

几种芳香酸的硝化及其铅盐的合成研究

魏运洋 王 玉

(南京理工大学化工学院, 南京 210014)

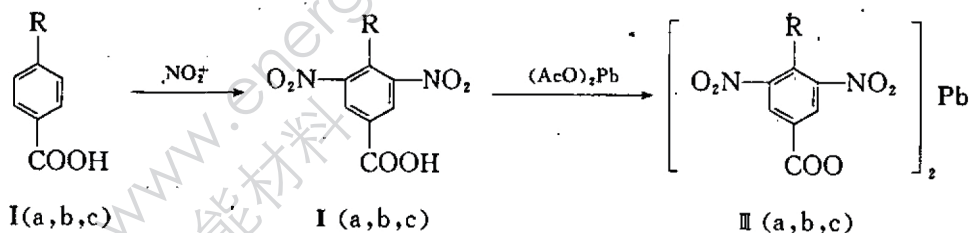
摘要 研究了对甲基苯甲酸和对氨基苯甲酸等芳香酸的硝化, 合成了两种未见报道的含硝基的芳香酸铅盐。由于母体化合物的羧基邻或对位有强供电子的 $-NH_2$ 等基团, 故在较高温度下用过量的硝酸可使之发生脱羧基的自位硝化反应, 生成三硝基衍生物。

关键词 含能燃烧催化剂 芳香酸硝化 芳香酸铅盐 自位硝化(IPSO)

1 引言

芳香酸铅、铜盐是一类重要的燃烧催化剂, 在固体推进剂配方中得到广泛应用。以往使用的一般是芳环上不含硝基和氨基的惰性芳香酸盐, 降低了推进剂的能量。研究含能的燃烧催化剂是当前催化剂领域的重要课题^[1]。

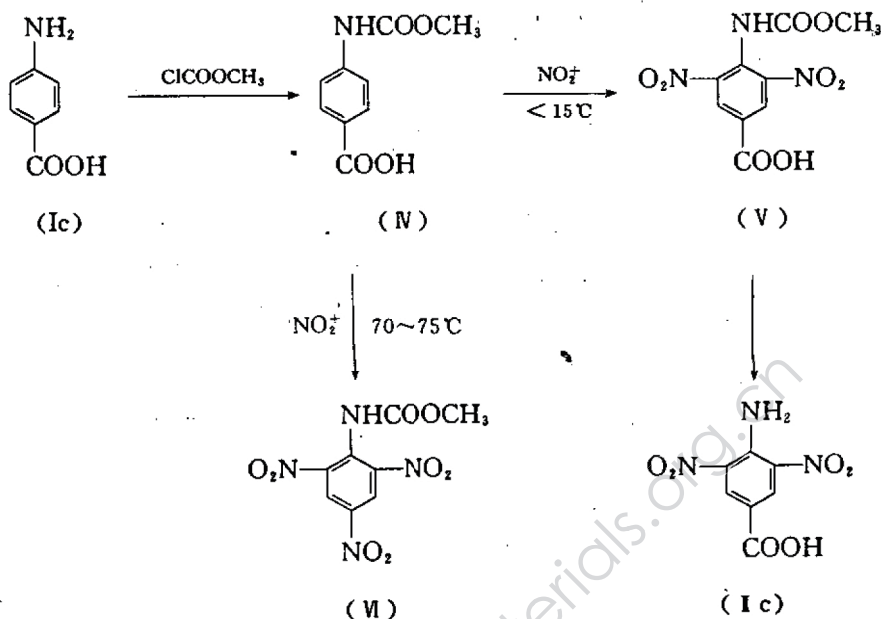
我们研究了苯甲酸衍生物 I (a, b, c) 的硝化, 合成了几种芳香酸铅盐 II (a, b, c)。



式中: a, $R=H$; b, $R=CH_3$; c, $R=NH_2$ 。

这几种铅盐的特点是, 分子中含有可以提高爆热的硝基或具有很高的催化活性的氨基, 可作为新型的含能燃烧催化剂使用。其中 II b 和 II c 未见报道。

合成 II a 和 II b 只需直接用硝硫酸硝化 Ia 和 Ib, 使生成的 Ia 和 Ib 与乙酸铅进行复分解反应即可。但是, 直接用硝硫酸硝化 Ic, 得不到 Ic。Ic 与氯甲酸甲酯反应, 生成氨基甲酸甲酯 N, 可有效地保护氨基。在 $15^\circ C$ 下用混酸硝化, 进而水解脱去保护基, 生成 Ic。在研究反应条件对反应过程的影响中发现, 中间产物 N 或 V 在一定条件下可发生同位去羧基硝化, 生成三硝基衍生物 VI。



2 实验及结果

2.1 仪器与试剂

上海分析仪器厂生产的 7650 型红外分光光度计, 240 元素分析仪, 用毛细管法测熔点。3,5-二硝基苯甲酸(Ia)按文献[2]方法制备, 其余为化学纯试剂。

2.2 3,5-二硝基苯甲酸铅(IIIa)的合成

往三颈瓶中加入 21g(99 mmol) Ia 和 400ml 水, 在室温搅拌下滴加 4g(100 mmol) 氢氧化钠与 100ml 水的碱液。往所得清亮溶液中滴加 19g(50 mmol) 三水合乙酸铅的水溶液(400ml)(立即出现白色沉淀), 1h 加毕。再在室温下搅拌 30min 后过滤, 水洗, 干燥, 得 29.1g(93.4%) IIIa。其外观呈白色固体状, 在 250°C 下不熔化, 遇火剧烈燃烧。

IR, $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3080(w), 1600(m, CO_2Pb), 1520(s, $-\text{NO}_2$), 1450(w), 1340(s, $-\text{NO}_2$), 1070(w), 910(w), 710(m), 在 3200~2500 cm^{-1} 处无 $-\text{COOH}$ 特征吸收, 表明羧基已全部转变成铅盐。

2.3 3,5-二硝基-4-甲基苯甲酸(IIb)的合成

往三颈瓶中加入 75ml 发烟硫酸(含 SO_3 50%), 在搅拌冷却下滴加 10ml 浓硝酸(99%)。升温至 60°C, 加入 5.5g(40mmol) Ib, 5min 加毕。在 115°C 反应 4h 后, 倒入冰水中稀释, 过滤析出的固体, 经水洗, 干燥, 即可得 8.5g(93%) IIb。m.p 158~160°C。

IR, $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3100~2500(s, b, $-\text{COOH}$), 1720(s, C=O), 1630(s), 1550(s, NO_2), 1490(m), 1350(s, $-\text{NO}_2$), 1280(s), 1210(m), 1180(m), 1100(m), 930(s), 780(m), 720(s)。 ^1H NMR, δ_{H} (DMSO, Me_4Si): 9.10(s, 2H), 6.60(s, b, $-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$), 3.30(s, 3H)ppm。

2.4 3,5-二硝基-4-甲基苯甲酸铅盐(Ⅲb)的合成

往三颈瓶中加入 4.5g (20mmol) Ⅲb 和 80ml 水。搅拌下滴加 0.8g (20mmol) 氢氧化钠和 200ml 水的碱液,使固体全部溶解。加入 3.8g (10mmol) 三水合乙酸铅的水溶液(100ml)(立即出现白色沉淀)。在室温下搅拌 30min 后,经过滤,水洗,干燥,可得白色固体 5.3g(81%) Ⅲb。在 250℃ 下不熔化,遇火剧烈燃烧。

IR, $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3080(m), 1630(s), 1600(s), 1550(s, $-\text{NO}_2$), 1490(m), 1370(s, $-\text{NO}_2$), 1200(s), 1090(m), 900(m), 790(s), 720(s), 在 3200~2500 cm^{-1} 处无 $-\text{COOH}$ 特征吸收峰,表明羧基全部成盐。

2.5 对-(N-甲氧羰基)氨基苯甲酸(Ⅳ)的合成

往三颈瓶中加入 11g (80mmol) Ⅰc 和 300ml 水,滴入 5 滴酚酞。在搅拌下加入 3.5g (87mmol) 氢氧化钠的水溶液(20ml)至酚酞变红。10~20℃ 下,平行滴加 9g (95mmol) 氯甲酸甲酯和 20% 氢氧化钠溶液,保持 pH 值为 8。加毕,在 12℃ 下反应 30min 后,滴入 20% 稀盐酸至 pH=1。搅拌 30min 后,经过滤,水洗,干燥,可得棕黄色固体 Ⅳ 15.3g (97.8%)。m. p. 194~196℃。

IR, $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3310(m, NH), 3200~2000(m, b, $-\text{COOH}$), 1700(s), 1680(s), 1590(s), 1520(m), 1400(s), 1285(s), 1230(s), 1165(m), 1055(m), 900(w), 840(w), 760(m), 与 Ⅳ 的结构一致。

2.6 3,5-二硝基-4-(N-甲氧羰基)氨基苯甲酸(Ⅴ)的合成

往三颈瓶中加入 140ml 浓硫酸(95~98%),搅拌冷却下加入 10ml 浓硝酸(99%)。10~15℃ 下往此混酸中加入 Ⅳ 15g(77mmol), 15min 加完。在 15℃ 下反应 2h 后倒入 600g 冰水中稀释,过滤,用 300ml 丙酮和 200ml 水的混合溶剂重结晶,得黄色絮状固体 Ⅴ 20g (91%)。m. p. 238~240℃。

IR, $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3280(m, NH), 3080(w), 3000~2500(w, b, $-\text{COOH}$), 1710(s), 1610(w), 1500(s), 1340(s), 1270(s), 1060(w), 900(w), 710(w)。 ^1H NMR, δ_{H} ($\text{DMSO}-d_6, \text{Me}_4\text{Si}$): 10.33(s, 1H), 8.62(s, 2H), 3.70(s, 3H), 2.50(s, 1H)ppm。

2.7 3,5-二硝基-4-氨基苯甲酸(Ⅲc)的合成

往三颈瓶中加入 25ml 浓氨水(28%) 和 25ml 水,在搅拌下加入 Ⅴ 4.5g(17.5mmol)。升温至 90℃,反应 2h。冷却至室温,用浓盐酸中和至 pH=2,析出沉淀。经过滤,水洗,干燥后,得淡黄色固体 Ⅲc 3.3g(92%)。m. p. 234℃(分解)。

IR, $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3420(m, NH_2), 3310(m, NH_2), 3100~2000(m, b, $-\text{COOH}$), 1685(s), 1625(s), 1510(m), 1440(m), 1400(m), 1340(m), 1260(s), 1080(w), 885(m), 720(w)。 ^1H NMR, δ_{H} ($\text{DMSO}-d_6, \text{Me}_4\text{Si}$): 10.93(s, 1H), 9.64(s, 2H), 4.28(s, 2H)ppm。

2.8 3,5-二硝基-4-氨基苯甲酸(Ⅲc)的合成

往三颈瓶中依次加入 Ⅲc 4.5g(20mmol), N-甲基吡咯烷酮(NMP, 80ml) 和三水合乙酸铅 3.8g(10mmol)。室温溶解后放置半天,有沉淀析出。两天后过滤,水洗,干燥,得黄色颗粒状固体 Ⅲc 2.0g(31%)。m. p. >250℃。

IR, $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3440(m, $-\text{NH}_2$), 3320(m, $-\text{NH}_2$), 3080(m), 1630(s), 1590(s), 1530(m), 1450(m), 1370(s), 1270(s), 1090(m), 930(m), 890(s), 760(s), 720(s)。

$C_{14}H_8N_6O_{12} \cdot Pb \cdot H_2O$ 实测值(计算值): C 24.68(24.82), H 2.53(1.49), N 11.81(12.40)。

2.9 2,4,6-三硝基(N-甲氧羰基)苯胺(V)的合成

往三颈瓶中加入 150ml 98% 的硫酸, 在搅拌冷却下滴加 45ml 98% 的硝酸, 配成硝硫酸混。在 6~9℃ 下, 15min 内往此混酸中加入 N 18.6g (95.3mmol)。在 5℃ 下反应 1h, 析出大量固体。然后升温至 75℃, 使固体溶解, 在 70~75℃ 再反应 1h。冷至 5℃, 倒入 400g 冰水中稀释, 析出浅黄色固体。经过滤, 水洗, 用 400ml 丙酮和 150ml 水的混合溶剂重结晶, 得 V 19.6g (71.9%)。m. p. 192~195℃。

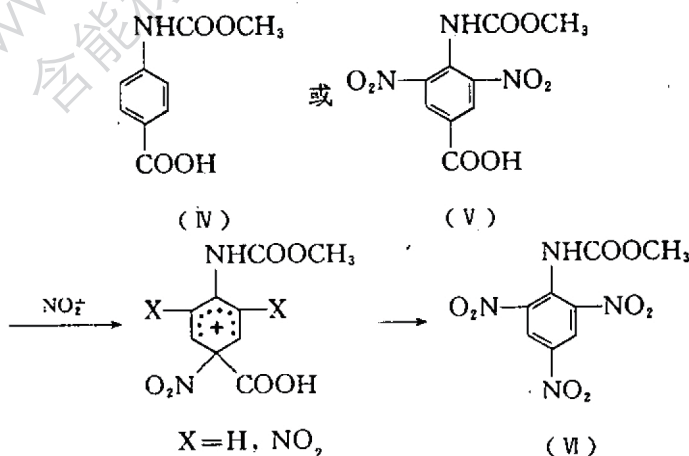
IR, $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3280(m, -NH-), 3100(m, -CH-), 1720(s, $\text{C}=\text{O}$), 1610(s), 1540(s, -NO₂), 1350(s, -NO₂), 1065(m), 910(m), 760(m), 720(s)。C₈H₆N₄O₈ 实测值(计算值): C 33.36(33.58), H 2.12(2.11), N 19.20(19.58)。

3 讨论

3.1 硝化条件对硝化过程的影响

由于甲基的给电性远小于氨基的给电性, 因此, 将 I b 硝化成 I b 不仅要用高浓度的硝硫酸混酸, 还要在较高温度(115℃)下反应。将 N 硝化成 V 则可用较低浓度的混酸, 且只需在室温下反应。如果在 70~75℃ 的较高温度下用含过量硝酸的混酸硝化 N, 处于氨基对位的羧基也会被硝基取代, 生成脱羧基的自位硝化产物 VI。在同样条件下硝化 V, 也生成 VI。但 I b 在 115℃ 的高温下硝化, 羧基也不能被硝基取代, 说明处于羧基对位的烷基不能使羧基活化。

VI 的生成机理有两种可能, 一是 N 或其硝化产物 V 先失羧, 然后再被硝化成 VI; 另一种可能是 N 或 V 直接与 NO₂⁺ 反应, 通过脱羧基的自位硝化机理生成 VI。将 N 或 V 加入到不含硝酸的浓硫酸中, 于 70~75℃ 下加热搅拌 1h, 用冰水稀释, 可回收 99% 的 N 或 V, 说明在硝化酸中 N 或 V 不能发生失羧反应。因此, 经由脱羧基的自位硝化机理与实验结果一致。



进一步研究发现,用硝硫混酸硝化水杨酸时,在室温下反应,生成3,5-二硝基水杨酸。在70~75℃下反应,生成苦味酸。同样,水杨酸和3,5-二硝基水杨酸在70~75℃的浓硫酸中不失羧,说明苦味酸是经脱羧基的自位硝化机理生成的。

由此可见,羧基的邻位或对位有供电子能力较强的氨基、羟基等苯甲酸衍生物,在含过量硝酸的混酸中于较高温度下可发生脱羧基的自位硝化反应,生成三硝基衍生物。

自位硝化现象是近年来硝化理论研究的重要课题,对于解释硝化机理和硝化副反应有着重要意义^[3],特别是脱叔烷基的自位硝化反应文献报道较多^[4,5]。但是,上述脱羧基的自位硝化反应尚未见报道。

3.2 3,5-二硝基-4(N-甲氧羰基)氨基苯甲酸的水解条件的确定

为脱去V分子中的保护基,曾试图在硝化废酸(浓度约40%,以硫酸计)中将V水解成Ic,但在100℃加热1h,仍无反应发生,说明V在酸性条件下较难水解。将V加入到2%氢氧化钠水溶液中,加热回流1h,冷却后用盐酸中和,又析出V,回收率95%,表明稀碱液也不能使V水解。但选用碱性较为和缓的氨水,当其浓度为14%时,在90℃下可使V顺利水解成Ic。

3.3 复分解反应溶剂的选择

I(a,b)的钠盐溶于水,与乙酸铅的复分解反应可在水溶液中进行。先加入等当量的氢氧化钠使I(a,b)转变成钠盐,然后滴加乙酸铅水溶液,即析出铅盐II(a,b)。

Ic的钠盐不溶于水,与乙酸铅的复分解反应不宜在水溶液中进行。实验发现,Ic和乙酸铅都能溶于NMP中,在室温下,将Ic和乙酸铅加入NMP中可得清亮溶液,放置后析出产物IIc。这一方法操作简便,但收率偏低,可能是产物IIc在NMP中亦有较大溶解度所致。

4 结 论

4.1 合成了几种含硝基或氨基的芳香酸铅盐II(a,b,c),其中IIb和IIc均未见报道。

4.2 研究了硝化条件对取代芳香酸硝化过程的影响。发现母体化合物羧基的邻或对位有强供电子的氨基或羟基等基团时,在较高温度下可使之发生脱羧基的自位硝化反应,生成三硝基衍生物。

4.3 提出了一种在有机溶剂中直接由3,5-二硝基-4-氨基苯甲酸(Ic)和乙酸铅反应制备芳香酸铅盐IIc的方法。

·参 考 文 献

- 1 李上文,王江宁,付霞云等. 某些 NTO 盐作为含能燃烧催化剂的探索. 含能材料, 1993,1(3): 22
- 2 魏运洋. DATB, TATB 和其中间体的新合成法. 兵工学报, 1992(2): 79
- 3 孙荣康, 魏运洋. 硝基化合物炸药化学与工艺学. 北京: 兵器工业出版社, 1992.
- 4 龚跃法, 赵成学, 蒋锡夔. 一系列烷基对二烷氧基苯在不同硝化体系中反应的研究. 高等学校化学学报, 1994, 15(4): 536
- 5 Schofield K. Aromatic Nitration. Cambridge: Cambridge University Press, 1980.

NITRATION OF SOME AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS AND PREPARATION OF THEIR LEAD SALTS

Wei Yunyang Wang Yu

(Institute of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology,
Nanjing 210014)

ABSTRACT Nitration of 4-methyl or 4-aminobenzoic acid was studied and two lead salts of aromatic carboxylic acids containing nitro groups were synthesized. It was found that nitration of aromatic carboxylic acids containing a strong electron donating group in the 2- or 4-position of the aromatic ring at 70~75°C in sulfuric acid with excess of nitric acid gave trinitroproducts via IPSO nitration.

KEYWORDS energetic combustion catalyst, nitration of aromatic carboxylic acid, lead salt of aromatic carboxylic acid, IPSO nitration.