

Р. З. Гильманов, И. Ф. Фаляхов, Ф. Г. Хайрутдинов,
Т. Н. Собачкина, Т. Б. Гильманова, Е. С. Петров, Н. В. Мартынова

НИТРОВАНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3,5-ДИАМИНОПИРИДИНА

Ключевые слова: нитрование, 3,5-диаминопиридин.

Изучено нитрование 3,5-диаминопиридина и его полиядерных производных. Показано, что изученные амины образуют стойкие нитроамины, которые не подвергаются перегруппировке Бамбергера.

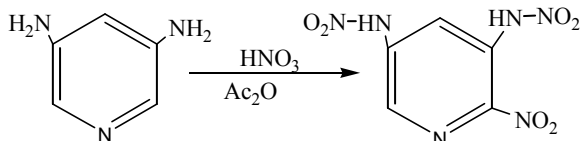
Keywords: nitration, 3,5-diaminopyridine.

Studied the nitration of 3,5-diaminopyridine and polynuclear derivatives. The studied amines form stable nitrosamines, which are not subject Bamberger rearrangement.

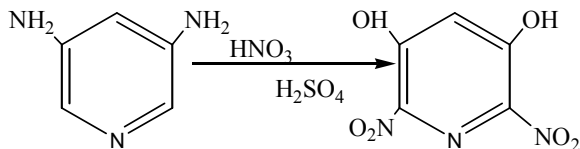
В прошлых сообщениях нами описано нитрование 3-аминопроизводных пиридина, имеющих ряд особенностей, которые заключаются в образовании нитрамин, не способных подвергаться перегруппировке Бамбергера [1].

3,5-Диаминопроизводные по реакционной способности должны превосходить моноаминопроизводные. Поэтому изучение их нитрования представляет определенный научный и практический интерес.

Из диаминопроизводных изучалось нитрование 3,5-диаминопиридина (1). Нитрование 1 при температуре 15-20°C завершается образованием 3,5-динитроамино-2-нитропиридина. Строение соединения доказано элементным анализом, ИК- и ПМР-спектрами.

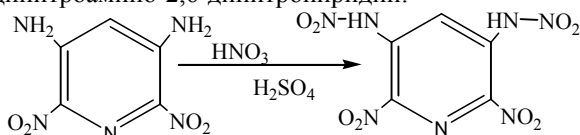


При нитровании 3,5-диаминопиридина серно-азотной смесью при температуре 20-25°C продукт реакции выделить не удастся. При повышении температуры до 60°C из кислотной смеси выпадают кристаллы желтого цвета. Элементный анализ, ИК- и ПМР-спектры показали, что соединение является 3,5-дигидрокси-2,6-динитропиридином:



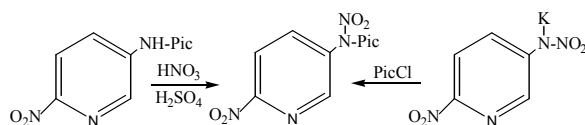
Как видно, поведение 3,5-диаминопиридина при нитровании серно-азотной смесью аналогично поведению 3-аминопиридина [1].

При обработке 3,5-диамино-2,6-динитропиридина серно-азотной смесью (температура 10-15°C) удастся выделить соединение, которое идентифицировано как 3,5-динитроамино-2,6-динитропиридин:



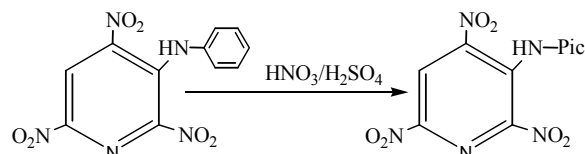
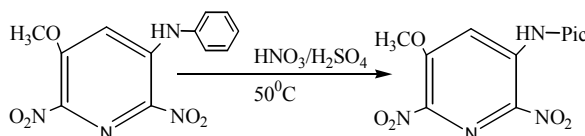
3,5-Динитроамино-2,6-динитропиридин обладает очень низкой стойкостью и разлагается через сутки отщепляя окислы азота.

Нитрование ди- и полиядерных соединений 3-аминопроизводных пиридина имеет также свои особенности. Нитрование 3-пикриламино-6-нитропиридина серно-азотной смесью приводит к образованию N-пикрил-3-нитроамино-6-нитропиридина. Строение N-пикрил-3-нитроамино-6-нитропиридина было доказано элементным анализом, ИК-спектрами, а также встречным синтезом:



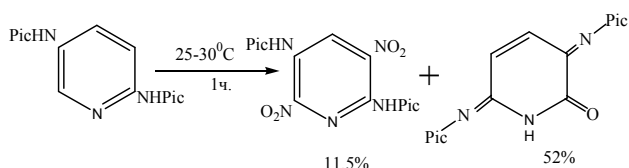
Этот факт следует признать неожиданным, так как получить вторичный нитроамин, связанный с двумя ароматическими кольцами прямым нитрованием пока не удавалось. Связь нитрогруппы с атомом азота N-пикрил-3-нитроамино-6-нитропиридина оказалась настолько прочной, что продукт не удалось подвергнуть перегруппировке Бамбергера даже нагреванием в серно-азотной смеси при температурах 100-120°C в течение двух часов.

При нитровании 3-фениламино-5-метокси-2,6-динитропиридина и 3-фениламино-2,4,6-тринитропиридина серно-азотной смесью происходит исчерпывающее нитрование анилиновых ядер.

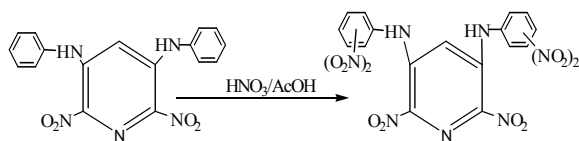


Своеобразно нитруется 3,5-дифениламино-2,6-динитропиридин. При обработке 3,5-дифениламино-2,6-динитропиридина серно-азотной смесью (температура 30-50°C) образуется

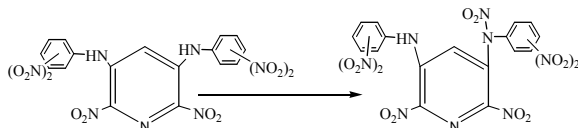
растворимый в воде продукт. Образование подобных продуктов наблюдал Кобурн при нитровании 2,5-дипикриламинопиридинов [2].



Если нитрование 3,5-дифениламино-2,6-динитропиридина проводить смесью 98%-ной азотной кислоты с уксусной кислотой, то в анилиновые ядра удается ввести по две нитрогруппы с образованием N,N'-бис(динитрофенил)-3,5-диамино-2,6-динитропиридина:



Нитрование N,N'-бис(динитрофенил)-3,5-диамино-2,6-динитропиридина серно-азотной смесью при температуре 30-50°C приводит к продукту, который по результатам элементного анализа и ИК-спектроскопии представляет собой N-динитрофенил-3-нитроамино-N'-динитрофенил-5-амино-2,6-динитропиридин. То есть, нитрованию подвергается атом азота аминогруппы, как в описанном выше диядерном производном- 3-пикриламино-6-нитропиридине:



Повышение температуры до 90-100°C не приводит к дальнейшему нитрованию и перегруппировке нитроаминной группы. Таким образом, производные 3,5-диаминопиридина нитруются подобно моноаминопроизводным. Ди- и трехъядерные структуры образуют стойкие нитроамины, не способные к перегруппировке Бамбергера. Синтезированные соединения могут быть предложены для изучения в качестве энергонасыщенных соединений и промежуточных веществ в синтезе биологически активных веществ [3,4].

Экспериментальная часть

1. 3,5-Дигидрокси-2,6-динитропиридин

К серно-азотной смеси, состоящей из 10 мл 95% H₂SO₄ и 5 мл 97% HNO₃, присыпают при температуре 5 °С 1 грамм 3,5-диаминопиридина. Раствор перемешивают 30 мин при 10°C. Затем реакционную массу нагревают до 60°C и выдерживают 2,5 ч. Выливают в воду со льдом. Выпавшие мелкие желтые кристаллы, отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 1,47 г (40%), T_{пл.} 205°C (из этанола). Найдено, %: С 30,25; N 20,75; H 1,73. C₅H₃N₃O₆. Вычислено, %: С

29,85; N 20,89; H 1,49. ИК спектр (в вазелиновом масле), см⁻¹: ν_{C=C, C=N} 1580, ν_{NO₂} 1340, ν_{asNO₂} 1510, ν_{OH} 3200-3400. ПМР (ацетон d₆): δ 9,3 м. д. (ОН), δ 6,9 м. д. (4Н, дуб.)

2. N-пикрил-3-нитроамино-6-нитропиридин

0,5г N-пикрил-3-амино-6-нитропиридина растворяют при температуре 15-20°C в 3 мл 98% азотной кислоты, поднимают температуру до 70°C и выдерживают при этой температуре два часа. Массу охлаждают до 20°C и выливают 30-40 г раздробленного льда. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 0,5 г (88,5%), T_{пл.} 154-155°C (из этанола). Найдено, %: С 33,64; N 24,62; H 1,28. C₁₁H₅N₇O₁₀. Вычислено, %: С 33,64; N 24,62; H 1,29. ИК-спектр (см⁻¹): ν_{C=C} 1600, ν_{SN-NO₂} 1300, ν_{asSN-NO₂} 1580, ν_{SNO₂} 1350.

3. N-N'-(динитрофенил)-3,5-диамино-2,6-динитропиридин

К смеси 5,6 мл 98% азотной кислоты и 5,6 мл уксусной кислоты при 0°C присыпают 0,8 г 3,5-диамино-2,6-динитропиридина. Реакционную массу выдерживают при температуре 20-25°C 1,5-2 часа и выливают в 25-30 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 0,6 г (50%), T_{пл.} 199-200°C (из метанола-аcetона). Найдено, %: С 38,82; N 23,35; H 1,71. C₁₇H₉N₉O₁₂. Вычислено, %: С 38,42; N 23,73; H 1,69. ИК-спектр (см⁻¹): ν_{C=C, C=N} 1590, 1605, ν_{SNO₂} 1350, ν_{asSNO₂} 1550, ν_{-NH} 3300.

4. N-(динитрофенил)-3-нитроамино-N'-(динитрофенил)-5-амино-2,6-динитропиридин

0,5г N-N'-(динитрофенил)-3,5-диамино-2,6-динитропиридина растворяют при температуре 5°C в 8 мл 98% азотной кислоты, поднимают температуру до 20°C и выдерживают при этой температуре 1 час. Затем, поднимают температуру до 50°C, выдерживают реакционную массу при этой температуре 15 минут, охлаждают до 20°C и выливают в 25-30 г льда. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат на воздухе. Выход 0,33 г (60%), T_{пл.} 108-110°C (из метанола). Найдено, %: С 35,20; N 24,31; H 1,45. C₁₇H₈N₁₀O₁₄. Вычислено, %: С 35,42; N 24,31; H 1,39. ИК-спектр (см⁻¹): ν_{C=C, C=N} 1600, ν_{SNO₂} 1335, ν_{SN-NO₂} 1280, ν_{asSN-NO₂} 1550, ν_{-NH} 3300.

Литература

1. Поведение 3-аминопроизводных пиридина в реакциях нитрования/ Гильманов Р.З., Фаляхов И.Ф., Хайрутдинов Ф.Г., Собачкина Т.Н., Петров Е.С.//Вестник КТУ.-2012.-т.15.-В.16.с.-41-43.
2. Coburn, M.D. Picrilaminosubstituted heterocycles. V. Pyridine(1,2)/M.D/Coburn, J.Z/Singleton//J.Heter.Chem.-1972.-V.9.-№5.-P.1039-1044.
3. Р.З.Гильманов, И.Ф.Фаляхов, Г.П.Шарнин, В.В.Головин. Синтез и свойства энергоемких соединений на основе функциональных нитропроизводных

пиридинового ряда. Современные проблемы технической химии: материалы докл. Межд.науч.-техн.и методич.конф.-Казань, 2006.-С.177-182.

4. Поведение 3-аминопроизводных пиридина в реакциях нитрования/ Гильманов Р.З., Фаляхов И.Ф., Хайрутдинов Ф.Г., Собачкина Т.Н., Петров Е.С.// Вестник КТУ.-2013.-т.17.- С.32-34.

© **Р. З. Гильманов** – д.х.н., профессор, зав. каф. ХТОСА КНИТУ, r-z-gilmanov@rambler.ru; **И. Ф. Фаляхов** - д.х.н. проф. каф. ХТОСА КНИТУ; **Ф. Г. Хайрутдинов** – к.х.н., доц. каф. ХТОСА КНИТУ; **Т. Н.Собачкина** – канд. хим. наук, доц. той же кафедры; **Т. Б. Гильманова** – канд. хим. наук, доц. той же кафедры; **Е. С. Петров** – канд. хим. наук, асс. той же кафедры; **Н. В. Мартынова** – студ. той же кафедры.