

文章编号: 1006-9941(2007)05-0500-02

## 3-甲氧基-5-氯-2,6-二硝基吡啶的合成

陈军, 李全良, 王建龙

(中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

**摘要:** 以3,5-二氯吡啶为原料,通过甲氧化、硝化合成了重要中间体3-甲氧基-5-氯-2,6-二硝基吡啶,熔点115~117℃,总收率46%,并通过IR、<sup>1</sup>H NMR、MS和元素分析对产品进行了表征。

**关键词:** 有机化学; 3,5-二氯吡啶; 3-甲氧基-5-氯-2,6-二硝基吡啶; 硝化

**中图分类号:** TJ55; O626

**文献标识码:** A

### 1 引言

近年来,多硝基吡啶在钝感含能材料领域日益受到重视,吡啶类硝化物是一种高氮含能化合物,其大部分具有高氮含量和高生成焓的特征,多是安全性、安定性较好的固态化合物,在炸药领域具有重要意义。Ritter和Licht通过环合的方法合成了2,4,6-三硝基吡啶和2,4,6-三硝基吡啶-1-氧化物<sup>[1]</sup>。目前,人们正试图通过多种途径合成3,5-二氨基-2,4,6-三硝基吡啶。

吡啶环是一个乏电子环,在吡啶环系中环氮原子实际上起到一个先导基团的作用,硝化取代主要发生在环的3位或5位,很难进入2,4,6位,且硝化反应比苯难得多。本研究试图探索一种直接硝化吡啶环获得其2,4,6位硝基衍生物的方法。当环上已有基团为邻对位指示基时,则它与环氮原子的“定位”作用就有竞争性选择。因此,以3,5-二氯吡啶为原料,通过甲氧化<sup>[2,3]</sup>改变了环上电子云的分布,然后硝化<sup>[4-7]</sup>合成了3-甲氧基-5-氯-2,6-二硝基吡啶,可作为吡啶类炸药的重要中间体,并通过IR、<sup>1</sup>H NMR、MS和元素分析对该产物结构进行了表征。

### 2 实验部分

#### 2.1 主要试剂和仪器

3,5-二氯吡啶,分析纯;甲醇,分析纯;氢氧化钾,分析纯;发烟硫酸(20%),分析纯;硝酸(98%),工业品;无级调速搅拌器(杭州仪表电机厂);X6精密熔点测定仪(北京光电设备厂);1730型傅立叶红外光谱仪;FX-90Q核磁共振仪;质谱仪VG ZAB-HS;元素分析仪Elementar Vario EL(Germany)。

收稿日期: 2006-09-05; 修回日期: 2006-11-10

基金项目: 青年创新基金项目(zc060302-15)

作者简介: 陈军(1973-),男,工程师,主要从事精细化工和有机合成。  
e-mail: dfcpkfzx@126.com

#### 2.2 合成路线

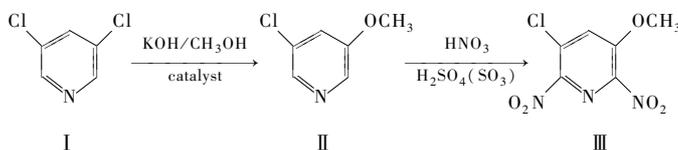


图1 目标化合物的合成路线

Fig. 1 Synthesis routes of target compound

#### 2.3 实验步骤

##### 2.3.1 3-甲氧基-5-氯吡啶(II)的合成

将3,5-二氯吡啶5g(33.78mmol),甲醇40mL,氢氧化钾15g(267.86mmol)依次加入三口烧瓶中,搅拌,升温至66℃,反应2h后,加入催化剂,升温至78℃,保温30h,降温,过滤,滤液用等体积水稀释,静置,下层有油状物,分出油状物,水洗至中性,乙醇重结晶,得白色晶体,熔点39~40℃,收率70%。IR(KBr,ν,cm<sup>-1</sup>): 3056吡啶环上C—H,1575,1417吡啶骨架振动,1271,865(—OCH<sub>3</sub>),696(—Cl)。<sup>1</sup>H NMR: δ<sub>H</sub> 8.197(s,2H),7.208(s,H),3.864(s,3H)。C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>NCIO元素分析,实测值(计算值): C 50.15(50.19),N 9.82(9.76),H 4.20(4.21)。MS m/z(%): 145(M+2,33),143(M<sup>+</sup>,100),115(10),113(33),100(50),78(16),73(43),50(14),38(23)。

##### 2.3.2 3-甲氧基-5-氯-2,6-二硝基吡啶(III)的合成

在三口烧瓶中加入发烟硫酸(20%)10mL,搅拌,滴加98%的硝酸4mL,70℃加入化合物II 2.0g,升温至95℃反应5h,降温,将混合物倾入50mL冰水中,过滤,得浅黄色滤饼,水洗,烘干,得浅黄色固体,收率67%。乙醇重结晶得浅黄色晶体,熔点115~117℃。IR(KBr,ν,cm<sup>-1</sup>): 3085吡啶环上C—H,1591,1417吡啶骨架振动,1541,1348(—NO<sub>2</sub>),1274,887(—OCH<sub>3</sub>),696(—Cl)。<sup>1</sup>H NMR: δ<sub>H</sub> 7.762(s,H),4.163(s,3H)。C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>ClO<sub>5</sub>元素分析,实测值(计算值):

C 31.10 (30.85), N 18.25 (17.99), H 1.74 (1.73)。MS  $m/z$  (%): 235 (M + 2, 20), 233 (M<sup>+</sup>, 59), 203 (10), 187 (100), 173 (43), 157 (78), 113 (48), 111 (67), 98 (23), 86 (14), 76 (16), 63 (17), 47 (8), 30 (48)。晶体结构分析: 用 1,2-二氯乙烷作溶剂培养单晶, X 射线衍射, 晶体结构解析结果表明, 产物结构 (图 2) 符合化合物 III。

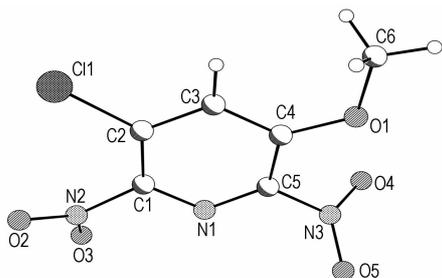


图 2 晶体结构: 分子立体构型图

Fig. 2 Structure of crystal: molecular stereo configuration

### 3 硝化反应分析

吡啶是一个典型的芳香族杂环化合物。吡啶环是一个平面环, 分子内存在  $\pi$  键的闭合共轭体系。由于 N 原子的电负性大于 C, 吡啶环上的电子云密度小于苯, 它是一个缺  $\pi$  电子环系, 发生硝化反应比苯难得多, 一般要在强烈条件下才能进行。其次, 由于所有硝化反应都在酸催化条件下进行, 吡啶分子首先与酸形成盐, 环氮原子带上了正电荷 (共轭酸离子), 这种带有正电荷的氮原子更加大了它的吸电子能力, 硝化反应也就变得更困难了, 有的硝化反应甚至根本不能发生。但是在环氮上引入氧原子 (氮氧化), 可改变环上电子云的分布, 取代也较容易进行, 所以大多数文献<sup>[4]</sup> 在吡啶环上获取硝基时, 一般先氮氧化, 再硝化, 最后去氧, 反应步骤多, 得率低。本实验中先进行甲氧基取代, 改善了环上电子云状态, 直接硝化, 获得了二硝基取代物, 简化了工艺。

化合物 II 的二硝化产物按照硝基位置不同理论上三种异构体, 但用薄层色谱分析实际上只有一种, 晶体结构分析证实了化合物 III 的结构。原因可能有两

种: 一是 3 位的甲氧基和 5 位氯原子空间位阻效应过大, 造成硝基难以进入 4 位; 二是化合物 II 先进行环氮硝化 (N—NO<sub>2</sub>), 然后在高温条件下发生重排, 硝基再转移到 2 位和 6 位, 生成化合物 III。

### 4 结论

以 3,5-二氯吡啶为原料, 通过甲氧化、硝化合成了 3-甲氧基-5-氯-2,6-二硝基吡啶, 产物熔点 115 ~ 117 °C, 总收率 46%, 并通过 IR、<sup>1</sup>H NMR、MS 和元素分析对产品进行了表征, 确认为目标化合物。

#### 参考文献:

- [1] Licht H H, Ritter H. 2,4,6-Trinitropyridine and related compounds, synthesis and characterization [J]. *Propell Explos Pyrotech*, 1988, 13: 25 - 29.
- [2] 刘田春, 吕秀阳, 吴平东. 4-甲氧基-2,3,5-三甲基吡啶的合成新方法 [J]. *有机化学*, 2002, 22(2): 135 - 137.  
LIU Tian-chun, Lü Xiu-yang, WU Ping-dong. A new method for the synthesis of 4-methoxyl-2,3,5-trimethylpyridine [J]. *Chin J Org Chem*, 2002, 22(2): 135 - 137.
- [3] 冀亚飞, 孟庆华, 张雁秋. 3,4,5-三甲氧基苯甲醛的对甲酚合成工艺 [J]. *中国医药工业杂志*, 1998, 29(7): 321 - 322.  
JI Ya-fei, MENG Qing-hua, ZHANG Yan-qiu. Synthesis of 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde from *p*-cresol [J]. *Chinese Journal of Pharmaceuticals*, 1998, 29(7): 321 - 322.
- [4] 王长守, 黄建良, 张志杰. 2-氯-4-硝基吡啶的合成 [J]. *陕西化工*, 1999, 28(1): 15 - 16.  
WANG Chang-shou, HUANG Jian-liang, ZHANG Zhi-ji. Synthesis of 2-chloro-4-nitropyridine [J]. *Shaanxi Chemical Industry*, 1999, 28(1): 15 - 16.
- [5] Boudakian. Process for producing 2,6-dichloro-3-nitropyridine [P]. USP 4310671, 1982 - 01 - 12.
- [6] 张启戎, 左军, 陈学林, 等. 吡啶硝化衍生物的合成及应用 [J]. *化学研究与应用*, 2002, 14(4): 383 - 386.  
ZHANG Qi-rong, ZUO Jun, CHEN Xue-lin, et al. Synthesis and application of nitro-pyridine derivatives [J]. *Chem Res Appl*, 2002, 14(4): 383 - 386.
- [7] 周红萍, 董海山, 郝莹, 等. 3,5-二氨基-2,4-二硝基氯苯的合成研究 [J]. *含能材料*, 2004, 12(2): 107 - 109.  
ZHOU Hong-ping, DONG Hai-shan, HAO Ying, et al. Synthesis of 3,5-diamino-2,4-dinitro-chlorobenzene [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(2): 107 - 109.

## Synthesis of 3-Methoxy-5-chloro-2,6-dinitropyridine

CHEN Jun, LI Quan-liang, WANG Jian-long

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

**Abstract:** 3-Methoxy-5-chloro-2,6-dinitropyridine (the compound III) was synthesized from 3,5-dichloropyridine by substitution and nitration. The total yield reached 46%. Its melting point is 115 - 117 °C. The structure of the product was identified by IR, <sup>1</sup>H NMR, MS and element analysis.

**Key words:** organic chemistry; 3,5-dichloropyridine; 3-methoxy-5-chloro-2,6-dinitropyridine; nitration