

Р. З. Гильманов, И. Ф. Фаляхов, Ф. Г. Хайрутдинов,
Т. Б. Гильманова, З. Г. Ахтямова, Е. А. Николаев

ПОВЕДЕНИЕ 3-МЕТОКСИ-2,6-ДИНИТРОПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА В РЕАКЦИЯХ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Ключевые слова: реакция нуклеофильного замещения, производные 2,6-динитропиридина.

Изучено поведение 3-метокси-2,6-динитропиринов в реакциях нуклеофильного замещения и установлено, что алкоксигруппа проявляет «стабилизацию» нитрогрупп к нуклеофильному замещению с реагентами аминного характера

Keywords: reaction of nucleophilic substitution, derivatives of 2,6-dinitropyridines.

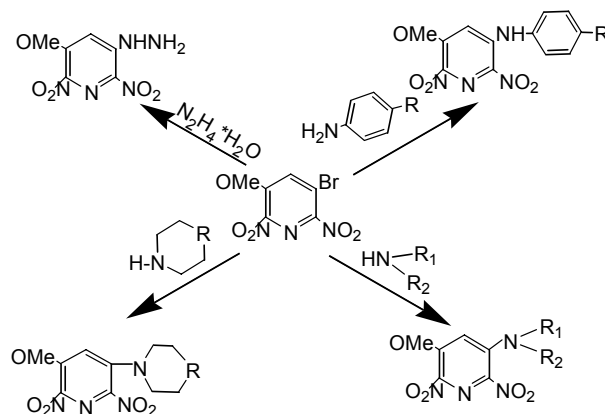
The behavior of 3-methoxy-2,6-dinitropyridines in the reactions of nucleophilic substitution and found that alkoxy group takes a «stabilization» nitro group to nucleophilic substitution with reagents nature of the amine.

Известно, что реакции нуклеофильного замещения в алкоксинитропроизводных бензола проходят с замещением на нуклеофильную группу алкоксигруппы [1]. Аналогично проходят реакции нуклеофильного замещения в 2- и 4-галогеннитропиридинах [2,3]. В 3-метокси-2,6-динитропроизводных пиридина можно было ожидать, что под влиянием двух нитрогрупп метоксигруппа, как в бензольном аналоге, приобретет высокую реакционную способность и будет замещаться на различные нуклеофильные группы. Однако проведенные опыты показали, что 3-метокси-2,6-динитропиридин не реагирует с аммиаком, анилином, метиламином в спиртах в среде кипящего ДМФА. Во всех случаях выделяется исходный продукт.

По-видимому, активация метоксигруппы в 3-метокси-2,6-динитропиридине, несмотря на действие двух нитрогрупп, недостаточна, и причиной этого может быть гетероатом цикла, так как от бензольного аналога изучаемое соединение отличается только его наличием. С другой стороны, в 3-метокси-2,6-динитропиридине не наблюдается нуклеофильного замещения и по нитрогруппе. Можно предположить, что наличие электроно-донорной метоксигруппы дезактивирует нитрогруппу и вызывает индифферентность субстрата к нуклеофильным реагентам. Проверить такое предположение было решено на субстрате, в котором одновременно с метоксигруппой присутствовал бы галоген. В качестве такого соединения был использован 3-бром-5-метокси-2,6-динитропиридин, в котором нитрогруппы, дезактивированы метоксигруппой и, в соответствии с высказанным ранее предположением, не должны вступать в реакции с нуклеофильными реагентами. Напротив, галоген активирован двумя нитрогруппами и способен подвергаться нуклеофильному замещению.

Проведенные эксперименты подтвердили это. Так взаимодействие 3-бром-5-метокси-2,6-динитропиридина с аминами различного строения (анилин, п-хлоранилин, п-толуидин, аммиак, алкиламины, морфолин, пиперидин, гидразин и др.) протекает легко и с хорошими выходами дает продукты замещения атома брома. Замещение метоксигруппы

не наблюдалось. В качестве растворителя использовались спирты: этанол, метанол, изопропанол.



Полученные результаты подтверждают предположения о взаимном влиянии функциональных групп в пиридиновом ядре. Действительно, получено экспериментальное подтверждение дезактивации нитрогрупп под влиянием метоксигруппы в реакциях нуклеофильного замещения с аминами различного строения.

Экспериментальная часть

1. 3-амино-5-метокси-2,6-динитропиридин. Через кипящий раствор 0,5 г. 3-бром-5-метокси-2,6-динитропиридина в 20 мл этилового спирта пропускают ток сухого аммиака в течение 3-х минут. Из охлажденного раствора выпадают кристаллы 3-амино-5-метокси-2,6-динитропиридина, которые фильтруют, сушат. Выход 0,11 г (28%). $T_{пл}$ 202°C (из этанола). Найдено, %: С 33,20; N 26,41, Н 2,92. $C_6H_6N_4O_5$. Вычислено, %: С 33,32; N 26,23; Н 2,88. ИК спектр (cm^{-1}): $\nu_{C=C}$, $\nu_{C=N}$ 1580, 1600; $\nu_{S\ NO_2}$ 1330, $\nu_{AS\ NO_2}$ 1520; $\nu_{S\ NH_2}$ 3200, $\nu_{AS\ NH_2}$ 3400. Синтез метиламнопроводного проводят по аналогичному методу.

2. 3-анилино-5-метокси-2,6-динитропиридин. К суспензии 3 г (0,01 м) 3-бром-5-метокси-2,6-динитропиридина в 80 мл этанола при 25°C прикапывают 2,4 мл (0,026 м) анилина и кипятят массу три часа с обратным холодильником. Осадок 3-анилино-

5-метокси-2,6-динитропиридина отфильтровывают, промывают 25 мл этанола, сушат. Выход 3,0 г (95%), $T_{пл}$ 224-226°C (из уксусной кислоты). Найдено, %: С 50,20; N 19,11, Н 3,72. $C_{12}H_{10}N_4O_5$. Вычислено, %: С 50,01; N 19,30; Н 3,45. ИК спектр (cm^{-1}): $\nu_{C=C}$, $\nu_{C=N}$ 1580, 1600; $\nu_{S\ NO_2}$ 1350, $\nu_{AS\ NO_2}$ 1550; ν_{NH} 3300. Реакции с пара-хлоранилином и паратолуидином проводят по аналогичному методу.

3. 3-гидразино-5-метокси-2,6-динитропиридин. К раствору 0,8 г (0,035м) 3-бром-5-метокси-2,6-динитропиридина в 4 мл ДМФА прикапывают при 15-20°C 0,5 мл (0,015м) гидразингидрата. Через несколько минут температура самопроизвольно поднимается до 40°C. Реакционную массу выдерживают при 30°C один час, выливают в 20 мл воды и отфильтровывают осадок 3-гидразино-5-метокси-2,6-динитропиридина. Выход 0,56 г (87,5%). $T_{пл}$ 180°C.

Найдено, %: С 31,01; N 30,92, Н 2,99. $C_6H_7N_5O_5$. Вычислено, %: С 31,44; N 30,56; Н 3,05. ИК спектр (cm^{-1}): $\nu_{C=N}$ 1605; ν_{CH} 3100; $\nu_{S\ NO_2}$ 1340, $\nu_{AS\ NO_2}$ 1560; $\nu_{S\ NH_2}$ 3250; $\nu_{AS\ NH_2}$ 3300.

Литература

1. Juhani Murto. Nucleophilic reactivity. Part 9. Kinetics of the reactions of hydroxide ion and water with picrylic compounds / Murto Juhani // Acta chemical scanol. – 1966. - V. 20.
2. И.Ф. Фаляхов, Р.З. Гильманов, Ф.Г. Хайрутдинов, З.Г. Ахтямова Химия нитропроизводных пиридина. Сообщ. 5. Синтез и свойства 2-хлор-3,5-динитропиридина. Вестник КТУ №10, 43-44, (2012).
3. И.Ф. Фаляхов, Р.З. Гильманов, Ф.Г. Хайрутдинов, В.Г. Никитин, З.Г. Ахтямова Химия нитропроизводных пиридина. Сообщ. 6. Синтез и свойства 4-хлор-3,5-динитропиридина. Вестник КТУ №10, 50-51, (2012).

© Р. З. Гильманов – док. хим. наук, профессор каф. химия технология органических соединений азота КНИТУ, И. Ф. Фаляхов – док. хим. наук, профессор той же кафедры, Ф. Г. Хайрутдинов – кан. хим. наук, доцент той же кафедры, Т. Б. Гильманова – канд. тех. наук, ассистент каф. химия технология органических соединений азота КНИТУ, З. Г. Ахтямова – канд. хим. наук, доцент той же кафедры, zuhra-aprel@mail.ru, Е. А. Николаев – магистр, аспирант каф. химия технология органических соединений азота КНИТУ.