

文章编号: 1006-9941(2012)01-0001-04

有机酸优化 FOX-7 的合成

丁厚锰, 叶志文, 吕春绪

(南京理工大学, 江苏 南京 210094)

摘要: 以盐酸乙脒和丙二酸二乙酯为原料, 通过缩合、硝化、水解合成了 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯 (FOX-7), 经 IR, MS, NMR 鉴定了产物结构。硝化过程中加入有机溶剂, 并优化了工艺条件。浓硫酸与反应物的摩尔比为 9 : 1, 有机溶剂与浓硫酸体积比为 1 : 1, 反应时间为 3 h, 反应温度为 10 °C 时收率最高, 收率为 89.6%。

关键词: 有机化学; 含能材料; 有机溶剂; 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯 (FOX-7); 硝化; 合成

中图分类号: TJ55; O623.12

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.001

1 引言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯 (FOX-7) 是一种新型低感度高能炸药, 爆速^[1] 8870 m · s⁻¹, 爆压 33.96 GPa。撞击感度^[2] 126 cm (BAM, 2 kg), 摩擦感度大于 350 kp (Julius-Petri), 各项参数都优于 RDX。FOX-7 性质稳定, 相容性好, 自从 1998 年被合成以来受到广泛关注。Nikolai V Latypov 等^[3] 在 1998 年提出 2-甲基咪唑硝化的方法, 由于收率较低, 现少有人研究。Astrat'ev 等^[4] 在 2001 年提出以 2-甲基嘧啶-4,6-二酮为原料, 经过硝化、水解得到 FOX-7, 收率接近 70%, 副产物为二硝基甲烷和 CO₂。由于此方法反应收率高, 所以国内外研究人员对这种方法研究较多。Östmark H 等^[5] 对该方法进行了改进, 在硝化结束后直接加水, 省略了用三氟乙酸洗涤中间产物的过程, 大幅提高了收率, 可达 80%; Zbigniew 等^[6] 通过计算需要最小硫酸量后得到最佳硫酸体积比为 3, 合成的 FOX-7 粗产品的收率为 74%; Nikolaj V Latypov 等^[7] 研究出用回收的酸进行硝化的方法, 找出的硝酸与反应物的摩尔比是 4.2 ~ 4.3, 收率可达 90%; 蔡华强等^[8-9] 尝试用甲醇开环, 收率为 91.5%, 这是目前报道的最高收率; 王锡杰等^[10] 探索了醋酸硫酸硝化体系, 但几乎未得到产品。

收稿日期: 2011-01-24; 修回日期: 2011-03-07

作者简介: 丁厚锰 (1987-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料的研究。e-mail: dinghoumeng@126.com

通讯联系人: 叶志文 (1968-), 男, 教授, 主要从事表面活性剂, 含能材料, 精细化工中间体等方面的研究。e-mail: yezw@mail.njust.edu.cn

以上研究的硝化剂主要是硝硫混酸, 反应过程中存在以下问题:

第一, 硝化反应剧烈放热, 温度极易失控, 滴加硝酸时要严格控制滴加速度, 耗费大量时间;

第二, 硝化反应对温度要求严格, 均在 20 °C 以下, 超过 20 °C 后收率极低;

第三, 浓硫酸用量大, 操作不安全而且不易处理;

第四, 使用甲醇开环时需要控制温度, 滴加速度慢, 而且用量较大。

为了解决这些问题, 我们参考文献 [11] 尝试在硝化过程中加入常见的有机溶剂, 降低了硝化反应对温度的依赖性, 减少了浓硫酸的用量, 大大缩短了硝化反应总时间, 并研究了有机溶剂对硝化反应的影响, 优化了反应时间、反应温度、有机溶剂的比例, 关于有机溶剂对此硝化反应的影响国内尚无报道。

2 实验部分

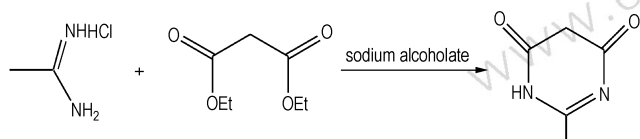
2.1 仪器和试剂

盐酸乙脒 (91%), 工业级; 丙二酸二乙酯, 分析纯; 无水乙醇, 分析纯; 金属钠, 化学纯; 浓硫酸 (95% ~ 98%), 分析纯; 发烟硝酸, 分析纯; 二氯甲烷, 分析纯; 三氯甲烷, 分析纯; 四氯化碳, 分析纯; 1,2-二氯乙烷, 分析纯。Bruker-Avance DRX 500 MHz 核磁共振仪 (瑞士)、Finnigan TSQ Quantum ultra AM 型质谱仪 (美国)、Bomem MB 154S 型红外光谱仪、Waters600 型液相色谱仪 (美国)。

2.2 2-甲基嘧啶-4,6-二酮的合成

在 0 °C 下 10.8 g Na 溶于 150 mL 无水乙醇, 加入

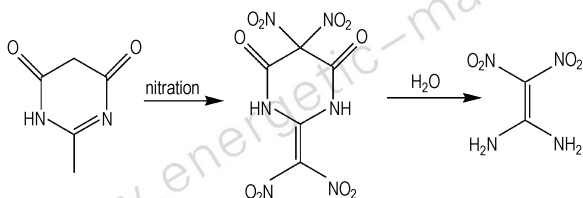
18.9 g (0.182 mol) 盐酸乙脒, 量取 27.6 mL (0.182 mol) 丙二酸二乙酯加入混合液中, 90 °C 油浴加热反应 3 h。反应结束后抽滤所得混合物, 将滤饼溶于 500 mL 冰水中, 在 0 °C 下将溶液的 pH 调至 2, 有大量白色固体析出。抽滤并用水和乙醇洗涤滤饼, 在 60 °C 下真空干燥 5 h, 得产物 21.5 g, 收率为 93.8%, 纯度 99%。¹H NMR (δ): 11.71, 4.96, 3.35。IR (cm^{-1}): 1685, 1639, 1580, 1455, 1330, 531, 524。MS: 125.01 (M^+), 148, 111, 107, 96, 62 (基峰)。与文献值^[12]相符。合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthesis of 4,6-dihydroxy-2-methylpyrimidine

2.3 FOX-7 的合成

在机械搅拌下 ($400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 将 5 g (0.04 mol) 2-甲基嘧啶-4,6-二酮溶于 19 mL 浓硫酸, 冰水浴将温度降至 10 °C 以下, 加入 19 mL 二氯甲烷。搅拌均匀后在 15 min 内滴加 7.2 mL 发烟硝酸, 加完后保持 10 °C 反应 3 h。反应结束后将得到的混合物倾入 200 mL 冰水中, 搅拌后静置过夜, 有大量亮黄色固体析出。将悬浊液抽滤, 滤饼用水和乙醇洗涤, 50 °C 下真空干燥 5 h, 得亮黄色粉末状固体 5.26 g, 收率 89.6%。产物经液相色谱仪检测, 流动相^[13]为水/乙腈 1 : 9, 纯度大于 99%。¹H NMR (δ): 8.59, 8.96。IR (cm^{-1}): 3408 (NH_2), 3323 (NH_2), 3297 (NH_2), 3219 (NH_2), 1622 (NO_2), 1503 (NO_2), 1471, 1390 (NO_2), 1329 (NO_2), 1202, 1162, 1137, 1020, 624, 456。MS: 146.98 (M^+), 105.01, 101.25, 46, 42 (基峰)。与文献值^[7]相符。合成路线如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 Synthesis of FOX-7

3 结果与讨论

反应路线分为缩合、硝化、水解三步, 其中硝化是影响收率的最主要因素, 因此本实验主要研究硝化反

应的影响因素。

3.1 有机溶剂的选择

我们选用了实验室常见的 4 种有机溶剂, 考察溶剂对硝酸滴加时间及收率的影响。反应结果见表 1。

表 1 有机溶剂种类的影响

Table 1 Effect of organic solvents on addition time of nitric acid and yield of FOX-7

organic solvents	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	none
addition time of nitric acid/min	11	31	25	27	41
yield/%	86.8	79.9	80.1	76.6	77.2
purity%	99.6	99.3	99.3	99.4	99.5

Note: concentrated sulfuric acid 15 mL, fuming nitric acid 7.2 mL, 4,6-dihydroxy-2-methylpyrimidine 0.04 mol, organic solvents 15 mL, temperature 10 °C, time 3 h.

选用的有机溶剂不与硝硫混酸反应, 但有机溶剂的存在有利于体系的散热, 大大缩短了硝酸滴加的时间, 对 NO_2^+ 的产生有一定促进作用, 收率比不加有机溶剂时有所提高。由表 1 可以看出, CH_2Cl_2 作为溶剂时硝酸滴加时间最短, 收率最高。

3.2 加入有机溶剂后时间对反应的影响

实验选用 CH_2Cl_2 为溶剂, 研究加入有机溶剂后反应时间对收率的影响。

由表 2 可以看出, 反应时间在 3 h 左右时最高。时间太短, 反应不够充分, 底物没有充分反应生成活性中间体, 所以收率较低; 反应时间较长时, 有些较活泼的活性中间体可能分解或者发生了其它的反应, 水解后产物减少, 致使收率略有下降。

表 2 反应时间的影响

Table 2 Effect of reaction time on yield of FOX-7

time/h	0.5	1	2	3	4	5
yield/%	63.3	65.0	75.5	86.8	81.2	83.5

Note: concentrated sulfuric acid 15 mL, fuming nitric acid 7.2 mL, 4,6-dihydroxy-2-methylpyrimidine 0.04 mol, CH_2Cl_2 15 mL, temperature 10 °C.

3.3 有机溶剂用量的影响

实验研究有机溶剂的用量, 表中的比例为有机溶剂与浓硫酸的体积比。

由表 3 可以看出, 有机溶剂与浓硫酸的体积比例较低时, 收率也较低。这是因为有机溶剂量太少不利于混

酸与溶剂的混合,不利于散热,会使活性中间体发生变化,从而使收率下降;有机溶剂与浓硫酸比例较高时,虽然有利于散热,但会使底物的硫酸溶液浓度变稀,不利于硝酰阳离子的生成,从而影响硝酰阳离子对底物的进攻,还会使成本增加,反应器的体积也要相应增大。较佳的比例在 1 : 1 左右。

表 3 有机溶剂用量的影响

Table 3 Effect of ratio of organic solvents to sulfuric acid on yield of FOX-7

volume ratio	2 : 1	1.5 : 1	1 : 1	0.5 : 1
yield/%	79.8	82.0	86.8	77.8

Note: concentrated sulfuric acid 15 mL, fuming nitric acid 7.2 mL, 4,6-dihydroxy-2-methylpyrimidine 0.04 mol, addition time of nitric acid 15 min, temperature 10 °C, time 3 h.

3.4 加入有机溶剂后反应温度的影响

由于硝化反应剧烈放热,温度是影响硝化的重要因素。本组实验研究加入有机溶剂后,温度对收率的影响。

硝化反应放出大量的热,文献[13]表明,在不加入有机溶剂时,温度对硝化反应的影响非常大,至 25 °C 时收率急剧下降,仅有 5.9%,30 °C 以上得不到产物。加入有机溶剂后,如表 4 所示,温度对硝化反应的影响变小,30 °C 时收率仍在 75% 以上,这可能是由于生成的活性中间体在有机相中较为稳定,或者是有机相的存在有利于促进活性中间体的生成,所以温度升高不会使其分解或生成其它物质,由表 4 可以看出在 10 °C 时收率最高。

表 4 反应温度的影响

Table 4 Effect of temperature on yield of FOX-7

temperature/ °C	5	10	15	20	25	30
yield/%	78.6	86.8	83.2	81.1	79.1	76.2

Note: concentrated sulfuric acid 15 mL, fuming nitric acid 7.2 mL, 4,6-dihydroxy-2-methylpyrimidine 0.04 mol, addition time of nitric acid 15 min, organic solvents 15 mL, time 3 h.

3.5 浓硫酸用量的影响

我们还考察了加入有机溶剂后浓硫酸用量对硝化反应的影响,表 5 中的比例是浓硫酸与 2-甲基嘧啶-4,6-二酮的摩尔比,有机溶剂用量与浓硫酸相同。

浓硫酸用量过少,2-甲基嘧啶-4,6-二酮难以溶解,致使硝酸直接接触未溶解的 2-甲基嘧啶-4,6-二酮,发生副反应,影响了收率;浓硫酸用量增多有利于

硝化反应的进行,但过量后,生成的硝酰阳离子对底物进攻的选择性减弱,对收率的提高并不明显,而且浓硫酸用量太多致使废液不易处理,污染环境。由表 5 可以看出浓硫酸物质的量为 2-甲基嘧啶-4,6-二酮的 9 倍时较合适,比文献值^[8](约为 11 : 1)小。

表 5 浓硫酸用量的影响

Table 5 Effect of concentrated sulfuric acid on yield of FOX-7

ratio	5 : 1	7 : 1	9 : 1	11 : 1	13 : 1
yield/%	82.5	86.8	89.6	88.7	88.9

Note: fuming nitric acid 7.2 mL, 4,6-dihydroxy-2-methylpyrimidine 0.04 mol, addition time of nitric acid 15 min, time 3 h.

4 结 论

优化了在有机溶剂存在下用硝硫混酸硝化 2-甲基嘧啶-4,6-二酮的反应条件,发现加入有机溶剂后,有利于硝化反应的放热,降低了由于剧烈放热而造成的不安全因素;减少了浓硫酸的用量;在 30 °C 时仍有较高的收率,大大降低了反应对温度的依赖性,使常温下生产 FOX-7 成为可能;提高了硝酸滴加速度,节省了大量时间。

在浓硫酸与反应物摩尔比为 9 : 1,二氯甲烷与浓硫酸体积比为 1 : 1,反应温度为 10 °C,反应时间为 3 h,收率最高为 89.6%,与用甲醇开环的文献值(91.5%)^[8-9]相比相差不大,但却大大节省了成本,简化了操作过程。

参考文献:

- [1] Karlsson S, Östmark H, Eldsater C, et al. Detonation and sensitivity properties of FOX-7 and formulations containing FOX-7 [C] // 12th Detonation (Int.) Symp osium. San Diego, California, 2002.
- [2] Östmark H, Bergman H, Bemm U, et al. 2,2-Dinitroethene-1,1-diamine (FOX-7) properties, analysis and scale-up [C] // International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 2001, 26: 1-21.
- [3] Nikolai V Latypov, Jan Bergman. Synthesis and reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54: 11525-11536.
- [4] Astrat'ev A A, Dashko D V. Some specific features of acid nitration of 2-substituted 4,6-dihydroxypyrimidines [J]. *Nucleophilic Cleavage of the Nitration Products. Russian Journal of Organic Chemistry*, 2001, 37(5): 729-733.
- [5] Östmark H, Bergman H, Bemm U, et al. 2,2-Dinitroethene-1,1-diamine (FOX-7)-properties, analysis and scale up [C] // 32th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 3-6 July 2001: 26-1 to 26-21.
- [6] Waldemar A Trzciński, Stanislaw Cudzilo Zbigniew, Zbigniew

- Chylek, et al. Detonation properties of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2008,157(2-3): 599-604.
- [7] Nikolaj V Latypov, Martin Johansson. On the synthesis of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7) by nitration of 4,6-dihydroxy-2-methylpyrimidine[J]. *Organic Process Research & Development*, 2007,11: 51-59.
- [8] 蔡华强, 舒远杰, 程碧波. 2-取代-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮的制备[J]. *含能材料*,2004,12(增刊): 69-72.
CAI Hua-qiang, SHU Yuan-jie, CHENG Bi-bo. Preparation of 2-substituted 5,5-gem-dinitropyrimidine-4,6-diones[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*,2004,12(Supplement): 69-72.
- [9] 蔡华强, 舒远杰, 黄辉, 等. 2-取代-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮的合成和反应[J]. *有机化学*,2005,25(6): 705-711.
CAI Hua-qiang, SHU Yuan-jie, HUANG Hui, et al. Synthesis and reactions of 2-substituted-1,4,5,6-tetrahydro-5,5-gem-dinitropyrimidine-4,6-diones[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*,2005,25(6): 705-711.
- [10] 王锡杰, 周诚, 王伯周, 等. 高收率合成 DADE 的新方法[J]. *火炸药学报*,2005,28(1): 61-66.
WANG Xi-jie, ZHOU Cheng, WANG Bo-zhou, et al. An improved synthetic method of DADE with high yield[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2005,28(1): 61-66.
- [11] Eun Mee GOH, Jin Seuk KIM, Jin Rai CHO, et al. Method for the nitration of 4,6-dihydroxy-2-methylpyrimidine; US20100081811A1 [P]. 2010.
- [12] Anniyappan M, Talawar M B. Synthesis, characterization and thermolysis of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) and its salts[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2006,137: 812-819.
- [13] 付秋波. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成及其性能研究[D]. 成都: 四川大学,2007.
FU Qiu-bo. Study on syntheses and performances of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene[D]. Chengdu: Sichuan University,2007.

Synthetic Improvement of FOX-7 with Organic Acid

DING Hou-meng, YE Zhi-wen, Lü Chun-xu

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) was prepared from acetamidine hydrochloride and malonate by condensation, nitration and hydrolysis. The structure of FOX-7 was characterized by IR, MS, NMR. Organic solvents was added in the nitration process, the reaction conditions were optimized as $t=3$ h, $n_{\text{H}_2\text{SO}_4} : n_{4,6\text{-dihydroxy-2-methylpyrimidine}} = 9 : 1$, $T=10$ °C, $V_{\text{organic solvents}} : V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 : 1$, the yield of FOX-7 is 89.6%.

Key words: organic chemistry; energetic materials; organic solvent; 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7); nitration; synthesis

CLC number: Tj55; O623.12

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.001