

文章编号:1006-9941(2022)12-1191-06

高纯3,5-二氨基-2,4,6-三硝基氯苯的合成

罗郑航¹,王嘉璇¹,王雨晴¹,王鑫雨¹,张笑天¹,张理¹,张勇²,黄明²,杨海君¹

(1.西南科技大学材料与化学学院,四川绵阳621010;2.中国工程物理研究院化工材料研究所,四川绵阳621999)

摘要:为了合成高纯3,5-二氨基-2,4,6-三硝基氯苯(DATNCB),分别以1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯(TCTNB)或苦味酸(2)为原料,对DATNCB的合成进行了路径筛选及工艺优化研究。采用红外光谱、核磁共振、质谱分析对产物进行了结构表征;通过差示扫描量热和热失重分析仪研究了DATNCB的热分解及热失重历程;采用高效液相色谱对DATNCB进行了纯度分析。结果表明:以苦味酸为原料,经间接芳香亲核取代(VNS)氨基化再氯代是大量合成高纯DATNCB的适宜路线,总收率为39.2%;当VNS氨基化温度为90℃,后处理pH值为3时,3,5-二氨基-2,4,6-三硝基苯酚(3)的收率最高为74.8%;以三氯氧磷/*N,N*-二甲基苯胺为氯代试剂,反应温度为80℃,反应时间为10h时,DATNCB的收率最高为52.4%;DATNCB的熔融温度为224.0℃,在179.7~270.9℃范围内存在1个失重阶段,失重率为91.6%,峰值分解温度为256.1℃;未经进一步纯化时DATNCB的纯度即达到97.09%,经乙酸乙酯/石油醚重结晶纯化后纯度达到99.8%。

关键词:内标物;高纯DATNCB;VNS氨基化;氯代反应;热性能

中图分类号:TJ55;O64

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2022051

0 引言

3,5-二氨基-2,4,6-三硝基氯苯(DATNCB)是含氯法合成1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)中的杂质之一^[1-8]。杂质会对TATB贮存稳定性、药柱成型和强度、装备寿命等产生不良影响^[9],因此,必须准确测定TATB的纯度,以确保TATB应用质量。

高效液相色谱法内标法(HPLC)是测定物质纯度的一种常用方法^[10],具有简便快捷、误差小、可靠性高等优点。DATNCB与TATB结构类似,其色谱和光谱行为与TATB相似^[11],可将高纯DATNCB作为HPLC内标法检测无氯TATB纯度的内标物质。此外,DATNCB也可以作为TATB衍生物的合成中间体,用

于合成潜在的高能低感含能材料^[12]。DATNCB作为含氯法合成TATB过程中的杂质,含量极少,很难大量获得。2013年,刘祖亮等^[13-14]首次以1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯(TCTNB)为原料合成了DATNCB,但该路线存在原料难得,选择性差,产品分离纯化困难,目标化合物纯度较低等问题,不适于大量高纯DATNCB的合成。除此以外,还没有针对DATNCB合成的研究报道。因此,开展高纯DATNCB的合成方法研究,对TATB质量控制和新型含能材料的合成都具有重要意义。

本研究对高纯DATNCB的合成路线和工艺条件进行了探索,采用红外光谱、核磁共振、质谱、差示扫描量热、热重分析、高效液相色谱对合成得到的高纯DATNCB进行了结构表征、热稳定性分析以及纯度鉴定。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:三氟乙酸(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);4-氨基-1,2,4-三氮唑(ATA)(上海麦克林生化科技有限公司);三氯氧磷(POCl_3)、碳酸氢钾

收稿日期:2022-03-10;修回日期:2022-05-16

网络出版日期:2022-10-31

基金项目:国家自然科学基金面上项目(22075260);四川省自然科学基金面上项目(2022NSFSC0288);装备部基础科研项目(192Z22002)

作者简介:罗郑航(1997-),男,硕士研究生,主要从事含能材料合成研究。e-mail:970348272@qq.com

通信联系人:杨海君(1976-),男,教授,主要从事新型有机功能材料、新型含能材料合成及性能研究。e-mail:65818933@qq.com

引用本文:罗郑航,王嘉璇,王雨晴,等.高纯3,5-二氨基-2,4,6-三硝基氯苯的合成[J].含能材料,2022,30(12):1191-1196.

LUO Zheng-hang, WANG Jia-xuan, WANG Yu-qing, et al. Synthesis of High Purity 3,5-Diamino-2,4,6-trinitrochlorobenzene[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(12):1191-1196.

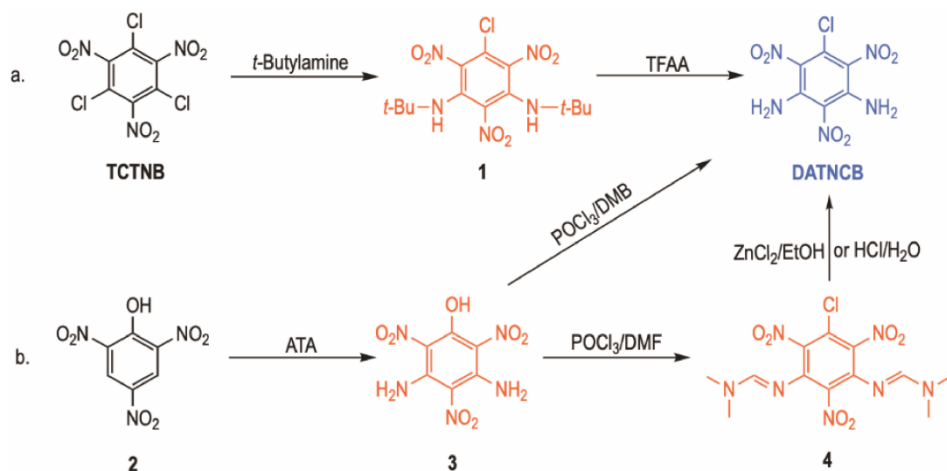
(KHCO_3)、二氯甲烷(DCM)、乙醇钠、二甲亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基苯胺(DMB)、叔丁胺(分析纯,成都市科隆化学品有限公司);三硝基苯酚(苦味酸)、TCTNB(实验室合成)。

仪器:美国Perkin Elmer公司傅里叶变换红外吸收光谱仪;Ultimate 3000DGLC双三元、二维液相色谱

谱,中国赛莫飞世尔科技;瑞士Brucker Avance 600型核磁共振波谱仪;美国TA公司Q200 DSC测试仪;美国TA仪器公司SDT Q600同步热分析仪。

1.2 DATNCB的合成

分别以TCTNB、苦味酸(2)等为原料,合成DATNCB路线如Scheme 1所示。



Scheme 1 Synthesis of DATNCB from TCTNB and picric acid (2)

1.2.1 以TCTNB为原料合成DATNCB

将TCTNB(1.00 g, 3.16 mmol)和 KHCO_3 (1.27 g, 12.70 mmol)置于100 mL圆底烧瓶中,加入二氯甲烷(20 mL)。室温搅拌30 min后,逐滴加入叔丁胺(0.46 g, 6.32 mmol)和二氯甲烷(20 mL),滴加时间大约1 h,室温反应24 h。过滤不溶物,向滤液中缓慢滴加 CF_3COOH (5 mL),室温搅拌反应12 h。将反应液倒入冰水中,搅拌10 min,用饱和 K_2CO_3 水溶液调pH至弱酸性。过滤后滤液用二氯甲烷萃取(20 mL \times 3),合并有机相,硫酸镁干燥,过滤,真空旋干,硅胶柱层析分离得到DATNCB(0.11 g),产率12.5%。

1.2.2 以苦味酸(2)为原料合成DATNCB

3,5-二氨基-2,4,6-三硝基苯酚(3)的合成 将ATA(7.34 g, 87.30 mmol)和乙醇钠(12.00 g, 176.47 mmol)置于250 mL圆底烧瓶中,加入DMSO(180 mL)。室温搅拌1 h,逐滴滴加含有苦味酸(4.00 g, 17.46 mmol)的DMSO(40 mL)溶液,滴加时间约1 h。然后,加热至90 $^\circ\text{C}$,反应3 h。冷却至室温,缓慢倒入260 mL冰水混合物中。用盐酸调节pH至3,析出大量固体,过滤,乙醇和水各洗2次,DMSO/ H_2O 重结晶得到有金属光泽的黄绿色固体化合物3(3.38 g),产率74.8%。

FT-IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3441, 3370, 3316, 3265, 1615, 1493, 1553, 1334, 786, 695; ^{13}C -NMR(DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 113.38, 117.75, 147.09, 157.52;

^1H -NMR(DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 3.67(H, s), 9.15(2H, s); MS(ESI), m/z : 257.93[M-H] $^-$ 。

***N,N'*-5-氯-2,4,6-三硝基苯-1,3-二(*N,N*-二甲基甲脒)(4)的合成** 将化合物3(0.10 g, 0.39 mmol)置于25 mL圆底烧瓶中,加入 POCl_3 (0.8 mL),搅拌下缓慢滴加*N,N*-二甲基甲脒(0.06 g, 0.77 mmol),滴加完毕后加热至50 $^\circ\text{C}$ 反应7 h。冷却至室温,缓慢倒入冰水混合物中,搅拌使 POCl_3 完全水解,整个水解过程温度不超过40 $^\circ\text{C}$ 。体系中有大量黄色固体析出,过滤,水洗,干燥得到化合物4(0.13 g),产率86.0%。

FT-IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3480, 3375, 2931, 1645, 1541, 1428, 1089, 1072, 965; ^{13}C -NMR(DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 34.27, 119.23, 137.70, 139.51, 141.09, 156.02; ^1H -NMR(DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 2.82(3H, s), 3.02(3H, s), 7.72(H, s); MS(ESI), m/z : 388.07645[M+H] $^+$ 。

DATNCB的合成——化合物4水解法 将化合物4(0.05 mg, 0.13 mmol)悬浮于pH=2的HCl/ H_2O (10 mL)中,45 $^\circ\text{C}$ 下搅拌6 h,用乙酸乙酯萃取(10 mL \times 3),合并有机相,饱和碳酸氢钠洗涤(10 mL \times 3),硅胶柱层析分离得到黄色DATNCB固体(3.40 mg),产率9.4%。

DATNCB的合成——化合物4醇解法 将化合物4(0.05 g, 0.13 mmol)溶解于乙醇(10 mL)中,加入无

水氯化锌(35.2 mg, 0.26 mmol), 常温下搅拌 8 h, 减压蒸出溶剂, 硅胶柱层析得到黄色 DATNCB 固体(1.90 mg), 产率 5.3%。

DATNCB 的合成——化合物 3 氯代法 将化合物 3 (0.98 g, 3.78 mmol) 置于 25 mL 圆底烧瓶中, 加入 POCl₃ (8 mL), 搅拌下缓慢滴加 *N,N*-二甲基苯胺 (DMB, 0.46 g, 3.78 mmol), 反应体系变为墨绿色。滴加完毕后, 80 °C 下反应 10 h, 冷却, 将反应液缓慢倒入 50 mL 冰水混合物中, 搅拌使得 POCl₃ 完全水解, 整个过程体系温度不得超过 40 °C。体系中有大量固体析出, 过滤, 水洗, 干燥后得 1.00 g 棕色固体。用乙酸乙酯提取(20 mL×3), 合并乙酸乙酯相, 干燥, 旋蒸除去溶剂, 得黄色 DATNCB 固体(0.55 g), 产率 52.4%。

T_m : 224 °C (DSC, 10 K·min⁻¹); FT-IR (KBr, ν /cm⁻¹): 3349, 3335, 1604, 1556, 1509, 1278, 785; ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 120.15, 126.21, 127.07, 142.12; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 8.08 (4H, d); MS (ESI), m/z : 275.97595 [M-H]⁻。

1.3 分析表征

采用高效液相色谱 (HPLC) 对未经纯化的 DATNCB 和经乙酸乙酯/石油醚重结晶纯化的 DATNCB 进行了检测。测试条件: 色谱柱 (Zorbax-SB-C18, 4.6 mm×250 mm, 5 μ L), 流动相为甲醇:水=70:30, 流速 0.8 mL·min⁻¹, 检测波长 230 nm, 进样量 10 μ L。

采用热重及差示扫描量热联用仪 (DSC-TG) 对 DATNCB 进行了热分析。测试条件: N₂ 氛围, 升温速率 10 K·min⁻¹, 升温范围 25~500 °C。

2 结果与讨论

2.1 DATNCB 合成路线筛选

研究分别以 TCTNB 或苦味酸 (2) 为原料, 对 DATNCB 的合成路线进行了筛选研究。

以 TCTNB 为原料, 通过叔丁胺亲核取代合成 DATNCB。研究发现, 在不同反应条件下都始终得到一、二和三取代产物的混合物^[15]。虽然该方法原料基本转化完全, 也确实可以得到 DATNCB, 但反应选择性太差, 导致分离纯化困难, 产率低, 不适于较大量高纯 DATNCB 的合成。

以苦味酸 (2) 为原料, 通过 VNS 氨基化合成得到 3,5-二氨基-2,4,6-三硝基苯酚 (3), 然后通过氯代试剂将化合物 3 的酚羟基氯代^[16], 成功得到 DATNCB。

实验以 SOCl₂ 或 POCl₃ 为氯代试剂, 对化合物 3 进行了氯代条件筛选研究, 结果见表 1。

表 1 化合物 3 的氯代反应

Table 1 The chlorination of compound 3

number	reagent	temperature / °C	solubility	product	yield / %
1	POCl ₃	80	insoluble	-	0.0
2	POCl ₃ /DCM	reflux	soluble	-	0.0
3	POCl ₃ /DMF	80	soluble	4	86.0
4	SOCl ₂ /DMF	80	soluble	4	53.0
5	POCl ₃ /DMB	80	soluble	DATNCB	52.4

由表 1 可知, 以 POCl₃ 作为氯代试剂和溶剂时, 无法得到 DATNCB; 加入 DCM 作为溶剂, 薄层色谱法 (TLC) 检测发现反应依旧无法进行; 加入 DMF 作为助溶剂, 化合物 3 会迅速发生反应, 但酚羟基被氯代的同时, 其氨基也与 DMF 反应生成了甲脒, 最终高产率地得到化合物 4; 采用 SOCl₂/DMF 体系, 也高产率地得到了化合物 4。

化合物 4 会在酸性体系下氨解形成胺类化合物。实验采用 HCl/H₂O 或 ZnCl₂/EtOH 体系对化合物 4 进行水解或醇解研究。TLC 监测发现有 DATNCB 生成, 但反应速度很慢, 产物复杂, 经后处理 HCl/H₂O 产率为 9.4%, ZnCl₂/EtOH 产率为 5.3%。虽然化合物 4 的产率很高, 但其水解或醇解反应复杂、产率低、纯化困难, 因而该方法也不适于高纯 DATNCB 的大量合成。

通常 *N,N*-二甲基苯胺 (DMB) 可以促进酚羟基氯代, 并且不与氨基发生反应^[17]。实验中, 尝试以 POCl₃/DMB 体系对化合物 3 进行氯代。结果证明, 化合物 3 可以顺利反应得到所需要的 DATNCB 产品, 并且该反应后处理简单, 产物单一, 纯度较高, 是高纯 DATNCB 大量合成的适宜路线。

路线筛选研究确定了高纯 DATNCB 适宜的合成路线, 即以苦味酸 (2) 为原料, 经 VNS 氨基化、POCl₃/DMB 氯代来合成 DATNCB。

2.2 DATNCB 合成条件优化

2.2.1 反应温度和后处理 pH 值对 3,5-二氨基-2,4,6-三硝基苯酚 (3) 产率的影响

化合物 3 是 DATNCB 合成的关键中间体。P. F. Pagoria 等^[18] 最初将 VNS 氨基化反应用于多硝基芳环上引入氨基, 发现温度是影响 VNS 反应产率的关键因素, 并且由于化合物 3 具有两性, 后处理溶液的酸碱度对产物产率也会有较大影响, 因此研究了当反应温度

为3 h时,温度和后处理pH对化合物3产率的影响。

反应温度对化合物3产率的影响如图1所示。由图1可知,随着温度上升,化合物3的产率先逐渐增加,当温度超过90℃后,有所下降。这是因为氨基为给电子基,芳环上引入1个氨基后,会降低VNS氨基化的反应活性,因而在较低温下难以继续氨化使得反应速度变慢,导致产率偏低;而温度较高时,由于ATA热分解等原因,体系内出现明显碳化现象,导致产率偏低。综合考虑,确定苦味酸(2)二氨化反应的最佳温度为90℃。

不同后处理pH值对化合物3产率的影响如图2所示。由图2可知,随着后处理溶液pH值的降低,化合物3产率先逐渐增加,当pH值低于3后,有所下降。这是由于化合物3同时拥有酸性的酚羟基和碱性的氨基,过酸时氨基会与溶液中氢离子成铵盐而溶于水;过碱时酚羟基会被夺取活泼氢成酚盐也会溶于水,两者都会导致化合物3产率降低。结果表明,适宜的后处理溶液pH为3。

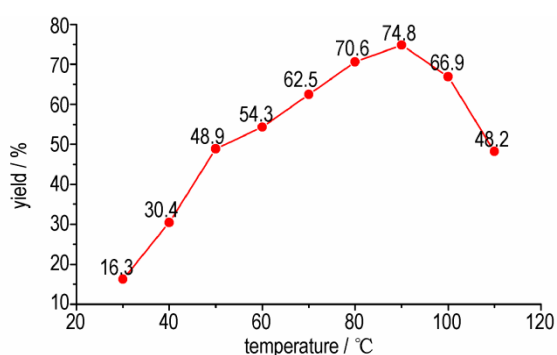


图1 温度对3,5-二氨基-2,4,6-三硝基苯酚(3)产率的影响

Fig.1 Effects of temperatures on the yields of 3,5-diamino-2,4,6-trinitrophenol (3)

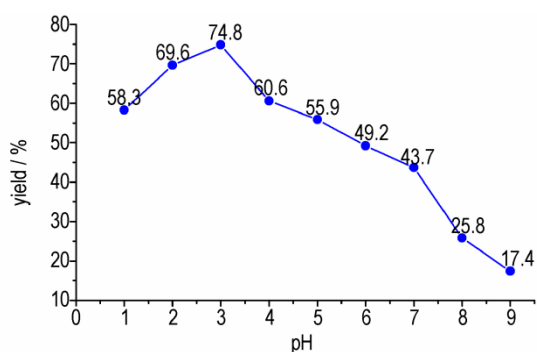


图2 pH对3,5-二氨基-2,4,6-三硝基苯酚(3)得率的影响

Fig.2 Effects of pH values on the yields of 3,5-diamino-2,4,6-trinitrophenol (3)

2.2.2 氯代温度对DATNCB产率的影响

在氯代酚羟基反应中,温度是影响产物产率的重

要因素之一。本实验在以 POCl_3 作为氯代试剂和溶剂,DMB作为氯代促进剂,反应时间为10 h条件下,考察了不同温度对DATNCB的产率的影响,结果见图3。

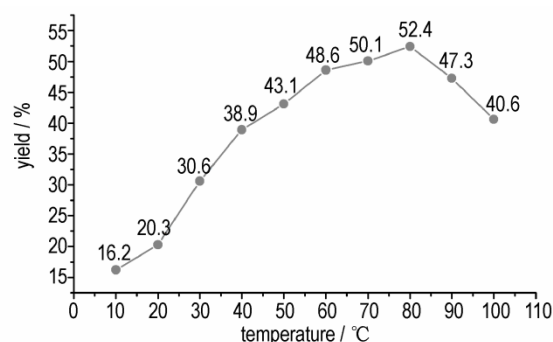


图3 氯代温度对DATNCB产率的影响

Fig.3 Effects of temperatures on the yields of DATNCB

由图3可知,DATNCB的产率随着氯代温度的上升先增加,后降低。当温度较低时,体系中始终会有部分原料未反应,导致产率偏低;而反应温度超过80℃后通过TCL检测发现,反应体系中副产物明显增加,分析认为是由于 POCl_3 、DMB和化合物3发生了一系列复杂的取代、加成反应,从而导致DATNCB产率偏低,因此氯代反应的最佳温度为80℃。

2.3 DATNCB的分析表征

2.3.1 DATNCB的高效液相色谱(HPLC)分析

对未经纯化的DATNCB和重结晶纯化的DATNCB进行了HPLC分析,结果如图4所示。由图4可以看出,未经纯化的DATNCB纯度较好,达97.09%(图4a),并且HPLC图谱中未见明显杂峰;利用二氯甲烷、乙醇、DMSO、乙酸乙酯/石油醚混合溶液等溶剂进行重结晶纯化探究,发现经乙酸乙酯/石油醚混合溶液重结晶纯化后,可得到高纯的DATNCB,纯度高达99.8%(图4b),满足其作为内标物质的纯度要求。

2.3.2 DATNCB的热分析(DSC-TG)测试

对DATNCB进行了热分析,结果如图5所示。由图5可知,DATNCB在224.0℃处有1个熔融吸热峰;在179.7~270.9℃范围内存在一明显质量损失过程,失重率达91.6%,在同一温度区间内DSC曲线上有1个尖锐的放热峰,峰值分解温度为256.1℃,表明该阶段为DATNCB的固相分解过程。热分析测试表明DATNCB是一个热稳定性良好的含能化合物,有望作为新型高能低感含能化合物的合成中间体,推动含能材料创新发展。

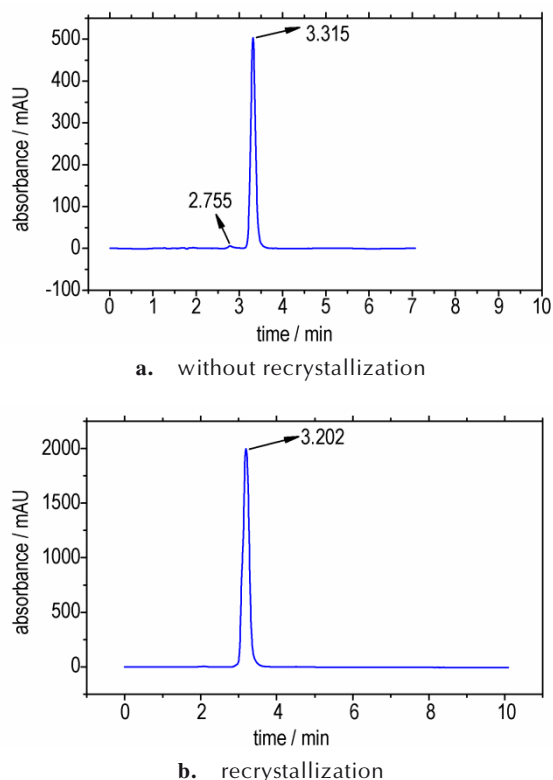


图4 DATNCB未纯化和纯化后的HPLC图

Fig.4 HPLC diagrams of DATNCB no purification and purification

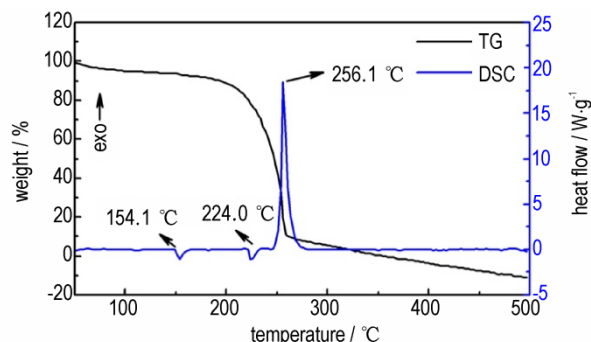


图5 DATNCB的TG-DSC曲线图

Fig.5 TG-DSC curves of DATNCB

3 结论

(1) 分别以1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯(TCTNB)和苦味酸(2)为原料,对高纯3,5-二氨基-2,4,6-三硝基氯苯(DATNCB)进行了合成反应过程筛选研究,得出了适于大量高纯DATNCB合成的新路线,即以苦味酸(2)为原料,经VNS氨基化、 POCl_3/DMB 氯代合成高纯DATNCB。

(2) 优化了高纯DATNCB的合成反应条件,确定

了当VNS氨基化温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}$,后处理溶液pH为3时,3,5-二氨基-2,4,6-三硝基苯酚(3)的产率最高达74.8%;氯代反应温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时,DATNCB产率最高达52.4%,总产率39.2%。经HPLC检测未经纯化的DATNCB纯度达97.09%,经乙酸乙酯/石油醚重结晶后DATNCB纯度达99.8%。

(3) 热分析结果表明,DATNCB的熔融温度为 $224.0\text{ }^\circ\text{C}$,存在一个尖锐的分解吸热峰,峰值分解温度为 $256.1\text{ }^\circ\text{C}$,是个热稳定性良好的含能化合物,有望作为新型高能低感含能化合物的合成中间体。

参考文献:

- [1] TAO Zhi-gang, XIN Zhao, JIANG Xi-ku, et al. A hexaazatriphenylene-based organogel that responds to silver (I) with high selectivity under aqueous condition[J]. *Tetrahedron Letters*, 2012, 53(14): 1840-1842.
- [2] HISAKI I, SUZUKI Y, GOMEZ E, et al. Docking strategy to construct thermostable, single-crystalline, hydrogen-bonded organic framework with high surface area [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 130(39): 12832-12837.
- [3] LAHIRI N, LOTFIZADEH N, TSUCHIKAWA R, et al. Hexaaminobenzene as a building block for a family of 2D coordination polymers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(1): 19-22.
- [4] OTT D G, BENZIGER T M. Preparation of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene from 3,5-dichloroanisole: US, 4997987 [P]. 1991.
- [5] MAHMOOD J, KIM D, JEON I Y, et al. Scalable synthesis of pure and stable hexaaminobenzene trihydrochloride [J]. *Synlett*, 2013, 24(2): 246-248.
- [6] ATKINS R L, NIELSEN A T, NORRIS W P. New method for preparing pentanitroaniline and triaminotrinitrobenzenes from trinitrotoluene: US, 4248798 [P]. 1981.
- [7] JUAREZ R, RAMOS M, SEGURA J L, et al. Synthesis and electrochemical and theoretical studies of V-shaped donor-acceptor hexaazatriphenylene derivatives for second harmonic generation [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2010, 75(22): 7542-7549.
- [8] ANTHONY J, BELLAMY, SIMON J W. A new synthetic route to 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2002, 27: 49-58.
- [9] 吕春绪. 硝化理论[M]. 南京: 江苏科技出版社, 1993: 6-58. LV Chun-xu. Nitrification theory [M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1993: 6-58.
- [10] 贾玲玲, 崔学文, 邓建平, 等. 四氯化锗产品纯度的检测方法: 中国, CN103439331A [P]. 2013. JIA Ling-ling, CUI Xue-Wen, DENG Jian-ping, et al. Test method for purity of germanium tetrafluoride products: CN, CN103439331A [P]. 2013.
- [11] CHU Gen-bai, LU Feng, XIN Jian-ting, et al. Excited-state dynamics and electron transfer process of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(60): 55560-55567.
- [12] HOU Ke-hui, MA Cong-ming, LIU Zu-liang. Synthesis of 2-azido-4-nitroimidazole and its derivatives for high-energy materials [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2013, 31(12): 1539-

- 1545.
- [13] HOU Ke-hui, MA Cong-ming, LIU Zu-liang. Synthesis, single crystal structure and performance of N-substituted derivatives of dinitroimidazole [J]. *New Journal of Chemistry*, 2013, 37 (9): 2837-2844.
- [14] 侯可辉, 刘祖亮. 3,5-二氯-2,4,6-三硝基苯胺及其衍生物的合成[J]. *应用化学*, 2013, 30(11): 3.
HOU Ke-hui, LIU Zu-liang. Synthesis of 3,5-dichloro-2,4,6-trinitrobenzenamine and its derivatives [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2013, 30(11): 3.
- [15] WANG Chun-meng, YANG Sheng-wei, TANG Kai-xiang, et al. Convenient synthesis of oxazolo [5,4-h] pyrrolo [4,3,2-de] quinolones via hypervalent iodine mediated intramolecular oxidative cyclization [J]. *Synthesis*, 2017, 49(19): 4517-4522.
- [16] GORDON A T, RAMAITE I D I, MNYAKENI-MOLEELE S S. Synthesis and biological evaluation of chromone-3-carboxamides [J]. *Organic Chemistry*, 2020(V): 148-160.
- [17] VESELÝ V, MEDVEDEVA A. Sur la préparation du 2,8-diméthyl-naphtalène [J]. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1931, 3: 440-447.
- [18] MITCHELL A R, COBURN M D, LEE G S, et al. Synthesis of trinitrophenol and triaminotrinitrobenzene (TATB): US, 7057073[P]. 2006.

Synthesis of High Purity 3,5-Diamino-2,4,6-trinitrochlorobenzene

LUO Zheng-hang¹, WANG Jia-xuan¹, WANG Yu-qing¹, WANG Xin-yu¹, ZHANG Xiao-tian¹, ZHANG Li¹, ZHANG Yong², HUANG Ming², YANG Hai-jun¹

(1. School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: In order to synthesize high-purity 3,5-diamino-2,4,6-trinitrochlorobenzene (DATNCB), the synthesis route screening and process optimization of DATNCB were studied with 1,3,5-trichloro-2,4,6-trinitrobenzene (TCTNB) or picric acid (**2**) as raw materials, respectively. The structure of the product was characterized by IR, NMR and MS; the thermal behavior of DATNCB was studied by DSC-TG; the purity of DATNCB was analyzed by HPLC. The results show that: the best synthetic route of DATNCB is starting from picric acid, then by via VNS amination followed by chlorination. The total yield is 39.2%. The highest yield of 3,5-diamino-2,4,6-trinitrophenol (**3**) was 74.8% when VNS amination temperature was 90 °C and post-treatment pH value was 3; the highest yield of DATNCB was 52.4% when phosphorus oxychloride/*N,N*-dimethylaniline was used as the chlorination reagent, the reaction temperature was 80 °C and the reaction time was 10 h. The melting point of DATNCB is 224.0 °C. There is only one weight loss stage in the range of 179.7-270.9 °C and the weight loss rate is 91.6%; the peak decomposition temperature is 256.1 °C. The purity of DATNCB reach 97.09% without further purification, and up to 99.8% after recrystallization with ethyl acetate/petroleum.

Key words: Internal standard material; 3,5-diamino-2,4,6-trinitrochlorobenzene (DATNCB); VNS amination; chlorination reaction; thermal performance

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022051

Grant support: The National Natural Science Foundation of China (No. 22075260); Natural Science Foundation of Sichuan Province (No. 2022NSFC0288); Equipment Department Scientific Research (192ZW22002)

(责编:王馨逸)