

文章编号: 1006-9941(2011)02-0156-04

3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑的合成工艺改进

易文斌, 朱春琳, 王金星, 张怡, 蔡春

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(DNPP),是一种新型氮杂环含能材料。以乙酰丙酮为原料,经环化、重氮化、双环构建、硝化、氧化、脱羧硝化等反应合成了DNPP,得率为13.3%,比文献值提高了4%。考察了一锅法制备中间体4-氨基-3,5-二甲基吡唑的合成工艺、硝化工艺和脱羧硝化工艺。

关键词: 有机化学; 3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(DNPP); 1,4-二氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(LLM-119); 合成

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.008

1 引言

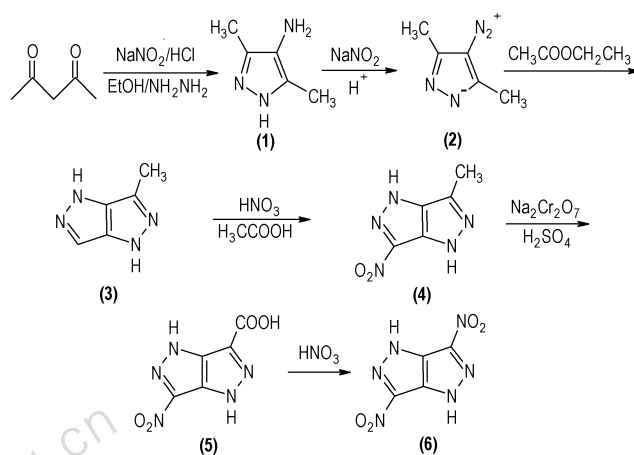
3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(DNPP),是吡唑类富氮化合物,氮含量42.42%,密度为 $1.865 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,生成焓为 $273 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,撞感特性落高为68 cm,预测其能量为HMX的85%,DSC分解点为 $330.8 \text{ }^\circ\text{C}$,热稳定性好,感度低,是性能优异的新型含能材料^[1]。DNPP-胺盐具有较高的含氮量和生成焓,其燃烧的中间产物为碱性物质,可成为火焰配方抑制剂和燃速改良剂。文献[2]报道了DNPP可通过氢的亲核取代(VNS)反应得到1,4-二氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(LLM-119)(预测能量为HMX的104%)。文献[3]报道以乙酰丙酮为原料合成DNPP,收率为9.3%。文献[3]采用传统的环化和还原的方法合成中间体4-氨基-3,5-二甲基吡唑,消耗了大量的硝酸和铁粉;在硝化过程中采用了价格昂贵的三氟乙酸作底酸(催化剂);在脱羧硝化步骤未说明详细反应条件和具体操作步骤。本研究采用一锅法合成了中间体4-氨基-3,5-二甲基吡唑,考察了硝化过程中硝酸硝化工艺,优化了脱羧硝化工艺,提高了DNPP得率。

2 实验部分

2.1 合成路线

以乙酰丙酮为起始原料,经环化、重氮化、双环构

建、硝化、氧化、脱羧硝化等反应合成了DNPP,合成路线见Scheme 1。



Scheme 1

2.2 仪器和试剂

水合肼(分析纯,85%),国药集团化学试剂有限公司;乙酰丙酮(分析纯),上海凌峰化学试剂有限公司;NaNO₂(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;冰醋酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;发烟硝酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;Na₂Cr₂O₇·2H₂O(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

Bumem MB154S 红外光谱仪(美国),KBr 压片; Bruke Advance DMX500 型核磁共振仪(瑞士); Yanagimoto MT3CHN 元素分析仪(日本); GCMS-QP5050A 型质谱仪(日本)。

收稿日期: 2010-06-08; 修回日期: 2010-09-12

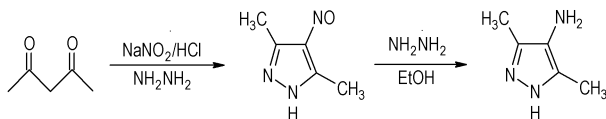
作者简介: 易文斌(1979-),男,副教授,研究方向为含氮杂环单质炸药的合成。近两年发表论文30余篇,SCI收录19篇,EI收录4篇。

e-mail: yiwb@mail.njust.edu.cn

2.3 实验步骤

2.3.1 4-氨基-3,5-二甲基吡唑(1)的合成

实验采用一锅法制备 4-氨基-3,5-二甲基吡唑,其合成路线见 Scheme 2。



Scheme 2

合成操作如下:将浓 HCl(18 mL,约0.6 mol),水(100 mL,约 5.55 mol)配成溶液,冰水浴降温至 8 °C,将乙酰丙酮(20 g,0.2 mol)加入到溶液中。NaNO₂(14 g,0.2 mol),水(20 mL,约 2.2 mol)配成溶液,逐滴滴加到上述溶液中,温度保持在 8 °C 左右,滴加结束后,静置 20 min。开电动搅拌,加入 85% 水合肼(12 g,含水合肼 0.2 mol),立即有大量的蓝色固体生成。加入无水乙醇(150 mL,约 2.6 mol),使蓝色粉末溶解,用 10% NaOH 溶液调节 pH 至 7 左右,油浴加热。溶液微沸时,滴加 85% 水合肼(13.5 g,含水合肼 0.22 mol),滴加结束后,提高油浴温度,使瓶内温度保持在 75 °C 左右,薄层色谱(TLC)跟踪反应,5 h 后反应结束。停止加热,冷却至一定温度后,旋蒸浓缩。静置,抽滤,得白色粉末产物 20.5 g,产率为 92%,m. p. 198 ~ 202 °C(文献[4]值:204 °C)。

2.3.2 4-重氮基-3,5-二甲基吡唑内盐(2)的合成

将 4-氨基-3,5-二甲基吡唑(47.5 g,0.43 mol)与水(140 mL,约 7.80 mol)混合搅拌,缓慢滴加冰醋酸(74 mL,约 0.34 mol),再缓慢滴加 NaNO₂(32.75 g,0.47 mol)与水(150 mL,约 8.35 mol)的溶液,整个滴液过程温度控制在 0 ~ 5 °C,并在此温度下反应 4 h,反应过程中,pH 值保持在 3 ~ 4 左右,停止反应,用 NaOH 中和后,加入足量的无水乙酸钠,饱和。再用二氯甲烷萃取,无水硫酸镁干燥,然后蒸干得亮黄色固体产物 30.3 g,产率为 58.2%,m. p. 58 ~ 62 °C(文献[5]值:62 ~ 64 °C)。

2.3.3 3-甲基吡唑[4,3-c]并吡唑(3)的合成

将 4-重氮基-3,5-二甲基吡唑(2.86 g,0.026 mol)与乙酸乙酯(312 mL,约 3.51 mol)混合,搅拌,待固体全部溶解,再加入少量乙酸(0.4 mL,0.007 mol),并加热回流,回流温度基本稳定在 68 °C,TLC 跟踪反应,到达终点,停止加热,继续搅拌待温度降至室温,过滤除去沉淀物,蒸干母液得黄色固体产物 2.24 g,产率为 79.8%,m. p. 220 ~ 224 °C

(文献[6]值:222 ~ 226 °C)。

2.3.4 3-甲基-6-硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(4)的合成

将 3-甲基吡唑[4,3-c]并吡唑(15 g,0.125 mol)加入三氟乙酸(150 mL,2.0 mol)中,控制加料温度在 20 ~ 25 °C,然后向溶液中逐滴滴加浓硝酸(24 mL,0.57 mol),搅拌,在室温下反应 10 h,将反应溶液倒入五倍于溶液的冰水中,静置,析出产物,过滤,水洗,干燥得黄色固体 55.1 g,产率为 55.1%,m. p. 262 ~ 264 °C(文献[3]值:263 ~ 265 °C)。

2.3.5 6-硝基吡唑[4,3-c]并吡唑-3-羧酸(5)的合成

将 3-甲基-6-硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(10 g,0.06 mol)分批加入浓硫酸(111 mL,约 2.1 mol)中,搅拌,然后分批加入氧化剂 Na₂Cr₂O₇·2H₂O(21 g,0.07 mol),加料温度控制在室温下,然后在 25 °C 左右下反应 3 h,反应结束后将溶液倒入 5 倍于溶液的冰水中,搅拌,静置,过滤,水洗后干燥得黄色固体 9.9 g,产率为 84.1%,m. p. 256 ~ 258 °C(文献[3]值:260 °C)。

2.3.6 3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(6)的合成

将 6-硝基吡唑[4,3-c]并吡唑-3-羧酸(10 g,0.05 mol)投入到发烟硝酸(143 mL,约 3.4 mol)中,在 50 °C 温度下,薄层色谱跟踪反应,反应结束后倒入 2 倍于溶液的冰水中,静置,过滤,水洗,干燥得淡黄色固体产物 6.8 g,产率为 68.1%,m. p. 291 ~ 294 °C(文献[3]值:295 °C)。元素分析(%):C₄N₆H₂O₄,计算值(实测值):C 24.42(24.31),H 1.01(1.19),N 42.42(42.28),O 32.32(32.57)。IR(KBr,cm⁻¹):1035,1133,1242(吡唑并吡唑环骨架),1387,1516(—NO₂),3510(N—H)。¹HNMR(DMSO,300 MHz)δ:14.42(2H,NH)。

3 结果与讨论

3.1 一锅法合成 4-氨基-3,5-二甲基吡唑(1)

文献[3]采用先环化后还原的方法合成中间体 4-氨基-3,5-二甲基吡唑,消耗了大量的硝酸和铁粉。本实验采用一锅法合成 4-氨基-3,5-二甲基吡唑。两种方法对比见表 1。

从表 1 可看出,文献[3]用到水合肼、浓盐酸、发烟硝酸、铁粉、浓盐酸五种试剂,一锅法只用到水合肼、浓盐酸、亚硝酸钠三种试剂。一锅法避免了混酸和铁粉的使用,且所用的试剂量明显减少。用文献[3]方法制备 4-氨基-3,5-二甲基吡唑所需时间为 72 h,而一锅法只需 24 h,反应时间大大减少。另外,一锅法的后处理简单,降低了环境污染。与文献[3]方法相比,一

锅法只用三种试剂,且试剂的用量降低,缩短了反应时间,同时产率也由原来的 79.1% 提高到 92.0%。

3.2 硝化工艺探讨

在硝化反应中,实验分别选取三氟乙酸、发烟硝酸和醋酸作为硝化剂,考察了不同的酸环境对反应的影响,实验结果见表 2。从表 2 可以看出,三氟乙酸和发烟硝酸的混合物作为硝化剂时硝化产率最高,反应 10 h 得率为 55.1%。95% 硝酸作硝化剂时,得率仅有 29.2%。考虑到三氟乙酸价格昂贵,尝试使用醋酸代替三氟乙酸,结果发现,反应 16 h 时,得率能达到 46.8%,适当延长反应时间,得率也随之有所升高,相对于文献值 54.0% 仅有 3.4% 的降低。从实际生产开发来看,采用醋酸代替三氟乙酸具有一定的经济优势。

表 1 一锅法与文献[3]方法的对比

Table 1 Comparison between one-pot method and method in Ref. [3]

method	85% NH ₂ NH ₂	37% HCl	98% HNO ₃	Fe	98% H ₂ SO ₄	NaNO ₂	reaction time/h	yield /%
Ref. [3]	1.0	1.4	2.4	3.0	4.0	—	72	79.1
one-pot method	2.1	1.1	—	—	—	1.0	24	92.0

表 2 不同酸环境对反应的影响

Table 2 Effects of different acidic condition on reaction

nitration of reagent	temperature/°C	time/h	yield/%
CF ₃ COOH-HNO ₃	25	10	55.1
95% HNO ₃	25-30	24	29.2
CH ₃ COOH-HNO ₃	25-30	16	46.8
CH ₃ COOH-HNO ₃	25-30	24	50.6

表 3 不同环境对反应的影响

Table 3 Effects of different condition on reaction

reagent of nitration	temperature/°C	time/h	yield/%
65~68% HNO ₃	25	24	0
65~68% HNO ₃	50	24	0
98% HNO ₃	25	24	5
98% HNO ₃	50	6	68.1
98% HNO ₃	65	10	65

4 结论

(1) 以乙酰丙酮为原料,经环化、重氮化、双环构建、硝化、氧化、脱羧硝化等反应合成了 DNPP,得率为 13.3%,比文献值提高了 4%。

(2) 采用一锅法方法合成中间体 4-氨基-3,5-二甲基吡唑,改进了合成工艺,收率较文献提高了 12.9%,而且过程中减少了混酸和铁粉的使用,减少

3.3 脱羧硝化工艺探讨

从表 3 中可以看出,当硝酸浓度较低时,不同的温度下都无目标产物生成。当采用浓度为 98% 的浓硝酸时,改变其反应温度发现:室温 25 °C 下有微量的反应,随着温度的升高,产率也随之升高,当反应温度为 50 °C 时产率达到最高,若继续升高反应温度,产率仅而略微降低。

在 6-硝基吡唑[4,3-c]并吡唑-3-羧酸脱羧硝化的过程中,活性硝化剂是 NO₂⁺,另外由于 O 原子的强吸电子作用和 N 上孤对电子的供电作用,使得羧基易离去。因此,认为一步脱羧硝化反应的反应机理为 NO₂⁺ 的进攻和脱羧反应同时发生,得到目标产物 DNPP、H⁺ 和 CO₂。

了三废的排放。

(3) 在 3-甲基吡唑[4,3-c]并吡唑的硝化过程中,采用价格便宜的醋酸代替文献报道的三氟乙酸,得率仅降低 4.5%,适合于工业生产开发。

参考文献:

- [1] Stern Alfred G, Moran Jesse S, Jouet R Jason, et al. Dinitropyrazolopyrazole-amine salts useful in gun propellants. USP 6706889B1 [P], 2004.
- [2] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384:187-204.
- [3] 罗义芬, 葛忠学, 王伯周. 二硝基吡唑并吡唑(DNPP)合成工艺研究[J]. *含能材料*, 2007, 15(3): 205-208.
LUO Yi-fen, GE Zhong-xue, WANG Bo-zhou. Synthetic Improvement of DNPP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 205-208.
- [4] Infantes Lourdes, Foces-foces Concepcion, Claramunt Rosa Maria, et al. Aminopyrazole and their conjugated acid: An X-ray study of 3,5-dimethyl-4-aminopyrazole and the picrate of 3(5)-aminopyrazole[J]. *J Heterocycl Chem*, 1999, 36(3): 595-600 (Eng), Heteroxorporation.
- [5] Patel H P, Tedder J M. Heterocyclic diazo-compounds. Part III. 4-diazopyrazoles prepared by the direct introduction of the diazonium group into the pyrazole n-ucleus[J]. *J Chem Soc*, 1963: 4589-4591.
- [6] Gouki Fukata, Yuichi Kawazoe, Tanezo Taguchi. Reactivity of 4-diazo-3,5-dimethylpyrazole. I: Intramolecular cyclization reaction and the reaction mechanism[J]. *Yakugaku Zasshi*, 1974, 94(1): 17-22.

Improved Synthesis of 1H,4H-3,6-dinitropyrazolo[4,3-C]pyrazole

YI Wen-bin, ZHU Chun-lin, WANG Jin-xing, ZHANG Yi, CAI Chun

(Chemical Engineering College, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: 1H,4H-3,6-dinitropyrazolo[4,3-C]pyrazole (DNPP) was synthesized from acetylacetone via monocyclization, diazotization, bicyclization, nitration, oxidation, and decarboxylative nitration. The overall yield of DNPP was 11.3% and 4% higher than that reported before. The synthesis of 4-amino-3,5-dimethylpyrazole was carried out by one-pot method which shows a number of advantages in comparison with the procedure adapted in the literature, including eliminating the use of mixture acid and iron power, shorting the reaction time (from 72 h to 24 h), improving the yield (from 79.1% to 92.0%), and simplifying the post-treatment. In addition, both nitration and decarboxylative nitration were studied.

Key words: organic chemistry; 1H,4H-3,6-dinitropyrazolo[4,3-C]pyrazole (DNPP); 1,4-diamino-3,6-dinitropyrazolo[4,3-C]pyrazole(LLM-119); synthesis

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.008



EUROPYRO 2011

GTPS and AFP organize the 10th International Seminar EUROPYRO 2011 and the 37th International Pyrotechnics Seminar IPS, in REIMS from May 16th to May 19th 2011. EUROPYRO 2011 will focus on current status and improvements in explosives and pyrotechnic fields for Defence, Space, industry, fireworks and safety applications. Papers are requested on the following topics:

- (1) Energetic materials and molecules including environmental friendly products, nano-scale raw ingredients, manufacturing and control processes.
- (2) New explosive devices and systems including:
 - Initiation and ignition technologies and systems; Exploding Foil Initiators, Laser, Semi-Conductor Bridgewire, MEMS,
 - Miniaturisation and nanotechnologies,
 - Ordnance, industry and space applications,
 - Disposal technologies.
- (3) Applications to solid propulsion for small rocket motors and gas generators.
- (4) Industrial explosives and firing systems for blasting; new technologies and developments.
- (5) Methodologies for design, reliability and lifetime demonstration, IMness justifications:
 - Modelling and simulation,
 - Testing methodologies and procedures.
- (6) Studies on shock wave and detonics relevant to the previous CEA managed High Dynamics Pressure workshop:
 - Shockwave flow in explosives,
 - Transition to detonation and advanced studies on reaction zone,
 - Laser induced flows and pulsed high powers,
 - Microstructural effects, behaviour laws in materials, damages,
 - Modelling and simulation.
- (7) Regulations, environment and recycling:
 - European directives (CE 93/15, CE 2007/23, REACH, GHS and CLP, etc.) implementation to commercial explosives, pyrotechnics and fireworks;
 - Standardisation;
 - Explosive safety in industry and for environment;
 - Disposal and recycling technologies.

conferences Web site <http://www.afpyro.org/gtps/index.php?page=Europyro+2011>