

Известно, что реакции нуклеофильного замещения в алкоксинитропроизводных бензола проходят с замещением на нуклеофильную группу алкоксигруппы [1]. Аналогично проходят реакции нуклеофильного замещения в 2- и 4-галогеннитропиридинах [2,3]. В 3-метокси-2,6-динитропроизводных пиридина можно было ожидать, что под влиянием двух нитрогрупп метоксигруппа, как в бензольном аналоге, приобретет высокую реакционную способность и будет замещаться на различные нуклеофильные группы. Однако проведенные опыты показали, что 3-метокси-2,6-динитропиридин не реагирует с аммиаком, анилином, метиламином в спиртах в среде кипящего ДМФА. Во всех случаях выделяется исходный продукт. По-видимому, активация метоксигруппы в 3-метокси-2,6-динитропиридине, несмотря на действие двух нитрогрупп, недостаточна, и причиной этого может быть гетероатом цикла, так как от бензольного аналога изучаемое соединение отличается только его наличием. С другой стороны, в 3-метокси-2,6-динитропиридине не наблюдается нуклеофильного замещения и по нитрогруппе. Можно предположить, что наличие электроно-донорной метоксигруппы дезактивирует нитрогруппу и вызывает индифферентность субстрата к нуклеофильным реагентам. Проверить такое предположение было решено на субстрате, в котором одновременно с метоксигруппой присутствовал бы галоген. В качестве такого соединения был использован 3-бром-5-метокси-2,6-динитропиридин, в котором нитрогруппы, дезактивированы метоксигруппой и, в соответствии с высказанным ранее предположением, не должны вступать в реакции с нуклеофильными реагентами. Напротив, галоген активирован двумя нитрогруппами и способен подвергаться нуклеофильному замещению. Проведенные эксперименты подтвердили это. Так взаимодействие 3-бром-5-метокси-2,6-динитропиридина с аминами различного строения (анилин, п-хлоранилин, п-толуидин, аммиак, алкиламины, морфолин, пиперидин, гидразин и др.) протекает легко и с хорошими выходами дает продукты замещения атома брома. Замещение метоксигруппы не наблюдалось. В качестве растворителя использовались спирты: этанол, метанол, изопропанол. Полученные результаты подтверждают предположения о взаимном влиянии функциональных групп в пиридиновом ядре. Действительно, получено экспериментальное подтверждение дезактивации нитрогрупп под влиянием метоксигруппы в реакциях нуклеофильного замещения с аминами различного строения. Экспериментальная часть 1. 3-амино-5-метокси-2,6-динитропиридин. Через кипящий раствор 0,5 г. 3-бром-5-метокси-2,6-динитропиридина в 20 мл этилового спирта пропускают ток сухого аммиака в течение 3-х минут. Из охлажденного раствора выпадают кристаллы 3-амино-5-метокси-2,6-динитропиридина, которые фильтруют, сушат. Выход 0,11 г (28%). Тпл 202°C (из этанола). Найдено, %: С 33,20; N 26,41, Н 2,92. С₆Н₆Н₄О₅. Вычислено, %: С 33,32; N 26,23; Н 2,88. ИК спектр (см⁻¹): $\nu_{C=C}$, $\nu_{C=N}$ 1580, 1600; ν_{NO_2} 1330, $\nu_{AS\ NO_2}$ 1520; ν_{NH_2} 3200, $\nu_{AS\ NH_2}$ 3400. Синтез метиламнопериодического производного проводят по

аналогичному методу. 2. 3-анилино-5-метокси-2,6-динитропиридин. К суспензии 3г (0,01м) 3-бром-5-метокси-2,6-динитро-пиридина в 80 мл этанола при 25°C прикапывают 2,4 мл (0,026м) анилина и кипятят массу три часа с обратным холодильником. Осадок 3-анилино-5-метокси-2,6-динитропиридина отфильтровывают, промывают 25 мл этанола, сушат. Выход 3,0 г (95%), Тпл. 224-226°C (из уксусной кислоты). Найдено, %: С 50,20; N 19,11, Н 3,72. $C_{12}H_{10}N_4O_5$. Вычислено, %: С 50,01; N 19,30; Н 3,45. ИК спектр (см-1): $\nu_{C=C}$, $\nu_{C=N}$ 1580, 1600; $\nu_{S\ NO_2}$ 1350, $\nu_{AS\ NO_2}$ 1550; ν_{NH} 3300. Реакции с пара-хлоранилином и пара-толуидином проводят по аналогичному методу. 3. 3-гидразино-5-метокси-2,6-динитропиридин. К раствору 0,8 г (0,035м) 3-бром-5-метокси-2,6-динитропиридина в 4 мл ДМФА прикапывают при 15-20°C 0,5 мл (0,015м) гидразингидрата. Через несколько минут температура самопроизвольно поднимается до 40°C. Реакционную массу выдерживают при 30°C один час, выливают в 20 мл воды и отфильтровывают осадок 3-гидразино-5-метокси-2,6-динитропиридина. Выход 0,56 г (87,5%). Тпл 180°C. Найдено, %: С 31,01; N 30,92, Н 2,99. $C_6H_7N_5O_5$. Вычислено, %: С 31,44; N 30,56; Н 3,05. ИК спектр (см-1): $\nu_{C=N}$ 1605; ν_{CH} 3100; $\nu_{S\ NO_2}$ 1340, $\nu_{AS\ NO_2}$ 1560; $\nu_{S\ NH_2}$ 3250; $\nu_{AS\ NH_2}$ 3300.