

2,6-二苦胺基-3,5-二硝基吡啉的 新法合成探讨

王乃兴 李纪生

(中国科学院化学研究所)

摘要 本文采用两步缩合,先以二硝基氯苯(代替苦基氯)与2,6-二氨基吡啉反应得到N-(2,4-二硝基苯基)-2,6-二氨基吡啉(2),(2)再与苦基氯缩合得到N-(2,4-二硝基苯基)-N'-苦基-2,6-二氨基吡啉(3),将(3)硝化就得到题称化合物(4)。

关键词 PYX 缩合反应 硝基化合物

1 引言

2,6-二苦胺基-3,5-二硝基吡啉(PYX)分解点 360°C ,晶体密度 $1.77\text{g}/\text{cm}^3$,爆速 $7448\text{m}/\text{s}$ ^[1],是一种相当稳定的耐热炸药,在地层深部和宇宙的爆炸作用中得到了很好的应用,并用于石油钻探过程中射孔弹的装药和深井爆破。

美国专利^[2]和欧洲专利^[3]关于2,6-二苦胺基-3,5-二硝基吡啉的合成工艺,都是采用苦基氯与2,6-二氨基吡啉按2:1的摩尔比在一定条件下缩合,再将缩合产物硝化两大步骤。国外对题称化合物的合成研究只限于对某些反应介质和反应条件的改进。在生产中,如果能用2,4-二硝基氯苯代替苦基氯,将会大大降低成本,本文对此作了初步探讨。

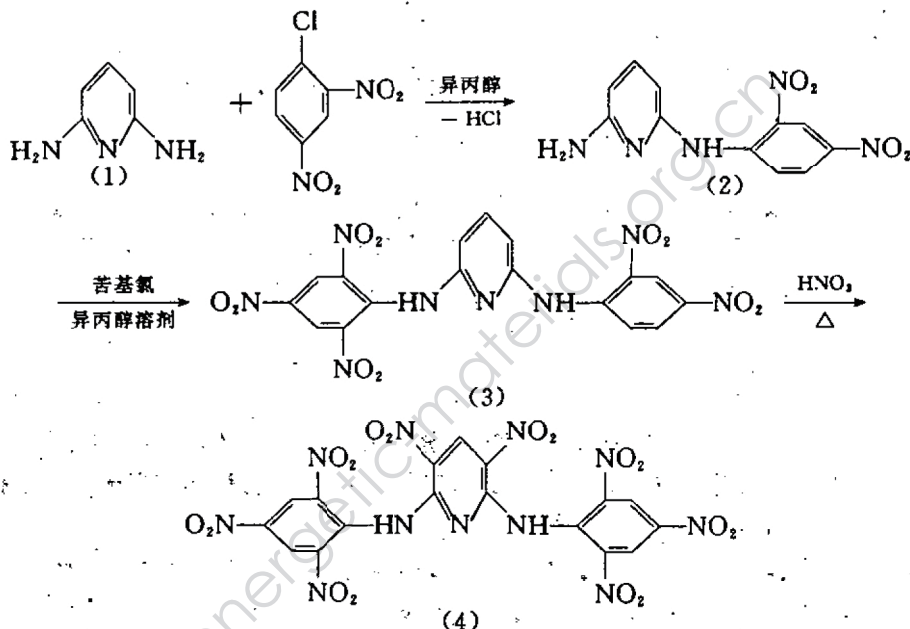
2 新法合成探索

苦基氯能够与2,6-二氨基吡啉在较为和缓的条件下完成缩合反应,那么2,4-二硝基氯苯能否完全代替苦基氯与之缩合呢?我们采用DMF作溶剂,按2,4-二硝基氯苯与2,6-二氨基吡啉2:1的摩尔比,并加入与二硝基氯苯等摩尔的碳酸氢钠以除去副产物氯化氢,在氟化钠的促进作用下,在 80°C 反应3h,仅以60%的产率得到产物N,N'-双(2,4-二硝基苯基)-2,6-二氨基吡啉(分解点 241°C),我们将溶剂DMF换成异丙醇、正丁醇、丙酮甚至采用乙醇与DMF为1:1的混合溶剂,2,4-二硝基氯苯与2,6-二氨基吡啉的缩合都不能进行到底,在这些溶剂中得到的产物只是得率各不相同的半边缩合产物N-(2,4-二硝基苯基)与2,6-二氨基吡啉,能以60%的得率完成两边缩合反应的溶剂DMF,其造价远远高于上述其它溶剂,不利于降低生产成本。

在异丙醇等廉价溶剂中能得到一缩合产物,第二步缩合不能进行,说明2,4-二硝基氯苯与2,6-二氨基吡啉的第二个氨基在缩合过程中碰到了无法逾越的能垒障碍,证明第

二步缩合活化能较高。实验证明,在异丙醇作溶剂的条件下,2,4-二硝基氯苯与2,6-二氨基吡啶的一缩合产物N-(2,4-二硝基苯)-2,6-二氨基吡啶与苦基氯的缩合产物可以达到82%的得率(分解点 260.1℃)。这样,我们就探索出在廉价溶剂中,采用2,4-二硝基氯苯和苦基氯同二氨基吡啶通过两次缩合,得到不对称缩合产物N-苦基-N'-(2,4-二硝基苯基)-2,6-二氨基吡啶(3),将(3)硝化,一次引入三个硝基即可得题称化合物。

可行的合成路线为:



3 合成实验

分解点在 DSC 差热扫描量热计上测定,红外光谱在 PE-580 型红外光谱仪上测定,核磁共振氢谱在 FX-90Q-JEOL 型分析仪上测定,质谱在 MAT-312 型质谱仪上测定。所用试剂均优于化学纯。

3.1 N-(2,4-二硝基苯基)-2,6-二氨基吡啶的制备

在一装有温度计、回流管和搅拌装置的 250ml 三颈瓶中加入 60ml 异丙醇,在搅拌下分别加入 5.45g (0.05mol) 2,6-二氨基吡啶、10.13g (0.05mol) 的 2,4-二硝基氯苯、2.1g (0.05mol) 氟化钠,再加入 4.2g (0.05mol) 碳酸氢钠,在 50℃ 下反应 0.5h,升温到 83℃ 反应 3h,冷至室温,将反应产物倾入冷水中,过滤,用水充分洗涤,再用甲醇重结晶,得产物 6.03g,198.5℃ 分解。

IR (KBr): 3482, 3376 (—NH₂); 3224 (—NH—); 3100 (Ar—H); 1600 (C≡C); 1540, 1361 (—NO₂) cm⁻¹. ¹H NMR (氘代丙酮作溶剂, TMS 作内标): 9.25 (1H, Ar—H); 9.10 (1H, Ar—H); 8.3 (1H, Ar—H); 7.50 (1H, Ar'—H); 6.4 (2H, Ar'—H); 3.10 (3H, —NH₂, —NH—) ppm. 元素分析 (%): C₁₁H₈N₄O₄, 理论值, C 48.0; H 3.27; N 25.45; 实验值, C 48.32; H 3.22; N 25.40。

3.2 N-(2,4-二硝基苯基)-N'-苦基-2,6-二氨基吡啶的制备

在一 250ml 反应器中加入 80ml 异丙醇作溶剂,在室温下搅拌并加入 4.10g (0.0149mol)的上述化合物(2),再加入 3.75g (0.0151mol)的苦基氯,然后加入 1.5g (0.0178mol)的碳酸氢钠,在 86℃下反应 2.5h,反应液趁热过滤,充分水洗,然后用甲醇淋洗,粗产品用甲醇与丙酮的混合溶剂进行重结晶,得 6.03g 产物,得率 82.2%,产物分解点 260.1℃。

IR(KBr): 3270 (-NH-); 3050 (Ar-H); 1595 (C=C); 1546, 1343(-NO₂) cm⁻¹. ¹HNMR(丙酮-d₆): 10.2(2H, Ar₁-H); 8.8(1H, Ar₂-H); 8.3(1H, Ar₂-H); 7.8(1H, Ar₂-H); 7.6(1H, Ar'-H); 6.8(2H, Ar'-H); 3.4(2H, 2-NH-) ppm (Ar₁代表苦基环, Ar'代表吡啶环)。元素分析(%): C₁₇H₁₀N₄O₁₀理论值, C 41.97; H 2.06; N 23.04; 实验值, C 41.91; H 2.02; N 23.01。

3.3 2,6-双苦胺基-3,5-二硝基吡啶的制备

在一 250ml 硝化反应器中加入 65ml 98%的发烟硝酸,在室温下搅拌慢慢加入 7.50g 上述缩合产物(4),回流 3h,将硝化混合液倾入 200ml 冷水中,有黄色沉淀析出,过滤,用水充分洗涤,再用 80℃热水反复淋洗,在 DMSO 中重结晶,得产物 7.41g,产物得率 84.4%,分解点 381.17℃。

IR(KBr): 3270 (-NH-); 3089 (Ar-H); 1595 (C=C); 1542, 1334(-NO₂) cm⁻¹. ¹HNMR(丙酮-d₆): 9.22(1H, Ar'-H); 8.91(4H, Ar-H); 4.2(2H, -NH-) ppm. MS(EI): 621 M⁺(77%)。

4 结果与讨论

二氨基吡啶的两个氨基分两步缩合,第二步缩合由于空间位阻增大和反应中心的活性减少,能垒较高。缩合过程均涉及一个中间过渡态^[4],即先要形成一个 Meisenheimer 络合物^[5],苯环上吸电子的硝基越多,越有利于分散过渡态的负电荷而促使 Meisenheimer 络合物的生成。这样,2,4-二硝基氯苯由于硝基较少,在动力学因素上不利,而第一步缩合能垒较低,以致使 2,4-二硝基氯苯与二氨基吡啶的一步缩合成为可能,利用苦基较好地分散 Meisenheimer 络合物负电场的作用,即使在能垒较高的第二步,也以较高的得率完成了缩合反应。这样就可以不用 DMF,而在廉价溶剂中用二硝基氯苯,可省去一半苦基氯。

同样,二硝基氯苯与二氨基吡啶缩合反应在热力学上有一定反应性,但在动力学因素上能垒较苦基氯高,以致在醇类溶剂中第二步缩合不能奏效。我们曾用三种醇类溶剂在不同温度下,分别延长反应时间,结果都证实了这一点。这充分说明氨基吡啶上的两个氨基是分两步进行反应的;第二步活化能较大,反应过程涉及 Meisenheimer 络合物,需多个吸电子作用强的基团分散过渡态的负电荷以促使反应完成。

后来,我们把两步缩合改为在一次反应中采用前后两段式分别加二硝基氯苯和苦基氯的一锅反应(one pot reaction),也取得了较好的效果。

致谢: 本文部分工作曾在西安近代化学研究所完成,感谢姚国伟老师、潘宏发老师曾给予的支持。

参 考 文 献

- 1 孙荣康等. 猛炸药的化学和工艺学(上). 北京: 国防工业出版社, 1981. 405
- 2 Couburn M D. USP, 3678061. 1972
- 3 Hudson F M. EP, 0104717. 1984
- 4 Couburn M D, Singleton J L. J. Heterocycle Chem. , 1972(9): 1039
- 5 王乃兴, 陈博仁, 欧育湘. 化学通报, 1994(4): 37

A NEW METHOD OF SYNTHESIZING 2,6-BIS(PICRYLAMINO)-3,5-DINITROPYRIDINE

Wang Naixing Li Jisheng

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT This paper reports a new method of synthesizing 2,6-bis(picrylamino)-3,5-dinitropyridine by condensation reaction of 2,6-diaminopyridine and 2,4-dinitrochlorobenzene, the condensation product was then reacted with picrylchloride and get N-(2,4-dinitrophenyl)-N'-picryl-2,6-diaminopyridine (3) which was nitrated and obtained the titled compound(4).

KEY WORDS PYX, condensation reaction, nitrocompound.