

В прошлых сообщениях нами описано нитрование 3-аминопроизводных пиридина, имеющих ряд особенностей, которые заключаются в образовании нитроаминов, не способных подвергаться перегруппировке Бамберга [1,2] Еще более интересно нитрование диаминопроизводных, которые по реакционной способности должны превосходить моноамино-производные. Из диаминопроизводных изучалось нитрование 3,5-диаминопиридина (I). Нитрование I при температуре 15-20°C завершается образованием 3,5-динитроамино-2-нитропиридина. Строение соединения доказано элементным анализом, ИКи 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, ИКи ПМР-спектры показали, что соединение является 3,5-дигидрокси-2,6-динитропиридином (II): Как видно, поведение 3,5-диаминопиридина при нитровании серно-азотной смесью аналогично поведению 3-аминопиридина [1]. Нитрованием 3,5-диамино-2,6-динитро-пиридина серно-азотной смесью при температурах 10-15°C удастся выделить соединение, которое идентифицировано как 3,5-динитроамино-2,6-динитропиридин (III): 3,5-Динитроамино-2,6-динитропиридин обладает очень низкой стойкостью и разлагается через сутки, отщепляя окислы азота. Можно предположить, что нитрование 3,5-диаминопиридина также проходит через стадию образования III, который в виду малой стойкости претерпевает превращение (гидролиз) до продукта II. Нитрование диядерных соединений на основе 3-аминопиридина имеет также свои особенности. Так нитрование 3-пикриламино-6-нитропиридина серно-азотной смесью приводит к образованию N-пикрил-3-нитроамино-6-нитропири-дина. Строение N-пикрил-3-нитроамино-6-нитро-пиридина 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. Способом получения таких структур является конденсация калиевых солей нитроаминов с пикрилхлоридом [2]. 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. Таким образом, нитрование 3,5-диамино-пиридина и 3-пикриламино-6-нитропиридина подобно 3-аминопиридину сопровождается образованием стойких нитроаминов. Некоторые из нитроаминов, например 3,5-динитроамино-2,6-динитропиридин, могут подвергаться гидролизу до гидроксипроизводных. Данное превращение является простым и удобным методом получения труднодоступных 3-гидроксипиридинов, которые являются ценными реагентами для синтеза эффективных биологически активных веществ [3].