

Большое число термостойких ВВ, применяемых для бурения глубоких и сверхглубоких скважин синтезировано на основе полиядерных нитроароматических соединений, включая нитропроизводные пиридина [1]. Для соединений пиридинового ряда известны реакции Ульмана. Например, 2-бромпиридин легко вступает в реакцию Ульмана с образованием 2,2-дипиридина [2]: Для синтеза полиядерных производных пиридина по реакции Ульмана широко применяются галогеннитропроизводные [3,4]. Изучение реакции было начато с наиболее доступного галогеннитропиридина – 3-хлор-6-нитропиридина. При взаимодействии 3-хлор-6-нитро-пиридина с пикрилхлоридом в смеси растворителей ДМФА-толуол в присутствии меди при температуре 100°C из реакции количественно возвращается исходный галогеннитропиридин. Учитывая опыт проведения реакций Ульмана в ряду галоген-нитробензолов, для которых установлено, что наибольшей активностью в этих реакциях обладают атомы брома и йода [5], нами в качестве исходных реагентов были использованы 3-бромнитро-пиридины. Изучение взаимодействия 3-хлор-5-бром-2-нитропиридина с пикрилхлоридом в м-ксилоле, в присутствии активированной меди, при температуре 110-120°C и в нитробензоле при температуре 135-140°C показало, что во всех случаях образуется высокоплавкий продукт, имеющий $T_{пл}=370^{\circ}\text{C}$. Элементный анализ соединения показал, что он представляет 3-хлор-5-пикрил-2-нитропиридин. Таким образом, атом хлора в 3-хлор-5-бром-2-нитропиридине в реакцию Ульмана с пикрил-хлоридом также не вступает. Наиболее активным в этой реакции является атом брома. Логично было провести реакцию Ульмана с 3,5-дибром-2-нитропиридином, в котором мы надеялись заместить оба атома брома на пикрильный остаток. Действительно, при взаимодействии 3,5-дибром-2-нитропиридина с пикрилхлоридом в смеси растворителей ДМФА-толуол, в присутствии порошка активированной меди при температуре 90-100°C был получен продукт, имеющий температуру плавления 360°C. На основании результатов элементного анализа и ИК-спектроскопии соединение идентифицировано как 3,5-дипикрил-2-нитропирдин. где $\text{Pic} = 2,4,6\text{-тринитрофенил}$ Если проводить реакцию в м-ксилоле, выход 3,5-дипикрил-2-нитропиридина увеличивается до 33%. Максимальный выход 3,5-дипикрил-2-нитропиридина (55-60%) был получен в нитробензоле. Реакция проводится при 155-160°C в течение 1-1,5 часов. 3,5-Дипикрил-2-нитропиридин представляет собой кристаллическое вещество серого цвета, растворимое только в кипящем нитробензоле и в концентрированной азотной кислоте. Легко вступает в реакцию Ульмана с пикрилхлоридом и атом брома в 3-бром-5-метокси-2,6-динитропиридине. Реакция проходит в кипящем м-ксилоле, выход 3-пикрил-5-метокси-2,6-динитро-пиридина составил 65%: Удастся провести реакцию Ульмана между N-окисью 3,5-дибром-4-нитропиридина и пикрил-хлоридом. Реакция проходит в среде ДМФА и толуола, взятых в соотношении 1:6 при температуре 90-100°C. В результате образуется продукт, имеющий $T_{пл}=340^{\circ}\text{C}$ с

разложением. В ИК-спектре этого соединения отсутствует полоса поглощения N-оксидной группы в области 1280 см⁻¹, что говорит о восстановлении N-оксидного фрагмента до незамещенного азациклического азота. Элементный анализ и ИК-спектр соединения позволяют идентифицировать его как 3,5-дипикрил-4-нитропиридин. Следовательно, при взаимодействии N-окиси 3,5-дибром-4-нитропиридина с пикрилхлоридом происходит замещение на пикрильный остаток атомов брома и одновременное элиминирование атома кислорода N-оксидной группы: Синтезированные 3,5-дипикрил-2-нитро-пиридин и 3,5-дипикрил-4-нитропиридин являются термостойкими взрывчатыми веществами, по строению аналогичные ТВВ гептаниту [1], представляющего практический интерес для создания термостойких зарядов. Экспериментальная часть К суспензии 3,1 г (0,048 м) медного порошка в 3 мл нитробензола при 140°C приливают раствор 1,7 г (0,006 м) 2-нитро-3,5-дибромпиридина и 3 г (0,012 м) пикрилхлорида в 6 мл нитробензола. Перемешивают массу при температуре 140-150°C в течение 1-1,5 часа, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 10 мл изопропилового спирта и отфильтровывают осадок. Выход 3,5-дипикрил-2-нитропирида 1,8 г (55%). Тпл. 360°C (из 98% азотной кислоты высаживанием слабой азотной кислотой). Найдено, %: С 37,2; N 20,4; H 1,06. C₁₇H₆N₈O₁₄. Вычислено, %: С 37,4; N 20,5; H 1,09. ИК-спектр (см⁻¹): $\nu_{C=C, C=N}$ 1600, 1605, ν_{CH} 3100, ν_{SNO_2} 1320, ν_{aSNO_2} 1520