

Ранее нам сообщалось о нитровании 2- и 3-аминопроизводных пиридина [1]. Нитрование диаминопроизводных пиридина менее изучено, но в настоящее время возрос интерес к этим производным, в связи с возможностью синтеза на их основе N-нитраминопроизводных, которые могут представлять интерес как энергоемкие материалы. По определению констант основности, введение второй нитрогруппы в пиридиновое ядро, ведет к ее увеличению, так как происходит дальнейшая активация ядра [2]. Литературные данные свидетельствуют о том, что нитрование 2,6-диаминопиридина серно-азотной кислотной смесью при температуре 60 – 70 °С происходит легко и завершается образованием 2,6-диамино-3,5-динитропиридина [3]. Дальнейшие наши исследования с использованием различных кислотных смесей по синтезу N-нитропроизводного в результате нитрования 2,6-диаминопиридина, не предоставляется возможным. Нами изучено нитрование различных диаминопроизводных пиридина с целью синтеза N-нитраминопроизводных пиридина и выявления особенностей их поведения в этой реакции. Нитрование начали с 2,5-диаминопиридина. Общеизвестно, что нитрамины неустойчивы в серной кислоте и при выдержке в ней они постепенно разлагаются. В связи с этим в качестве нитрующего агента была использована концентрированная азотная кислота в среде уксусного ангидрида. При обработке 2,5-диаминопиридина 98 %-ной азотной кислотой в уксусном ангидриде при соотношении 1:5 соответственно и температуре 5 °С, в течение 1 – 1,5 часов получили продукт, результаты элементного анализа, ИК и ПМР спектроскопии позволили идентифицировать его как 2,5-динитроамино-3,6-динитропиридин. В ПМР спектре присутствует сигнал с химическим сдвигом 8,26 м.д., соответствующий химическому сдвигу протона 4-положения пиридинового цикла. Присутствует сигнал с химическим сдвигом 10,4 м.д., соответствующий химическому сдвигу протона группы -NHNO₂ [4]. Синтезированный динитроамин - кристаллическое вещество желтого цвета с T_{пл} = 165 °С, хорошо растворимое в органических растворителях. Так как 2,6- 2,5-3,5-диаминопиридины являются высокоосновными соединениями и в реакциях нитрования должны выступать как активные соединения в протонированной форме. Таким образом, объяснить их различное поведение в реакции нитрования, исходя лишь из константы основности не представляется возможным. Мы предполагаем, что это можно объяснить строением данных диаминопроизводных. В 2,5- диаминопиридина, за счет мета-положения второй аминогруппы к азоту кольца, происходит меньшая активация ядра, по сравнению с 2,6-диаминопиридином, у которого NH₂-группы расположены в орто-положении к азоту кольца. Изучение нитрования 3,5-диаминопиридина показало, что в отличие от 2,6- и 2,5-диаминопиридинов, он нитруется как в серно-азотной, так и в смеси уксусного ангидрида с азотной кислотой. Это объясняется тем, что как более слабоосновное соединение, по сравнению с 2,6- и 2,5-диаминопиридинами- 3,5-динитропиридин может выступать в реакциях и в

виде свободного основания. При нитровании 3,5-диаминопиридина концентрированной азотной кислотой в среде уксусного ангидрида при температуре 10 – 15 °С, из реакционной массы выпадает продукт с температурой плавления 145 – 147 °С. Результаты элементного анализа, ИК- и ПМР-спектры, позволили идентифицировать полученное соединение как 3,5-динитрамин-2-нитропиридин. Нитрование 3,5-диаминопиридина серно-азотной кислотой смесью при температуре 60 – 70°С, в отличие от 2,6-диаминопиридина, завершилось образованием оксипроизводного 2,6- динитро-3,5-диоксипиридина с температурой плавления 199 – 200 °С. Кроме того, нитрование 3,5- динитроамино-2-нитропиридина серно-азотной кислотой смесью завершается также образованием 2,6- динитро- 3,5диоксипиридина. Структура 2,6-динитро-3,5-диоксипиридина была доказана элементным анализом, ИК-спектром. Как показали опыты по нитрованию диаминопроизводных, реакции протекают в различных кислотных смесях, с получением продуктов нитрования имеющих разнообразные структуры. По-видимому, это связано с основностью и строением диаминопиридинов изучаемых в реакциях нитрования. Так нитрование 3,5 диаминопиридина показало, что в отличие от 2,6- и 2,5-диаминопиридинов, он нитруется как в серно-азотной, так и в смеси уксусного ангидрида с азотной кислотой. Как высокоосновное соединение 3,5-диаминопиридин вступает в реакцию нитрования преимущественно в протонированной форме, но как более слабоосновное соединение, по сравнению с 2,6- и 2,5-диаминопиридинами – 3,5-диаминопиридин может выступать в реакциях и в виде свободного основания. Экспериментальная часть Нитрование 2,5-диаминопиридина К смеси 20 мл уксусного ангидрида и 4 мл азотной кислоты присыпают 2 гр (0,018 моль) 2,5-диаминопиридина при температуре 5°С, при этой температуре дают выдержку 1 час. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают, сушат. Выход: 3,5 гр (67%). Тпл = 165°С (этиловый спирт). Найдено, % С 20,51%; N 33,87%, Н 0,97%. Вычислено: С 20,76%; N 33,91%, Н 1,03%. ИК-спектр, см-1: 3200 (-NH), 1340, 1530 (C-NO₂), 1255, 1555 (N-NO₂). ПМР (ДМСО) δ 8,26 м.д. (4H). Нитрование 3,5-диаминопиридина К смеси 10 мл 96%-ной серной кислоты и 2 мл азотной кислоты присыпают 1 гр (0,009 моль) 3,5-диаминопиридина при температуре 0-5°С, затем температуру поднимают до 60-70 °С, при этой температуре дают выдержку 1-1,5 часа. Реакционную массу охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают, сушат. Выход: 1,28 гр (68%). Тпл = 199-200°С (метиловый спирт). Найдено, % С 29,12; N 20,76, Н 1,39. Вычислено, % С 28,98; N 20,28, Н 1,44. ИК-спектр, см-1: 3600 (-OH), 1320, 15540 (C-NO₂), 1255, 1555 (N-NO₂).