

文章编号: 1006-9941(2011)03-0243-04

1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯脒基)乙烷的合成、表征和晶体结构

周 诚, 周彦水, 霍 欢, 毕福强, 王伯周, 马亚南

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 采用高锰酸钾/盐酸体系氧化氨基的方法获得了1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯脒基)乙烷, 收率为70%, 用核磁、红外、质谱、元素分析等方法对该产物进行了结构表征。以二氯甲烷为溶剂制备出了其单晶, 用X射线单晶衍射仪测定了晶体结构。结果表明, 该化合物的分子式为 $C_2H_2Cl_2N_4O_4$, 相对分子质量为 216.98, 该晶体为正交晶系, 属 Pbcn 空间群, 晶体学参数为: $a = 0.9940(17)$ nm, $b = 1.0628(19)$ nm, $c = 1.4487(3)$ nm, $V = 1.5304(5)$ nm³, $Z = 8$, $D_c = 1.883$ g · cm⁻³, $F(000) = 864$, $R_1 = 0.0325$, $\omega R_2 = 0.0784$ 。该化合物的熔点为 90 °C, 起始分解温度为 136.6 °C, 较 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯 (FOX-7) 有大幅度下降, 表明其热稳定性较 FOX-7 差。

关键词: 物理化学; 晶体结构; 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯 (FOX-7); 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯脒基)乙烷; 合成; 亲电取代反应
中图分类号: TJ55; O64 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.001

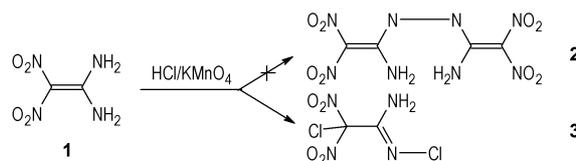
1 引 言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯 (FOX-7) 是瑞典^[1] 1998 年研制的一种不敏感高能单质炸药, 能量与常用的 RDX 相当, 感度明显低于 RDX, 具有良好的热稳定性和化学稳定性, 综合性能较好, 有望成为不敏感弹药组分而备受关注^[2-16]。FOX-7 是含有硝基、氨基和双键三种官能团的对称结构, 分子呈波浪形层状堆积, 表现出感度低、溶解性差和没有熔点的特性。同时, 也使 FOX-7 表现出多种晶型^[17], 在一定的温度变化情况下, 会发生晶型转变, 晶体密度也会变化, 这给应用带来了一定的问题。

本研究原设计是对 FOX-7 的分子结构进行修饰以改变其晶型转变产生的问题。设计的方案是用高锰酸钾/盐酸体系氧化氨基, 以期得到偶氮类化合物 **2** (Scheme 1)。对实验获得的样品进行结构分析后, 鉴定样品为 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯脒基)乙烷 **3**, 而非预期的偶氮类产物。但是, 该反应证实了 FOX-7 易发生亲电取代反应的特点。Herve 等^[18] 报道了 FOX-7 和 *N*-氯丁二酰亚胺 (NCS) 在甲醇中发生亲电取代生成该产物的反应, 收率为 75%, 但未获得其单晶分子结构。本试验采用较文献^[18] 更为简便的方法, 以常用试剂盐酸和高锰酸钾代替文献中价格昂贵的 NCS 试剂, 合成了 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯脒基)乙烷 **3**, 收率为 70%。

收稿日期: 2010-09-06; 修回日期: 2010-10-26

作者简介: 周诚 (1975 -), 男, 副研究员, 主要从事含能材料合成研究。
e-mail: zhouchen@163.com



Scheme 1

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

FOX-7 为自制 (按文献^[10-11] 方法合成), 纯度为 98.5%; 盐酸、高锰酸钾、二氯甲烷均为分析纯。

美国 Nicolet 公司 Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱仪 (KBr); 日本岛津 GC-MS-QP 2010 Plus 型质谱仪; 瑞士 Bruker 公司 AV 500 型 (500 MHz) 超导核磁共振波谱仪; 德国 Elementar 公司 Vario EL III 型自动微量有机元素分析仪; 德国 Bruker 公司 Smart APEX II CCD 面探 X 射线单晶衍射仪。

2.2 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯脒基)乙烷 **3** 的合成

将 1.50 g (0.01 mol) FOX-7 加入到 20 mL (36%) 盐酸中, 在 20 °C 时缓慢滴加溶有 1.60 g (0.01 mol) 高锰酸钾水溶液, 加料完毕后, 升温至 30 °C 反应 1 h, 降温至室温过滤, 洗涤, 干燥。用二氯甲烷精制, 得到白色晶体 1.50 g, 收率为 70%, m. p.: 89 ~ 90 °C (毛细管法)。

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 8.412 (s, 2H);
¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 120.523, 156.147;

^{15}N NMR (acetone- d_6 , 500 MHz), δ : 85.126 (NH_2); 215.568 ($\text{C}=\text{N}$); 357.269 (NO_2); IR (KBr, cm^{-1}): 3435, 3300 ($\text{N}-\text{H}$), 1647 ($-\text{NO}_2$), 1604 ($\text{N}-\text{H}$), 1369, 1339, 1299 ($-\text{NO}_2$), 1055, 956, 834, 793, 772, 623, 452; EI-MS m/z (%): 216 (M^+ , 22), 170 (100), 89 (45), 62 (35); 元素分析 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4$ (%): 计算值(实测值) C 11.07(11.29), H 0.929(0.995), N 25.82(25.43)。

2.3 单晶培养

称取适量的精制样品溶于稍过量的二氯甲烷中, 将溶液过滤后于 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温箱内静置, 7 d 后得到可用于晶体结构测定的无色单晶。

2.4 晶体结构测定

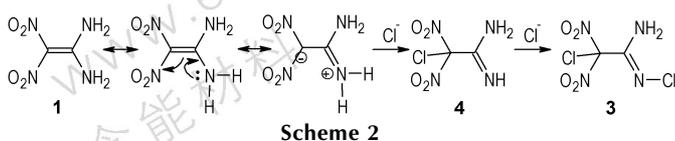
选取尺寸 $0.37\text{ mm} \times 0.27\text{ mm} \times 0.16\text{ mm}$ 单晶, 在 Bruker Smart APEII CCD 面探 X 射线单晶衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071073\text{ nm}$), 以 ω - θ 方式扫描, 在 $296(2)\text{ K}$ 温度下, 在 $2.81^\circ \leq \theta \leq 25.09^\circ$, $-11 \leq h \leq 9$, $-7 \leq k \leq 12$, $-14 \leq l \leq 17$ 范围内, 共收集衍射点 7023 个, 其中独立衍射点 1364 个 [$R_{\text{int}} = 0.0247$]。全部数据经 Lp 因子校正和经验吸收校正, 由直接法和 Fourier 合成法求解, 经全矩阵最小二乘法对 F2 进行修正。计算用 SHELXL 97 程序完成。

3 结果与讨论

3.1 反应机理探讨

FOX-7 分子是一种硝基-烯胺结构, 因为在氨基上有氢, 会发生电子重排变为亚胺形式^[12]。这样从结构上可以看出, FOX-7 有两个可以反应的位置, 一个是在碳上, 一个是在氮上, 可能发生反应的类型有三种: 氨基相连碳上的亲核取代反应, 氨基或带负电性碳上的亲电反应, 碳碳双键的加成反应。

本反应生成 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯脒基)乙烷 3 可能的反应机理为: 氯离子和 FOX-7 分子带负电性的碳发生亲电反应生成 1-氯-1,1-二硝基乙脒 4, 化合物 4 中 N 双键上的氢原子在离域作用下十分活泼, 和氯离子进一步发生取代反应就得到 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯脒基)乙烷 3 (Scheme 2)。



3.2 晶体结构分析

该晶体分子结构和分子在晶胞中的堆积分别如图

1 和图 2 所示, 非氢原子坐标和等效温度因子、键长、键角、扭转角和各向异性移动参数数据见表 1 ~ 表 5。

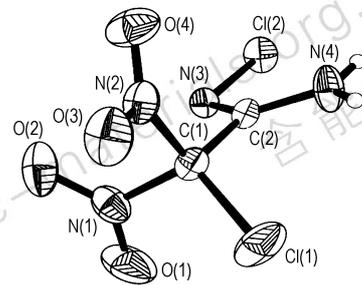


图 1 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯脒基)乙烷的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of the title compound

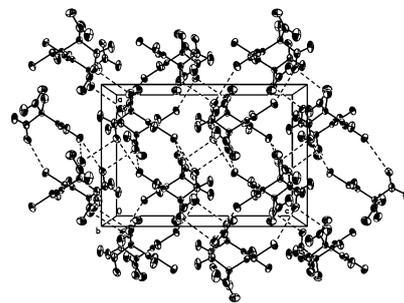


图 2 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯脒基)乙烷的晶胞堆积

Fig. 2 Packing diagram in a unit cell of the title compound

表 1 非氢原子坐标 ($\times 10^4$) 和等效温度因子 ($\text{nm}^2 \times 10^5$)

Table 1 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{nm}^2 \times 10^5$)

atom	X	Y	Z	U(eq)
Cl(1)	4527(1)	2597(1)	3767(1)	84(1)
Cl(2)	1327(1)	283(1)	1596(1)	57(1)
N(1)	3997(2)	142(2)	3935(1)	60(1)
N(2)	2394(2)	1612(2)	4625(1)	50(1)
N(3)	2265(2)	286(1)	2595(1)	39(1)
N(4)	2097(2)	2500(2)	2552(1)	59(1)
O(1)	5031(2)	-44(3)	3530(2)	106(1)
O(2)	3414(3)	-569(2)	4430(2)	86(1)
O(3)	2915(2)	1982(2)	5322(1)	76(1)
O(4)	1245(2)	1329(2)	4522(1)	76(1)
C(1)	3318(2)	1441(2)	3773(1)	42(1)
C(2)	2492(2)	1399(2)	2892(1)	35(1)

表 2 化学键长

Table 2 Bond lengths (nm) for the title compound

bond	length/nm	bond	length/nm
Cl(1)—C(1)	0.1719(2)	N(2)—C(1)	0.1548(3)
Cl(2)—N(3)	0.1722(17)	N(3)—C(2)	0.1279(2)
N(1)—O(2)	0.1193(3)	N(4)—C(2)	0.1328(3)
N(1)—O(1)	0.1199(3)	N(4)—H(4A)	0.08600
N(1)—C(1)	0.1554(3)	N(4)—H(4B)	0.08600
N(2)—O(4)	0.1191(3)	C(1)—C(2)	0.1520(3)
N(2)—O(3)	0.1201(2)		

表 3 键角

Table 3 Bond angles for the title compound

bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
O(2)—N(1)—O(1)	127.3(3)	C(2)—C(1)—N(2)	110.6(16)
O(2)—N(1)—C(1)	116.3(2)	C(2)—C(1)—N(1)	109.6(16)
O(1)—N(1)—C(1)	116.4(2)	N(2)—C(1)—N(1)	104.0(16)
O(4)—N(2)—O(3)	127.0(2)	C(2)—C(1)—Cl(1)	113.2(14)
O(4)—N(2)—C(1)	116.1(17)	N(2)—C(1)—Cl(1)	109.5(14)
O(3)—N(2)—C(1)	116.9(2)	N(1)—C(1)—Cl(1)	109.4(15)
C(2)—N(3)—Cl(2)	112.3(13)	N(3)—C(2)—N(4)	129.7(18)
C(2)—N(4)—H(4A)	120.0	N(3)—C(2)—C(1)	113.8(16)
C(2)—N(4)—H(4B)	120.0	N(4)—C(2)—C(1)	116.5(17)
H(4A)—N(4)—H(4B)	120.0		

表 4 扭转角

Table 4 Torsion angles for the title compound

bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
O(4)—N(2)—C(1)—C(2)	20.8(3)	O(2)—N(1)—C(1)—Cl(1)	140.1(2)
O(3)—N(2)—C(1)—C(2)	-161.2(19)	O(1)—N(1)—C(1)—Cl(1)	-41.6(3)
O(4)—N(2)—C(1)—N(1)	-96.9(2)	Cl(2)—N(3)—C(2)—N(4)	1.2(3)
O(3)—N(2)—C(1)—N(1)	81.2(2)	Cl(2)—N(3)—C(2)—C(1)	-179.97(13)
O(4)—N(2)—C(1)—Cl(1)	146.24(19)	N(2)—C(1)—C(2)—N(3)	-98.7(2)
O(3)—N(2)—C(1)—Cl(1)	-35.7(2)	N(1)—C(1)—C(2)—N(3)	15.4(2)
O(2)—N(1)—C(1)—C(2)	-95.2(2)	Cl(1)—C(1)—C(2)—N(3)	137.9(16)
O(1)—N(1)—C(1)—C(2)	83.1(3)	N(2)—C(1)—C(2)—N(4)	80.3(2)
O(2)—N(1)—C(1)—N(2)	23.2(3)	N(1)—C(1)—C(2)—N(4)	-165.6(19)
O(1)—N(1)—C(1)—N(2)	-158.6(2)	Cl(1)—C(1)—C(2)—N(4)	-43.1(2)

表 5 各向异性移动参数($\text{nm}^2 \times 10^5$)Table 5 Anisotropic displacement parameters ($\text{nm}^2 \times 10^5$) for the title compound

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl(1)	86(1)	104(1)	64(1)	0(1)	-11(1)	-60(1)
Cl(2)	73(1)	50(1)	47(1)	-8(1)	-17(1)	-10(1)
N(1)	66(1)	72(1)	43(1)	-2(1)	-12(1)	13(1)
N(2)	72(1)	44(1)	34(1)	-3(1)	3(1)	-3(1)
N(3)	47(1)	34(1)	37(1)	-3(1)	-4(1)	-3(1)
N(4)	100(2)	32(1)	45(1)	0(1)	-18(1)	-5(1)
O(1)	67(1)	155(2)	96(2)	2(2)	4(1)	49(2)
O(2)	139(2)	54(1)	66(1)	12(1)	9(1)	16(1)
O(3)	118(2)	77(1)	35(1)	-11(1)	-7(1)	-12(1)
O(4)	60(1)	114(2)	55(1)	-12(1)	15(1)	-10(1)
C(1)	47(1)	45(1)	35(1)	-1(1)	0(1)	-11(1)
C(2)	43(1)	32(1)	31(1)	0(1)	3(1)	-5(1)

分析结果表明,该晶体分子式为 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4$, 相对分子质量为 216.98, 为正交晶系, 空间群属 Pbcn 。晶体学参数为: $a = 0.9940(17) \text{ nm}$, $b = 1.0628(19) \text{ nm}$, $c = 1.4487(3) \text{ nm}$, $V = 1.5304(5) \text{ nm}^3$, $Z = 8$, $D_c = 1.883 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 864$ 。原子坐标由直接法解出。结构参数 110 个, 用全矩阵最小二乘法修正(对于氢原子采用各向同性温度因子, 对于非氢原子采用各向异性温度因子)。对于 $I > 2\sigma(I)$ 数据的最终偏差因子

$R_1 = 0.0325$, $\omega R_2 = 0.0784$, 对全部数据的偏差因子 $R_1 = 0.0356$, $\omega R_2 = 0.0811$, 最佳拟合度 $S = 1.088$, $\omega = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0622p)^2]$, $p = [F_o^2 + 2Fc^2]/3$ 。最终最大参数位移 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$, $(\Delta\rho)_{\max} = 0.242 \times 10^{-3} \text{ e} \cdot \text{nm}^3$, $(\Delta\rho)_{\min} = -0.317 \times 10^{-3} \text{ e} \cdot \text{nm}^3$ 。

以上结果得出, $\text{C}(1) - \text{C}(2)$ 键长为 $0.1520(3) \text{ nm}$, 以 $\text{C}(1)$ 原子为中心, 键角 $\text{C}(2) - \text{C}(1) - \text{N}(1)$ 、 $\text{C}(2) - \text{C}(1) - \text{N}(2)$ 、 $\text{N}(2) - \text{C}(1) - \text{N}(2)$ 、 $\text{C}(2) - \text{C}(1) - \text{Cl}(1)$ 、 $\text{N}(1) - \text{C}(1) - \text{Cl}(1)$ 和 $\text{N}(2) - \text{C}(1) - \text{Cl}(1)$ 分别为 $109.63(16)^\circ$ 、 $110.63(16)^\circ$ 、 $104.02(16)^\circ$ 、 $113.20(14)^\circ$ 、 $109.42(15)^\circ$ 、 $109.54(14)^\circ$, 均约为 109.5° , 这表明和 $\text{Cl}(1)$ 原子相连后, $\text{C}(1)$ 原子发生了 sp^3 杂化, 目标化合物的构型由 FOX-7 分子的近似平面结构^[13] 转变为四面体结构。同时由于 $\text{Cl}(1)$ 原子的强电子斥力作用, 使两个硝基基团离 $\text{C}(1)$ 原子更远, 这表现为 $\text{N} - \text{C}$ 键长 [$\text{C}(1) - \text{N}(1)$ 为 $0.1554(3) \text{ nm}$, $\text{C}(1) - \text{N}(2)$ 为 $0.1548(3) \text{ nm}$] 较 FOX-7 分子中的 $\text{N} - \text{C}$ 键长 [$0.13938(18) \text{ nm}$ 和 $0.14184(18) \text{ nm}$] 要更长。 $\text{C}(2) - \text{N}(3)$ 键长为 $0.1279(2) \text{ nm}$, 是通常的双键特征键长。在 $\text{N}(3)$ 原子上由 $\text{Cl}(2)$ 原子取代氢原子后, 氨基上 $\text{C}(2) - \text{N}(4)$ 键长为 $0.1328(3) \text{ nm}$, 较 FOX-7 分子中的氨基 $\text{N} - \text{C}$ 键长 [$0.1306(2) \text{ nm}$ 和 $0.1322(2) \text{ nm}$] 要稍长, 这主要是 $\text{Cl}(2)$ 原子的离域作用。

一般情形下, 烷烃化合物相对分子质量增加后, 密度也相应增加。化合物 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯脒基)乙烷和 FOX-7 相比, 增加了两个较重的氯原子, 分子量有较大增加, 但密度仅为 $1.883 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 还略低于 FOX-7 ($D_c = 1.885 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 这主要是因为 FOX-7 分子呈层状堆积, 象波浪形, 层内还存在着大量的分子间氢键, 分子间结合紧密, 而化合物 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯脒基)乙烷改变了这种平面结构, 增加了分子间的距离, 使分子不能紧密堆积, 因此其密度没有提高。同时化合物的熔点有大幅度下降(为 90°C), 分解温度也降低(为 136.6°C), 这表明其热稳定性较 FOX-7 差。

4 结 论

(1) 在酸性条件下, FOX-7 氨基上氢原子会发生电子重排变为亚胺形式, 易发生亲电取代反应。

(2) 首次制备出 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯脒基)乙烷单晶, 用 X 射线单晶衍射仪测定了晶体结构, 晶体为正交晶系, 属 Pbcn 空间群, $D_c = 1.883 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

(3) 1-氯-1,1-二硝基-2-(*N*-氯脒基)乙烷改变了 FOX-7 的平面结构, 增加了分子间的距离, 使分子不

能紧密堆积,因此密度没有提高,熔点和分解温度降低,表明其热稳定性较 FOX-7 差。

参考文献:

- [1] Latypov N V, Bergman J, Langlet A, et al. Synthesis and reaction of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54: 11525 - 11536.
- [2] Östmark H, Langlet A, Bergman H, et al. FOX-7: A new explosive with low sensitivity and high performance [C] // Proc. 11th Int. Symposium on Detonations, Snowmass, Colorado, USA, 1998.
- [3] Helen Dorsett. Computational studies of FOX-7, a new insensitive explosive [R]. DSTO-TR-1054, 2000.
- [4] Waldemar A, Trzciski, Stanisaw Cudzio, et al. Investigation of sensitivity and detonation properties of FOX-7 [C] // 31st Int. Annu. Conf. ICT, Germany, Karlsruhe, 2000.
- [5] Östmark H, Bergman H, Bemm U, et al. 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7)-properties, analysis and scale-up [C] // 32nd Int. Annu. Conf. ICT, Germany, Karlsruhe, 2001.
- [6] Eldsater C, Edvinsson H, Johansson M, et al. Formulations of PBX's based on 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) [C] // 32nd Int. Annu. Conf. ICT, Germany, Karlsruhe, 2001.
- [7] Karlsson S, Östmark H, Eldsater C, et al. Detonation and sensitivity properties of FOX-7 and formulations containing FOX-7 [C] // 12th Int. Symposium on Detonations. San Diego, California, 2002.
- [8] 蔡华强, 郁卫飞, 田野, 等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成研究 [J]. 含能材料, 2003, 11(1): 1 - 3.
CAI Hua-qiang, YU Wei-fei, TIAN Ye, et al. Study on synthesis of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(1): 1 - 3.
- [9] 蔡华强, 舒远杰, 郁卫飞, 等. FOX-7 的合成和反应机理研究 [J]. 化学学报, 2004, 62(3): 295 - 301.
CAI Hua-qiang, SHU Yuan-jie, YU Wei-fei, et al. Study on synthesis of FOX-7 and its reaction mechanism [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2004, 62(3): 295 - 301.
- [10] 王锡杰, 周诚, 王伯周, 等. 高收率合成 DADE 的新方法 [J]. 火炸药学报, 2005, 28(1): 61 - 62.
WANG Xi-jie, ZHOU Cheng, WANG Bo-zhou, et al. An improved synthetic method of DADE with high yield [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2005, 28(1): 61 - 62.
- [11] 周诚, 周彦水, 黄新萍, 等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成和性能 [J]. 火炸药学报, 2005, 28(2): 65 - 67.
ZHOU Cheng, ZHOU Yan-shui, HUANG Xin-ping, et al. Synthesis and properties of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2005, 28(2): 65 - 67.
- [12] 付秋波, 舒远杰, 黄奕刚, 等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成和性能研究 [J]. 有机化学, 2006, 26(10): 1409 - 1413.
FU Qiu-bo, SHU Yuan-jie, HUANG Yi-gang, et al. Synthesis and properties of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *Chin J Org Chem*, 2006, 26(10): 1409 - 1413.
- [13] 周诚, 黄新萍, 周彦水, 等. FOX-7 的晶体结构和热分解特性研究 [J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 60 - 64.
ZHOU Cheng, HUANG Xin-ping, ZHOU Yan-shui, et al. Crystal structure and thermal decomposition of FOX-7 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2007, 30(1): 60 - 64.
- [14] 陈中娥, 李忠友, 姚南, 等. FOX-7 及含 FOX-7 的 HTPB 推进剂安全性能 [J]. 含能材料, 2010, 18(3): 316 - 319.
CHENG Zhong-e, LI Zhong-you, YAO Nan, et al. Safety property of FOX-7 and HTPB propellants with FOX-7 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(3): 316 - 319.
- [15] 蔡华强, 舒远杰, 郁卫飞, 等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烷的研究发展 [J]. 含能材料, 2004, 12(2): 124 - 128.
CAI Hua-qiang, SHU Yuan-jie, YU Wei-fei, et al. Research development of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(2): 124 - 128.
- [16] 付秋波, 舒远杰, 黄奕刚, 等. FOX-7 的热分解动力学 [J]. 四川兵工学报, 2009, 30(6): 15 - 17.
- [17] Kempa P B, Herrmann M, Molina F J, et al. Phase transitions of FOX-7 studied by X-ray diffraction and thermal analysis [C] // 35th Int. Annu. Conf. ICT, Germany, Karlsruhe, 2004.
- [18] Herve G, Jacob G, Latypov N V. The reactivity of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) [J]. *Tetrahedron*, 2005, 61: 6743 - 6748.
- [19] 邢其毅, 徐瑞秋, 周政, 等. 基础有机化学. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 1994: 701 - 702.

Synthesis and Crystal Structure of 1-Chloro-1,1-dinitro-2-(N-chloroamidino)-ethane

ZHOU Cheng, ZHOU Yan-shui, HUO Huan, BI Fu-qiang, WANG Bo-zhou, MA Ya-nan

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

Abstract: 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) was investigated in oxidation reactions. 1-Chloro-1,1-dinitro-2-(N-chloroamidino)-ethane was obtained in a mixture of potassium permanganate and concentrated hydrochloric acid with the yield of 70%. The reactivity of electrophilic substitution reaction of FOX-7 was confirmed, and the reaction mechanism was investigated. The structure was identified by NMR, IR, MS and elemental analysis. The single crystal of 1-chloro-1,1-dinitro-2-(N-chloroamidino)-ethane was cultivated from dichloromethane. The crystal structure was determined by a X-ray single crystal diffractometer. Results show that the empirical formula is $C_2H_2Cl_2N_4O_4$ and the formula weight is 216.98, the crystal is orthorhombic system, space group Pbcn with crystal parameters of $a = 0.9940(17)$ nm, $b = 1.0628(19)$ nm, $c = 1.4487(3)$ nm, $V = 1.5304(5)$ nm³, $Z = 8$, $D_c = 1.883$ g · cm⁻³, $F(000) = 864$, $R_1 = 0.0325$, $\omega R_2 = 0.0784$. The compound's melting point is 90 °C, decomposition temperature is 136.6 °C, so, the thermal stability is short of FOX-7.

Key words: physical chemistry; crystal structure; 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7); 1-chloro-1,1-dinitro-2-(N-chloroamidino)-ethane; synthesis; electrophilic substitution reaction

CLC number: T155; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.001