

Р. З. Гильманов, И. Ф. Фаляхов, Ф. Г. Хайрутдинов,
Т. Н. Собачкина, Е. А. Николаев

ПОВЕДЕНИЕ МЕТОКСИПРОИЗВОДНЫХ N-ОКСИ ПИРИДИНА В РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ

Ключевые слова: метоксипроизводное, нитрование, пиридин, нитрующий агент.

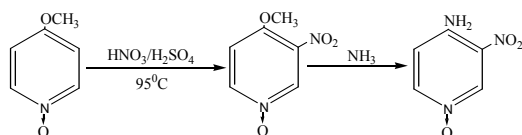
Изучено нитрование 4- моно; 2,4-; 2,6; 3,5-диметоксипроизводных-N-окисей пиридина в серно-азотных кислотных смесях. Установлено, что 4-метокси-N-окись- и 3,5 диметокси-N-окись пиридина нитруются с сохранением N-оксидной группы, а 2,4-и 2,6- диметоксипроизводные нитруются с элиминированием N-оксидного фрагмента.

Keywords: methoxy derivative, nitration, pyridine, nitrating agent.

Studied the nitration of 4 - mono; 2,4 -; 2,6; 3,5-dimethoxy-N-oxides of pyridine-sulfuric acid mixtures, nitric. It was established that 4-methoxy-N-oxide and 3,5-dimethoxy-N-oxide, pyridine nitrated preserving N-oxide group, a 2,4-and 2,6 - dimethoxy elimination nitrile N-oxide moiety

В продолжение исследований по нитрованию функциональных производных пиридина, содержащих электронодонорные заместители [1, 2] нами изучено нитрование ряда метокси- и гидроксипроизводных N-окиси пиридина.

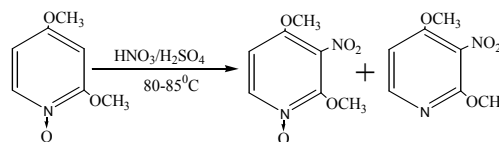
Согласно работам [3], нитрование N-окиси 2- и 3-метоксипиридина серно-азотной кислотной смесью проходит в непротонированной форме и завершается образованием 4-нитропроизводного. Проведенные нами опыты по нитрованию N-окиси 4-метоксипиридина показали, что нитрогруппа в данном случае вступает в положение 3. Строение полученной N-окиси 4-метокси-3-нитропиридина доказано элементарным анализом, ИК-спектром и переводом ее в 4-аминопроизводное:



Подобная ориентация нитрогруппы в производных N-окиси пиридина возможна только в том случае, когда соединение реагирует через сопряженную кислоту [3]. Дальнейшее нитрование N-окиси 4-метокси-3-нитропиридина до динитропроизводного не удастся провести даже с использованием 30%-ного олеума и повышенных температур ($100\text{--}130^\circ\text{C}$). Данное соединение остается инертным и к таким нитрующим агентам, как смесь уксусной и азотной кислот, азотная кислота в среде уксусного ангидрида. Такое поведение N-окиси 4-метоксипиридина несколько необычно, поскольку наличие сильно активирующей электрофильное замещение функциональной группы, как метоксильная, обеспечивает активацию ядра настолько, что позволяет вводить две нитрогруппы в неокисленных аналогах [4]. Без специальных исследований трудно однозначно определить причину такого поведения. В этой связи определенный интерес вызвало рассмотрение роли N-оксидной группы при нитровании N-окиси пиридина, содержащей несколько метоксигрупп.

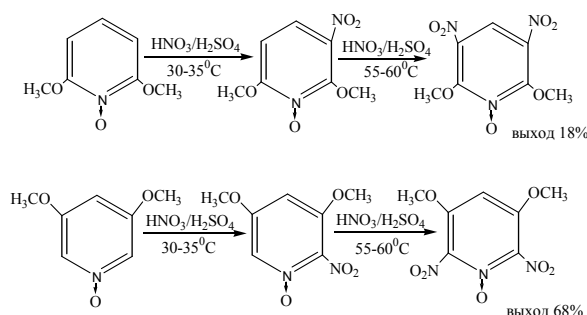
Исследование нитрования N-окиси 2,4-диметоксипиридина серно-азотной кислотной

смесью показало, что направление реакции в данном случае зависит от температурных параметров. Так, проведение процесса при $80\text{--}85^\circ\text{C}$ сопровождается не только замещением водорода в пиридиновом кольце, но и вызывает дезоксидирование N-оксидной группы:



Понижение температуры нитрования до $30\text{--}40^\circ\text{C}$ показало, что основным продуктом становится N-окись 2,4-диметокси-3-нитропиридина.

Существенное влияние температурный фактор оказывает и на нитрование серно-азотной смесью N-окиси 2,6- и 3,5-диметоксипиридинов. Проведение реакции при температуре $30\text{--}35^\circ\text{C}$, как и в случае N-окиси 2,4-диметоксипиридина, завершается образованием соответствующего мононитропроизводного. Однако дальнейшее повышение температуры ($55\text{--}60^\circ\text{C}$) не вызывает дезоксидирования N-оксидной группы, а позволяет осуществить введение второй нитрогруппы:



Нами установлено, что невысокие выходы N-окиси диметоксипиридинов обусловлены их разложением в средах, содержащих серную кислоту. Например, нагревание N-окиси 2,6-диметокси-3-нитропиридина в течение трех часов при $55\text{--}60^\circ\text{C}$ в серной кислоте приводит практически к ее полному разложению. По-видимому, необходимы

исследования по нитрованию этих соединений в иных средах.

Экспериментальная часть

1. 4-метокси-3-нитропиридин-N-оксид

К смеси, состоящей из 24 мл 96%-ной серной кислоты и 12 мл 96%-ной азотной кислоты, при 20÷25⁰С прибавляют 4 г (0,032 моль) 4-метоксипиридин-N-оксида. Температуру реакционной смеси поднимают до 95⁰С и выдерживают в течение 3 часов. Охлаждают, выливают в лед, нейтрализуют 20%-ным раствором гидроокиси натрия, экстрагируют хлороформом (2×50). Хлороформ испаряют, остаток кристаллизуют. Выход: 3,6 г (66%). Тпл. 181⁰С (диоксан). Найдено, %: С 42,21; N 16,35; Н 3,63; С₆H₆N₂O₄. Вычислено, %: С 42,36; N 16,47; Н 3,52. ИК-спектр, см-1: 1310, 1520 (NO₂); 1240 (N→O).

2. 2,4-диметокси-3-нитропиридин-N-оксид

К смеси, состоящей из 10 мл уксусного ангидрида и 5 мл 98%-ной азотной кислоты, при 0÷5⁰С прибавляют 3,1 г (0,02 моль) 2,4-диметоксипиридин-N-оксида. Реакционную массу перемешивают при температуре 250С в течение 2 часов, выливают в лед, нейтрализуют поташем, экстрагируют хлороформом (4×60). Хлороформ испаряют, остаток кристаллизуют. Выход: 1,48 г (37%). Тпл. 124-125⁰С (этанол-вода). Найдено, %: С 42,24, N 14,32; Н 0,38. С₇H₈N₂O₅. Вычислено, %: С 42,00; N 14,00; Н 4,00.

3. 2,6-диметокси-3,5-динитропиридин-N-оксид

К раствору 5 г (0,032 моль) 2,6-диметоксипиридин-N-оксида в 46 мл 96%-ной серной кислоты при 0÷5⁰С прибавляют 4,4 мл 98%-ной азотной кислоты. Температуру реакционной массы поднимают до 60⁰С и выдерживают 2 часа. Охлаждают, выливают в лед, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход: 1,42 г (18%). Тпл. 197⁰С (уксусная кислота-вода). Найдено, %: С 34,41; N 17,28; Н 2,88.

С₇H₇N₃O₇. Вычислено, %: С 34,28; N 17,14; Н 2,85. ИК-спектр, см-1: 1320, 1520 (NO₂); 1250 (N→O).

4. 3,5-диметокси-2,6-динитропиридин-N-оксид

15,5 г (0,1 моль) 3,5-диметоксипиридин-N-оксида при 20÷25⁰С прибавляют к смеси, состоящей из 350 мл 98%-ной серной кислоты и 21 мл 96%-ной азотной кислоты. Реакционную массу нагревают до 60÷70⁰С и выдерживают в течение 3 часов. Охлаждают, выливают в лед, осадок отфильтровывают, промывают водой, спиртом, эфиром. Сушат. Выход: 16,6 г (68%). Тпл. 240⁰С (ДМФА). По данным [5] Тпл. 240⁰С.

Литература

1. Гильманов Р.З. Фаляхов И.Ф. Петров Е.С. Филиппов Ю.В. Федоров Б.С. Способ получения 3-гидрокси-2,4,6-триметилпиридина активного вещества для получения нитросукцината-3-гидрокси-2,4,6-триметилпиридина противоопухолевого средства. Вестник КТУ – 2012. – т.15. – В. 1. – с. 82-85.
2. Гильманов Р.З., Фаляхов И.Ф., Хайрутдинов Ф.Г., Гильманова Т.Б., Петров Е.С. Изучение нитрования 3-гидроксипиридина. Вестник КТУ -2013. -Т.16. - №17 - С. 32 -33.
3. Hertog, H.J. den. Derivatives of pyridine and guinoline. Part. LXXXIX. Derivatives of pyridine 1-oxide. VI. Derective influence of 1-oxide group during the nitration of pyridine 1-oxide / H.J. Hertog den., C.R. Kolder, W.P. Combe // Rec. trav. Chem.. – 1951. – V.70. – P. 591-599.
4. Гильманов, Р.З. Синтез нитропроизводных пиридина с функциональными группами в 3- и 3,5-положениях как реагентов для создания ТВВ: дис.....канд. хим. наук / Р.З. Гильманов. - Казань, 1981.- 167 с.
5. Hertog, H. J. The directive influence of N-oxide group during the nitration of derivatives of pyridine N-oxide. III. The nitration of 2- and 3-methoxypyridine N-oxide / H. J. Hertog, M. Ammers // Rec. trav. Chem. – 1955. – V. 74. – P. 1160.
- Schow, E. Analogs of aspergillic acid. II. Varions antibacterial heterocyclic hydroxaneic acids / E. Schow, W.A. Lott // J.Am. Chem.Soc. – 1949. – V.71. - № 1. – P. 70.

© 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, xtosa@kstu.ru; Ф. Г. Хайрутдинов – к.х.н., доц. каф. ХТОСА КНИТУ; Т. Н. Собакина - к.х.н., доц. каф. ХТОСА КНИТУ; Е. А. Николаев – асп. каф. ХТОСА КНИТУ, ev_geniy_1990@mail.ru.

© R. Z. Gilmanov - doctor of chemical sciences, prof, head of department CTONC KNRTU, r-z-gilmanov@rambler.ru; I. F. Falyahov - doctor of chemical sciences prof. CTONC KNRTU; F. G. Hayrutdinov - PhD in chemistry associate professor CTONC KNRTU, T. N. Sobachkina - PhD in chemistry associate professor CTONC KNRTU; E. A. Nikolaev - PhD student CTONC KNRTU.