

文章编号: 1006-9941(2004)02-0107-03

## 3,5-二氨基-2,4-二硝基氯苯的合成研究

周红萍, 董海山, 郝莹, 黄明

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 以1,3,5-均三氯苯为原料,经硝化、氨化合成了一种新化合物3,5-二氨基-2,4-二硝基氯苯,其熔点为204~206℃。它的结构通过傅立叶红外光谱、核磁共振、质谱及元素分析的表征,并用扫描电镜进行了形貌表征。

**关键词:** 有机化学; 均三氯苯; 3,5-二氨基-2,4-二硝基氯苯; 合成

**中图分类号:** TQ560.7

**文献标识码:** A

### 1 引言

目前,苯并氧化呋喃类化合物在含能材料领域倍受关注。笔者设计了以均三氯苯为起始原料,经硝化、二氯化、叠氮化、脱氮反应合成一个新的化合物6,8-二氨基-7-硝基苯并氧化呋喃。其中3,5-二氨基-2,4-二硝基氯苯(DADNCB)是合成此物质的重要中间体,本文介绍了DADNCB的合成。

1,3,5-三氯-2,4-二硝基苯(TCDNB)最早见于1937年 Backer 和 Van der Baan<sup>[1]</sup>提出的两步法合成对称三氯三硝基苯(TCTNB),即以均三氯苯(TCB)为起始原料,先合成出中间体TCDNB,进一步硝化得到目标化合物TCTNB;1974年,Sandia实验室的David和Frank<sup>[2]</sup>研究发现均TCB直接硝化合成TCTNB时,有部分硝化副产物TCDNB的存在。本研究从TCB出发,合成出中间体TCDNB,再合成DADNCB。该化合物为黄色固体,分子式:C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl。熔点:204~206℃。它可作为炸药合成的重要中间体。

### 2 实验部分

#### 2.1 原材料及仪器

1,3,5-均三氯苯,CP级;发烟硝酸,22% N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,AR级;无水乙醇,AR级;95%乙醇,AR级;氨气,工业品;四氯化碳,AR级。

收稿日期:2003-03-26;修回日期:2003-11-06

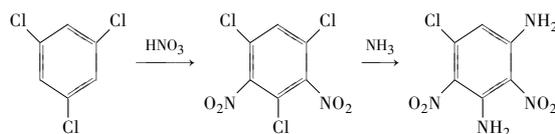
基金项目:中物院行业科学技术预先研究基金(20020541)

作者简介:周红萍(1977-),女,硕士,从事含能材料研究。

e-mail: zhps@163.com

NICONET 810FT-IR 红外光谱仪;VE360L 核磁共振仪;B-E 双聚焦 MS 仪。

#### 2.2 合成路线



#### 2.3 合成方法

##### 2.3.1 合成三氯二硝基苯

在1000 ml 三颈圆底烧瓶中加入550 ml 发烟硝酸,用冰水浴控制温度在10℃以内。搅拌,保持搅拌速度90~120 rpm,加入TCB 40 g。加完后,将水浴温度升至25℃并恒温1 h。然后再升温至40~50℃,继续反应1 h。此时溶液由淡黄色变成红棕色。结束反应。自然冷却到室温。再将反应液倒入冰水中,适度搅拌,有白色固体析出。过滤,水洗至中性(用pH试纸检验),真空干燥,得到白色的三氯二硝基苯55.8 g,得率93%,熔点128~131℃。

##### 2.3.2 合成3,5-二氨基-2,4-二硝基氯苯

向置于水浴锅内的1000 ml 单颈圆底烧瓶中加入TCDNB 30 g,再加入95%的乙醇600 ml。搅拌,保持搅拌速度90~120 rpm。水浴升温至48℃并恒温使TCDNB完全溶解后,通氨气于料液中,控制氨气鼓泡速度3~5个/s,通气5 h后,当溶液颜色由亮黄变为红棕色时,结束反应,自然冷却到室温。将反应液倒入冰水中,有黄色固体析出。过滤,水洗至中性,真空干燥,得黄色产物17.8 g,粗品得率70%,用AR级四氯化碳重结晶后,熔点为204~206℃。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 DADNCB 的结构表征

##### 3.1.1 元素分析

表1 元素分析数据

Table 1 Data of element analysis

	C/%	H/%	Cl/%	N/%	O/%
experimental values	30.26	2.08	15.03	23.80	26.95
theoretical values	30.97	2.15	15.27	24.09	27.53

表中 C、H、N、O、Cl 五元素的测定百分含量与根据分子式  $C_6H_5N_4O_4Cl$  计算的理论值很接近,基本可以判定化合物分子式为  $C_6H_5N_4O_4Cl$ 。

##### 3.1.2 红外光谱分析

波数  $3354, 3417\text{ cm}^{-1}$  处有强吸收峰,这表明化合物 DADNCB 分子结构中含有一  $NH_2$ , 而波数  $1282, 1550\text{ cm}^{-1}$  表征了一  $NO_2$  的特征吸收,同时  $1620\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰表征了苯环上  $=C-C=$ 、 $-C=C-$  等基团的骨架伸缩振动, $825\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰为  $C-Cl$  的特征吸收。由此可以判定被合成的化合物中存在  $-NH_2$ 、 $-NO_2$  及  $-Cl$  等基团。

##### 3.1.3 核磁共振分析

$C_6H_5N_4O_4Cl$  有以下两种可能的结构

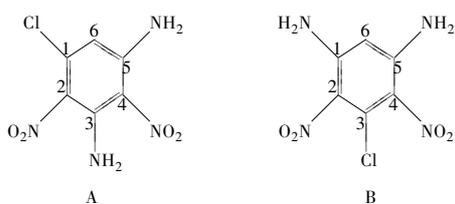
A  
3,5-二氨基-2,4-二硝基氯苯B  
1,5-二氨基-2,4-二硝基氯苯

表2 DADNCB 的 H-NMR 分析

Table 2 H-NMR of DADNCB

H atom	$C_3-NH_2$	$C_5-NH_2$	$C_6-H$
displacement	8.41	8.35	6.40
peak area	18.42	18.42	10.00

表3 DADNCB 的 C-NMR 分析

Table 3 C-NMR of DADNCB

displacement	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$
theoretical values(A)	138.2	127.2	139.4	122.1	150.7	108.4
experimental values	134.5	122.2	144.9	118.3	150.2	106.8

由表2可见,产物的 H-NMR 数据与目标产物 A 的结构吻合。测试结果表明:产物分子结构中存在三种氢原子,其中与  $C_3$  连接的基团上的氢和与  $C_5$  连接的基团上的氢的峰面积均约为  $C_6$  上氢峰面积的2倍,且  $C_6$  氢为单峰,表明分子中存在5个氢原子,且与  $C_3$  连接的基团的氢和与  $C_5$  连接的基团的氢化学位移近似,而反应属于氯化反应,从而证实分子结构中成功地引入了两个氨基。TCDNB 发生二氯化反应有可能得到两种产物 A 和 B。但结构 B 应该只有两种不同化学位移的氢,这与实验结果不吻合。而表3的 C-NMR 实测值与按 A 分子结构计算的各碳原子化学位移也都近似,说明化合物中各基团的位置是按上述 A 分子结构排列的。同时,C-NMR 进一步排除了结构 B 的可能,因为 B 只有4种不同化学位移的碳。通过上述分析判定:产物为3,5-二氨基-2,4-二硝基氯苯。

##### 3.1.4 质谱分析

DADNCB 的质谱图如图1所示。

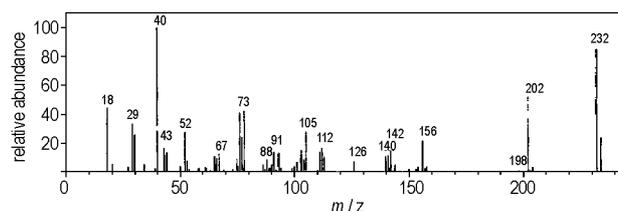


图1 DADNCB 的质谱图

Fig. 1 Mass spectra of DADNCB

从图1可见,MS  $m/z$ :  $234[M+2]$ ,  $232[M]$ ,  $202[M-NO]$ ,  $156[M-NO_2-NO]$ ,  $140[M-2NO_2]$ ,  $105[M-2NO_2-Cl]$ ,  $78, 52, 43, 40, 29$  等是苯环比较典型的碎片峰。

结合质谱、NMR 与 FT-IR、元素分析结果表明,样品就是目标产物 DADNCB。

##### 3.1.5 扫描电镜分析

DADNCB 的 SEM 图如图2所示。

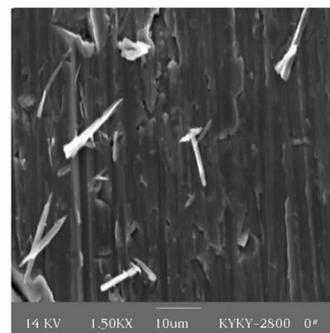


图2 DADNCB 的 SEM 图

Fig. 2 SEM of DADNCB

图2表明,按本法获得的 DADNCB 为针状结晶。

## 3.2 讨论

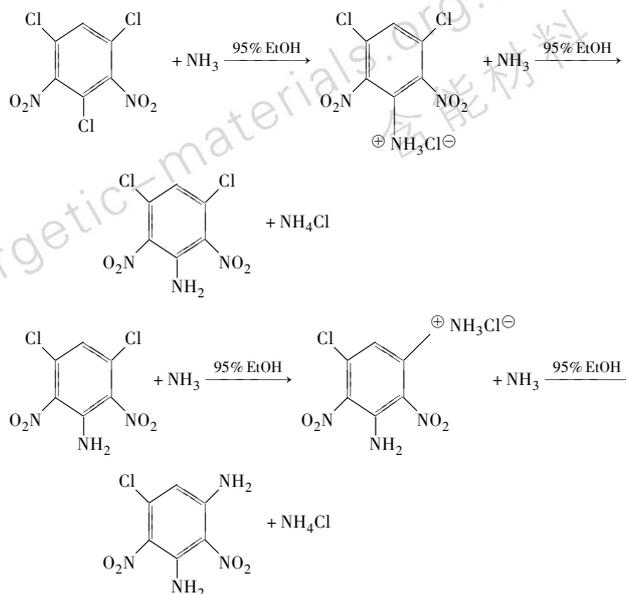
### 3.2.1 三氯苯的二硝化反应

TCB 中苯环上的 3 个氯原子呈对称分布,其外层电子与苯环发生 P- $\pi$  共轭效应,形成大  $\pi$  键体系。因为氯原子具有较大的电负性,所以 TCB 中的 3 个氯是弱的钝化基团。但在一定的条件下与氢原子相连的 3 个碳原子都有被亲电试剂致活的可能,从而推断随着苯环上亲电基团数的增加,与氢原子相连的碳原子发生亲电反应的能力将减弱。因此,通过控制反应条件,可以使三氯苯主要发生二硝化反应。实验发现,采用发烟硝酸和适中的反应温度,能制得到高纯度的中间体 TCDNB。

### 3.2.2 TCDNB 的二氨化反应

氨分子有较强的亲核性,TCDNB 的二氨化属于  $S_N2$  亲核取代反应。TCDNB 分子 1 位和 5 位上的氯原子邻、对位都是硝基,这两个氯的化学环境完全相同,而 3 位上的氯原子两个邻位也都是硝基,所以从理论上讲,3 位上的氯原子与 1、5 位的氯活性相近。TCDNB 发生二氨化将有两种可能,一是氨气分别进攻 1 位和 3 位得到结构 A,另外氨气也可以分别取代 1 位和 5 位的氯原子得到结构 B。而实验结果得到的是高纯度的不对称氨化产品 A。由此可以推断,3 位上碳原子由于受相邻两个强吸电子基团— $\text{NO}_2$  的影响使它的电子云密度比 1、5 位上的小,因此 3 位上的氯原子活性更大,将优先被亲核试剂所取代,1、5 位上的氯原子由于反应活性相同,当其中一个氯原子发生亲核取代后,另一个原子发生取代的活性将减弱。所以,通过控制反应条件,可以使 TCDNB 发生不对称二氨化的主反应。实验表明当反应温度控制在 48  $^{\circ}\text{C}$  时,主要得到 3,5-二氨基-2,4-二硝基氯苯。

### 3.2.3 二氨化反应机理



## 5 结论

以 TCB 为起始原料,经过硝化、氨化两步反应合成 3,5-二氨基-2,4-二硝基氯苯,总得率为 65%,产物熔点 204 ~ 206  $^{\circ}\text{C}$ ,对产物的结构进行了表征,同时提出了氨化反应可能的机理。

致谢:本研究过程中,得到了王平、张勇等同志的大力支持,在此谨表衷心感谢!

### 参考文献:

- [1] Backer H J, S J Van der Baan. Amides hexavalentes de l'hexaminobenzene [J]. *Rec. Trav. Chim.*, 1937, (56): 1175 - 1186.
- [2] David M O Keefe, Frank T G. The synthesis of symmetrical trichlorotrinitro benzene Part 1-Nitrations with alkali metal nitrates[R]. SAND74-0112.

## Synthesis of 3,5-diamino-2,4-dinitrochlorobenzene

ZHOU Hong-ping, DONG Hai-shan, HAO Ying, HUANG Ming

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** A new compound 3,5-diamino-2,4-dinitrochlorobenzene was synthesized from sym-trichlorobenzene by nitration and amination. Its melting point is 204 ~ 206  $^{\circ}\text{C}$ . Its structure was proved by FT-IR, NMR, MS and element analysis. And its surface shape was characterized by SEM.

**Key words:** organic chemistry; sym-trichlorobenzene; synthesis; 3,5-diamino-2,4-dinitrochlorobenzene