

Р. З. Гильманов, И. Ф. Фаляхов, Ф. Г. Хайрутдинов,
В. Г. Никитин, Е. С. Петров, Е. А. Николаев

ОСОБЕННОСТИ НИТРОВАНИЯ N-ОКИСЕЙ ПИРИДИНА

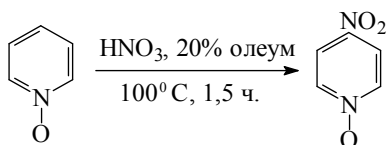
Ключевые слова: нитрование, N-окись пиридина, серно-азотные смеси.

Изучено нитрование 4-нитро-N-окиси пиридина серно-азотной смесью и смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом. Показано, что серно-азотные кислотные смеси не способны к дальнейшему нитрованию 4-нитро-N-окиси пиридина. Смесью крепкой азотной кислоты и уксусного ангидрида позволяет ввести еще одну нитрогруппу в производное пиридина.

Keywords: nitration, N-oxide, pyridine sulfur-nitrogen mixture.

Examined the nitration of 4-nitro-N-oxide, pyridine sulfur-nitrogen mixture with a mixture of nitric acid and acetic anhydride. It was shown that sulfuric acid-nitric mixture is not capable of further nitration of 4-nitro-N-oxide pyridine. A mixture of concentrated nitric acid and acetic anhydride allows to introduce a nitro group into another derivative pyridine.

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.

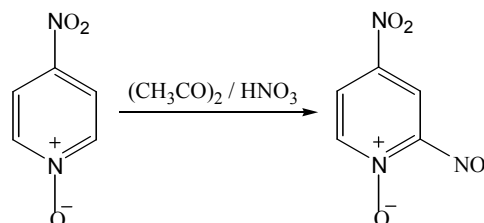


Нитрование N-окиси пиридина бензоилнитратом в хлороформе направляет нитрогруппу в третье положение. При нитровании N-окиси пиридина ацетилнитратом [7] образуется 3,5-динитропиридин-N-оксид, то есть в ядро N-окиси пиридина, удастся ввести две нитрогруппы. Указанные примеры показывают, что N-окись пиридина 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.

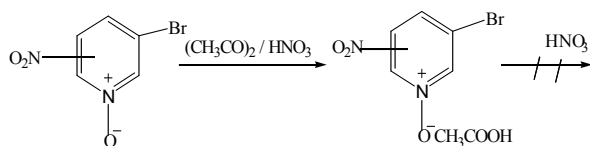


Элементный анализ, ИК- спектры и ЯМР¹ Н показали, что продукт является 2,4-динитро- N-окисью пиридина. В спектре ЯМР¹ Н присутствуют сигналы с химическим сдвигом 9,3 и 8,7 м.д., принадлежащие протонам 3 и 5 положений и протону 6 положения пиридинового ядра соответственно.

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; H1,85. $C_5H_3N_3O_5$. Вычислено, %: С 32,43; N 22,70; H 1,62. ИК-спектр (cm^{-1}): ν_{N-O} 1280, $\nu_{C=C}$, $\nu_{C=N}$ 1580, 1600, ν_{NO_2} 1340, ν_{ASNO_2} 1530. ПМР (ацетон d_6): δ 8,7 м.д. (6H); δ 9,3 м.д. (3H; 5H).

Литература

1. Иоффе, Д.В. N-окиси ароматических азотистых гетероциклов / Д.В. Иоффе, Л.С. Эфрос // Успехи химии. – 1961. - № 11. – С. 1325.
2. 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.
- 3.Linton, E.P. The dipole moments of amine oxides / E.P. Linton // J.Am. Chem.Soc. – 1940. – V. 62. – P. 1945.
4. Jaffe, H.H. The electrical effect of the N-oxide group in pyridine 1-oxide / H.H. Jaffe // J. Amer. Chem.Soc. – 1954. – V. 76. – P. 3527.
5. Синтез органических препаратов. ИЛ.: 1958. - Сб. 8. – С. 27.
6. Talik, T. O otrzymowanin nictorych pochodnych N-tlenru 4-nitropirydyny / T. Talik, Z.Talik // Roczn. Chem. – 1962. - V.36. – S. 539.
7. Ochiai, E. Polarization of aromatic heterocyclic compounds. Part. XXXVII. Nitration of pyridine 1-oxide acylnitrates, and the properties of 3,5-dinitropyridine 1-oxyde / E. Ochiai, C. Kaneco // Chem. Pharm. Bull. – 1960. – V.8. – P. 28-32.
8. 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.

© 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; В. Г.Никитин – д-р хим. наук, проф. той же кафедры;; Е. С. Петров – канд. хим. наук, асс. той же кафедры; Е. А. Николаев – асп. той же кафедры.