

В продолжение исследований по нитрованию функциональных производных пиридина, содержащих электронодонорные заместители [1, 2] нами изучено нитрование ряда метокси- и гидроксипроизводных N-окси пиридина. Согласно работам [3], нитрование N-окси 2- и 3-метоксипиридина серно-азотной кислотной смесью проходит в непротонированной форме и завершается образованием 4-нитропроизводного. Проведенные нами опыты по нитрованию N-окси 4-метоксипиридина показали, что нитрогруппа в данном случае вступает в положение 3. Строение полученной N-окси 4-метокси-3-нитропиридина доказано элементным анализом, ИК-спектром и переводом ее в 4-аминопроизводное: Подобная ориентация нитрогруппы в производных N-окси пиридина возможна только в том случае, когда соединение реагирует через сопряженную кислоту [3]. Дальнейшее нитрование N-окси 4-метокси-3-нитропиридина до динитропроизводного не удастся провести даже с использованием 30%-ного олеума и повышенных температур (100-130°C). Данное соединение остается инертным и к таким нитрующим агентам, как смесь уксусной и азотной кислот, азотная кислота в среде уксусного ангидрида. Такое поведение N-окси 4-метоксипиридина несколько необычно, поскольку наличие сильно активирующей электрофильное замещение функциональной группы, как метоксильная, обеспечивает активацию ядра настолько, что позволяет вводить две нитрогруппы в неокисленных аналогах [4]. Без специальных исследований трудно однозначно определить причину такого поведения. В этой связи определенный интерес вызвало рассмотрение роли N-оксидной группы при нитровании N-окси пиридина, содержащей несколько метоксигрупп.

Исследование нитрования N-окси 2,4-диметоксипиридина серно-азотной кислотной смесью показало, что направление реакции в данном случае зависит от температурных параметров. Так, проведение процесса при 80-85°C сопровождается не только замещением водорода в пиридиновом кольце, но и вызывает дезоксидирование N-оксидной группы: Понижение температуры нитрования до 30-40°C показало, что основным продуктом становится N-окись 2,4-диметокси-3-нитропиридина. Существенное влияние температурный фактор оказывает и на нитрование серно-азотной смесью N-окси 2,6- и 3,5-диметоксипиридинов. Проведение реакции при температуре 30-35°C, как и в случае N-окси 2,4-диметоксипиридина, завершается образованием соответствующего мононитропроизводного. Однако дальнейшее повышение температуры (55-60°C) не вызывает дезоксидирования N-оксидной группы, а позволяет осуществить введение второй нитрогруппы: Нами установлено, что невысокие выходы N-окси диметоксипиридинов обусловлены их разложением в средах, содержащих серную кислоту. Например, нагревание N-окси 2,6-диметокси-3-нитропиридина в течение трех часов при 55-60°C в серной кислоте приводит практически к ее полному разложению. По-видимому, необходимы исследования по нитрованию этих соединений в иных средах.

Экспериментальная часть 1. 4-метокси-3-нитропиридин-N-оксид К смеси, состоящей из 24 мл 96%-ной серной кислоты и 12 мл 96%-ной азотной кислоты, при 20÷250С прибавляют 4 г (0,032 моль) 4-метоксипиридин-N-оксида. Температуру реакционной смеси поднимают до 950С и выдерживают в течение 3 часов. Охлаждают, выливают в лед, нейтрализуют 20%-ным раствором гидроокиси натрия, экстрагируют хлороформом (2×50). Хлороформ испаряют, остаток кристаллизуют. Выход: 3,6 г (66%). Тпл. 1810С (диоксан). Найдено, %: С 42,21; N 16,35; H 3,63; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 42,36; N 16,47; H 3,52. ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 1310, 1520 (NO<sub>2</sub>); 1240 (N→O).

2. 2,4-диметокси-3-нитропиридин-N-оксид К смеси, состоящей из 10 мл уксусного ангидрида и 5 мл 98%-ной азотной кислоты, при 0÷50С прибавляют 3,1 г (0,02 моль) 2,4-диметоксирпиридин-N-оксида. Реакционную массу перемешивают при температуре 250С в течение 2 часов, выливают в лед, нейтрализуют поташем, экстрагируют хлороформом (4×60) Хлороформ испаряют, остаток кристаллизуют. Выход: 1,48 г (37%). Тпл. 124-1250С (этанол-вода). Найдено, %: С 42,24, N 14,32; H 0,38. C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, % :С 42,00; N 14,00; H 4,00.

3. 2,6-диметокси-3,5-динитропиридин-N-оксид К раствору 5 г (0,032 моль) 2,6-диметоксипиридин-N-оксида в 46 мл 96%-ной серной кислоты при 0÷50С прибавляют 4,4 мл 98%-ной азотной кислоты. Температуру реакционной массы поднимают до 600С и выдерживают 2 часа. Охлаждают, выливают в лед, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход: 1,42 г (18%). Тпл. 1970С (уксусная кислота-вода). Найдено, %: С 34,41; N 17,28; H 2,88. C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено, %: С 34,28; N 17,14; H 2,85. ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 1320, 1520 (NO<sub>2</sub>); 1250 (N→O).

4. 3,5-диметокси-2,6-динитропиридин-N-оксид 15,5 г (0,1 моль) 3,5-диметоксипиридин-N-оксида при 20÷250С прибавляют к смеси, состоящей из 350 мл 98%-ной серной кислоты и 21 мл 96%-ной азотной кислоты. Реакционную массу нагревают до 60÷700С и выдерживают в течение 3 часов. Охлаждают, выливают в лед, осадок отфильтровывают, промывают водой, спиртом, эфиром. Сушат. Выход: 16,6 г (68%). Тпл. 2400С (ДМФА). По данным [5] Тпл. 2400С