

N-(2,4,6-三硝基-3,5-二氨基苯基)- -3,5-二硝基-2-氨基吡啶的合成

王乃兴

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要 通过2-氨基吡啶和1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯的缩合反应,再经硝化和氯化反应,合成了题称化合物,并对有关理论问题作了说明。

关键词 硝基化合物 缩合反应 氯化反应

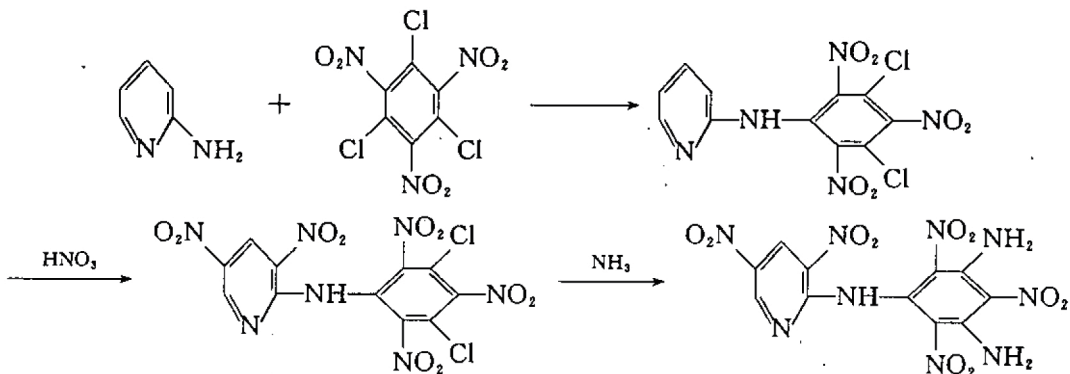
1 引言

美国 Los Alamos 国家实验室设计并合成的耐热含能材料 2,6-双-(三硝基苯氨基)-3,5-二硝基吡啶(PYX)^[1],由于其性能优异,在空间技术和地层深部得到了很好的应用^[2]。但是生产 PYX 所需要的主要原料 2,6-二氨基吡啶成本很高。为了降低成本,我们以国产的 2-氨基吡啶代替 2,6-二氨基吡啶,同 1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯发生亲核取代反应,再经过硝化反应给吡啶环上引入两个硝基,最后通过氯化反应,再给芳环上引入氨基,合成了题称化合物。

2 合成方法

我们曾用 2-氨基吡啶与 2,4-二硝基氯苯缩合,得到 N-2,4-二硝基苯基-2-氨基吡啶,再通过硝化反应引入三个硝基得到 2-苦氨基-3,5-二硝基吡啶^[3]。本文采用类似方法,先得到缩合和硝化产物,最后再引入两个氨基。

合成路线为:



2.1 仪器和设备

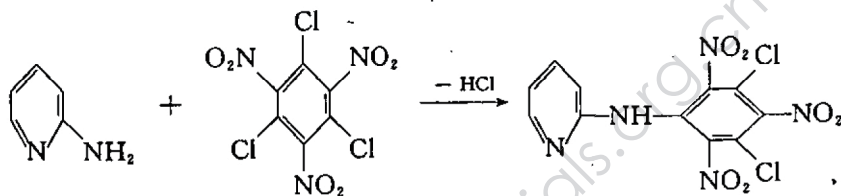
岛津 IR-408 红外光谱仪; FINNIGAN MAT-45B 型质谱仪; CARLO ERBA 元素分析仪。

2.2 试剂和材料

2-氨基吡啶、浓硝酸、浓氨水: 分析纯; 三硝基三氯苯: 用 1,3,5-三氯苯硝化后纯制; 1,3,5-三氯苯: 美国 Aldrich 化学品公司, GR 级。

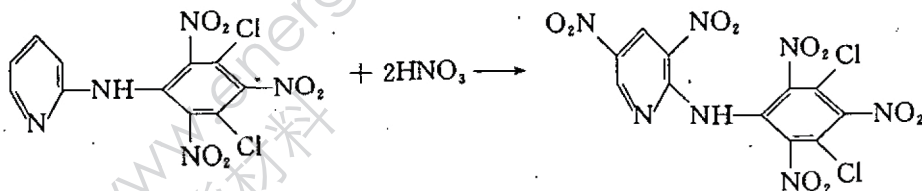
2.3 实验步骤

2.3.1 缩合反应



在一装有温度计、搅拌器和冷凝回流装置的 250ml 三颈瓶中加入 70ml 异丙醇作溶剂, 搅拌下加入 1.177g (0.012mol) 的 2-氨基吡啶, 再加入 3.80g (0.012mol) 的 1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯, 最后加入 1.01g (0.012mol) 碳酸氢钠, 在 80℃ 反应 3h, 冷至室温, 反应液倾入约 100ml 冷水中, 静置, 过滤, 充分水洗, 干燥得产物 3.72g, 得率 83%。IR (KBr): 3320 (-NH-); 3011 (Ar-H); 1600 (C-C); 1548, 1325 (-NO₂)cm⁻¹。

2.3.2 硝化反应



在一反应器中加入 45ml 98% 的发烟硝酸, 搅拌下慢慢加入 3.38g (0.009mol) 上述缩合产物 N-3,5-二氯-2,4,6-三硝基苯基-2-氨基吡啶。在 73℃ 反应 3h, 冷却后将反应液倾入 60ml 冰水中, 静置过夜, 过滤, 充分水洗, 用 60℃ 热水反复淋洗, 干燥, 得 3.26g 黄色硝化产物, 得率 78%。IR (KBr): 3345 (-NH-); 3008 (Ar-H); 1605 (C-C); 1546, 1327 (-NO₂)cm⁻¹。元素分析 (%): C₁₁H₃N₇O₁₀Cl₂, 理论值: C, 28.45; H, 0.646; N, 21.12; Cl, 15.30; 实测值: C, 28.41; H, 0.638; N, 21.14; Cl, 15.25。

2.3.3 氯化反应

在一反应器中加入 30ml DMF 作溶剂, 搅拌下加入 1.39g (0.003mol) 上述硝化产物 N-3,5-二氯-2,4,6-三硝基苯基-2-氨基-3,5-二硝基吡啶, 量取 2.3ml 24% NH₃·H₂O (密度 0.91g/cm³, 共含 NH₃ 0.03mol), 在 35℃ 反应 3h, 然后将其倾入 60ml 水中, 静置过夜, 过滤, 充分水洗, 纯制后得产物 1.09g, 得率 86%。DTA 测得 280.5℃ 开始分解, 悬浮法测得晶体密度为 1.91g/cm³。IR (KBr): 3400, 3200 (-NH₂); 3025 (-NH-); 1540, 1315 (-NO₂)cm⁻¹。元素分析 (%): C₁₁H₇N₉O₁₀, 理论值: C, 31.50; H,

1.66; N, 29.65; 实测值: C, 31.10; H, 1.69; N, 29.68。MS(CI): 426(M+1)⁺。

3 结果与讨论

氮化产物相当于给我们合成的 2-苦氨基-3,5-二硝基吡啶分子结构中共引入两个氨基,由于氨基的电子效应,使分子的平面共轭大 π 体系得到加强,多个氨基使分子体系获得额外的电子云密度。氨基与硝基中的氧原子形成氢键后,分子内氢键使其特征密度(ρ_0)增大,分子间氢键使分子间距缩短,从而使堆积系数升高^[2],使产物密度和分解点比 2-苦氨基-3,5-二硝基吡啶均有所提高。

1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯与 2-氨基吡啶缩合,由于多硝基多氯苯的位阻效应和活性部位的对称结构,较之苦基氯与 2-氨基吡啶的缩合能垒要高。在碱性过强的介质中,还会发生多硝基多氯苯分子中硝基氧化 2-氨基吡啶分子中氨基的副反应过程,我们发现,采用等摩尔的碳酸氢钠作缩合副产物氯化氢的吸收剂效果最好。另外,我们采用异丙醇作为缩合反应的溶剂对抑制缩合过程氨基被氧化的副反应也有一定作用。异丙醇的还原性比正丙醇略强一些,多个硝基的氧化作用会为介质异丙醇首先接受,从而使 2-氨基吡啶中的氨基得到保护,我们进行其它类似缩合反应的过程,这个观点也同样得到证实^[2]。

参 考 文 献

- 1 Coburn M D; Harris B W, Lee K Y. Explosive Synthesis at Los Alamos. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1986, 25: 68~72
- 2 王乃兴, 陈博仁, 欧育湘. N,N'-双(2,4,6-三硝基-3,5-二氨基苯基)-3,5-二硝基-2,6-二氨基吡啶的合成. 北京理工大学学报, 1994, 14(1): 33~36
- 3 王乃兴, 陈博仁, 欧育湘. 2-苦氨基-3,5-二硝基吡啶的合成. 火炸药, 1992(4): 6~7

SYNTHESIS OF N-(2,4,6-TRINITRO- 3,5-DIAMINO PHENYL)-3,5-DINITRO- 2-AMINO PYRIDINE

Wang Naixing

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

ABSTRACT In order to explore new energetic materials with lower production cost and higher density than that of PYX synthesized in Los Alamos National Laboratory, the title compound was synthesized by using 2-aminopyridine as starting material and through a succession of condensation, nitration, and ammoniation reactions. Some of the theoretical analyses concerning the compound are given.

KEYWORDS nitro compound, condensation, ammoniation.

www.energetic-materials.com.cn
含能材料