

Ранее нами сообщалось о нитровании 2и 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 удастся 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, ИКи ЯМР ^1H -спектроскопией. Чистота проверялась методом тонкослойной хроматографии. Ранее нами показано, что нитрование 3-гидроксипиридина позволяет синтезировать моно-, дии тринитропризводное [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 1,5г 3,5-дигидроксипиридина растворяют при 0-5 оС в смеси 15 мл H_2SO_4 (96-98%) и 2,5 мл 97% HNO_3 . Реакционную массу

выдерживают при 30 оС 1 час и выливают в лед. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой, сушат. Выход 1,69 г (80%), Т. пл. 165°С (из бензола). Найдено, %: С 38,76; N 18,01; H 2,86. $C_5H_4N_2O_4$. Вычислено, %: С 38,46; N 17,95; H 2,86. ИК спектр (в вазелиновом масле), см-1: ν C=C, C=N 1590, ν sNO₂ 1380, ν asNO₂ 1530, ν OH 3260 шир. ПМР (ацетон d₆): 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% H₂SO₄ и 0,7 мл 97% HNO₃, присыпают при температуре 5-10°С 1 г 3-гидрокси-5-бром-пиридина. Раствор перемешивают 30 мин при 10 оС. Затем реакцию массу нагревают до 60 оС и выдерживают 6 ч. Выливают в воду со льдом. Выпавший осадок фильтруют, сушат. Выход 75 %, Т.пл. 125°С. Найдено %: Br 30,12; С 22,47; N 16,14; H 0,74. $C_5H_4N_3O_5Br$. Вычислено, %: Br 30,30; С 22,73; N 15,91; H 0,75.

3. 3,5-Дигидрокси-2,6-динитропиридин. К серно-азотной смеси, состоящей из 10 мл 95% H₂SO₄ и 7 мл 97% HNO₃, присыпают при температуре 5-10 оС 1 г 3,5-дигидрокси-пиридина. Раствор перемешивают 30 мин при 10оС. Затем реакцию массу нагревают до 60оС 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°С (из изопропилового спирта). Найдено, %: С 30,25; N 20,75; H 1,73. $C_5H_3N_3O_6$. Вычислено, %: С 29,85; N 20,89; H 1,49. ИК спектр (в вазелиновом масле), см-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.).