

文章编号: 1006-9941(2006)06-0436-03

7-氨基-6-硝基苯并二氧化咪唑合成新方法

吕连营¹, 王建龙², 常永芳¹, 赵建录¹

(1. 石家庄学院化学系, 河北 石家庄 050035;

2. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 以间二氯苯胺和氯乙酰氯为起始原料, 首次采用氯乙酰基保护氨基的方法, 经乙酰化、硝化、叠氮化及脱氮、水解四步合成了 7-氨基-6-硝基苯并二氧化咪唑 (ANBDF), 并对反应温度、反应时间及投料比做了优化研究。反应条件温和, 除脱氮反应在 80 °C 下进行外, 其余反应均在室温条件下进行, 收率均在 70% 以上。以 ¹H NMR、FTIR、MS 及元素分析对目标化合物及其前体的结构进行了表征, 目标化合物的熔点为 204 ~ 205 °C。

关键词: 有机化学; 7-氨基-6-硝基苯并二氧化咪唑; 苯并氧化咪唑; 合成; 钝感炸药; 表征

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

1 引言

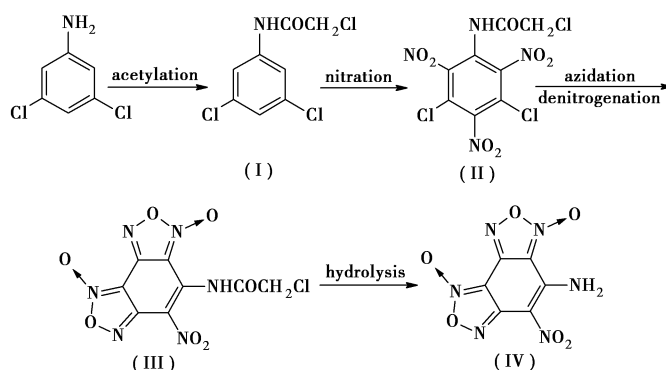
氨基硝基苯并氧化咪唑类炸药因其分子结构中同时含有氨基、硝基和两个氧化咪唑环, 基团与苯环共平面, 因而具有密度高、能量高、感度低的特性, 其爆速达 7.9 ~ 9.0 km/s, 而撞击感度却比 TNT 还要低^[1, 2], 是一种发展前景良好的高能钝感炸药^[3]。7-氨基-6-硝基苯并二氧化咪唑 (ANBDF) 是氨基硝基苯并氧化咪唑类中一个较重要的化合物。ANBDF 分子中, 氧化咪唑环和苯环共平面, 环上的基团原子几乎与环在同一平面, 且存在分子内氢键, 故密度高 (可达 2.0 g · cm⁻³), 能量高^[4, 5]。ANBDF 及其它氨基硝基苯并氧化咪唑类化合物的合成和应用研究已有文献报道^[5-10]。文献报道的 ANBDF 的合成工艺中, 硝化条件苛刻, 反应不易控制, 得率较低, 生成的五硝基苯胺不稳定^[4, 8]。

本研究以间二氯苯胺和氯乙酰氯为起始原料, 首次采用氯乙酰基保护氨基的方法合成了 ANBDF, 反应条件温和 (除热解脱氮在 80 °C 下反应外), 制备工艺安全, 得率较高。

2 实验

2.1 合成路线

合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Route for synthesis of ANBDF

2.2 仪器和试剂

试剂: 所用试剂均为市售化学纯或分析纯商品。

仪器: XT4A 显微熔点测定仪 (北京科仪电光仪器厂), Nicolet-560 傅立叶转换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司), ARX-400 型核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司), VGzabspecZAB-HS 质谱仪 (美国 VG 公司), Vario EL 元素分析仪 (德国 Elementar 公司)。

2.3 3,5-二氯-N-氯乙酰基苯胺 (I) 的合成

在反应瓶中加入 100 mL THF、20.0 g 间二氯苯胺 (0.12 mol), 搅拌使之溶解, 在冰水浴冷却下, 滴加氯乙酰氯 10 mL。加完后, 继续搅拌 30 min。除去冰水浴, 室温条件下继续反应 2 h。减压蒸馏, 去除溶剂及未反应的氯乙酰氯, 析出大量固体。加适量石油醚搅拌, 加热, 静置过夜, 过滤, 洗涤, 干燥, 得产品 I 28.6 g (97.7%), 产品为无色针状晶体, m. p. 142 ~ 144 °C。FTIR (KBr) ν/cm^{-1} : 3350, 1690, 1610, 1590, 1550, 1450, 1400, 1345, 1300, 1260, 1190,

收稿日期: 2006-08-07; 修回日期: 2006-09-25

基金项目: “十五”武器装备预研基金 (40407020802)

作者简介: 吕连营 (1961 -), 男, 博士, 教授, 主要从事有机合成、含能材料合成与应用研究。e-mail: lly0311@sina.com。王建龙 (1969 -), 男, 博士, 教授, 主要从事高能密度化合物合成与应用研究。e-mail: wangjianlong@nuc.edu.cn。

1120, 930, 850, 800, 670。

2.4 3,5-二氯-2,4,6-三硝基-N-氯乙酰苯胺(II)的合成

在反应瓶中加入 20 mL 98% 硝酸及 20 mL 98% 硫酸, 在冰水浴冷却下, 分批加入 6.0 g (25 mmol) 化合物 I, 加料完毕, 反应 1 h。然后将其倾入冰水中稀释, 析出黄色固体。过滤, 水洗至中性, 干燥, 无水乙醇精制, 得产品 II 6.6 g (70.0%), m. p. 218 ~ 220 °C。FT-IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3200, 3000, 1710, 1575, 1550, 1510, 1400, 1350, 1190, 950, 800, 720。¹H NMR (acetone-*d*₆) δ : 11.20 (s, 1H, NH), 4.32 (s, 2H, CH₂)。MS (EI) m/z : 326 (M-NO₂) (23.56)。元素分析 (%) C₈H₃N₄O₇Cl₃, 计算值: C 25.70, H 0.80, N 14.99; 测量值: C 25.83, H 0.81, N 15.00。

2.5 7-氯乙酰氨基-6-硝基苯并二氧化呋咱(III)的合成

在反应瓶中加入 20 mL 冰乙酸, 室温并搅拌下加入化合物 II 2.0 g (5 mmol), 然后分批加入 2.0 g (30 mmol) 叠氮化钠。加完后继续搅拌 30 min, 然后升温至 80 °C, 反应 1 h。降温, 加水稀释, 过滤, 水洗, 干燥, 得产品 III 1.46 g (82.5%), m. p. 214 ~ 216 °C。¹H NMR (acetone-*d*₆) δ : 10.26 (s, 1H, NH), 4.39 (s, 2H, CH₂)。FTIR (KBr) ν/cm^{-1} : 3200, 3000, 1710, 1580, 1550, 1510, 1400, 1350, 1190, 1020, 980, 950, 800, 720。

2.6 7-氨基-6-硝基苯并二氧化呋咱(IV)的合成

将化合物 III 1.0 g (3 mmol), 加入到 10 mL 丙酮中。溶解后, 滴加氢氧化钠水溶液 (1.0 g 氢氧化钠溶解于 5 mL 蒸馏水中)。搅拌 12 ~ 16 h, 加水稀释, 过滤, 水洗至中性, 得产品 IV 0.60 g (80.0%), m. p. 204 ~ 205 °C。¹H NMR (Me₂SO-*d*₆) δ : 10.229 (s, 1H, NH), 9.223 (s, 1H, NH)。IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3395, 3289, 1658, 1634, 1578, 1497, 1457, 1397, 1322, 1290, 1253, 969, 934。MS (EI) m/z : 254 (M⁺) (79), 208 (M⁺-NO₂) (2)。元素分析 (%) C₆H₂N₆O₆, 计算值: C 28.35, H 0.79, N 33.08; 测量值: C 28.65, H 0.78, N 33.02。文献值^[5]为: IR (KBr), ν/cm^{-1} : 3320, 1655, 1625, 1570, 1490, 1450, 1430, 1390, 1360, 1285, 1250, 1110, 1075, 1010, 970, 930, 855, 805, 770, 755, 685, 660, 625, 465。

3 讨论

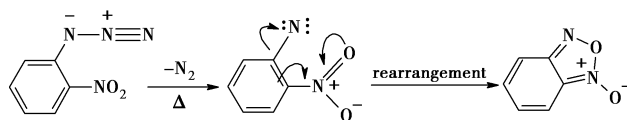
3.1 酰化反应

N-酰化反应属于酰化剂对官能团上氢的亲电取代反应。酰化反应的难易程度与酰化剂的亲电性密切相

关。本研究使用的酰化剂氯乙酰氯是很强的酰化试剂, 反应容易进行, 在 0 °C 至室温条件下, 收率可达 97.7%。

3.2 热解脱氮

多硝基叠氮苯的稳定性与苯环上所连接的硝基数目有关, 硝基数目越多, 越不稳定, 但大部分多硝基叠氮苯相对稳定性较差, 故脱氮反应比较容易。量子化学计算结果表明, Ar-N_a-N_b≡N_c 中的 N_a-N_b 键较弱^[10], 较易离解产生 Ar-N: (氮烯 Nitrene) 和 N₂ 分子。因此, 受热条件下, Ar-N_a-N_b≡N_c 在 a, b 两原子间发生断裂, 以离子反应历程生成中间体 Nitrene 并放出 N₂。脱氮后, 分子内即以重排反应历程生成苯并氧化呋咱, 反应机理见 Scheme 2。



Scheme 2

本步反应的前体, 苯环上只有 3 个硝基, 相对于 5 个硝基较稳定^[4]。

本步反应收率较高, 为 82.59%, 大于文献^[4,5]报道的用其他方法合成该化合物的收率 (47.3%)。

4 结论

以 3,5-二氯苯胺和氯乙酰氯为原料, 经过乙酰化、硝化制得 3,5-二氯-2,4,6-三硝基-N-氯乙酰苯胺, 后者进一步叠氮化、热解脱氮环化、水解得到目标化合物 7-氨基-6-硝基苯并二氧化呋咱。合成路线设计合理, 反应条件温和, 收率较高: 乙酰化、硝化均在 0 °C 至室温条件下反应, 两步反应的收率分别为 97.7% 和 79%; 叠氮化、热解脱氮环化分别在室温和 80 °C 条件下进行, 且此两步反应在同一体系先后进行, 收率 82.5%; 化合物 III 在碱性条件下室温水解, 获得 80% 的目标产物。

参考文献:

- [1] Weber, J. F. Synthesis of 7-Amino-4,6-dinitrobenzofuroxan [P]. US 5136041, 1992.
- [2] 欧育湘, 周智明. 炸药合成化学 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1998. 215 - 231.
OU Yu-xiang, ZHOU Zhi-ming. Chemistry for Explosives Synthesis [M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 1998. 215 - 231.
- [3] 曹欣茂. 外军不敏感炸药发展评述 [J]. 火炸药, 1992, (1): 13 - 18.
CAO Xin-mao. Review on Advancement of Insensitive Explosives Abroad [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellant, 1992, (1): 13 - 18.
- [4] 王建龙. 苯并氧化呋咱含能衍生物的合成、结构及性能研究

- [D]. 北京:北京理工大学,2004.
- [5] Christian S L, Chafin A P, Nielsen A T, et al. Synthesis of Aminonitrobenzodifuroxan [P]. US 5149818, 1992.
- [6] 李军锁,吕连营,欧育湘. ANBDF 的合成和稳定性研究[J]. 含能材料,2005,13(2): 115-117.
LI Jun-suo, LU Lian-ying, OU Yu-xiang. Synthesis of 7-Amino-6-nitrobenzodifuroxan and Its Thermal Property [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 115-117.
- [7] Fenk C J. Synthesis and 1,3-dipolar cycloaddition reaction of 4-methyl-1-nitromethyl-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane [J]. *Tetrahedron Letters*, 1999, 40: 7955-7959.
- [8] Ammon H L, Bhattacharjee S B. Crystallographic studies of high-density organic compounds: 4-amino-5-nitrobenzo[1,2-c:3,4-c']bis[1,2,5]oxadiazole-3,8-dioxide [J]. *Acta Cryst*, 1982, B38: 2498-2502.
- [9] Wilson W S. Synthesis of Polynitrobenzenes [J]. *J Org Chem*, 1984, 49(3): 503-507.
- [10] 王乃兴. 有机反应—多氮化合物的反应及若干理论问题[M]. 北京:化学工业出版社,2003, 28-35.
Wang Nai-xing. *Organic Reactions—the Reactions of Polynitrogen Compounds and Some Theoretical Questions* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003, 28-35.

New Method for Synthesis of 7-Amino-6-nitrobenzodifuroxan

LU Lian-ying¹, WANG Jian-long², CHANG Yong-fang¹, ZHAO Jian-lu¹

(1. Chemistry Department, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China;

2. School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: 7-Amino-6-nitrobenzodifuroxan (ANBDF) was synthesized from 3,5-dichloroaniline and chloroacetyl chloride through acetylation, nitration, azidation-denitrogenation and hydrolysis at mild conditions with high yields. The yields of acetylation, nitration, azidation-denitrogenation and hydrolysis were 97.7%, 70.0%, 82.5%, and 80.0% respectively. The denitrogenation was completed at 80 °C while others were finished from 0 °C to room temperature. The optimal reaction conditions of temperature, time, and ratio of substrate and other reactants were also studied. The structures of ANBDF and its precursors were characterized by means of ¹H NMR, FTIR, MS and elemental analysis. ANBDF is a stable and insensitive explosive with the melting point 204-205 °C.

Key words: organic chemistry; 7-amino-6-nitrobenzodifuroxan; benzofuroxans; synthesis; insensitive explosive; characterization



《火工品》征订启事

- 国内唯一的火工与烟火(烟花)专业的综合性技术刊物。
- 国内统一刊号为 CN61-1179/TJ, 国际标准刊号为 ISSN1003-1480
- 武器工业类核心期刊(《中文核心期刊要目总览》2004年版)
- 国家科委《科技论文统计与分折》用刊
- 美国《化学文摘》摘录源刊

火工品是武器弹药、航空航天、矿山开采、石油开采、工程爆破、建筑物拆除、森林采伐、灭火装置、爆炸焊接及加工以及烟花爆竹不可缺少的能源及动力源。

刊登内容:主要刊登国内外军民用火工品与烟火的高新技术、新产品、药剂配方、加工工艺、分析测试方法、国内外烟花及国内外科研生产发展水平及动态。

主要栏目:研究论文、专题报告、文献综述、国内外烟花、民用爆破、经验交流、新产品新技术介绍、安全管理、火工烟火及化工专业民品信息。

读者对象:可供从事本专业及有关民用部门的科研、生产、使用、设计、管理等各类人员及有关的大专院校师生阅读与参考。

《火工品》为大 16K, 双月刊, 全年定价 48 元, 您可信汇或邮寄, 请注明具体份数、详细收刊地址。欢迎各单位及广大读者积极投稿、踊跃订阅。

开户银行:工商银行陕西分行营业部 帐号:3700020109088101414 收款单位:中国兵器工业第二一三研究所

通信地址:西安市 99 号信箱《火工品》编辑部 史红漫 邮政编码:710061 联系电话:(029)85333475

E-mail:huogongpin@sina.com huogongpin@163.com huogongpin@sohu.com