

5-氨基-7-苦胺基-4,6-二硝基苯并 氧化呋咱的合成

王乃兴

(中国科学院化学研究所)

陈博仁 欧育湘 李建军

(北京理工大学化工与材料学院)

摘要 本文介绍了从5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱合成5-氨基-7-苦胺基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱。该化合物的结构为元素分析、红外、质谱和核磁共振谱所确定。此外对题称化合物的部分性质包括密度($1.93\text{g}/\text{cm}^3$)和分解点(240°C)也做了报道。

关键词 苯并氧化呋咱 硝基化合物 缩合反应

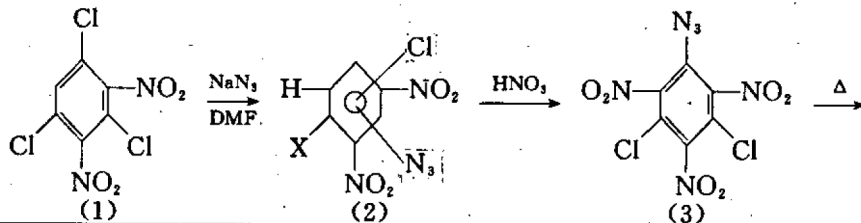
1 引言

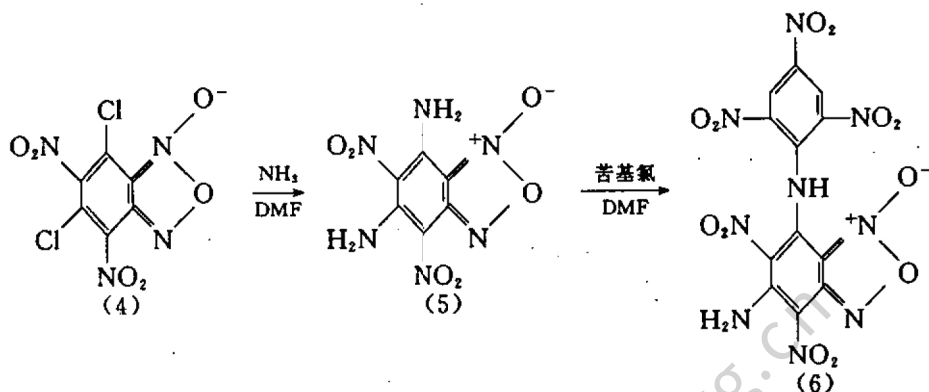
用氧化呋咱基代替硝基,可以使含能材料的密度和能量提高^[1],这是寻找新型高能炸药的方向之一。往炸药分子中引入氧化呋咱基团,可使其感度增大,从分子结构设计来看,在含氧化呋咱基团的多硝基化合物中引入氨基很有利。氨基与相邻硝基分子中的氧原子形成分子内氢键可使其晶体密度(ρ_0)增大;氨基与相邻分子中硝基里的氧原子形成分子间氢键,则可以缩短分子间距而使堆积系数(K 值)升高,使分子内的晶格能增加^[2],提高含能材料的耐热性,氨基的电子效应使芳环获得了额外的电子云密度,使其稳定性提高,机械感度下降。本文试图把分子结构推广到多环体系,将5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的一个氨基引入三硝基苯基,即合成的题称化合物。

2 合成方法

本文采用资料[3]的方法以均三氯二硝基苯的控制性叠氮化,得到一叠氮化物(2),一叠氮化物(2)用发烟硝酸硝化为3,5-二氯-2,4,6-三硝基叠氮苯(3),化合物(3)经过脱氮、氨化、再与苦基氯缩合得到题称化合物(6)。

合成路线为:





2.1 仪器和试剂

岛津 IR-408 型红外光谱仪、FS-100 核磁共振仪、KYKY Zh-P5 型质谱仪、CARLO ER-BA1102 型元素分析仪、X₄ 显微熔点仪; 1,3,5-三氯苯 (U. S. A. Aldrich 化学品公司)、叠氮化钠 (日本东京化成工业株式会社)、发烟硝酸、DMF、氨水均为分析纯级试剂。

2.2 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的制备^[3]

称取 3.5g (0.0118mol) 的 4,6-二硝基-5,7-二氯苯并氧化呋咱溶于 50ml DMF 中, 搅拌下慢慢滴加经标定为 14.64N 的浓氨水 6.5ml (0.0945mol), 在 50℃ 反应 3h, 冷却, 倾入冰水中, 静置, 过滤, 水洗, 再用乙醇煮洗, 用 DMF 精制, 得 1.85g 产品, 分解点 289℃。

IR (KBr): 3350, 3230 (—HN₂); 1600 (C≡C); 1550, 1350 (—NO₂); 1205 (C—N); 1625, 1510, 1295, 1250 (NON) cm⁻¹; MS (FAB) 257 (M+1)。元素分析 (%): C₆H₄N₄O₄ 理论值 C 28.13; H 1.56; N 32.81; 实测值 C 28.68; H 1.75; N 32.32。

2.3 5-氨基-7-苦胺基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的合成

在一反应器中加入 40ml DMF, 搅拌下加入 0.29g (0.001133mol) 的 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱, 再加入 0.28g (0.001133mol) 苦基氯, 然后加入 0.095g (0.001133mol) 的 NaHCO₃ 和 0.047g (0.001133mol) 的 NaF, 在 89℃ 反应 6h, 冷至室温, 倾入冰水中, 有棕色晶体析出, 过滤, 水洗, 粗产品用甲醇煮洗, 干燥, 得 0.21g 产物, 240℃ 分解。

IR (KBr): 3350, 3250 (—NH₂); 3410 (—NH—); 1620, 1295, 1250 (=NON=); 1550, 1315 (—NO₂) cm⁻¹。HNMR (20℃): δ 8.4 (2H, Ar—H); δ 3.6 (3H, —NH₂, —NH—) ppm。M. S. (FAB) 466 (M-1)。元素分析 (%): C₁₂H₅N₅O₁₂ 理论值 C 30.83; H 1.07; N 26.98; 实测值 C 30.78; H 1.01; N 26.88。题称化合物 (6) 溶于 DMF 和 DMSO, 不溶于丙酮、乙醇、氯仿等溶剂, 分解点 240℃, 经悬浮法测定密度为 1.93g/cm³, 计算爆速为 8551.2m/s, 是一种性能较好的新型含能材料。

3 结果与讨论

叠氮化钠与 1,3,5-三卤代-2,4-二硝基苯反应, 叠氮基可以分别进攻化合物 (1) 中的 1-位或 3-位氯原子, 1-位氯原子的邻对位都是硝基, 而 3-位的两个邻位也是硝基, 从动力

学因素来看,叠氮基进攻 3-位可能因位阻效应速度慢了一些,但由于硝基的电子效应对 1-位和 3-位氯原子的致活作用,叠氮基进攻 1-位和 3-位氯的能垒相差不是很大。从热力学和动力学的因素来看,叠氮基取代 5-位氯的几率很小,实验证实了我们的推断,一叠氮反应得到的是 1-位和 3-位叠氮化物的混合物,产物熔区在 75~85℃之间。

化合物(2)的硝化反应条件比较温和,这是由于叠氮基是一个供电子基团,它的引入有利于硝基化脱氮反应。所用介质必须与反应物和产物不起反应,沸点在 100~120℃为宜,在此我们采用甲苯。反应以不再产生气体为准。化合物(4)的氨化反应属于亲核取代反应,氨分子有较强的亲核性,离去基团氯原子受邻位硝基的诱导效应活性增强,故氨化反应较易进行,加入过量氨水即可使反应完成。氨化反应所用介质和工艺与资料[3]有所不同,作了一些改进。

在化合物(5)与苦基氯的缩合反应中,加入 NaF 作为催化剂, F⁻ 与苦基氯中的氯原子通过取代反应生成苦基氟,由于这个缩合反应形成 Meisenheimer 中间过渡态,氟原子较强的吸电子作用分散了这个中间过渡态的负电场,从而使反应能垒降低^[4]。NaHCO₃ 用以除去缩合副产物 HCl,实验证明,氢氧化钠和碳酸钠容易促使苦基氯水解为苦味酸,故不能用作该缩合反应的助剂。化合物(6)的晶体密度比化合物(5)高,但其分解点不如化合物(5),这可能是因分子位阻较大而影响了分子间氢键的形成。反应中加入 NaF 作为催化剂以增加苦基氯的反应活性。

参 考 文 献

- 1 鲁鸣久,刘鸿. 2,4-二硝基苯并氧化呋咱的制备与性能. 兵工学报(火化工分册), 1982 (3):13
- 2 吕春绪,吕早生. 3,3'-二氨基-2,2'-4,4'-6,6'-六硝基二苯胺钾合成及其应用. 兵工学报, 1992 (2):49
- 3 廖支援,陈博仁. 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的合成. 21 届 ICT 年会,西德,1990.
- 4 Jones Richard A Y. Physical and Mechanistic Organic Chemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 1977. 247

SYNTHESIS OF 5-AMINO-7-PICRYLAMINO -4,6-DINITROBENZOFUROXAN

Wang Naixing

(Institute of Chemical, Academia Sinica)

Chen Boren Ou Yuxiang Li Jianjun

(Beijing Institute of Technology, College of Chemical Engineering and Material science)

ABSTRACT 5-Amino-7-picrylamino-4, 6-dinitrobenzofuroxan has been synthesized from 5, 7-diamino-4, 6-dinitrobenzo furoxan. Its molecular structure has been determined by elemental analysis, IR, NMR, and MS spectroscopes and some of the properties, including density ($1.93\text{g}/\text{cm}^3$), decomposition point (240°C), are also reported.

KEY WORDS benzofuroxan, nitrocompound, condensation.