

В прошлых сообщениях нами описано нитрование 3-аминопроизводных пиридина, имеющих ряд особенностей, которые заключаются в образовании нитраминов, не способных подвергаться перегруппировке Бамбергера [1]. 3,5-Диаминопроизводные по реакционной способности должны превосходить моноаминопроизводные. Поэтому изучение их нитрования представляет определенный научный и практический интерес. Из диаминопроизводных изучалось нитрование 3,5-диаминопиридина (1). Нитрование 1 при температуре 15-200С завершается образованием 3,5-динитроамино-2-нитропиридина. Строение соединения доказано элементным анализом, ИК- и ПМР-спектрами. При нитровании 3,5-диаминопиридина серно-азотной смесью при температуре 20-250С продукт реакции выделить не удастся. При повышении температуры до 600С из кислотной смеси выпадают кристаллы желтого цвета. Элементный анализ, ИК- и ПМР-спектры показали, что соединение является 3,5-дигидрокси-2,6-динитропиридином : Как видно, поведение 3,5-диаминопиридина при нитровании серно-азотной смесью аналогично поведению 3-аминопиридина [ 1 ]. При обработке 3,5-диамино-2,6-динитропиридина серно-азотной смесью (температура 10-150С) удастся выделить соединение, которое идентифицировано как 3,5-динитроамино-2,6-динитропиридин: 3,5-Динитроамино-2,6-динитропиридин обладает очень низкой стойкостью и разлагается через сутки отщепляя окислы азота. Нитрование ди- и полиядерных соединений 3-аминопроизводных пиридина имеет также свои особенности. Нитрование 3-пикриламино-6-нитропиридина серно-азотной смесью приводит к образованию N-пикрил-3-нитроамино-6-нитропиридина. Строение N-пикрил-3-нитроамино-6-нитропиридина 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. 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 100-1200С в течение двух часов. При нитровании 3-фениламино-5-метокси-2,6-динитропиридина и 3-фениламино-2,4,6-тринитропиридина серно-азотной смесью происходит исчерпывающее нитрование анилиновых ядер. Своеобразно нитруется 3,5-дифениламино-2,6-динитропиридин. При обработке 3,5-дифениламино-2,6-динитропиридина серно-азотной смесью (температура 30-500С) образуется растворимый в воде продукт. Образование подобных продуктов наблюдал Кобурн при нитровании 2,5-дипикриламинопиридинов [2]. Если нитрование 3,5-дифениламино-2,6-динитропиридина проводить смесью 98%-ной азотной кислоты с уксусной кислотой, то в анилиновые ядра удастся ввести по две нитрогруппы с образованием N,N'-бис(динитрофенил)-3,5-диамино-2,6-динитропиридина: Нитрование N,N'-бис(динитрофенил)-3,5-диамино-2,6-

динитропири-дина серно-азотной смесью при температуре 30-500C приводит к продукту, который по результатам элементного анализа и ИК-спектроскопии представляет собой N-динитрофенил-3-нитроамино-N'-динитрофенил-5-амино-2,6-динитропиридин. То есть, нитрованию подвергается атом азота аминогруппы, как в описанном выше диядерном производном- 3-пикриламино-6-нитропиридине: Повышение температуры до 90-1000C не приводит к дальнейшему нитрованию и перегруппировке нитроаминной группы. Таким образом, производные 3,5-диаминопиридина нитруются подобно моноаминопроизводным. Ди- и трехъядерные структуры образуют стойкие нитроамины, не способные к перегруппировке Бамбергера. Синтезированные соединения могут быть предложены для изучения в качестве энергонасыщенных соединений и промежуточных веществ в синтезе биологически активных веществ [3,4].

Экспериментальная часть

1. 3,5-Дигидрокси-2,6-динитропиридин К серно-азотной смеси, состоящей из 10 мл 95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 5 мл 97% HNO<sub>3</sub>, присыпают при температуре 5 оС 1 грамм 3,5-диаминопиридина. Раствор перемешивают 30 мин при 10оС. Затем реакционную массу нагревают до 60оС и выдерживают 2,5 ч. Выливают в воду со льдом. Выпавшие мелкие желтые кристаллы, отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 1,47 г (40%), Тпл. 205оС (из этанола). Найдено, %: С 30,25; N 20,75; Н 1,73. C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 29,85; N 20,89; Н 1,49. ИК спектр (в вазелиновом масле), см-1:  $\nu$  C=C, C=N 1580,  $\nu$  SNO<sub>2</sub> 1340,  $\nu$  aSNO<sub>2</sub> 1510,  $\nu$  OH 3200-3400. ПМР (ацетон d<sub>6</sub>):  $\delta$  9,3 м. д. (ОН),  $\delta$  6,9 м. д. (4Н, дуб.)

2. N-пикрил-3-нитроамино-6-нитропиридин 0,5г N-пикрил-3-амино-6-нитропиридина растворяют при температуре 15-200C в 3 мл 98% азотной кислоты, поднимают температуру до 700C и выдерживают при этой температуре два часа. Массу охлаждают до 200C и выливают 30-40 г раздробленного льда. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 0,5 г (88,5%), Тпл. 154-155°C (из этанола). Найдено, %: С 33,64; N 24,62; Н1,28. C<sub>11</sub>H<sub>5</sub>N<sub>7</sub>O<sub>10</sub>. Вычислено, N24,62;%:C33,64; Н1,29. ИК-спектр (см-1):  $\nu$  C=C 1600,  $\nu$  SN-NO<sub>2</sub> 1300,  $\nu$  aSN-NO<sub>2</sub> 1580,  $\nu$  SNO<sub>2</sub> 1350.

3. N-N'-(динитрофенил)-3,5-диамино-2,6-динитропиридин К смеси 5,6 мл 98% азотной кислоты и 5,6 мл уксусной кислоты при 00C присыпают 0,8 г 3,5-дианилино-2,6-динитропиридина. Реакционную массу выдерживают при температуре 20-250C 1,5-2 часа и выливают в 25-30 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 0,6 г (50%), Тпл. 199-200°C (из метанола-ацетона). Найдено, %: С 38,82; N 23,35; Н 1,71. C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>N<sub>9</sub>O<sub>12</sub>. Вычислено, %: С 38,42; N 23,73; Н 1,69. ИК-спектр (см-1):  $\nu$  C=C, C=N 1590, 1605,  $\nu$  SNO<sub>2</sub> 1350,  $\nu$  aSNO<sub>2</sub> 1550,  $\nu$  -NH 3300.

4. N-(динитрофенил)-3-нитроамино-N'-(динитрофенил)-5-амино-2,6-динитропиридин 0,5г N-N'-(динитрофенил)-3,5-диамино-2,6-динитропиридина растворяют при температуре 50C в 8 мл 98% азотной кислоты, поднимают температуру до 200C и выдерживают при этой температуре 1 час. Затем, поднимают температуру до 500C, выдерживают реакционную массу при

этой температуре 15 минут, охлаждают до 200С и выливают в 25-30 г льда. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат на воздухе. Выход 0,33 г (60%), Тпл. 108-110°C (из метанола). Найдено, %: С 35,20; N 24,31; H 1,45.  $C_{17}H_8N_{10}O_{14}$ . Вычислено, %: С 35,42; N 24,31; H 1,39. ИК-спектр (см<sup>-1</sup>):  $\nu_{C=O}$ ,  $\nu_{C=N}$  1600,  $\nu_{NO_2}$  1335,  $\nu_{SN-NO_2}$  1280,  $\nu_{aSN-NO_2}$  1550,  $\nu_{-NH}$  3300.