

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 удастся 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 $T_{пл}=2240С$. 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°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°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 100°C присыпают 3 г 3-метиламино-6-нитропиридина. Поднимают температуру до 300°C и выдерживают реакционную массу при температуре 28-300°C 1-15, часа. К реакционной смеси добавляют 50 мл холодной воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 3,3 г (85%), Тпл.109°C (из

метанола). Найдено, %: С 36,12; N 28,12; H 3,25 $C_6H_6N_4O_4$. Вычислено, %: С 36,36; N 28,28; H 3,03. ИК-спектр (см-1): ν N-NO₂ 1280,1560, $\nu_{C=C}$, $\nu_{C=N}$ 1580, 1600, ν SNO₂ 1340. ПМР (ацетон d₆): 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 10-150С растворяют в 30 мл 98% азотной кислоты, поднимают температуру до 600С и выдерживают при температуре 60-650С 1-1,5 часа. Выделение продукта проводят как в п. "а". Выход 5,6 г (60%), Тпл. 113-114 °С (из бензола). Найдено, %: С 24,80; N 29,14; H 1,26. $C_6H_4N_6O_8$. Вычислено, % : С 25,00; N 29,16; H 1,39. ПМР(ацетон d₆): δ 9,3м.д (3H,с.). Б) 5 г 3-диметиламино-6-нитропиридина нитруют аналогично п. А. Получают с выходом 75% 3-метилнитроамино-2,4,6-тринитропиридин. Тпл. 113-114 °С (из бензола). Найдено, %: С 24,80; N 29,14; H 1,26. $C_6H_4N_6O_8$. Вычислено, % : С 25,00; N 29,16; H 1,39. ПМР(ацетон d₆): δ 9,3м.д (3H,с.).