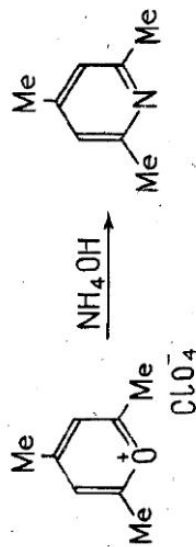


приливают 9,5 г (0,1 моль) 2, 5-диметилпирирола и 100 мл сухого 1, 2-дигетоксиэтана. Смесь кипятят, пропуская ток сухого азота, в течение 24 ч. По охлаждению отфильтровывают неорганический осадок, из фильтрата полностью отгоняют растворитель и остаток растворяют в 120 мл охлажденной до 5°С 2 н. соляной кислоты. Полученный раствор тщательно экстрагируют эфиром (6×25 мл) для удаления непрореагировавшего 2, 5-диметилпирирола. Солянокислый раствор подщелачивают 4 н. раствором NaOH (около 15 мл), смесь фильтруют (если появился какой-либо осадок) и фильтрат экстрагируют эфиром (3×40 мл). Объединенные эфирные вытяжки сушат сульфатом магния, эфир отгоняют и продукт реакции перегоняют в вакууме.

2, 6-Диметил-3-хлорпиридин — бесцветная жидкость с $T_{кип}$ 65—69°С (11 мм рт. ст.). Выход 6—9 г (42—64%).

2, 4, 6-Триметилпиридин (коллидин)

При действии водного аммиака на перхлорат 2, 4, 6-триметилпириля с выходом, близким к количественному, образуются коллидин [114]. Имеется ряд обзоров по синтезу пиридиновых оснований из пирилиевых солей [115—118]. О механизме этой реакции см. [119].

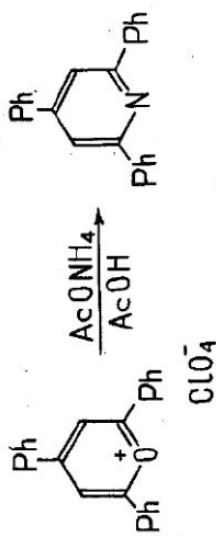


В колической колбе емкостью 100 мл при охлаждении обрабатывают 5,6 г (0,025 моль) 2, 4, 6-триметилпириль перхлората 25 мл 25%-ного водного аммиака. После растворения пирилевой соли выделившийся коллидин экстрагируют эфиром (2×20 мл), экстракт высушивают твердым KOH. После отгонки эфира продукт перегоняют при атмосферном давлении, собирая фракцию с $T_{кип}$ 170—172°С.

Коллидин представляет собой бесцветную жидкость, n_D^{20} 1,4979, d 0,917. Выход 2,9 г (96%). Пикрат — желтые кристаллы с $T_{пл}$ 153°С.

2, 4, 6-Трифенилпиридин

Обработка перхлората 2, 4, 6-трифенилпириля водным аммиаком в ацетоне или ацетатом аммония в уксусной кислоте ведет к 2, 4, 6-трифенилпиридину [120] (обзорную литературу см. в предыдущей прописи).

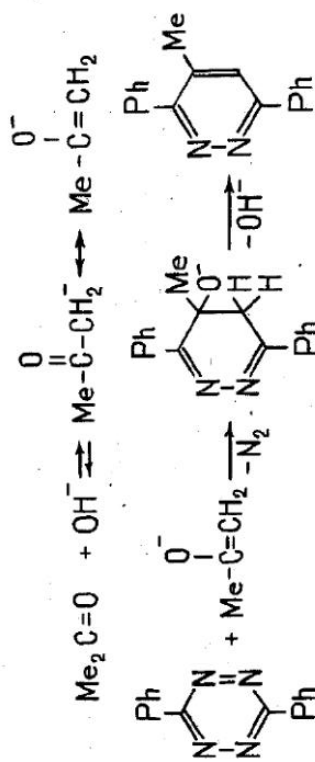


В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, кипятят смесь 4 г (0,01 моль) 2, 4, 6-трифенилпириль перхлората, 7—8 г ацетата аммония и 30 мл ледяной уксусной кислоты в течение 30 мин. По охлаждению смесь выливают в 150 мл воды, выпавший при стоянии 2, 4, 6-трифенилпиридин через некоторое время отфильтровывают, несколько раз промывают водой и высушивают на воздухе или в вакуум-экситаторе.

Белые кристаллы с $T_{пл}$ 138°С (из спирта). Выход 2,7 г (90%).

3, 6-Дифенил-4-метилпиридазин

3, 6-Дифенил-4-метилпиридазин может легко быть получен с помощью реакции Карбони — Линдсея (см. обзор [121]). В качестве исходного вещества используют 3, 6-дифенил-1, 2, 4, 5-тетразин, на который действуют ацетоном в щелочной среде. Образующийся при этом в небольшой равновесной концентрации енолят-анион ацетона можно представить как олефин с активированной двойной связью. Он присоединяется к положениям 3 и 6 тетразина, играющего в данном случае роль диена. Процесс сопровождается элиминированием молекулы азота и самопроизвольной ароматизацией промежуточно образующегося дигидропроизводного пиридазина [122]:



В круглодонную колбу емкостью 250 мл, содержащую 2,34 г (0,01 моль) 3, 6-дифенил-1, 2, 4, 5-тетразина, 1,5 мл (0,02 моль) ацетона и 40 мл свободного от перекисей тетрагидрофурана, при перемешивании в один прием приливают раствор 0,3 г (0,005 моль) едкого кали в 10 мл метанола. Происходит бурная реакция с выделением азота и исчезновением красной окраски тетразина. Раство-