

Р. З. Гильманов, И. Ф. Фаляхов, Ф. Г. Хайрутдинов,
Р. М. Хусаинов, Е. А. Николаев

НИТРОВАНИЕ ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ N-ОКСИ ПИРИДИНА

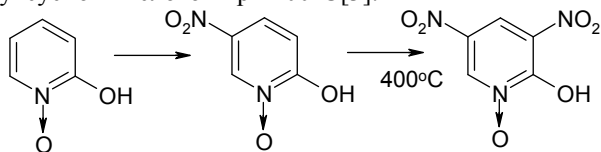
Ключевые слова: N-Оксид 4-гидроксипиридин, нитрование, нитропроизводное, дезоксидирование.

Изучено поведение 4-гидрокси-N-окси пиридина при действии нитрующей смеси: крепкая азотная кислота с уксусной. Установлено, что увеличение количества азотной кислоты в системе приводит к дезоксидированию N-оксидного фрагмента.

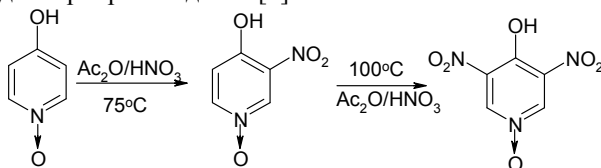
Keywords: N-oxide of 4-hydroxypyridine, nitration, nitro derivative, desoxidation.

The behavior of 4-hydroxy-N-oxide pyridine under the action of nitrating mixture: strong nitric acid with acetic acid. It has been established that the increase of nitric acid in the system leads to desoxidation N-oxide moiety.

Наличие N-оксидной группы в гидроксипроизводных пиридина в большинстве случаев, приводит к активации пиридинового кольца в реакциях нитрования. Особенно существенное влияние N-оксидная группа оказывает на 2 и 4-гидроксипиридины. Если синтез 3,5-динитропиридола-2 и 3,5-динитропиридола-4 требует применения крепких нитрующих смесей и высоких температур [1, 2], то N-окиси 2 и 4-гидроксипиридинов нитруются до соответствующих динитропроизводных смесью азотной кислоты с уксусной кислотой при 400°C [3]:



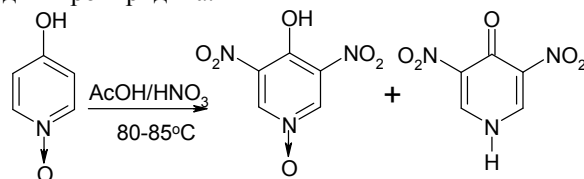
N-Оксид 4-гидроксипиридина нитруется слабой азотной кислотой в уксусном ангидриде при 75°C до мононитропроизводного, 67-68% азотной кислотой в уксусной при 100°C до динитропроизводного [4]:



4-Гидрокси-3,5-динитропиридин, не содержащий N-оксидного фрагмента, был синтезирован нитрованием 4-гидроксипиридина крепкой азотной кислотой в олеуме при температуре 120-140°C [5].

Нами было изучено нитрование N-окиси 4-гидроксипиридина смесью крепкой азотной кислоты с уксусной. Изучение показало, что нитрование N-окиси 4-гидроксипиридина 96-98% азотной кислотой в уксусной кислоте проходит очень активно и даже при использовании мольного количества азотной кислоты при 20-30°C, наряду с мононитропроизводным, образуется и N-окись 4-гидрокси-3,5-динитропиридина. Использование для нитрования двух молей крепкой азотной кислоты и повышение температуры до 40-50°C завершается образованием N-окиси 4-гидрокси-3,5-

динитропиридина с выходом 70-71%. С целью повышения выхода N-окиси 4-гидрокси-3,5-динитропиридина было увеличено количество азотной кислоты до 4-5 молей, а температура нитрования повышена до 80-85°C. Анализ продуктов реакции показал присутствие в них N-окиси-4-гидрокси-3,5-динитропиридина и 3,5-динитропиридола-4, содержание которого достигало 30-35%. То есть, наряду с нитрованием, в данных условиях происходит дезоксидирование N-оксидного фрагмента у N-окиси 4-гидрокси-3,5-динитропиридина.



Дальнейшее увеличение количества азотной кислоты приводит к полному дезоксидированию N-оксидного фрагмента и образованию в качестве единственного продукта реакции 4-гидрокси-3,5-динитропиридина. Учитывая, что 4-гидрокси-3,5-динитропиридин является ценным химическим реагентом [5], нами была детально изучена стадия дезоксидирования N-окиси 4-гидрокси-3,5-динитропиридина и найдены наиболее оптимальные режимы получения конечного продукта.

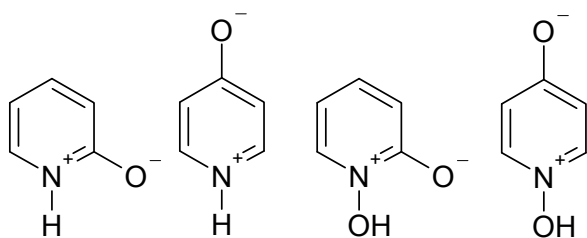
Максимальный выход 4-гидрокси-3,5-динитропиридина (50-55%) достигается при использовании смеси 96% азотной кислоты с уксусной кислотой в соотношении 10:7 массовых частей. Температура реакции 80-90°C.

Таким образом, нитрование N-окиси 4-гидроксипиридина двумя молями крепкой азотной кислоты в уксусной позволяет получить динитропроизводное с выходом 70%. Увеличение количества нитрующего агента приводит к дезоксидированию и нитропроизводному, не содержащему N-оксидного фрагмента.

N-Оксид 3-гидроксипиридина, в отличие от аналогов, содержащих гидроксигруппу в положениях 2 и 4, не проявляет столь высокой активности при электрофильном нитровании. Так, все попытки введения второй нитрогруппы в N-окись 3-гидрокси-2-нитропиридин, при использовании различных нитрующих смесей

(смесь азотной кислоты с уксусной кислотой, с уксусным ангидридом, 30% олеумом, нитрование перхлоратом нитрония) завершалось возвратом исходного соединения, либо разложением реакционной массы. Однако ее неокисленный аналог (3-гидроксипиридин) достаточно легко нитруется до 3-гидрокси-2,4,6-тринитропиридина [6,7].

Повышенная реакционная способность 2 и 4-гидроксипроизводных N-окиси пиридина по сравнению с их неокисленными аналогами в реакциях электрофильного нитрования, по-видимому, связана с различием реагирующих форм. Так, в кислых средах, для перечисленных соединений характерно наличие следующих структур:



Электроноакцепторность различных модификаций иониевой азо-группы изменяясь в последовательности $N^+H \gg N^+-OH$ [3], обеспечивает, вероятно, повышенную реакционную способность производных N-окиси пиридина, содержащих гидроксигруппу в положениях 2 и 4.

Весьма сложно объяснить различие в реакционной способности 3-Гидрокси- и 3-гидрокси-N-окисипиридина. Оно тем более непонятно, так как для обоих соединений применялись идентичные условия нитрования (смесь азотной кислоты и уксусного ангидрида). По-видимому, для объяснения подобного отличия необходимы дополнительные исследования.

Литература

1. Аксельрод, Ж.И. Электрофильное замещение в ряду шестичленных азотсодержащих гетероциклических соединений / Ж.И. Аксельрод, В.М. Березовский // Успехи химии. – 1970. – № 39. – с. 1337.
2. И.Ф. Фаляхов, Р.З. Гильманов, Ф.Г. Хайрутдинов, Т.Б.Гильманова., Е.С.Петров. Вестник КТУ. №17, 32-33 (2013).
3. Bailey, A.S. The preparation of nitropyrido-[3,4-c]-furoxan: 7-nitro-[1,2,5]-oxidiazolo-[3,4-c]-pyridine 3-oxide / A.S.Bailey, M.W. Heaton, J.I. Murphy // J. chem. Soc. – 1971. – SerC. – V.7. – P. 1211-1213.
4. Hayashi, E. Reaction of 4-nitropyridine N-oxide and acetic anhydride / E. Hayashi // J. Pharm. Soc. Japan. – 1950. – V.70. – P. 145-146.
5. Гайнутдинов, Р.М. Синтез и свойства некоторых нитропроизводных пиридина: дис. ...канд. хим. наук / Р.М. Гайнутдинов. - Казань, 1979. - 178 с.
6. Гильманов, Р.З. Синтез нитропроизводных пиридина с функциональными группами в 3- и 3,5-положениях как реагентов для создания ТВВ: дис.канд. хим. наук / Р.З. Гильманов. - Казань, 1981.- 167 с.
7. И.Ф. Фаляхов, Р.З. Гильманов, Ф.Г. Хайрутдинов, В.Г. Никитин, Вестник КТУ. №7, 37-39 (2013).

© Р. З. Гильманов – д.х.н., профессор, зав. каф. ХТОСА КНИТУ, r-z-gilmanov@rambler.ru; И. Ф. Фаляхов - д.х.н. проф. каф. ХТОСА КНИТУ; Ф. Г. Хайрутдинов – к.х.н., доц. каф. ХТОСА КНИТУ; Р. М. Хусаинов – к.х.н. доц. каф. ОХЗ КНИТУ; Е. А. Николаев – асп. каф. ХТОСА КНИТУ, ev_geniy_1990@mail.ru.