

Нитрование незамещенной N-окиси пиридина изучено довольно подробно. При ее нитровании четко проявляется двойственная природа N-оксидной связи, которая в различных средах способна подвергаться поляризации [1] и направлять электрофильный агент в различные положения пиридинового кольца [2,3,4]. Так, при нитровании N-окиси пиридина нитратом калия в олеуме или азотной кислотой в серной кислоте, нитрогруппа вступает в четвертое положение [5,6]. Дальнейшему нитрованию полученная 4-нитро-N-окись пиридина в среде крепких минеральных кислот не подвергается. Нитрование N-окиси пиридина бензоилнитратом в хлороформе направляет нитрогруппу в третье положение. При нитрова- НИИ N-окиси пиридина ацетилнитратом [7] образуется 3,5-динитропиридин-N-оксид, то есть в ядро N-окиси пиридина, удается ввести две нитрогруппы. Указанные примеры показывают, что N-окись пиридина является активной системой, способной нитроваться в различных средах [8]. Интересно было изучить нитрование 4-нитро-N-окиси пиридина в средах, не содержащих крепкие кислоты, в которых производные пиридина подвергаются протонизации. 4-Нитро-N-окись пиридина вполне доступный реагент и как показано выше, получается нитрованием N-окиси пиридина серно-азотной смесью. В случае согласованной ориентации N-оксидного фрагмента и нитрогруппы, может появиться возможность введения еще одной нитрогруппы в пиридиновое ядро. Изучение показало, что нитрование 4-нитропиридин-N-оксида смесью 96-98% азотной кислоты и уксусного ангидрида, происходит настолько активно, что реакционную массу приходится охлаждать солевой баней, поддерживая температуру 10-15°C. В результате нитрования было выделено кристаллическое вещество желтого цвета с температурой плавления 125°C. Элементный анализ, ИК- спектры и ЯМР1 Н показали, что продукт является 2,4-динитро- N-окисью пиридина. В спектре ЯМР1 Н присутствуют сигналы с химическим сдвигом 9,3 и 8,7 м.д., принадлежащие протонам 3 и 5 положений и протону 6 положения пиридинового ядра соответственно. Таким образом, применение для нитрования 4-нитро-N-окиси пиридина смеси азотной кислоты с уксусным ангидридом позволяет ввести вторую нитрогруппу в положение 2. Серно-азотная смесь дает во всех случаях исходный продукт. Для нитрования был также использован аналог 4-нитро-N-окиси пиридина 2-нитропиридин-N-оксид. Нитрование 2-нитропиридина-N-оксида проводили азотной кислотой в серной или смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида. К сожалению выделить продукты нитрования не удалось. Во всех случаях конечные продукты нитрования подвергаются осмолению. Удачные опыты по нитрованию 4-нитропиридина-N-оксида дали основание надеяться, что в реакцию нитрования смогут вступать и галогенпроизводные N-окиси пиридина: 2-нитро-5-бромпиридин-N-оксид и 3-бром-4-нитропиридин-N-оксид. Изучение нитрования бромпроизводных проводили смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом. В результате нитрования из реакционной массы выпадает кристаллический

продукт белого цвета. Элементный анализ и ИК-спектр показали, что полученные соединения являются аддуктами исходных бромнитропиридин-N-оксидов с уксусной кислотой. Дальнейшему нитрованию аддукты не подвергаются. Схему процесса можно представить схемой: Аддукт 2-нитро-5-бром-N-окиси пиридина имеет температуру плавления 120°C; 3-бром-4-нитро-N-окиси - 143°C. При обработке аддуктов концентрированной серной кислотой происходит их разрушение с регенерацией исходных бромнитропиридин-N-оксидов. Таким образом, 4-нитропиридин-N-оксид способен нитроваться смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом, галогеннитропроизводные такую способность утрачивают. Экспериментальная часть Нитрование 4-нитро-N-окиси пиридина смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида К смеси, состоящей из 10 мл уксусного ангидрида и 5 мл 98%-й азотной кислоты при температуре 10-15°C присыпают 3г. 4-нитро-N-окиси пиридина. Температуру медленно поднимают до 25°C и выдерживают 2 часа. Раствор выливают в 50 мл ледяной воды и оставляют на 24 часа. Выпавший осадок отфильтровывают. Выход 3,1г (78 %). Тпл 125°C из ацетона. Найдено, %: С 32,21; N 22,22; H 1,85. C₅H₃N₃O₅. Вычислено, %: С 32,43; N 22,70; H 1,62. ИК-спектр (см⁻¹): ν N-о 1280, ν C=C, C=N 1580, 1600, ν SNO₂ 1340, ν ASNO₂ 1530. ПМР (ацетон d₆): δ 8,7 м.д. (6H); δ 9,3 м.д. (3H; 5H).