

Наличие N-оксидной группы в гидроксипроизводных пиридина в большинстве случаев, приводит к активации пиридинового кольца в реакциях нитрования. Особенно существенное влияние N-оксидная группа оказывает на 2 и 4-гидроксипиридины. Если синтез 3,5-динитропиридо-2 и 3,5-динитропиридо-4 требует применения крепких нитрующих смесей и высоких температур [1, 2], то N-окиси 2 и 4-гидроксипиридинов нитруются до соответствующих динитропроизводных смесью азотной кислоты с уксусной кислотой при 4000С[3]: N-Окись 4-гидроксипиридина нитруется слабой азотной кислотой в уксусном ангидриде при 750С до моонитропроизводного, 67-68% азотной кислотой в уксусной при 1000С до- динитропроизводного [4] : 4-Гидрокси-3,5-динитропиридин, не содержащий N-оксидного фрагмента, был синтезирован нитрованием 4-гидроксипиридина крепкой азотной кислотой в олеуме при температуре 120-1400С [5]. Нами было изучено нитрование N-окиси 4-гидроксипиридина смесью крепкой азотной кислоты с уксусной.Изучение показало, что нитрование N-окиси 4-гидроксипиридина 96-98% азотной кислотой в уксусной кислоте проходит очень активно и даже при использовании мольного количества азотной кислоты при 20-300С, наряду с моонитропроизводным, образуется и N-окись 4-гидрокси-3,5-динитропиридина. Использование для нитрования двух молей крепкой азотной кислоты и повышение температуры до 40-500С завершается образованием N-окиси 4-гидрокси-3,5-динитропиридина с выходом 70-71%. С целью повышения выхода N-окиси 4-гидрокси-3,5-динитропиридина было увеличено количество азотной кислоты до 4-5 молей, а температура нитрования повышена до 80-850С. Анализ продуктов реакции показал присутствие в них N-окиси-4-гидрокси-3,5-динитропиридина и 3,5-динитропиридо-4, содержание которого достигало 30-35%. То есть, наряду с нитрованием, в данных условиях происходит дезоксидированиеN-оксидного фрагмента у N-окиси 4-гидрокси-3,5-динитропиридина. Дальнейшее увеличение количества азотной кислоты приводит к полному дезоксидированиюN-оксиидного фрагмента и образованию в качестве единственного продукта реакции 4-гидрокси-3,5-динитропиридина. Учитывая, что 4-гидрокси-3,5-динитропиридин является ценным химическим реагентом [5], нами была детально изучена стадия дезоксидированияN-окиси 4-гидрокси-3,5-динитропиридина и найдены наиболее оптимальные режимы получения конечного продукта. Максимальный выход 4-гидрокси-3,5-динитропиридина (50-55%) достигается при использовании смеси 96% азотной кислоты с уксусной кислотой в соотношении 10:7 массовых частей. Температура реакции 80-900С. Таким образом, нитрование N-окиси 4-гидроксипиридина двумя молями крепкой азотной кислоты в уксусной позволяет получить динитропроизводное с выходом 70%. Увеличение количества нитрующего агента приводит к десоксидированию и нитропроизводному, не содержащему N-оксидного фрагмента. N-Окись 3-гидроксипиридина, в отличие от аналогов, содержащих гидроксигруппу в

положениях 2 и 4, не проявляет столь высокой активности при электрофильном нитровании. Так, все попытки введения второй нитрогруппы в N-окись 3-гидрокси-2-нитропиридин, при использовании различных нитрующих смесей (смесь азотной кислоты с уксусной кислотой, с уксусным ангидридом, 30% олеумом, нитрование перхлоратом нитрония) завершалось возвратом исходного соединения, либо разложением реакционной массы. Однако ее неоокисленный аналог (3-гидроксипиридин) достаточно легко нитруется до 3-гидрокси-2,4,6-тринитропиридина [6,7]. Повышенная реакционная способность 2 и 4-гидроксипроизводных N-окиси пиридина по сравнению с их неоокисленными аналогами в реакциях электрофильного нитрования, по-видимому, связана с различием реагирующих форм. Так, в кислых средах, для перечисленных соединений характерно наличие следующих структур: Электроноакцепторность различных модификаций иониевой азо-группы изменяясь в последовательности $N^+=N^+ >> N^+-OH$ [3], обеспечивает, вероятно, повышенную реакционную способность производных N-окиси пиридина, содержащих гидроксигруппу в положениях 2 и 4. Весьма сложно объяснить различие в реакционной способности 3-Гидрокси- и 3-гидрокси-N-окисипиридина. Оно тем более непонятно, так как для обоих соединений применялись идентичные условия нитрования (смесь азотной кислоты и уксусного ангидрида). По-видимому, для объяснения подобного отличия необходимы дополнительные исследования.