

Р. З. Гильманов, И. Ф. Фаляхов, Ф. Г. Хайрутдинов,
Т. Н. Собачкина, Е. С. Петров

ПОВЕДЕНИЕ 3-АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА В РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ

Ключевые слова: 3-аминопиридин, нитрование, перегруппировка Бамбергера, электрофильное замещение.

Изучено нитрование 3-аминопроизводных пиридина. Показано, что при нитровании 3-аминопиридинов, они образуют нитроамины, не способные вступать в перегруппировку Бамбергера. 3-Алкиламинопроизводные, напротив, способны к такой перегруппировке и могут нитроваться до 2,4,6-тринитропроизводных.

Keywords: 3-aminopyridine, nitration, Bamberger rearrangement, electrophilic substitution.

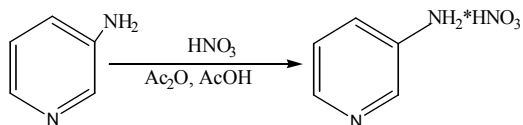
Studied the nitration of 3-amino pyridine. It is shown that the nitration of 3-aminopyridine, they form nitroaminy not capable of entering into Bamberger rearrangement. 3 Alkylaminoproizvodnye, however, are capable of such a rearrangement may nitrated to 2,4,6-trinitroproizvodnyh.

Ранее нами сообщалось о нитровании 2-аминопроизводных пиридина [1]. Нитрование 3-аминопроизводных пиридина менее изучено, хотя интерес к этим производным в настоящее время резко возрос в связи с возможностью синтеза на их основе эффективных биологически активных веществ [2].

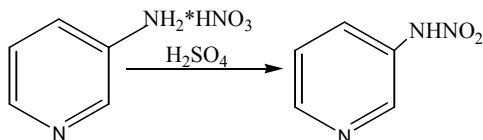
Хотя в литературе не было примеров введения трех и даже двух нитрогрупп в 3-аминопроизводное пиридина, однако имеющиеся сведения по нитрованию некоторых 3-аминозамещенных указывают на потенциально высокую активность этих производных в реакциях электрофильного замещения. Так, 3-амино- и 3-метиламинопиридины нитруются до моонитропроизводных в очень мягких условиях: 3-аминопиридин нитруется в среде фторсульфоновой кислоты при минус 10⁰С [3], а 3-метиламинопиридин – серно-азотной смесью при комнатной температуре.

Нами изучено нитрование ряда 3-аминопроизводных пиридина с целью выяснения возможности синтеза полинитропроизводных пиридина и выявления особенностей их поведения в этой реакции.

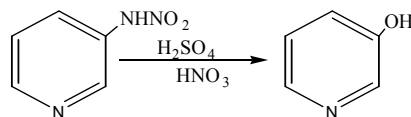
Нитрование начали с 3-аминопиридина. При обработке 3-аминопиридина 98%-ной азотной кислотой в уксусном ангидриде или уксусной кислоте в интервале температур 25-80⁰С неизменно образуется нитрат:



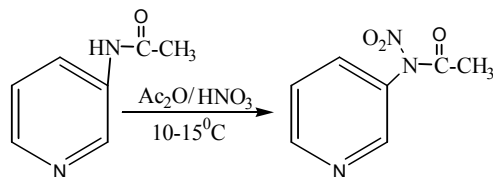
Нагревание нитрата 3-аминопиридина в концентрированной серной кислоте при 40⁰С вызывает перегруппировку до 3-нитроаминопиридина:



Дальнейшее нитрование 3-нитроаминопиридина серно-азотной смесью при температурах 40-80⁰С приводит к 3-гидроксипиридину.

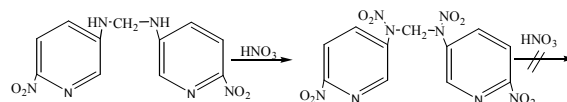


Нитрование ацетилпроизводных 3-аминопиридина смесью уксусного ангидрида и 98%-ной азотной кислотой дает N-ацетил-N-нитро-3-аминопиридин:



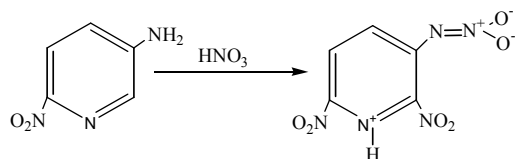
Аналогично при нитровании серно-азотной смесью ведет себя 3-амино-6-нитропиридин. Так, обработка 3-амино-6-нитропиридина серно-азотной смесью при 0-10⁰С приводит к образованию 3-нитроамино-6-нитропиридина. Однако дальнейшему нитрованию 3-нитроамино-6-нитропиридин не подвергается. Не удается его подвергнуть и перегруппировке Бамбергера нагреванием в концентрированной серной кислоте.

Нитрование серно-азотной смесью, полученного на основе 3-амино-6-нитропиридина основания Манниха, приводит к динитроамину, инертному к дальнейшему нитрованию:

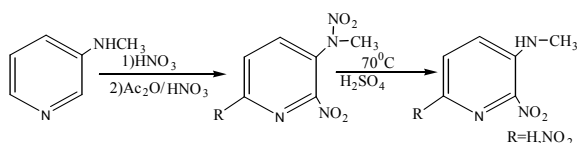


Положительные результаты при нитровании 3-амино-6-нитропиридина были получены с использованием в качестве нитрующего агента концентрированной азотной кислоты. Обработка 3-амино-6-нитропиридина крепкой азотной кислотой сопровождается сильным экзотермическим эффектом, который наблюдается при 35⁰С. После выдержки реакционной массы при 50-60⁰С в течение часа и удалении избытка кислоты было выделено вещество темно-коричневого цвета с

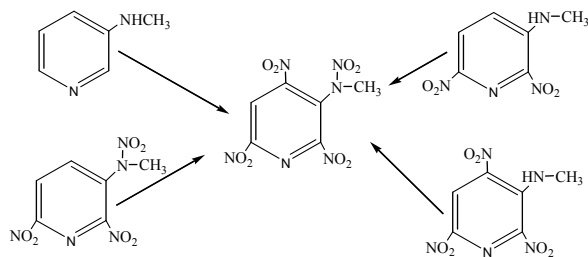
$T_{пл}=224^{\circ}\text{C}$. По результатам элементного анализа продукт представляет аминотринитропиридин. Изучение ИК-спектров соединения показало, что в спектре отсутствует полоса поглощения вторичной аминогруппы, а присутствует полоса поглощения в области 2300 см^{-1} . Основываясь на работах Тауринса [4], изучавшего ИК-спектры нитроаминопиридинов, для которых также наблюдается появление полос в области 2550 см^{-1} , характерных для внутренних солей нитроаминопиридинов, можно предположить, что в нашем случае образуется аналогичная внутренняя соль. В ПМР-спектре продукта присутствуют сигналы с химическими сдвигами 8,3; 9,2 и 11,9 м.д.



Иначе ведут при нитровании 3-алкиламинопиридины. Нитрование 3-метиламинопиридина и 3-метиламино-6-нитропиридина приводит к соответствующим нитроаминам. Однако в отличие от 3-нитроамино- и 3-нитроамино-6-нитропиридинов их N-алкилпроизводные подвергаются перегруппировке Бамбергера нагреванием в концентрированной серной кислоте:



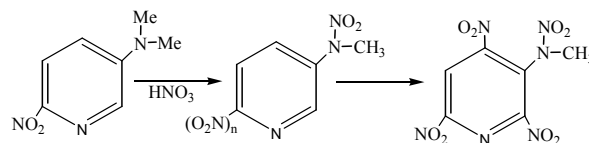
Вероятно, этим и объясняется легкость нитрования 3-алкиламинопиридинов. Так, нитрование 3-метиламинопиридина, 3-метилнитроамино-6-нитро- и 3-метиламино-6-нитропиридина концентрированной азотной кислотой при температуре $65-70^{\circ}\text{C}$ проходит легко и завершается образованием 3-метилнитроамино-2,4,6-тринитропиридина. Нитрование 3-метиламино-2,4,6-тринитропиридина до 3-метилнитроамино-2,4,6-тринитропиридина проходит уже при $35-40^{\circ}\text{C}$:



Структура 3-метилнитроамино-2,4,6-тринитропиридина была доказана элементным анализом, ИК- и ПМР-спектрами. В ПМР-спектре присутствует один синглет с химическим сдвигом 9,3 м.д., принадлежащий протону пятого положения пиридинового ядра.

Нитрование 3-диметиламино-6-нитропиридина проходит более гладко, чем нитрование 3-метиламино-6-нитропиридина. Опыты

показали, что 3-диметиламино-6-нитропиридин без осмоления нитруется до 3-метилнитроамино-2,4,6-тринитропиридина, хотя процесс сопровождается окислением одной из метильных групп:



Выход 3-метилнитроамино-2,4,6-тринитропиридина высокий и составляет 75-80%.

Как показали опыты по нитрованию 3-алкиламино-6-нитропиридинов, реакции проходят более спокойно, без температурных скачков и осмолений, нежели нитрование ароматических аналогов. По-видимому, это связано с меньшей окисляемостью пиридинового фрагмента. Так, нитрование 3-метиламинопиридина концентрированной азотной кислотой также дает 3-метилнитроамино-2,4,6-тринитропиридин без заметных окислений и с выходом 65-70%. Нитрование алкиламинобензолов азотной кислотой и серно-азотной смесью часто сопровождается окислительными процессами, которые в ряде случаев могут привести к вспышке [5].

Таким образом, в отличие от 3-нитроаминопиридина 3-алкилнитроаминопиридины подвергаются перегруппировке Бамбергера и стойки к окислению. Вероятно, этим объясняется легкость нитрования 3-алкиламинопиридинов до 2,4,6-тринитропроизводных.

Экспериментальная часть

1.3-метилнитроамино-6-нитропиридин

К смеси 20 мл уксусного ангидрида и 4 мл 98% азотной кислоты при температуре 10°C присыпают 3 г 3-метиламино-6-нитропиридина. Поднимают температуру до 30°C и выдерживают реакционную массу при температуре $28-30^{\circ}\text{C}$ 1-15, часа. К реакционной смеси добавляют 50 мл холодной воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 3,3 г (85%), $T_{пл} 109^{\circ}\text{C}$ (из метанола). Найдено, %: C 36,12; N 28,12; H 3,25 $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: C 36,36; N 28,28; H 3,03. ИК-спектр (см^{-1}): $\nu_{\text{N-NO}_2}$ 1280,1560, $\nu_{\text{C=C}}$, $\nu_{\text{C=N}}$ 1580, 1600, ν_{NO_2} 1340. ПМР (ацетон d_6): δ 8,7 м.д. (2H); δ 8,3 м.д. (4H); δ 7,2 м.д. (5H).

2. 3-метилнитроамино-2,4,6-тринитропиридин

А) 5 г 3-метиламино-6-нитропиридина при температуре $10-15^{\circ}\text{C}$ растворяют в 30 мл 98% азотной кислоты, поднимают температуру до 60°C и выдерживают при температуре $60-65^{\circ}\text{C}$ 1-1,5 часа. Выделение продукта проводят как в п. "а". Выход 5,6 г (60%), $T_{пл} 113-114^{\circ}\text{C}$ (из бензола). Найдено, %: C 24,80; N 29,14; H 1,26. $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_8$. Вычислено, %: C 25,00; N 29,16; H 1,39. ПМР(ацетон d_6): δ 9,3 м.д. (3H,с.).

Б) 5 г 3-диметиламино-6-нитропиридина нитруют аналогично п. А. Получают с выходом 75% 3-метилнитроамино-2,4,6-тринитропиридин. $T_{пл} 113-114^{\circ}\text{C}$ (из бензола). Найдено, %: C 24,80; N 29,14; H

1,26. $C_6H_4N_6O_8$. Вычислено, % : С 25,00; N 29,16; Н 1,39. ПМР(ацетон d_6): δ 9,3м.д (3H,c.).

Литература

1. И.Ф. Фаляхов ,Р.З. Гильманов , Г.П. Шарнин,Ф.Г. Хайрутдинов , Т.Н.Собачкина., В.Г.Никитин ,З.Г. Ахтямова. Химия нитропроизводных пиридина. Сообщ. 3. Закономерности нитрования аминопроизводных пиридина. Вестник КГТУ.№10, 2010.
2. Р.З. Гильманов, И.Ф.Фаляхов, В.Г. Никитин, Б.С.Федоров, Ю.В.Филиппов, Ф.Г. Хайрутдинов.

Синтез биологически активных веществ и лекарственных субстанций на основе производных пиридинового ряда Вестник КГТУ.№10, 2011.

3. Plazek, E. Weber line syntheses des 3,5 dinitropyridins / E. Plazek // Rec. trav. Chem.. - 1953. – V.72. – S. 569.
4. Tayrins, A. Tautomerism of 2-nitraminopyridins / A., Tayrins, S. J.Vison // Can. J. Chem. – 1953. – V. 31. – . 1048.
5. Орлова, Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ / Е.Ю. Орлова. - М.: 1973. - 319 с.

© **Р. З. Гильманов** – д-р. хим. наук, проф., зав. каф. химической технологии органических соединений азота КНИТУ, gotanova_rg@mail.ru; **И. Ф. Фаляхов** – д-р. хим. наук, проф. той же кафедры; **Ф. Г. Хайрутдинов** - канд. хим. наук, доц. той же кафедры; **Т. Н. Собачкина** – канд. хим. наук, доц. той же кафедры; **Е. С. Петров** – асп. той же кафедры.