

文章编号: 1006-9941(2007)03-0205-04

## 二硝基吡唑并吡唑(DNPP)合成工艺研究

罗义芬, 葛忠学, 王伯周, 张海昊, 刘 愆

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以乙酰丙酮与水合肼为原料, 经脱水缩合、一次硝化、还原、重氮化、环化、二次硝化、氧化、脱羧硝化等反应合成了 DNPP, 收率 9.3%, 并采用元素分析、红外光谱、核磁共振进行了表征; 初步探讨了合成条件及环化反应历程。

**关键词:** 有机化学; 富氮化合物; 二硝基吡唑并吡唑(DNPP); 合成

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

### 1 引言

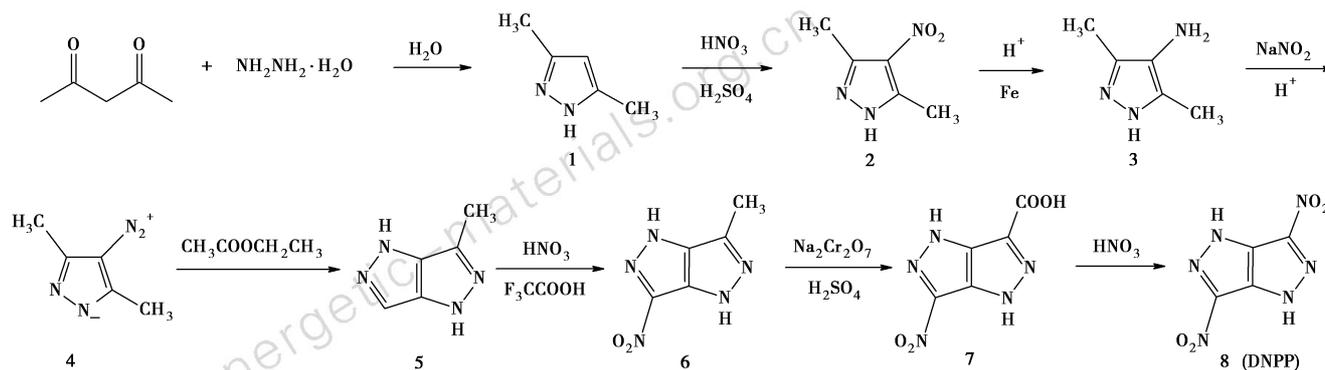
富氮含能化合物的分子中含有大量的 N—N 和 C—N 键, 具有高的正生成焓, 分解时释放大量的氮气, 产生较高能量, 可用于气体发生器, 低特征信号推进剂, 烟火药和高能低感炸药等, 是目前世界上备受关注的含能材料。二硝基吡唑并吡唑(DNPP)是吡唑类富氮化合物, 其密度为  $1.865 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 氮含量 42.42%, 生成焓  $273 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 撞感特性落高  $H_{50}$  为 68 cm, 预测其能量为 HMX 的 85%, DSC 分解点为  $330.8 \text{ }^\circ\text{C}$ , 热稳定性好, 感度低, 是性能优异的新型含能材料。DNPP-胺盐具有较高的含氮量和  $\Delta H_f$  值, 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<sup>[1]</sup>。

文献[2]曾报道 DNPP 的合成。合成采用氨水高压

脱羧、硝化, 其反应条件苛刻, 周期长。后 P. E. Pagoria 改进了此步骤, 但只说明了 100% 硝酸一次脱羧硝化的硝化试剂和收率, 未说明详细反应条件和具体操作步骤。本研究采用经典方法合成了关键中间体 4-重氮基-3,5-二甲基吡唑内盐, 经关环, 硝化, 氧化, 脱羧硝化得到 DNPP, 其中自行设计了脱羧硝化的加料方式、反应温度、后处理方法等, 利用 TLC 跟踪反应, 确定了反应终点。采用元素分析, 红外、核磁共振光谱鉴定了产物结构, 并探讨了吡唑并吡唑成环反应的机理。

### 2 反应原理

以乙酰丙酮与水合肼为原料, 经脱水缩合、一次硝化、还原、重氮化、环化、二次硝化、氧化、脱羧硝化等反应得到了 DNPP, 其合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1

### 3 实验部分

#### 3.1 仪器和试剂

JNMC-90H 核磁共振仪, SP-100 红外分光光度仪

(KBr 压片), 254 nm 紫外分光光度仪, PE-2400 型元素分析仪, 所用试剂为分析纯, 毛细管法和温台法测定熔点。

#### 3.2 实验

##### 3.2.1 3,5-二甲基吡唑(1)的合成

参考文献[3]的方法, 将 NaCl (125 g, 2.14 mol) 与水 (625 mL) 配成溶液再与水合肼 (150 g, 85%) 混合。在搅拌下, 将戊二酮 (260 g, 2.60 mol) 慢慢滴加入溶

收稿日期: 2006-08-16; 修回日期: 2006-09-30

作者简介: 罗义芬(1981-), 女, 硕士研究生, 从事含能材料合成研究。

e-mail: luoyiluyiluyi204@163.com

液中,在室温下反应 4 h。然后过滤,水洗,烘干得到白色结晶状固体 189.9 g,收率 93.1%, m. p.: 100 ~ 103 °C (文献<sup>[3]</sup>值 102 °C)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3446 (NH), 1595, 1307, 1010 (吡唑环骨架)。

### 3.2.2 4-硝基-3,5-二甲基吡唑(2)的合成

参考文献[3]的方法,往浓硫酸(205 mL)中分批加料 1 (91 g, 0.95 mol),搅拌控制加料温度于 20 ~ 25 °C,再向混合溶液中缓慢滴加浓硝酸(109 mL),控制滴酸温度于 2 ~ 5 °C。室温下搅拌 2 h,再水浴加热至沸腾反应 3.5 h,停止加热。继续搅拌,降至室温,然后将反应液倒入 5 倍的冰水中,用 NaOH 调节溶液 pH = 7 ~ 8 之间,过滤,水洗,烘干得白色絮状固体 120 g,收率 89.8%, m. p.: 116 ~ 118 °C (文献<sup>[3]</sup>值: 125 °C)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3430 (N—H), 1509, 1365 (—NO<sub>2</sub>), 1600, 1328, 1010 (吡唑环骨架)。

### 3.2.3 4-氨基-3,5-二甲基吡唑(3)的合成

参考文献[4]的方法,将铁粉(33.6 g, 0.60 mol)与水(127.8 mL)混合搅拌,缓慢滴加浓盐酸(23.7 mL)。再升温至 85 °C,分批加料 2 (28.2 g, 0.20 mol),在此温度下反应 4.5 h,然后停止,用 NaOH 调节溶液 pH = 7 ~ 8 之间,趁热过滤,静置结晶得白色针状晶体。经过滤、水洗得目标产物 21 g,产率为 94.6%, m. p.: 198 ~ 202 °C (文献<sup>[4]</sup>值: 204 °C)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3347 (—NH<sub>2</sub>), 3163 (N—H), 1607, 1299, 1004 (吡唑环骨架)。

### 3.2.4 4-重氨基-3,5-二甲基吡唑内盐(4)的合成

参考文献[5,6]的方法,将 3 (47.5 g, 0.43 mol)与水(135.9 mL)混合搅拌,缓慢滴加冰醋酸(74.2 mL),再缓慢滴加 NaNO<sub>2</sub>(29.8 g, 0.43 mol)与水(149.0 mL)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,停止反应,用碱中和后,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 22.4 g,收率 42.9%, m. p.: 62 ~ 66 °C (文献<sup>[5]</sup>值: 62 ~ 64 °C)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2164 (—N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 3444 (N—H), 1399, 1366, 1015 (吡唑环骨架)。

### 3.2.5 1H,4H-3-甲基吡唑[4,3-C]并吡唑(5)的合成

参考文献[2,7,8]的方法,将 4 (14.3 g, 0.13 mol)与乙酸乙酯(1563.7 mL)混合,搅拌,待固体全部溶解,再加入少量 CH<sub>3</sub>COOH,并加热回流,薄层色谱跟踪反应到达终点,停止加热,继续搅拌待温度降至室温,过滤出去沉淀物,蒸干母液得黄色固体 11.2 g,收率 78.3%,

m. p.: 222 ~ 226 °C (文献<sup>[7]</sup>值: 236 ~ 237 °C)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3158 (N—H), 1262, 1063, 1101 (吡唑并吡唑环骨架)。

### 3.2.6 1H,4H-3-甲基-6-硝基吡唑[4,3-C]并吡唑(6)的合成

参考文献[9]的方法,向三氟乙酸(73 mL, 99%)中分批加入 5 (7.3 g, 0.06 mol),控制加料温度至 20 °C 左右,再向溶液中缓慢滴加浓硝酸(11.68 mL),搅拌,在 20 ~ 25 °C 下反应 10 h。然后将反应液倒入 5 倍的冰水中,过滤,水洗,干燥得黄色固体 5.4 g,收率 54%, m. p.: 263 ~ 265 °C (文献<sup>[9]</sup>值: 266 °C)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1505, 1372 (—NO<sub>2</sub>), 3431, 3247 (N—H), 1263, 1046, 1185 (吡唑并吡唑环骨架)。

### 3.2.7 1H,4H-6-硝基吡唑[4,3-C]并吡唑-3-羧酸(7)的合成

参考文献[9]的方法,往浓硫酸(4.44 mL)中分批加入 6 (0.4 g, 2.40 × 10<sup>-3</sup> mol),搅拌,然后再分批加氧化剂 Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O (0.84 g, 2.83 × 10<sup>-3</sup> mol),控制加料温度 20 °C 左右,在 20 ~ 30 °C 下反应 3 h。然后将反应液倒入 5 倍的冰水中,搅拌,过滤,水洗,干燥得黄色固体 0.4 g,收率 84.4%, m. p.: 263.7 ~ 265.5 °C (文献<sup>[9]</sup>值: 260 °C)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3596 (—OH), 1698 (C=O), 1506, 1377 (—NO<sub>2</sub>), 3551, 3235 (N—H), 1227, 1043, 1132 (吡唑并吡唑环骨架)。

### 3.2.8 1H,4H-3,6-二硝基吡唑[4,3-C]并吡唑(8)的合成

根据 P. E. Pagoria 的 DNPP 合成方法,将 7 (3.5 g, 0.018 mol)分批投入硝酸(50 mL)中搅拌,45 °C 以上,薄层色谱跟踪反应到达终点。再将反应液倒入冰水中,搅拌,过滤,水洗,干燥得白色固体粉末 2.7 g,收率 76.7%, m. p.: 293.5 ~ 295.3 °C (文献<sup>[9]</sup>值: 295 °C)。

元素分析(%): C<sub>4</sub>N<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 计算值: C 24.42, N 42.42, H 1.01, O 32.32; 实测值: C 24.37, N 42.17, H 1.18, O 32.18。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1522, 1373 (—NO<sub>2</sub>), 3267 (N—H), 1245, 1038, 1148 (吡唑并吡唑环骨架)。<sup>1</sup>H NMR (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>-d<sub>6</sub>, δ): 13.60 (s, 2H, NH)。

<sup>13</sup>C NMR (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>-d<sub>6</sub>, δ): 139.24, 132.65。

## 4 结果与讨论

### 4.1 DNPP 合成总收率偏低的原因分析

关键中间体 4 的合成收率较低。由于 4 在水中的溶解性非常好,用二氯甲烷不能将其从水中萃取完全,

这可能是造成收率偏低的主要原因之一。其次是该合成路线有八步反应,合成步骤较多,从而导致总收率较低,因此各步反应条件还有待进一步优化,提高每步反应的收率,进一步提高总收率。

#### 4.2 反应溶剂对关环产物的影响

对于关环反应,采用不同的溶剂,其反应所需的时间和收率如表1所示。

表1 反应溶剂对产品收率的影响

Table 1 Effects of reaction solvent on yield

solvent	time/h	yield/%
AcOEt-AcOH	3-4	75-80
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -AcOH	3.5-4	72
tert-BuOH-AcOH	4.5-5	69-70
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	15	25
CH <sub>3</sub> COOH	11	trace

从表1可以看出,虽然以C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-AcOH、tert-BuOH-AcOH、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>、CH<sub>3</sub>COOH为溶剂均可以得到所需要的目标产物,但较AcOEt-AcOH为溶剂来说历时长、收率低,而且苯的毒性太强,对人的身体有害,所以对此反应,C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-AcOH、tert-BuOH-AcOH、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>、CH<sub>3</sub>COOH并不是理想的选择。选取AcOEt-AcOH解决了以上的不足,相对而言较好。

#### 4.3 第二步硝化条件的研究

对于第二步硝化反应,采用不同的硝化反应条件,其反应时间和收率如表2所示。

表2 反应条件对产品收率的影响

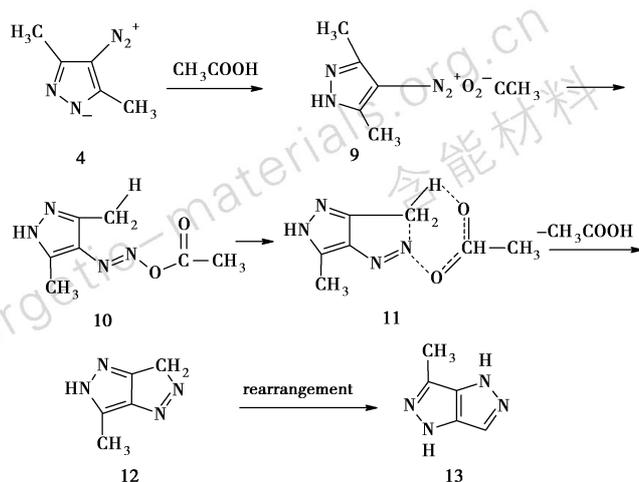
Table 2 Effects of reaction condition on yield

agent nitrating	temperature/°C	time/h	yield/%
CF <sub>3</sub> COOH-HNO <sub>3</sub>	20-25	10	54.0
pure HNO <sub>3</sub>	25-30	6	51.1
industrial HNO <sub>3</sub>	25-30	20	29.2

从表2可以看出,不同的硝化剂,对反应时间和收率都会产生影响。三氟乙酸较贵,反应时间长,且收率也不是很高,并不经济。虽然用工业硝酸较方便,但是反应时间太长,收率低,也不是很理想。因此,用纯硝酸较好些。

#### 4.4 分子内关环反应历程探讨

在该反应中,醋酸作为催化剂参与反应。首先4-重氮基-3,5-二甲基吡唑与催化剂醋酸作用得到**9**,其反式构型**10**形成分子内的氢键**11**,再脱去醋酸得到**12**,然后经分子内重排得到**13**(Scheme 2)。



Scheme 2

## 5 结论

(1) 以乙酰丙酮与水合肼为原料,经脱水缩合、一次硝化、还原、重氮化、环化、二次硝化、氧化、脱羧硝化等反应得到目标产物DNPP,全程收率9.3%。

(2) 设计了脱羧硝化的反应条件,操作比较简单,产物DNPP的收率达到76.7%,超过了文献值。初步探索了不同的关环溶剂合成1H,4H-3-甲基吡唑[4,3-C]并吡唑,不同的硝化剂合成1H,4H-3-甲基-6-硝基吡唑[4,3-C]并吡唑的反应条件。

(3) 初步探讨了合成DNPP的反应路径及关键步骤第二步关环的反应机理。

#### 参考文献:

- [1] Alfred G Stern, Jesse S Moran, R Jason Jouet, et al. Dinitropyrazolopyrazole-amine salts useful in gun propellants[P]. USP 6706889B1, 2004.
- [2] Gouki Fukata, Yuichi Kawazoe, Tanezo Taguchi. Reactivity of 4-diazo-3,5-dimethylpyrazole. II: Finding in syntheses of 4-alkyl (or aryl) azo-3,5-dimethylpyrazole derivatives[J]. *Yakugaku Zasshi*, 1974, 94(1): 23-30.
- [3] Sidney M Hecht, Ulrich Jordis. Synthesis for 7-alkylamino-3-methylpyrazolo[4,3-D]pyrimidines[P]. USP 4282361, 1981.
- [4] Infantes Lourdes, Foces-foces Concepcion, Claramunt RosaMaria, 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), Heterocorporation.
- [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 nucleus[J]. *J Chem Soc*, 1963: 4589-4591.
- [6] Patel H P, Tedder J M, Webster B. Direct introduction of the diazonium group into the pyrazole nucleus[J]. *Chemistry and Industry*, 1961: 1163.
- [7] Gouki Fukata, Yuichi Kawazoe, Tanezo Taguchi. Reactivity of 4-diazo-3,5-dimethylpyrazole. I: Intramolecular cyclization reaction and the re-

- action mechanism[J]. *Yakugaku Zasshi*, 1974, 94(1): 17-22.
- [8] Gouki Fukata, Yuichi Kawazoe, Tanezo Taguchi. Some aspects in reactivity of 4-diazo-3,5-dimethylpyrazole[J]. *Tetrahedron Letters*, 1973, 15: 1199-1200.
- [9] С А Шевелев, И Л Долингер, Т К Шкинева. и др. Нитропиразолы [J]. *Известия Академии наук. Сер. хим.* 1993. No. 6. 1108.

## Synthetic Improvement of DNPP

LUO Yi-fen, GE Zhong-xue, WANG Bo-zhou, ZHANG Hai-hao, LIU Qian

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** With acetylacetone and hydrazine hydrate as primary substances, 1H,4H-3,6-dinitropyrazolo[4,3-C] pyrazole (DNPP) was synthesized by the process of dehydration and condensation, the first nitration, reduction, diazotisation, intramolecular cyclic condensation, the second nitration, oxidation, decarboxylation and nitration in turn. The overall yield of DNPP was 9.3%. Its structure was confirmed by IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and elemental analysis. The mechanism of intramolecular cyclization reaction was presented. The results provide academic and experimental basis for the further research on the pyrazolo[4,3-C] pyrazole explosives.

**Key words:** organic chemistry; rich-nitrogen compound; 1H,4H-3,6-dinitropyrazolo[4,3-C] pyrazole (DNPP); synthesis

(上接 197 页)

- [4] Birkett P R. Fullerenes[J]. *Annu Rep Prog Chem, Sect A*, 2002, 98: 455-477.
- [5] Birkett P R. Fullerenes[J]. *Annu Rep Prog Chem, Sect A*, 2003, 99: 431-451.
- [6] 彭汝芳, 李玉钦, 舒远杰, 等. 含能[60]富勒烯衍生物的合成[J]. 含能材料, 2004(增刊): 66-68.  
PENG Ru-fang, LI Yu-qin, SHU Yuan-jie, et al. Synthesis of a fullerene derivative with energy-producing groups[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004(Supplement): 66-68.
- [7] 金波, 彭汝芳, 舒远杰, 等. 新型含能富勒烯衍生物的合成研究[J]. 高压物理学报, 2006, 20(2): 220-224.  
JIN Bo, PENG Ru-fang, SHU Yuan-jie, et al. Study on the synthesis of new energetic fullerene derivative [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2006, 20(2): 220-224.
- [8] 王乃兴, 李纪生. 苦基氮杂 C<sub>60</sub> 衍生物的合成研究[J]. 含能材料, 1996, 4(1): 6-9.  
WANG Nai-xing, LI Ji-sheng. Synthesis of trinitrophenyl C<sub>60</sub> derivative [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1996, 4(1): 6-9.
- [9] 张云怀, 欧忠文, 李兵, 等. C<sub>60</sub> 硝基-羟基化合物的合成研究[J]. 重庆大学学报, 1998, 21(3): 127-130.  
ZHANG Yun-huai, OU Zhong-wen, LI Bing, et al. Study on the synthesis of nitro-hydroxy fullerene C<sub>60</sub> [J]. *Journal of Chongqing University (Natural Science Edition)*, 1998, 21(3): 127-130.
- [10] 王乃兴, 李纪生. 硝基苯类 C<sub>60</sub> 衍生物的合成研究[J]. 科学通报, 1995, 40(15): 1381-1382.  
WANG Nai-xing, LI Ji-sheng. Study on the synthesis of nitrophenyl C<sub>60</sub> derivative [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1995, 40(15): 1381-1382.

## Study on the Synthesis and Properties of N-Methyl-2-(3-nitrophenyl) Fullerenopyrrolidine

JIN Bo<sup>1</sup>, PENG Ru-fang<sup>1</sup>, SHU Yuan-jie<sup>2</sup>, HUANG Yi-ming<sup>2</sup>, WANG Rong<sup>2</sup>, CHU Shi-jin<sup>1</sup>

(1. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** N-methyl-2-(3-nitrophenyl)fullerenopyrrolidine (MNPF) was synthesized with sarcosine, m-nitrobenzaldehyde and [60] fullerene as primary substances, the yield of MNPF was 95% (based on consumed C<sub>60</sub>). Its structure was characterized by UV-vis, IR, MS and NMR. The thermal stability of MNPF was studied by differential thermal analysis (DTA), and the effects of MNPF on the mechanical sensitivity and friction sensitivity of HMX were investigated. The results show that MNPF has good thermal stability. Compared with that of pure HMX, the friction sensitivity and impact sensitivity of HMX with 1% MNPF can be decreased to 48% and 50%, respectively.

**Key words:** organic chemistry; N-methyl-2-(3-nitrophenyl)fullerenopyrrolidine (MNPF); insensitive action; thermal stability