

3-Метилнитроамино-2,4,6-тринитропиридин (ТНП) представляет научный и практический интерес в синтезе тризамещённых 2,4,6-тринитропроизводных пиридина [1,2]. В настоящем сообщении приведены результаты работы по изучению свойств 3-метилнитрамино-2,4,6-ТНП. Нами было показано, что 3-метилнитрамино-2,4,6-ТНП с Тпл. 113 - 114 0С может быть синтезирован путём нитрования 3-алкил-аминопроизводных пиридина [3,4]: 3-Метилнитрамино-2,4,6-ТНП активно взаимодействует с аммиаком и метиламином. Реакцию алкилирования удалось провести только в бензоле при температуре 0-50С. В других растворителях (спирт, ацетон) при этой температуре происходит осмоление реакционной массы. Тпл. 230 0С (разл.) Пропусканием слабого тока сухого метиламина через бензольный раствор 3-метилнитрамина-2,4,6-ТНП в течение 3 - 4 мин. был синтезирован 3-метиламино-2,4,6-ТНП. Легко проходит реакция 3-метилнитрамино-2,4,6-ТНП с анилином с образованием 3-фениламино-2,4,6-ТНП. Реакцию проводили при комнатной температуре в спиртовой среде. Реакция 3-метилнитрамино-2,4,6-ТНП с моём гидроокиси калия завершается образованием калиевой соли 3-гидрокси-2,4,6-ТНП: 3-метилнитрамино-2,4,6-ТНП вступает в реакцию с азидом натрия в среде уксусной кислоты при температуре 25 0С с образованием азидо-метилнитрамино-динитропиридина температурой плавления 152 0С (разл.). При азидировании в среде диметилсульфоксида (ДМСО) наблюдается замещение как нитрогруппы, так и метилнитраминной группировки. В результате реакции получатся диазидодинитропиридин с Тпл. 470С: Строение полученных азидопроизводных доказано данными элементного анализа и спектроскопией. В результате проведённых исследований показано, что метилнитраминная группировка пиридинового цикла вступает в реакции нуклеофильного замещения в более мягких условиях по сравнению с ароматическим аналогом 3-метилнитроамино-2,4,6-тринитробензолом.

Экспериментальная часть 3-Амино-2,4,6-тринитропиридин. Через раствор 1 г. 3-метилнитрамино-2,4,6-ТНП 10 - 15 мл.бензола при температуре 0 - 5 0С пропускали ток сухого аммиака в течение 5 мин. Выпавший осадок 3-амино-2,4,6-ТНП отфильтровывали, промывали бензолом, сушили. Тпл. 230 0С (разл., уксусная кислота). Выход 0,58 г. (57,2 %). Найдено, %: С - 26,03; N - 30,12; H - 1,60. $C_5H_5N_5O_6$. Вычислено, %: С - 26,20; N - 30,56; H - 1,3. ИК спектр, см⁻¹: 3-Метиламино-2,4,6-тринитропиридин. Через раствор 1 г. 3-метилнитрамино-2,4,6-ТНП в 10 - 15 мл.бензола при температуре 15 - 20 0С пропускали слабый ток сухого CH_3NH_2 в течение 3 - 4 мин. Осадок 3-метиламино-2,4,6-тринитропиридина отфильтровывали, промывали бензолом, сушили. Тпл. 159 - 160 0С (этанол). Выход 0,7 г. (72 %). Найдено, %: С - 29,86; N - 28,87; H - 2,46. Вычислено, %: С - 29,63; N - 28,80; H - 2,06. ИК спектр, см⁻¹: 3-Фениламино-2,4,6-тринитропиридин. К раствору 0,75 г. 3-метилнитрамино-2,4,6-ТНП в 5 мл.метанола при 25 0С добавляли 0,56 г. анилина и перемешивали реакционную массу 20 - 30 мин. при температуре 25 0С. Отфильтровывали осадок, промывали

эфиром. Тпл. 174 °C (этанол). Выход 0,66 г. (71 %). Найдено, %: C - 43,42; N - 23,06; H - 2,52. Вычислено, %: C - 43,40; N - 23,00; H - 2,3. ИК спектр, см⁻¹: R 0,86 (диоксан : хлороформ 1:10). Калиевая соль 3-окси-2,4,6-тринитропиридина. К раствору 0,5 г. 3-метилнитрамино-2,4,6-тринитропиридина в 5 мл. этанола при температуре 20 - 25 °C приливали раствор 0,9 г. гидроокиси калия в 5 мл. этанола. Выпавший осадок калиевой соли 3-гидрокси-2,4,6-тринитропиридина отфильтровывали, промывали спиртом, сушили. Т пл. 226 °C (разл., 70 % этанол). Выход 0,3 г. (65 %). Найдено, %: C - 22,21; N - 42,14; H - 0,29. C₅H₃N₄O₇K. Вычислено, %: C - 22,38; N - 41,79; H - 0,37.