{N}\text{H}_4\text{OH}$	Aminogr.	Ring
1	3 g I	23 ml $^{15}\text{NH}_4\text{OH}$ (14% NH_3 , 11.1 At.-%) 90 h, 160°	5.59	—	—
2	1 g I	11 ml $^{15}\text{NH}_4\text{OH}$ (wie in Vers. 1), 45 h, 140°	8.77	5.20	4.70
3	3 g II	wie Versuch 1	5.58	—	—
4	2 g II	26 ml $^{15}\text{NH}_4\text{OH}$ (13.5% NH_3 , 12.1 At.-%), 6 h, 140°	11.1	5.99	1.60
5	2 g II	wie Versuch 4, jedoch 15 h, 140°	10.7	8.32	3.86
6	6.5 g II	67 ml $^{15}\text{NH}_4\text{OH}$ (13% NH_3 , 8.93 At.-%) 45 h, 140°	7.43	7.28	6.16
7	0.5 g IV	17 ml $^{15}\text{NH}_4\text{OH}$ (15% NH_3 , 9.20 At.-%) 36 h, 135°	—	—	1.78
8	0.75 g IV	wie Versuch 7, jedoch 112 h, 145°	—	—	—
9	2 g IV	18 ml $^{15}\text{NH}_4\text{OH}$ (12% NH_3 , 27.8 At.-%) 6 h, 140°	—	—	3.10

getrennt. Dabei bleiben die ^{15}N -Häufigkeit und die Position der Markierung unverändert, wie Tabelle 2 zeigt.

TABELLE 2.
 ^{15}N -MESSUNGEN BEI DER NITRIERUNG VON V

Substanz	^{15}N -Häufigkeit*	
	Aminogruppe	Ring
V	10.0	0.015
I	9.8	0.021
II	9.8	0.020

Ein Teil des so erhaltenen II mit den oben genannten Analysendaten wurde den in der Tabelle 3 angeführten hydrolytischen Beanspruchungen ausgesetzt. Dabei sollte eine Gleichgewichtseinstellung zwischen den ^{15}N -Häufigkeiten in den Amino- und den Ringstickstoffatomen analog V¹ und damit die reversible Ringöffnung nachgewiesen werden.



* In Atom-% ^{15}N -Überschuss (Mittel aus zwei Messungen, die innerhalb $\pm 1\%$ rel. übereinstimmen, minus 0.370).

TABELLE 3. UMLAGERUNGSVERSUCHE AN 5-NITRO-2-AMINO-[¹⁵N]-PYRIDIN II

Versuch	Bedingungen	¹⁵ N-Häufigkeit ³ nach d. Vers.			Gleichgew.- einstellung Aminogruppe und Ring in Prozent des theor. Endwertes
		abgesp. NH ₃	Amino- gruppe	Ring	
1	2 g II, 6.5 ml konz. HCl, 16.5 ml H ₂ O, 40 h, 145°	9.8	9.9	0.010	0
2	1 g II, 10 ml konz. HCl, 20 ml H ₂ O, 75 h, 175°	—	—	—	Zersetzung
3	9 g II, 100 ml H ₂ O, 72 h, 135° (nach Versuch war H ₂ O schwach alkalisch, 80 mg ¹⁵ NH ₃ wurden nachgewiesen)	5.67	7.1	2.68	55
4	2 g II, 20 ml 3% NaOH, 1 h, 100° (lebhaftes NH ₃ -Abspaltung)	5.21	4.93	4.97	100

An I und II mit den Daten von Tabelle 2 wurden ausserdem in 2 kinetischen Versuchen bei $101.5 \pm 0.3^\circ$ in 3% NaOH durch Probenahme nach bestimmten Zeiten, Auswägen des beim Abkühlen auf 5° ausfallenden I bzw. II und anschliessende Diazotierung zu III bzw. IV

- (1) die Reaktionsgeschwindigkeit zu III bzw. IV
- (2) die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zwischen den Stickstoffatomen im Ring und in der Aminogruppe und
- (3) beim Versuch mit II auch die ¹⁵N-Häufigkeit im abgespaltenen Ammoniak (Tabelle 6)

gemessen. Unter den gewählten Bedingungen entstehen aus I bzw. II schnell und mit guten Ausbeuten III bzw. IV.^{8,9} Beim Versuch mit I wurde innerhalb der 10 Minuten Versuchsdauer nicht genügend Ammoniak für eine Isotopenanalyse ausgetrieben. Tabelle 4 enthält die an I und Tabelle 5 die an II erhaltenen Resultate.

TABELLE 4. KINETISCHER VERSUCH AN I

Zeit nach NaOH-Zugabe in Min.	mg I aus 50 ml Lösung	¹⁵ N-Häufigkeit* im I		Gleichgewichtseinstellung in Prozent des theor. Endwertes
		Amino- gruppe	Ring	
0	405	9.8	0.022	0
1.3	390	6.6	3.18	64
3	380	5.4	4.34	87
10	365	4.9	4.76	96

Die angegebene Zeit ist dabei jeweils die Zeit des Beginns der Probenahme. Infolge der unvermeidlichen Zeitdauer einer Entnahme von 50 ml Probelösung und ihres Abkühlens von 100° auf 5° sind die Werte nicht sehr genau. Die Reaktions-

* fussnote p. 452.

TABELLE 5. KINETISCHER VERSUCH AN II

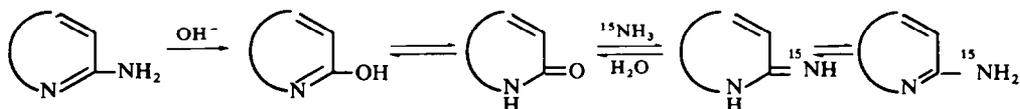
Zeit nach NaOH-Zugabe in Min.	mg II aus 50 ml Lösung	¹⁵ N-Häufigkeit* im Amino-Gruppe	im Ring	Gleichgewichtseinstellung in Prozent des theor. Endwertes
0	640	9.8	0.020	0
1	584	6.8	3.08	62
3	486	5.1	4.70	95
5	392	4.9	4.90	100
10	279	4.9	4.96	100
20	133	4.9	4.86	100
30	65	4.9	4.88	100
45	15	—	—	—
120	—	—	4.70	—

* fussnote p 452.

geschwindigkeiten von II zu IV folgen jedoch eindeutig dem Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion erster Ordnung mit einer Halbwertszeit von 8.8 Min. Für die Reaktion von I zu III und die Gleichgewichtseinstellungen erlauben die wenigen Messwerte nicht so eindeutige Festlegungen, die Daten sind jedoch vereinbar mit einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung und Halbwertszeiten von ≈ 50 Min. für die Reaktion von I zu III sowie von ≈ 60 bzw. ≈ 45 Sekunden für die Umlagerung an I bzw. II. Als Fehler dieser Abschätzungen müssen $\pm 15\%$ in Betracht gezogen werden.

DISKUSSION

Über einen Stickstoffisotopenaustausch zwischen Ammoniak und Aminogruppen am Pyridinring ist wenig bekannt. Bei Untersuchungen an aromatischen Aminen¹⁰ wurden II and V einbezogen und dabei festgestellt, dass V bei 120° in 200 h mit flüssigem ¹⁵NH₃ nicht in nachweisbarem Mass, II dagegen bei dieser Temperatur "langsam" austauscht. Das in seiner Reaktivität mit I und II vergleichbare 2,4-Dinitroanilin hatte bei 150° eine Halbwertszeit von 1.3 h für den Stickstoffisotopenaustausch, grössenordnungsmässig vergleichbar mit der Austauschgeschwindigkeit von I und II in wässrigem Ammoniak (Vers. 2, 4, 5, 6 in Tabelle 1 bei 140°). Der Isotopenaustausch bei I und II sowie V¹ und 3-Aminoisochinolin¹ könnte daher durch eine normale nucleophile Substitution der Aminogruppe durch ¹⁵NH₂⁻ vor sich gehen. Es ist aber in unseren Versuchen auch möglich, dass beim Einbau von ¹⁵N in die Aminogruppe folgende Schritte durchlaufen werden. Die Markierungsversuche



lassen keine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu. Allerdings wurde bei den Austauschversuchen zwischen IV und ¹⁵NH₄OH keine Spur von II im Reaktionsprodukt gefunden und V geht bei hohen Temperaturen auch in konzentriertem wässrigem Ammoniak kontinuierlich in Pyridon-2 über. Das oben formulierte mögliche Gleichgewicht zwischen Pyridon-2 und Pyridonimin-2 liegt

also unter den angewandten Reaktionsbedingungen auf jeden Fall weit auf der Seite des Pyridons.

Die dritte Möglichkeit, dass der Stickstoffisotopenaustausch an ringoffenen Formen stattfindet, wird dagegen durch die Versuche 4 und 5 in Tabelle 1 und Versuch 4 in Tabelle 1 bei¹ weitgehend ausgeschlossen. Zumindest ist er mit Sicherheit nicht der einzige Reaktionsweg für den Einbau von ¹⁵N, sonst wäre es nicht möglich, dass die ¹⁵N-Häufigkeiten in Aminogruppe und Ring so unterschiedlich sind und sich erst mit der Zeit ausgleichen. Diese Ergebnisse lassen sich aber durch einen Isotopenaustausch in der Aminogruppe des intakten Moleküls von I, II oder V deuten, der schneller als die reversible Ringöffnung verläuft. Bei 135–145° ist der Stickstoffisotopenaustausch von I und II mit Ammoniak für die präparative Darstellung sonst schwer zugänglicher ¹⁵N-markierter Derivate des 3- und 5-Nitropyridins geeignet. Im Gegensatz zu V¹ sind Gleichgewichtseinstellungen von nahezu 100% bei Ausbeuten von 50–75% des eingesetzten Ausgangsmaterials möglich.

Der Stickstoffisotopenaustausch zwischen IV und ¹⁵NH₄OH geht langsamer als an I oder II vor sich und ist mit grossen Verlusten durch Zersetzung von IV verbunden. Über den Reaktionsweg kann keine Aussage gemacht werden, ¹⁵N kann in den Ring sowohl über kleine Gleichgewichtskonzentrationen an II, als auch über einen Austausch am ringoffenen Produkt aus IV eingebaut werden. Versuche an anderen Systemen, bei denen Ausgangs- und Endprodukt verschieden waren,¹¹ sprechen gegen eine Umlagerung und damit gegen eine reversible Ringöffnung von Hydroxyderivaten. Dass die Ringöffnung und Abspaltung von NH₃ nicht gekoppelt sind, zeigen die Ergebnisse in den Tabellen 3, 4 und 5. Die Umlagerung von I und II unter Ringöffnung verläuft mindestens 10× schneller als die Bildung der Pyridone III und IV. Ausserdem liegen die ¹⁵N-Häufigkeiten im abgespaltenen Ammoniak (Tabelle 6) zu Beginn der Reaktion deutlich über dem Mittelwert, der aus einem ringoffenen Produkt mit gleichberechtigten Stickstoffatomen von Anfang an erhalten werden müsste. Dieser Befund stimmt überein mit den Ergebnissen an V (Tabelle 1 in¹) und besagt, dass die Ammoniakabspaltung ebenso wie der oben diskutierte Stickstoffisotopenaustausch zumindest nicht überwiegend an einer symmetrischen ringoffenen Form stattfindet. Ein entgegengesetztes Ergebnis ist bei einer Dimroth-Umlagerung vom Typ B¹ an 1-Methyl-2-imino-1,2-dihydropyrimidin erhalten worden.¹³ Die Halbwertszeiten der Umlagerung von I und II bei 101.5° unterscheiden sich mit 60 und 45 Sekunden* bei weitem nicht in dem Masse wie die der Ammoniakabspaltung von rund 50 und 9 Minuten. Dieses Ergebnis und die eindeutige Basenkatalyse der Umlagerung bei I und II unterstützen die bei¹ gemachten Aussagen, dass die Öffnung mit einem OH⁻-Angriff am C-Atom 6 beginnt. C-6 ist bei I und II keiner wesentlichen sterischen Hinderung ausgesetzt, deshalb gehen die Umlagerungsgeschwindigkeiten etwa den π-Elektronendichten am C-6¹ parallel. Dagegen wird der OH-Angriff am C-2, der zu den Pyridonen führt, bei I infolge der Nachbarstellung von Nitro- und Aminogruppe offenbar auch sterisch gegenüber der gleichen Reaktion an II etwas erschwert.

* Für die Dimroth-Umlagerung an den I und II entsprechenden fixierten Iminodihydroverbindungen 3-Nitro- und 5-Nitro-1-methyl-2-imino-1,2-dihydropyridin wurden bei 20° 0.19 bzw. 0.17 Min. als Halbwertszeit bestimmt.² sie geht also um mehrere Grössenordnungen schneller als bei den Aromaten I und II vor sich.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die verwendeten Geräte und Analysenverfahren waren die gleichen wie in.¹

Darstellung von 3- und 5-Nitro-2-amino-[¹⁵N]-pyridin. Aus 30 g 2-Amino-[¹⁵N]-pyridin¹ werden analog⁶ 41 g 2-Nitroamino-[¹⁵N]-pyridin erhalten. Sie werden bei 15–20° in 180 ml konz. H₂SO₄ portionsweise unter Rühren gelöst und die erhaltene Lösung langsam 30–40 Min. zu 20 ml konz. H₂SO₄, die auf 80° vorgeheizt war und 2 Körnchen Harnstoff enthält, unter Rühren und Aufrechterhalten von 70–85° gegeben. Zum Schluss wird noch 5 Min. auf 90–95° erwärmt und nach dem Erkalten auf Eis gegossen, dabei darf sich nichts abscheiden (unverändertes 2-Nitroaminopyridin) und mit konz. NH₄OH bei maximal 40° bis pH 7 neutralisiert. Das Flüssigkeitsvolumen soll möglichst klein gehalten werden. Die ausfallenden gelbgrünen Kristalle werden nach Stehen über Nacht bei +4° abgesaugt. Ausbeute: 37 g. Daraus erhält man durch Isomerentrennung genau wie bei⁷ 3 g I (Schmp.: 160–162°) und 27 g II (Schmp.: 187–188°).

Diazotierung von I bzw. II zu III bzw. IV. 300 mg I oder II werden in 2.5 ml H₂O aufgeschlämmt und durch Zugabe von 0.5 ml konz. H₂SO₄ gelöst. Zwischen 5° und 10° werden 0.2 g festes NaNO₂ allmählich unter Rühren zugesetzt und danach langsam eine Lösung von weiteren 0.2 g NaNO₂ in 0.3 ml H₂O. Die Kühlung wird dann entfernt und die breiige Masse 1 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Sie wird direkt auf Ton aufgetragen und ergibt 200 mg III bzw. 250 mg IV. Zur Reinigung wird die Substanz in verd. NaOH (so wenig wie möglich, kein grosser NaOH-Überschuss, da sonst die gelben Na-Salze ausfallen) gelöst, filtriert und durch Zugabe von Essigsäure wieder ausgefällt. Kristallisation aus H₂O ergibt dann III mit dem Schmelzpunkt 224° und IV mit 188–189°. Die Reinigungsverluste sind beim leichter löslichen III grösser als bei IV.

Isotopenaustauschversuche an I, II und IV. Die in Tabelle 1 angegebenen Mengen der Reaktionspartner wurden in Bombenrohren wie beschrieben erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das auskristallisierte, dunkelgefärbte I oder II abgesaugt und aus Äthanol oder Äthanol-Wasser 50:50 umkristallisiert, falls erforderlich, unter Zusatz von etwas Tierkohle. Die Ausbeuten lagen bei den Versuchen 2, 4, 5 und 6 in Tabelle 1 zwischen 50 und 80% der eingesetzten Mengen. Bei 160° (Versuche 1 und 3) zersetzten sich die Verbindungen so weitgehend, dass nichts isoliert werden konnte. Aus der Mutterlauge wurde durch Destillation jeweils das Ammoniak ausgetrieben und in HCl aufgefangen. Bei den Versuchen mit IV (7, 8, 9) ging die Zersetzung schneller und schon bei tieferen Temperaturen vor sich. Die Reaktionsansätze waren homogene Lösungen. Zur Isolierung von IV wurden sie nach dem Erhitzen im Vakuum bis auf

TABELLE 6

Probe	Verbrauch ml n/10 HCl	Zeit nach NaOH-Zugabe	¹⁵ N-Häufigkeit*
1	2	5'10"	6.58**
2	2	6'25"	
3	2	7'18"	5.83**
4	2	8'04"	
5	2	8'38"	
6	5	9'50"	5.63
7	5	10'23"	
8	10	12'30"	5.52
9	10	13'58"	
10	10	15'12"	5.43
11	25	18'15"	
12	25	21'57"	5.16
13	50	27'43"	
14	100	48'17"	
15	100	nach 120'	4.85

noch nicht neutral

* fussnote p. 452

** Diese Werte wurden wegen der geringen Mengen an NH₃ nicht massenspektrometrisch, sondern UV-spektroskopisch nach einem Mikroverfahren bestimmt.¹³

$\frac{1}{4}$ des Volumens abdestilliert und dabei das Ammoniak in HCl aufgefangen. Die verbleibende Lösung wurde mit etwas Essigsäure schwach angesäuert, gekühlt und die dunklen Kristalle aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Ausbeute bei Vers. 7 und 9: 10% des eingesetzten IV; bei Versuch 8 wurde nichts isoliert.

Kinetischer Versuch an II (Tab. 5). 7.37 g II mit den Analysendaten von Tabelle 2 wurden in 500 g dest. H₂O in der Siedehitze gelöst. Die Lösung befand sich in einem Dreihalskolben mit einem Gaseinleitungsrohr für Reinststickstoff, einem Stutzen zur Probeentnahme und einem Rückflusskühler, dessen oberes Ende mit einer Glasfritte verbunden war.

Zur Zeit $t = 0$ wurde eine heisse Lösung von 16 g NaOH p.A. in 34 ml destilliertem Wasser zugegeben. Die Lösung wurde sofort dunkler gelb und wurde unter Durchleiten von N₂ am Rückfluss gekocht. Zu den angegebenen Zeiten wurden 50 ml Lösung entnommen und sofort in Eis gekühlt. Das ausfallende II wurde abgesaugt, getrocknet und ausgewogen, danach wie beschrieben zu IV diazotiert. Das austretende NH₃-haltige Gas wurde mittels der Fritte durch vorbereitete Waschflaschen mit eingestellter HCl geleitet, die Neutralisationszeiten notiert und die Lösungen eingedampft. Tabelle 6 gibt die Mengen an HCl, die Neutralisationszeiten und die gemessenen ¹⁵N-Häufigkeiten im NH₃ wieder. Wegen der Löslichkeit des NH₃ im wässrigen Reaktionsmedium bleibt die NH₃-Entwicklung hinter der Abnahme von II (Tabelle 5) scheinbar zurück.

Kinetischer Versuch an I (Tabelle 4). 2.5 g I mit den Analysendaten von Tabelle 2 wurden in 200 ml H₂O gelöst und in die siedende Lösung auf gleiche Weise wie beim Versuch mit II 6 g NaOH p.A. in 10 ml H₂O gegeben. Es wurde wie beim Versuch mit II weiter gearbeitet und die in Tabelle 4 angegebenen Ergebnisse erhalten. Aus dem durchgeleiteten Stickstoff konnten in 10' nur insgesamt 1.7 mg NH₃ aufgefangen werden. Diese Menge ergab keine brauchbare Isotopenanalyse.

Anerkennung—Bei dieser und der vorstehenden Arbeit unterstützten mich die Herren Dr. H. Hübner, Prof. Dr. M. Mühlstädt und Dr. C. Weiss durch wertvolle Anregungen und Diskussionen, Herr Dipl.-Math. G. Haase und seine Mitarbeiterinnen E. Kirschner und K. Steude durch die Aufnahme und Auswertung der zahlreichen Massenspektren und Herr D. Jung durch gute experimentelle Mitarbeit. Ihnen möchte ich an dieser Stelle recht herzlich danken.

LITERATUR

- ¹ H. Mitteilung, M. Wahren, *Tetrahedron* **24**, 441 (1968).
- ² D. J. Brown und J. S. Harper, *J. Chem. Soc.* 5542 (1965).
- ³ A. E. Tschitschibabin und I. G. Bylinkin, *J. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **50**, 471 (1918).
- ⁴ A. E. Tschitschibabin, *J. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **46**, 1236 (1914).
- ⁵ L. N. Pino und W. S. Zehrung III, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3154 (1955).
- ⁶ A. E. Tschitschibabin und B. Rasorenow, *J. Russ. Phys.-Chem. Ges.* **47**, 1286 (1915).
- ⁷ F. Korte, *Chem. Ber.* **85**, 1012 (1952).
- ⁸ M. Dohrn und H. Horsters, DRP 360, 420, Kl. 12 p. Friedländers Fortschr. d. Teerfarbenfabr. XIV, 534 (1926).
- ⁹ A. E. Tschitschibabin und A. W. Kirssanow, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **61**, 1223 (1928).
- ¹⁰ L. L. Strishak, S. G. Demidenko und A. I. Brodski, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR* **124**, 1089 (1959).
- ¹¹ S. E. Mallett und F. L. Rose, *J. Chem. Soc.* 2038 (1966).
- ¹² D. D. Perrin und I. H. Pitman, *Austral. J. Chem.* **18**, 763 (1965).
- ¹³ H. Faust, *Isotopenpraxis* **3**, 100 (1967). Ich danke Herrn Dr. habil. H. Faust und Frau U. Bachmann für die Ausführung dieser ¹⁵N-Bestimmungen.