

Т. Н. Собачкина, Р. З. Гильманов, И. Ф. Фаляхов,
Г. В. Андреева, С. С. Петрова

ИССЛЕДОВАНИЕ В РЯДУ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. СООБЩЕНИЕ XXXVIII.

СВОЙСТВА 3-МЕТИЛНИТРОАМИНО-2,4,6-ТРИНИТРОПИРИДИНА

Ключевые слова: пиридин, 2,4,6-тринитропиридин, биологическая активность, нуклеофильное замещение.

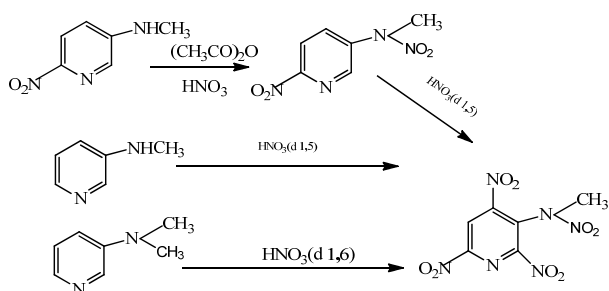
Изучено поведение 3-метилнитроамино-2,4,6-ТНП в реакциях нуклеофильного замещения, исследованы его физико-химические свойства. Синтезированные соединения могут служить полупродуктами в синтезе класса нитропиридинов.

Keywords: pyridine, 3-methylnitroamine-2,4,6- trinitropyridine, biologicalactivity, nucleophilicreplacement.

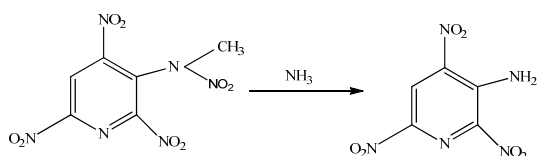
It has been learnt course 3-methylnitroamine-2,4,6-trinitropyridinein reaction of nucleophilic replacement, also it has been learnt his physics and chemical properties . The synthesized connections can insure as semi-productin synthesis of nitropyridinic classes.

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]:

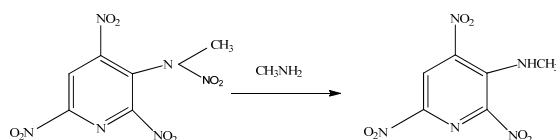


3-Метилнитрамино-2,4,6-ТНП активно взаимодействует с аммиаком и метиламином. Реакцию алкилирования удалось провести только в бензоле при температуре 0-5⁰С. В других растворителях (спирт, ацетон) при этой температуре происходит осомление реакционной массы.

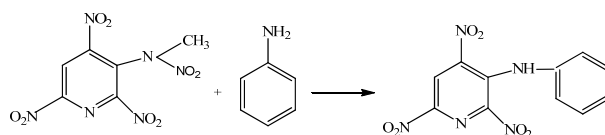


Тпл. 230 0С (разл.)

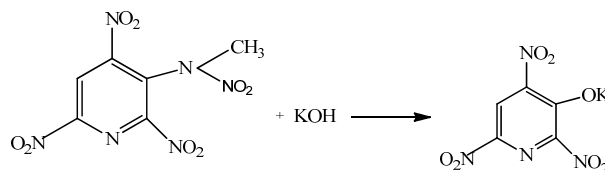
Пропусканием слабого тока сухого метиламина через бензольный раствор 3-метилнитрамина-2,4,6-ТНП в течение 3 – 4 мин. был синтезирован 3-метиламино-2,4,6-ТНП.



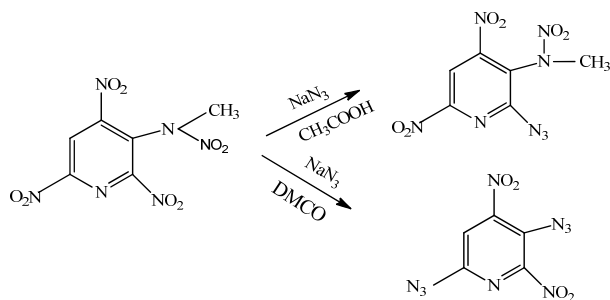
Легко проходит реакция 3-метилнитрамино-2,4,6-ТНП с анилином с образованием 3-фениламино-2,4,6-ТНП. Реакцию проводили при комнатной температуре в спиртовой среде.



Реакция 3-метилнитрамино-2,4,6-ТНП с молекул 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 получают 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 °С пропускали ток сухого аммиака в течение 5 мин. Выпавший осадок 3-амино-2,4,6-ТНП отфильтровывали, промывали бензолом, сушили. $T_{пл.}$ 230 °С (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, cm^{-1} :

$\nu_{C=C;C-H}$ 1600; ν_{NH_2} 3400; ν_{ASNH_2} 3450; ν_{SNO_2} 1340; ν_{ASNO_2} 1550

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 °С пропускали слабый ток сухого CH_3NH_2 в течение 3 – 4 мин. Осадок 3-метиламино-2,4,6-тринитропиридина отфильтровывали, промывали бензолом, сушили. $T_{пл.}$ 159 – 160 °С (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, cm^{-1} :

ν_{NH} 3300; ν_{SNO_2} 1330; ν_{ASNO_2} 1550

3-Фениламино-2,4,6-тринитропиридин. К раствору 0,75 г. 3-метилнитрамино-2,4,6-ТНП в 5 мл. метанола при 25 °С добавляли 0,56 г. анилина и перемешивали реакционную массу 20 – 30 мин. при температуре 25 °С. Отфильтровывали осадок, промывали эфиром. $T_{пл.}$ 174 °С (этанол). Выход 0,66 г. (71 %). Найдено, %: С – 43,42; N – 23,06; H – 2,52. Вычислено, %: С – 43,40; N – 23,00; H – 2,3. ИК спектр, cm^{-1} :

$\nu_{C=C;C-H}$ 1580, 1600; ν_{SNO_2} 1320; ν_{ASNO_2} 1550; ν_{NH} 3150

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 °С 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. $T_{пл.}$ 226 °С (разл., 70 % этанол). Выход 0,3 г. (65 %). Найдено, %: С – 22,21; N – 42,14; H – 0,29. $C_5HN_4O_7K$. Вычислено, %: С – 22,38; N – 41,79; H – 0,37.

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] Поведение диаминопроизводных пиридина в реакциях нитрования/ Собачкина Т.Н., Гильманов Р.З., Петрова С.С., Петров Е.С., Мартынова Н.В.// Вестник КТУ.-2013.-т.12-В13. -с.33-34.
- [3] Т.Н. Собачкина. ВВ на основе нитраминов ароматических и гетероциклических соединений: Дис. на учен.степ. канд. хим. наук/КХТИ. – 1984.
- [4] Р.З. Гильманов. Синтез нитропроизводных пиридина с функциональными группами в 3 и 3,5 положениях как реагентов для создания ТВН: Дис. на учен.степ. канд. хим. наук/КХТИ. – 1981.

© Т. Н. Собачкина – канд. хим. наук, доц. каф. ХТОСА КНИТУ; Р. З. Гильманов – д-р хим. наук, проф., зав. каф. ХТОСА КНИТУ; И. Ф. Фаляхов – д-р хим. наук, проф. той же кафедры; Г. В. Андреева – ст. препод. той же кафедры, galiya1105@mail.ru; С. С. Петрова – асп. той же кафедры.

© Т. N. Sobachkina - associate professor, KNRTU; R. Z. Gilmanov - Prof. KNRTU; I. F. Falyahov - Prof. KNRTU; G. V. Andreeva – the senior instructor KNRTU, galiya1105@mail.ru; S. S. Petrova – the graduate student KNRTU.