

Р. З. Гильманов, И. Ф. Фаляхов, Ф. Г. Хайрутдинов,
Т. Б. Гильманова, Е. С. Петров

ИЗУЧЕНИЕ НИТРОВАНИЯ 3-ГИДРОКСИПИРИДИНОВ

Ключевые слова: нитрование, 3-гидроксипиридин.

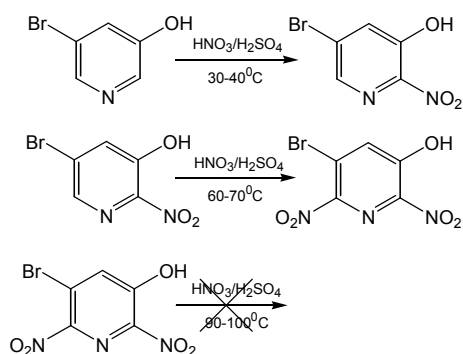
Изучено нитрование 3,5-дигидрокси-, 3-гидрокси-5-бромпроизводных пиридина. Показано, что нитрование 3-гидрокси-5-бромпиридина серно-азотными и уксусно-азотными кислотными смесями приводит к образованию соответствующих 2,6-динитропроизводных. Использование уксусно-азотной кислотной смеси с повышенным фактором нитрующей активности привело к образованию 2,4,6-тринитропроизводного. Таким образом, нами впервые получено 2,4,6-тринитропроизводное 3,5-дизамещенного пиридина.

Keywords: nitration, 3-hydroxypyridine.

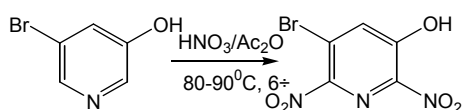
Studied nitration 3,5-dihydroxy-3-hydroxy-5-bromo derivatives of pyridine. It is shown that nitration of 3-hydroxy-5-bromopyridine sulfur nitrogen and nitric acid-acetic mixtures leads to the formation of the corresponding 2,6-dinitroproizvodnyh. Using an acetic acid-nitric mixture nitrating factor increased activity resulted in the formation of 2,4,6-trinitroproizvodnogo. Thus, the first time we received 2,4,6-trinitro derivatives 3,5-di-substituted pyridine.

Ранее нами сообщалось о нитровании 2- и 4-гидроксипиридинов, широко применяемых для получения ценных химических реагентов [1]. Не менее важны нитропроизводные 3-гидроксипиридинов, на основе которых, в последние годы, синтезированы объекты, представляющие интерес как эффективные биологически активные соединения и энергоемкие вещества [2,3]. Особенно интересно поведение 3-гидрокси-5-бром и 3,5-дигидроксипиридина в реакции нитрования.

Нитрование 3-гидрокси-5-бромпиридина серно-азотной смесью показало, что при низких температурах удается ввести одну нитрогруппу во второе положение цикла. Повышение температуры до 60-70°C приводит к 2,6-динитропроизводному пиридина. Ввести третью нитрогруппу не удастся даже при повышении температуры до 90-100°C:



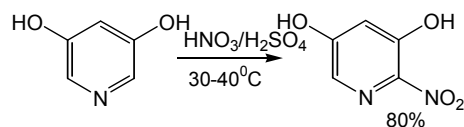
Применение для нитрования 3-гидрокси-5-бромпиридина смеси концентрированной азотной кислоты с уксусной позволяет также получить только 2,6-динитропроизводное пиридина:



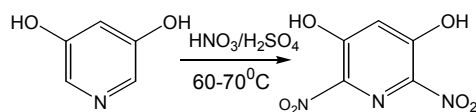
По-видимому, дезактивация пиридинового ядра атомом галогена значительна, что не позволяет ввести третью нитрогруппу.

Нитрование 3,5-дигидроксипиридина проводилось с использованием различных кислотных смесей. Опыты показали, что 3,5-дигидроксипиридин активно вступает в реакцию нитрования, причем исход реакции зависит от температуры нитрования, фактора нитрующей активности (ФНА) [4] модуля и времени выдержки.

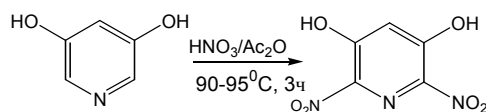
При нитровании 3,5-дигидроксипиридина смесью концентрированных азотной и серной кислот (ФНА=60-65%) при температуре 30-40°C с высоким выходом образуется 3,5-дигидрокси-2-нитропиридин:



Повышение температуры нитрования до 60-70°C и применение серно-азотной смеси с фактором нитрующей активности 76-78% приводит к образованию 2,6-динитропроизводного, выход которого составляет 45%:

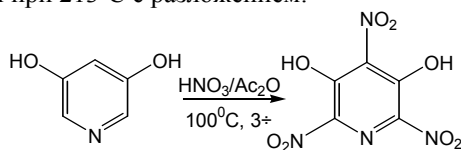


Нитрование 3,5-дигидроксипиридина смесью концентрированной азотной кислоты и ледяной уксусной кислоты при 90-95°C завершается образованием только динитропроизводного:



Ввести третью нитрогруппу в молекулу 3,5-дигидроксипиридина удастся при повышении фактора нитрующей активности до 87-90%, а температуры реакции до 95-100°C. Выход 3,5-дигидрокси-2,4,6-тринитропиридина достигает 60-65%. 3,5-

Дигидрокси-2,4,6-тринитропиридин представляет собой кристаллы интенсивно-желтого цвета, плавящиеся при 213°C с разложением:



Структура всех нитропроизводных 3,5-дигидроксипиридина была доказана элементным анализом, ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопией. Чистота проверялась методом тонкослойной хроматографии. Ранее нами показано, что нитрование 3-гидроксипиридина позволяет синтезировать моно-, ди- и тринитропроизводное [1].

Как видно, присутствие второй гидроксильной группы в молекуле 3,5-дигидроксипиридина также приводит к 2,4,6-тринитропроизводному. Это первый случай введения трех нитрогрупп в 3,5-дизамещенное пиридина.

Экспериментальная часть

1. Синтез 3,5-дигидрокси-2-нитропиридина

1,5 г 3,5-дигидроксипиридина растворяют при 0-5 °C в смеси 15 мл H_2SO_4 (96-98%) и 2,5 мл 97% HNO_3 . Реакционную массу выдерживают при 30 °C 1 час и выливают в лед. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой, сушат. Выход 1,69 г (80%), Т. пл. 165°C (из бензола). Найдено, %: C 38,76; N 18,01; H 2,86. $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 38,46; N 17,95; H 2,86. ИК спектр (в вазелиновом масле), cm^{-1} : ν C=C, C=N 1590, ν sNO₂ 1380, ν asNO₂ 1530, ν OH 3260 шир. ПМР (ацетонd6): δ 7,65 м. д. (4H, дуб.), δ 6,90 м. д. (6H, дуб.), δ 9,38 м. д. (OH).

2. 3-Гидрокси-5-бром-2,6-динитропиридин.

К серно-азотной смеси, состоящей из 7 мл 95% H_2SO_4 и 0,7 мл 97% HNO_3 , присыпают при температуре 5-10°C 1 г 3-гидрокси-5-бром-

пиридина. Раствор перемешивают 30 мин при 10 °C. Затем реакционную массу нагревают до 60 °C и выдерживают 6 ч. Выливают в воду со льдом. Выпавший осадок фильтруют, сушат. Выход 75 %, Т.пл. 125°C. Найдено %: Br 30,12; C 22,47; N 16,14; H 0,74. $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5\text{Br}$. Вычислено, %: Br 30,30; C 22,73; N 15,91; H 0,75.

3. 3,5-Дигидрокси-2,6-динитропиридин.

К серно-азотной смеси, состоящей из 10 мл 95% H_2SO_4 и 7 мл 97% HNO_3 , присыпают при температуре 5-10 °C 1 г 3,5-дигидрокси-пиридина. Раствор перемешивают 30 мин при 10°C. Затем реакционную массу нагревают до 60°C и выдерживают 2,5 ч. Выливают в воду со льдом. Выпавшие мелкие желтые кристаллы, отфильтровывают, промывают водой, сушат. Маточник экстрагируют этилацетатом. Выход 1,47 г (40%), Тпл. 205°C (из изопропилового спирта). Найдено, %: C 30,25; N 20,75; H 1,73. $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено, %: C 29,85; N 20,89; H 1,49. ИК спектр (в вазелиновом масле), cm^{-1} : ν C=C, C=N 1580, ν sNO₂ 1340, ν asNO₂ 1510, ν OH 3200-3400. ПМР (ацетон d6): δ 9,3 м. д. (OH), δ 6,9 м. д. (4H, дуб.).

Литература

1. И.Ф. Фаляхов, Р.З. Гильманов, Ф.Г. Хайрутдинов, В.Г. Никитин. Сообщение IX. Изучение строения 2-гидроксипиридинов с электроноакцепторными заместителями в ядре. Вестник КТУ. №7,37-39 (2013).
2. Р.З. Гильманов, И.Ф. Фаляхов, Г.П. Шарнин, В.В. Головин. В сб. Современные проблемы технической химии. Казань, 2006, 177-182.
3. Р.З. Гильманов, И.Ф. Фаляхов, Ф.Г. Хайрутдинов, Т.Н. Собачкина, Е.С. Петров. Поведение 3-аминопроизводных пиридина в реакциях нитрования. Вестник КТУ. №16, 41-43 (2012).
4. Е.Ю. Орлова. Химическая технология бризантных взрывчатых веществ/ Е.Ю. Орлова, Ленинград, изд-во «ХИМИЯ», 1973. – 688с.

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