

24. Dietrich Jerchel, Ernst Bauer¹⁾ und Hermann Hippchen: Die Oxydation von Alkylpyridinen mit Selendioxyd²⁾

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz und dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie]

(Eingegangen am 1. November 1954)

Die Oxydation von Alkylpyridinen durch Selendioxyd ohne Zusatz fremder Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel gestattet die Gewinnung von Pyridincarbonsäuren. Das Verfahren eignet sich auch zur Darstellung von Pyridincarbonsäuren, die leicht Kohlendioxyd abspalten. Die selektive Eigenschaft des Selendioxyds, mit Alkylgruppen in 3-Stellung des Pyridinkernes nicht zu reagieren, bleibt dabei voll erhalten.

Pyridin und Methylpyridin sowie Chinolin und Isochinolin bilden unter Wasserausfluß mit Selendioxyd kristallisierte Addukte, deren Darstellung und Eigenschaften beschrieben werden.

Die Verwendung von Selendioxyd als Oxydationsmittel in der Reihe alkyl-substituierter Stickstoff enthaltender Heterocyklen geht auf eine Arbeit von L. Monti³⁾ zurück. Oxydationen solcher Verbindungen führen über Aldehyde zu Carbonsäuren. Bei den Pyridinen lassen sich allgemein Aldehyde nur in geringen Ausbeuten erhalten, hauptsächlich geht hier die Reaktion weiter zu den Carbonsäuren⁴⁾. Demgegenüber kann man aus Methylchinolinen in präparativ befriedigenden Ausbeuten die Aldehyde darstellen^{3, 5)}.

Selendioxyd-Oxydationen von Alkylpyridinen wurden bisher in Xylol⁶⁾, Diphenyläther⁷⁾, Essigester⁴⁾, Äthylenglykol⁸⁾ und konz. Schwefelsäure⁹⁾ durchgeführt. In der vorliegenden Untersuchung sollen präparativ ausführbare Oxydationen mit Selendioxyd ohne Zusatz solcher Lösungs- oder Verdünnungsmittel beschrieben werden. Dabei werden höhere Ausbeuten erzielt, und im Gegensatz zu der bei hohen Temperaturen durchzuführenden Schwefelsäure-Methode bleibt die noch genauer zu beschreibende Selektivität der SeO₂-Oxydationswirkung erhalten. Darüber hinaus lassen sich unter unseren Arbeitsbedingungen auch gegen Decarboxylierung empfindliche Säuren in guten Ausbeuten gewinnen.

¹⁾ Dissertat. Mainz, 1954.

²⁾ Auszugsweise vorgetragen von D. Jerchel bei der Südwestdeutschen Chemie-Dozententagung in Erlangen am 29. 4. 1954.

³⁾ Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. 18, 505 [1933].

⁴⁾ W. Borsche u. H. Hartmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 78, 839 [1940].

⁵⁾ V. M. Rodionow u. M. A. Berkengeim, J. gen. Chem. USSR 14, 330 [1944] (C. A. 39, 4076 [1945]).

⁶⁾ M. Henze, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 750 [1934].

⁷⁾ P. J. Cook u. R. S. Yungmans, J. Amer. chem. Soc. 74, 5515 [1952].

⁸⁾ M. Henze u. C. Henze, Dtsch. Reichs-Pat. 697759 (1940); C. 1941 I, 827.

⁹⁾ C. Woodward, O. Badgett, J. G. Kaufman, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36, 544 [1944]; J. G. Kaufman, J. Amer. chem. Soc. 67, 497 [1945]; Luxema S. A., Belg. Pat. 473726 (C. A. 43, 3979 [1949]); M. B. Müller, Amer. Pat. 2436660 (C. A. 42, 4203 [1948]); E. Ochiai u. S. Okuda, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] 70, 156 [1950]; S. Murahashi u. S. Otuka, Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ. 7, 127 [1950] (C. A. 45, 9054 [1951]); T. E. Jordan, Ind. Engng. Chem. 44, 332 [1952].

Vor der Durchführung von Selendioxyd-Oxydationen ohne Lösungs- oder Verdünnungsmittel wird in der Literatur gewarnt⁶⁾, da unter diesen Bedingungen mit einem außerordentlich stürmischen Reaktionsverlauf zu rechnen ist, der u. U. die Ausbeuten ungünstig beeinflusst. Man kann die Reaktion jedoch zügeln, wenn das Oxydationsmittel in kleinen Portionen hinzugefügt wird. Um Temperaturerhöhungen zu vermeiden, wendet man zweckmäßig das zu oxydierende Alkylpyridin im Überschuß an, so daß es sich bis zum Ende der Reaktion im Rücklauf befindet. Die mit einer solchen Arbeitsanordnung gewonnenen Ergebnisse zeigt Tafel 1. Man sieht, daß die Ausbeuten in einigen Fällen befriedigend hoch sind; so erhält man bei der Oxydation von 2-Methylpyridin doppelt so viel Picolinsäure wie beim Arbeiten in Xylol⁶⁾.

Tafel 1. Oxydationen von Alkylpyridinen mit Selendioxyd bei deren Siedepunkt

Alkylpyridin	Siedepunkt	Ausbeute ber. auf die dem eingesetzten Selendioxyd entsprechende Basenmenge	Ausbeute ber. auf insgesamt einges. Base abzgl. zurückgew. Menge
2-Methyl-pyridin ...	128°	72% Picolinsäure	64%
3-Methyl-pyridin ...	143.4°	— —	—
4-Methyl-pyridin ...	143.1°	73% Isonicotinsäure	62%
2.4-Dimethyl-pyridin	154°	39% Pyridin-dicarbonensäure-(2.4)	38—39%
2.6-Dimethyl-pyridin	143°	45% Pyridin-dicarbonensäure-(2.6)	33%
2.4.6-Trimethyl-pyridin	171°	41% Pyridin-tricarbonensäure-(2.4.6) ..	30—31%
2-Methyl-5-äthyl-pyridin	174°	64% 5-Äthyl-pyridin-carbonsäure-(2)	58%

In allen Fällen kommt man zu besseren Erfolgen, wenn die Oxydationen im Bombenrohr unter Verwendung äquivalenter Mengen an Base und Selendioxyd durchgeführt werden. Dies ist nur bei kleinen Reaktionssätzen (1–3 g) möglich. Tafel 2 zeigt die hierbei zu erreichenden Ausbeuten.

Tafel 2. Selendioxyd-Oxydationen im Bombenrohr. Ofentemperatur 110–120°

Alkylpyridin	Ausbeute ber. auf eingesetzte Base
2-Methyl-pyridin	74%
3-Methyl-pyridin	—
4-Methyl-pyridin	74%
2.6-Dimethyl-pyridin	60%
2.4.6-Trimethyl-pyridin	59%
2-Methyl-5-äthyl-pyridin	76%

Um die während der Reaktion steigenden Innentemperaturen abschätzen zu können, wurden in einigen entsprechenden unverschlossenen Ansätzen Temperaturmessungen mit einem Thermoelement durchgeführt. So konnten

in einem Ansatz von 1 g 2-Methyl-pyridin als Höchsttemperatur 123° bestimmt werden, im entsprechenden Ansatz von 4-Methyl-pyridin ermittelten wir demgegenüber 220°. Aus diesen Temperaturen ist ersichtlich, daß die Oxydation der 4-ständigen Methylgruppe viel heftiger verläuft als diejenige der 2-ständigen Methylgruppe. Dieser Befund deckt sich mit den Beobachtungen des Temperaturbereiches, in dem unter vergleichbaren Arbeitsbedingungen die Oxydationen voll einsetzen. Er liegt für 4-Methyl-pyridin erheblich (unter der von uns gewählten Versuchsführung um etwa 30°) niedriger als für das 2-Isomere. In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß es möglich ist, ein Gemisch von 2- und 4-Methyl-pyridin mit einer der letzteren Verbindung entsprechenden Menge an Selenioxyd bei 90° Badtemperatur so zu oxydieren, daß vornehmlich Isonicotinsäure (56 % neben nur 19 % Picolin-säure) entsteht.

Auf Grund der relativ mild verlaufenden Reaktion von 2-Methyl-pyridin mit Selenioxyd kann man bei Reaktionsbeginn zusammengegebene äquivalente Mengen der Base und des Oxydationsmittels bei einer Ölbadtemperatur von 125–135° in 76-proz. Ausbeute umsetzen, ohne befürchten zu müssen, daß ein allzu stürmischer Verlauf eintritt.

Bei der Betrachtung der in den Tafeln 1 und 2 angeführten Beispiele ist es augenfällig, daß 3-Methyl-pyridin unter den von uns angegebenen Bedingungen nicht oxydiert wird. Wie wir uns überzeugen konnten, findet auch bei Verwendung verschiedenster Lösungsmittel kein Angriff der 3-Stellung statt¹⁰⁾. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Angaben von M. Henze⁶⁾, der die Bildung von Nicotinsäure bei der Selenioxyd-Oxydation in Xylol beobachtete. In einer späteren Patentschrift, in der über Selenioxyd-Oxydationen in Äthylenglykol berichtet wird, stützt sich der Autor jedoch selbst nicht mehr auf seine früheren Angaben⁸⁾. Auch beim Arbeiten am Vanadinpentoxyd-Katalysator mit Luft als Oxydationsmittel sind Unterschiede in der Angreifbarkeit der verschiedenen Stellungen festzustellen. 2- und 4-Methyl-pyridin werden unter diesen Bedingungen bei 350°, 3-Methyl-pyridin aber erst bei 400° oxydiert¹¹⁾. Nach dem auf Woodward und Mitarbb.⁹⁾ zurückgehenden Verfahren in Schwefelsäure bei Temperaturen oberhalb von 250° wird die Methylgruppe in der 3-Stellung jedoch oxydiert. Nach unseren Beobachtungen gelingt es, bei 160–170° im Bombenrohr 3-Methyl-pyridin auch mit Selenioxyd in Nicotinsäure überzuführen. Die Ausbeute beträgt hierbei jedoch nur 5 % d.Theorie.

Die Methylgruppen der verschiedenen isomeren Picoline werden also durch Selenioxyd verschieden leicht angegriffen. Es besteht offenbar ein Zusammenhang zwischen dem Verhalten der am Pyridinkern 2- und 4-ständigen Methylgruppen und den Methyl- oder Methylengruppen, die einer C=O-Gruppe oder C=C-Doppelbindung benachbart stehen:

¹⁰⁾ Nach M. Seyhahn (Chem. Ber. 85, 425 [1952]) wird die 3-ständige Methylgruppe im 2,3-Dimethyl-chinolin bei der Darstellung des 3-Methyl-chinolin-aldehyds-(2) durch SeO₂-Oxydation auch nicht angegriffen.

¹¹⁾ J. M. Polyakowa, J. appl. Chem. 20, 845 [1947] (C. A. 42, 5455 [1948]); F. E. Cislak u. W. R. Wheeler, Amer. Pat. 2300741 (C. A. 37, 2019 [1943]); 2437938 (C. A. 42, 4204 [1948]); 2456380 (C. A. 43, 1811 [1949]).

In beiden Fällen liegt eine Aktivierung der Wasserstoffatome im Sinne einer leichten Protonenabspaltung und gleichzeitig einer leichten Oxydation durch Selendioxyd vor. 3-Methyl-pyridin hat keinen aciden Wasserstoff und wird von Selendioxyd nur schwer angegriffen.

Der 3-ständigen Methylgruppe ähnelt in ihrem Verhalten gegenüber Selendioxyd die entsprechend stehende Äthylgruppe. Oxydiert man 2-Methyl-5-äthyl-pyridin, so erhält man, wie in den Tafeln erwähnt, 5-Äthyl-pyridin-carbonsäure-(2). Unterwirft man dagegen reines 3-Äthyl-pyridin der Oxydation, so wird in geringer Ausbeute doch Nicotinsäure erhalten. Nur beim Arbeiten in einem Lösungsmittel, so z. B. Äthylenglykol⁸⁾, bleibt die Äthylgruppe unangegriffen.

Interessanterweise erwies sich auch 3-Methyl-pyridin-*N*-oxyd als resistent gegenüber Selendioxyd. Selbst auf papierchromatographischem Weg¹²⁾ ließen sich hier weder Nicotinsäure-*N*-oxyd noch Nicotinsäure nachweisen. Demgegenüber führte die Oxydation von 2- und 4-Methyl-pyridin-*N*-oxyd zu Gemischen der entsprechenden Carbonsäuren mit ihren *N*-Oxyden.

Bei der Behandlung von isomerenfreiem siedendem 3-Methyl-pyridin mit Selendioxyd konnte die Bildung einer sich zunächst ölig abscheidenden orange-farbigen Schicht beobachtet werden, die nach dem Abkühlen und längerem Stehenlassen in eine weiße Kristallmasse überging. Wir konnten feststellen, daß hier eine 3-Methyl-pyridin/Selendioxyd-Verbindung vorliegt. In ähnlicher Weise waren Selendioxydverbindungen mit Pyridin, Chinolin und Isochinolin darstellbar. In Tafel 3 sind sie zusammen mit ihren Schmelzpunkten angeführt.

Tafel 3. Selendioxyd-Verbindungen

Ausgangsmaterial	Verbindung	Schmelzpunkt
Pyridin	$C_5H_5N \cdot 2SeO_2$	79—83°
3-Methyl-pyridin	$C_6H_7N \cdot 2SeO_2$	68—70°
Chinolin	$C_8H_7N \cdot SeO_2$	45—48°
Isochinolin	$C_8H_7N \cdot SeO_2$	67—68°

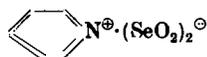
Auch beim Zusammenbringen von 2- oder 4-Methyl-pyridin mit Selendioxyd entstanden anfangs ölige Schichten. Es handelte sich hier möglicherweise auch um Selendioxyd-Verbindungen. Die sofort nach ihrer Bildung eintretende, mit Wasserabscheidung verbundene Oxydation ließ aber die Gewinnung analysierbarer Produkte nicht zu.

Alle in Tafel 3 genannten Verbindungen sind außerordentlich hygroscopisch und daher schwierig zu analysieren. Eine vollständige Trocknung kann über Magnesiumperchlorat erfolgen. Nach Zutritt von Wasser zerfallen sie in die Ausgangsbasen und Selenige Säure. Im Licht bildet sich an der Oberfläche der Kristalle langsam rotes Selen. Die Verbindungen lösen sich in Pyridin und seinen Homologen sowie in *sek.*-Butanol, sie sind in Kohlenstoff-tetrachlorid und Chloroform wenig und in Äther, Benzol, Dioxan und Petrol-äther völlig unlöslich. Erhitzt man die 3-Methyl-pyridin/Selendioxyd-Verbindung trocken auf 250°, so entsteht Nicotinsäure in 14-proz. Ausbeute.

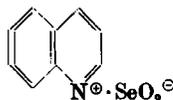
¹²⁾ D. Jerchel u. W. Jacobs, *Angew. Chem.* **65**, 342 [1953]; **66**, 298 [1954].

Die Konstitution der Selendioxyd-Verbindungen kann man in Anlehnung an die Formulierung der Schwefeldioxyd-Solvate^{13, 14)} in folgender Weise darstellen:

Pyridin/Selendioxyd-Verbindung



Chinolin/Selendioxyd-Verbindung



Das Entstehen von Selendioxyd-Verbindungen mit *N*-Heterocyclen wurde schon beschrieben. So hatten B. Edgington und J. B. Firth¹⁵⁾ ein aus Pyridin und Selendioxyd entstandenes orangefarbenes Öl in den Händen, „das zu 85% aus der Verbindung $(C_5H_5N)_2 \cdot SeO_2$ zu bestehen scheint“. Die Isolierung eines kristallisierten Produktes gelang ihnen jedoch nicht. Den von uns isolierten Verbindungen entspricht eine feste Substanz der Zusammensetzung $C_5H_{10}N \cdot SeO_2$, die durch Umsetzung von Piperidin mit Selendioxyd erhalten worden ist¹⁶⁾. Ähnlich aufgebaut sind weiter Reaktionsprodukte von Schwefeldioxyd mit Pyridin und Chinolin. Es sind weiße kristallisierte Verbindungen der Zusammensetzung $C_5H_5N \cdot SO_2$ bzw. $C_9H_7N \cdot SO_2$ ¹⁷⁾.

Beschreibung der Versuche

Oxydation von Methylpyridinen bei deren Siedepunkt: In 50 g schwach siedendes Monomethylpyridin wurden unter kräftigem Rühren 35 g Selendioxyd portionsweise eingetragen und jeweils mit erneuter Zugabe gewartet, bis die heftig eingetretene Reaktion abgeklungen war. Für Di- und Trimethylpyridin bewährte sich eine entsprechende Versuchsführung. Nach Zugabe der gesamten Selendioxyd-Menge mußte noch $\frac{1}{2}$ Stde. im Sieden gehalten werden. Durch Wasserdampfdestillation konnte von nicht angegriffener Base getrennt werden, wobei man dafür sorgen mußte, daß immer genügend Wasser im Kolben ist, da sonst auch Pyridincarbonsäuren mit übergehen. Der Rückstand wurde bis zur Kristallisation eingedampft und evtl. vorher noch unverbrauchtes Selendioxyd durch Einleiten von Schwefeldioxyd als Selen zur Abscheidung gebracht. Anhaftende Schmierer konnten auf Ton entfernt werden. Nach ein- oder zweimaliger Kristallisation waren die Säuren schmelzpunktsrein. Bei der Aufarbeitung auf Picolinsäure und 5-Äthyl-pyridin-carbonsäure-(2) war es notwendig, den krist. Rückstand mit Essigester bzw. Kohlenstofftetrachlorid mehrfach auszuziehen. Die in Tafel 4 angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf so erhaltene reine Produkte. Die mit Wasserdampf übergegangenen Basen wurden durch Ausäthern, Trocknen und Destillieren wiedergewonnen. Auch ihre Mengen sind aus Tafel 4 zu ersehen.

Das zur Oxydation verwendete Selendioxyd ließ sich nahezu quantitativ als Selen zurückgewinnen und konnte nach Salpetersäure-Oxydation¹⁸⁾ wieder in reaktionsfähiges Dioxyd verwandelt werden.

¹³⁾ J. R. Bright u. J. J. Jasper, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3486 [1941]; **65**, 1262 [1943].

¹⁴⁾ L. C. Bateman, E. D. Hughes u. C. K. Ingold, J. chem. Soc. [London] **1944**, 243.

¹⁵⁾ J. Soc. chem. Ind., Trans. and Comun. **55**, 192, 10/7 [1936] (C. **1936** II, 1926).

¹⁶⁾ L. Marino u. V. Squintani, Atti Reale Accad. naz. Lincei **20**, 666 [1911]; L. Marino u. A. Tonelli, ebenda **21**, 98 [1912].

¹⁷⁾ G. André, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **130**, 1714 [1900]; A. E. Hill u. T. B. Fitzgerald, J. Amer. chem. Soc. **57**, 250 [1935].

¹⁸⁾ H. L. Riley u. A. R. Gray, Org. Syntheses **15**, S. 67.

Tafel 4. Zusammenstellung einiger Selendioxyd-Oxydationsansätze
(Ausbeuten siehe Tafel 1)

Ausgangssubstanz	eingesetzte Mengen		entstandenes Se, ber. als SeO ₂ in g	zurückgewonnene Base in g	Endprodukt nach der Umkristallisation in g
	g Base	g SeO ₂			
2-Methyl-pyridin	51.2	15.0	14.2	42.1	7.5 Picolinsäure
„ „	7.5	8.9	8.4	1.5	5.0
4-Methyl-pyridin	30.0	22.5	22.2	15.5	12.0 Isonicotinsäure
2.4-Dimethyl-pyridin	32.2	22.1	20.9	25.1	4.1 Pyridin-dicarbon-säure-(2.4)
2.6-Dimethyl-pyridin	41.0	20.5	19.6	32.3	4.5 Pyridin-dicarbon-säure-(2.6)
2.4.6-Trimethyl-pyridin	40.0	18.9	17.2	33.8	3.3 Pyridin-tricarbon-säure-(2.4.6)
2-Methyl-5-äthyl-pyridin	42.7	28.7	28.3	21.5	16.8 5-Äthyl-pyridin-carbonsäure-(2)

Oxydation von Methylpyridinen im Bombenrohr: Äquivalente Mengen der Methylpyridine wurden in Ansätzen von etwa 1 g mit Selendioxyd im Bombenrohr 2 Stdn. auf 110–120° erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgte in der vorher beschriebenen Weise. In Tafel 5 sind einige Versuche zusammengestellt.

Tafel 5. Oxydationen im Bombenrohr (Ausbeuten siehe Tafel 2) *

Ausgangssubstanz	eingesetzte Base	Mengen an SeO ₂	Endprodukt in g
	g	g	
2-Methyl-pyridin	1.00	1.79	0.86 Picolinsäure
4-Methyl-pyridin	1.00	1.79	0.98 Isonicotinsäure
2.6-Dimethyl-pyridin	1.00	3.11	0.95 Pyridin-dicarbon-säure-(2.6)
2.4.6-Trimethyl-pyridin	1.00	4.14	1.20 Pyridin-tricarbon-säure-(2.4.6)
2-Methyl-5-äthyl-pyridin	1.00	1.38	0.94 5-Äthyl-pyridin-carbonsäure-(2)

Oxydation eines Gemisches von 2- und 4-Methyl-pyridin: 4.5 g 2-Methyl-pyridin und 3.5 g 4-Methyl-pyridin wurden mit der zur Oxydation des letzteren notwendigen Menge an Selendioxyd (6.3 g) unter Rühren im Ölbad erhitzt. Dabei mußte besonders darauf geachtet werden, daß die Temperatur ab 60° nicht schneller als 2°/Min. stieg. Nachdem die Temperatur während 1 Stde. auf 90° gehalten worden war, erfolgte die Aufarbeitung in bereits beschriebener Weise. Im Rückstand der Wasserdampfdestillation ließen sich die Picolin- und die Isonicotinsäure befriedigend durch ihre unterschiedlichen Löslichkeiten in Wasser trennen. Die Ausb. an Isonicotinsäure betrug 2.6 g (= 56% d.Th., bez. auf eingesetztes 4-Methyl-pyridin), an Picolinsäure 1.1 g (= 24% d.Th., ber. auf die dem eingesetzten Selendioxyd entspr. Menge an 2-Methyl-pyridin; = 19% d.Th., ber. auf insgesamt eingesetztes 2-Methyl-pyridin). An Basengemisch konnten 3.8 g zurückgewonnen werden.

Oxydation von 2-Methyl-pyridin im offenen Gefäß bei 125–135°: Unter gutem Rühren erwärmten wir 5.2 g 2-Methyl-pyridin mit 8.9 g Selendioxyd in einem Ölbad. Bei 115° wurde das Reaktionsgemisch flüssig und der Beginn der Oxydation zeigte sich durch Ausscheidung von schwarzem Selen an. Nach 1–2 Stdn. langem Erhitzen auf 125–135° war die Reaktion beendet. So konnten 5 g Picolinsäure (74% d.Th., bez. auf eingesetzte Base) erhalten werden.

Oxydation von 4-Methyl-pyridin mit der äquivalenten Menge an Selendioxyd im offenen Gefäß: 5 g 4-Methyl-pyridin wurden mit 8.9 g Selendioxyd versetzt und in einem mit Kühler versehenen Kolben unter kräftigem Rühren vorsichtig erhitzt. Bei ca. 100° kam die Reaktion in Gang, bei 110° gestaltete sich ihr Verlauf stürmisch und war nach wenigen Minuten beendet. Die Aufarbeitung ergab 5.0 g Isocotinsäure (76% d.Th., bez. auf eingesetzte Base).

3-Äthyl-pyridin durch Decarboxylierung von 5-Äthyl-pyridin-carbonsäure-(2): 7.1 g gut gereinigte, durch Oxydation von 2-Methyl-5-äthyl-pyridin hergestellte 5-Äthyl-pyridin-carbonsäure-(2) wurde in einem Destillationskolben langsam über den Schmelzpunkt erhitzt. Mit dem Einsetzen der Kohlensäureentwicklung begann 3-Äthyl-pyridin überzudestillieren. Man setzte das Erhitzen bis zur völligen Leerung des Destillationskolbens fort. Nach Trocknung und Rektifikation konnten 4.7 g (93% d.Th.) 3-Äthyl-pyridin vom Sdp. 164–166° (Pikrat: Schmp. 129°) erhalten werden.

Oxydation von 3-Methyl-pyridin mit Selendioxyd im Bombenrohr: 0.88 g 3-Methyl-pyridin wurden mit 2.1 g Selendioxyd im Bombenrohr 2 Stdn. auf 160 bis 170° erhitzt. Nach dem Erkalten konnten 0.16 g Selen (entspr. 0.22 g verbrauchtem SeO_2) abfiltriert werden. Die Aufarbeitung führte zu 0.06 g Nicotinsäure (= 5% d.Th., ber. auf 3-Methyl-pyridin).

Pyridin/Selendioxyd-Verbindung: 5 g Pyridin wurden mit 1–2 g Selendioxyd auf Siedetemperatur erhitzt. Dabei löste sich Selendioxyd unter Bildung eines viscosen gelblichen Öles. Nach dem Abtrennen von überschüss. Pyridin und Waschen mit trockenem Äther oder Kohlenstofftetrachlorid begann nach einiger Zeit die Abscheidung harter, sehr hygroskopischer Kristalle. Schmp. 79–83° (im geschl. Röhrchen).

Da die Verbrennung hier sowie auch bei den weiteren Selendioxyd-Verbindungen wegen der Hygroskopizität auf Schwierigkeiten stößt, wurde die Verbindung zur Analyse mit Wasser in ihre Komponenten zerlegt, die Base durch Titration mit $n/10$ HCl, die aus Selendioxyd entstandene Selenige Säure durch Überführung in Selen mittels Schwefeldioxyds bestimmt.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{SeO}_2$ (301.0) Ber. 1.0 Pyridin 2.0 SeO_2 Gef. 1.0 Pyridin 2.035 SeO_2

3-Methyl-pyridin/Selendioxyd-Verbindung: Beim Erhitzen von 5 g reinem 3-Methyl-pyridin mit 1–2 g Selendioxyd auf Siedetemperatur trat Gelbfärbung auf. Bei längerem Kochen wurde das gesamte Selendioxyd aufgenommen, jedoch gingen die letzten Anteile davon sehr schwer in Lösung. Von der Base trennte sich ein orangefarbenes Öl ab, das nach längerem Stehenlassen und Auswaschen mit Äther unter strengem Feuchtigkeitsausschluß kristallisierte. Schmp. 68–70° (im geschl. Röhrchen).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot 2\text{SeO}_2$ (315.0) Ber. 1.0 3-Methyl-pyridin 2.0 SeO_2
Gef. 1.0 3-Methyl-pyridin 2.057 SeO_2

Chinolin/Selendioxyd-Verbindung: 5 g Chinolin wurden mit 2 g Selendioxyd erhitzt. Die Reaktionslösung färbte sich nach wenigen Minuten rötlich und bei 100–120° ging das Selendioxyd bald vollständig in Lösung. Nach dem Erkalten wurde mit Kohlenstofftetrachlorid versetzt. Dabei setzte sich ein rötliches Öl ab, welches nach wenigen Stunden durchkristallisiert war. Sehr hygroskopische Substanz vom Schmp. 45–48° (im geschl. Röhrchen).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N} \cdot \text{SeO}_2$ (240.1) Ber. 1.0 Chinolin 1.0 SeO_2 Gef. 1.0 Chinolin 1.016 SeO_2

Ischinolin/Selendioxyd-Verbindung: 2 g Selendioxyd lösten sich in 5 g Isochinolin nach kurzem Erhitzen auf ca. 100° unter Bildung eines schwach gelben

Öls, das zur Entfernung überschüss. Base mit Kohlenstofftetrachlorid intensiv durchgerieben wurde. Nach dem Anreiben kristallisierte die Selendioxyd-Verbindung, die nochmals mit Kohlenstofftetrachlorid durchgerieben und nach Abtrennen dieses Lösungsmittels im Exsiccator über Diphosphorpentoxyd getrocknet wurde. Schmp. 66–68° (im geschl. Röhrchen).

$C_9H_7N \cdot SeO_2$ (240.1) Ber. N 5.81 1.0 Isochinolin 1.0 SeO_2
Gef. N 6.12 1.0 Isochinolin 0.993 SeO_2

Reindarstellung von Pyridinbasen über die Selendioxyd-Verbindungen: 50 g der zu reinigenden Base wurden mit 20 g Selendioxyd auf 120° erhitzt, 1 Stde. auf dieser Temperatur gehalten und dann unter Verwendung eines Ölbadens die überschüss. Base abgetrennt. Nach Beendigung dieser Destillation erfolgte Zersetzung der entstandenen Selendioxy-Verbindung mittels verd. Natronlauge. Die Wasserdampfdestillation, Trocknung und Rektifikation führte zu der gewünschten isomerenfreien Base. Das im Kolben verbliebene Natriumselenit konnte mit Schwefeldioxyd in Selen umgewandelt und durch Oxydation mit Salpetersäure wieder in Selendioxyd übergeführt werden.

Thermische Zerlegung der 3-Methyl-pyridin/Selendioxyd-Verbindung: 1.1 g der 3-Methyl-pyridin/Selendioxyd-Verbindung wurden in einem Reagenzglas über den Schmelzpunkt erhitzt. Oberhalb von 200° begannen Zersetzungserscheinungen und Entwicklung von weißen Selendioxyd-Dämpfen. Bei 250° war die Reaktion in vollem Gange. Die Aufarbeitung ergab 0.06 g (14% d.Th.) Nicotinsäure.