

文章编号: 1006-9941(2007)06-0574-03

3,5-二硝基吡唑合成研究

汪莹磊, 张志忠, 王伯周, 郑晓东, 周彦水

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以 3-硝基吡唑为原料, 经过硝化、重排、氨气中和得到 3,5-二硝基吡唑铵盐, 然后酸化得到 3,5-二硝基吡唑, 用元素分析、红外、核磁共振及质谱对 3,5-二硝基吡唑及中间体结构进行了表征; 通过液相色谱 (HPLC)、薄层色谱 (TLC) 跟踪确定重排最佳反应温度为 147 °C、时间为 77 h, 转化率为 96.5%; 重排反应液中, 采用通入氨气的新方法, 直接得到二硝基吡唑铵盐固体, 优化了后处理条件。

关键词: 有机化学; 3,5-二硝基吡唑; 重排; 合成

中图分类号: TJ55; O626

文献标识码: A

1 引 言

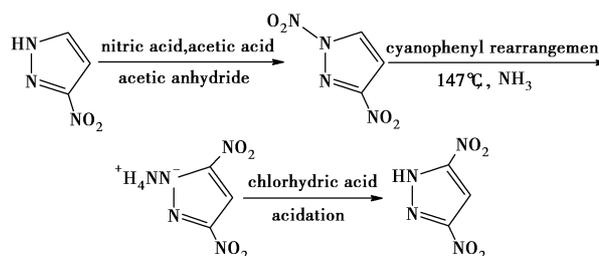
近年来各国对硝基氮杂环含能化合物进行了广泛的研究, 并合成出了一系列的新型低感高能炸药^[1-5]。20 世纪五六十年代, 硝基吡唑类化合物就成为国外研究的热点之一^[6]。吡唑环含有高焓的 C=C 双键和 N—N 单键, 它们提供了增加生成焓的条件。3,5-二硝基吡唑分子呈对称分布, 分子比较稳定, 可以作为一种单质炸药, 其密度 1.800 g·cm⁻³、爆热 800.45 kJ·mol⁻¹、爆速 8.15 km·s⁻¹、分解温度 316.8 °C^[3], 也可以作为一种关键中间体用于不敏感炸药的合成。3,5-二硝基吡唑通过亲核取代氢 (VNS) 反应可以合成钝感炸药 4-氨基-3,5-二硝基吡唑 (LLM-116)^[5]。

本实验以 3-硝基吡唑为原料, 经硝化得到 1,3-二硝基吡唑, 在苯腈中重排, 向反应液中通入氨气得到 3,5-二硝基吡唑铵盐, 然后酸化得到 3,5-二硝基吡唑, 采用元素分析、核磁共振、红外光谱、质谱等方法对 3,5-二硝基吡唑及其中间体结构进行表征。针对文献^[7]重排反应时间长, 本文采用 HPLC、TLC 跟踪反应, 确定了最佳反应温度为 147 °C、反应时间为 77 h, 大幅度缩短了反应周期。探讨重排后处理方法, 首次提出通氨中和得到 3,5-二硝基吡唑铵盐新方法, 提高了后处理效率。

2 反应原理

以 3-硝基吡唑为原料, 硝化, 重排, 氨气中和得到

3,5-二硝基吡唑铵盐, 再酸化得到 3,5-二硝基吡唑, 反应路线如下:



3 实验部分

3.1 仪器与试剂

NEXUS870 型傅立叶变换红外光谱仪; 5989 型质谱分析仪; AV500 型 (500 MHz) 超导核磁共振仪; GC-2010 型高效液相色谱仪; PE-2400 型元素分析仪; DSC-60 型差示扫描光谱仪; 数字熔点仪 WRS-1B。

冰醋酸, 醋酸酐, 苯腈等试剂为分析纯; 浓硝酸为工业用品; *N*-硝基吡唑 3-硝基吡唑参考文献^[7-8]自制。

3.2 实验

3.2.1 1,3-二硝基吡唑的合成

在室温搅拌下, 将 2.9 g (0.026 mol) 3-硝基吡唑加入盛有 18.0 mL 冰醋酸的反应瓶中, 冰水浴冷却。慢慢滴加 2.6 mL 的浓硝酸, 待温度稳定后, 再滴加 6.5 mL 醋酸酐。室温下, 继续搅拌 4~5 h, 搅拌下, 将反应混合物倒入碎冰中, 有白色固体析出, 然后过滤, 用冷水洗涤, 干燥。收集母液, 用 Na₂CO₃ 中和, 仍有固体析出, 过滤, 收集滤饼。得产物 2.5 g, 收率为 61.73% (文献^[7]值: 57%), m. p.: 68 °C (文献^[7]值: 67 °C)。

IR 光谱 (KBr, cm⁻¹): 1640, 1285 (NNO₂), 1551, 1353 (CNO₂); ¹H NMR (DMSO-d₆, δ): 9.1 (s, 1H, 5-C-H),

收稿日期: 2006-12-31; 修回日期: 2007-02-06

基金项目: “十一五” 火炸药预研基金 (No. 40406020302)

作者简介: 汪莹磊 (1983 -), 男, 硕士, 从事含能材料合成研究。

e-mail: wangyinglei111@163.com

7.45 (s, 1H, 4-C-H); $^1\text{H NMR}$ ($\text{CDCl}_3\text{-d}_6, \delta$): 8.4 (s, 1H, 5-C-H), 7.06 (s, 1H, 4-C-H); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO) 104.6 (s, 4-C), 129.9 (s, 5-C), 152.45 (s, 3-C)。元素分析 $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_4$ (%): 实测值 (计算值): C 23.04 (22.78), H 1.428 (1.266), N 35.33 (35.44)。DSC ($10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$): 161.06 (T_p)。

3.2.2 3,5-二硝基吡唑铵盐的制备

在室温搅拌下,将 1,3-二硝基吡唑 2.0 g (0.013 mol) 溶于 30.0 mL 苯腈中。然后油浴加热至 $147\text{ }^\circ\text{C}$, 保持温度 77 h, 待温度冷却至室温时, 通氨气, 得到 3,5-二硝基吡唑铵盐 2.0 g, 收率 90%。

IR 光谱 ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 3004, 1600 (NH_4^+), 1528, 1537, 1375, 1350 ($-\text{NO}_2$)。 $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6): 7.31 (s, 1H, C—H), 7.1 (t, $\text{NH}_4^+ \text{-H}$)。 $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO) 98.25 (s, 4-C), 156.28 (d, 3-C, 5-C)。

元素分析 $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_4$ (%): 实测值 (计算值): C 20.78 (20.57), H 3.006 (2.86), N 39.71 (40)。

3.2.3 3,5-二硝基吡唑的制备

将 3,5-二硝基吡唑铵 0.9 g (0.005 mol) 溶于水中, 盐酸中和后用乙醚萃取, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 除去乙醚得到 3,5-二硝基吡唑, 水重结晶, 得 3,5-二硝基吡唑 0.75 g, 收率 92.6%, m. p.: $170 \sim 171\text{ }^\circ\text{C}$ (文献^[7]值 $173 \sim 174\text{ }^\circ\text{C}$)。

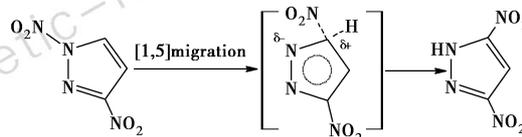
IR 光谱 ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 3219 (NH), 1570, 1531, 1371, 1327 ($-\text{NO}_2$); $^1\text{H NMR}$ (丙酮- d_6): 7.75 (s, 1H, C—H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (丙酮) 100.08 (s, 4-C), 152.38 (d, 3-C, 5-C); 元素分析 $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_4$ (%): 实测值 (计算值): C 22.51 (22.78), H 1.466 (1.27), N 35.42 (35.44)。MS 光谱 (m/z): 158 (M^+)。DSC ($10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$): $316.8\text{ }^\circ\text{C}$ (T_p)。

4 结果与讨论

4.1 热重排反应机理

1,3-二硝基吡唑含有一个 N— NO_2 , 一个 C— NO_2 ,

N— NO_2 的键能比 C— NO_2 小, 易发生迁移或脱硝, 达到更为稳定的结构。重排反应机理可能是: 首先 1 位上的硝基进行分子内 [1,5] 迁移, 即硝基从 1 位迁移到 5 位。两个硝基间位且对称的化合物相对比较稳定。重排机理如下:



4.2 反应温度、时间对热重排转化率的影响

实验发现, 反应温度和反应时间对热重排反应的转化率有很大的影响, 通过液相色谱 (条件: C-18 色谱柱, 60% 乙醇为流动相, 流速 $0.9\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 波长 250 nm) 跟踪显示实验结果见表 1。

通过多次取样分析可看出: 当反应温度为 $147\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间达到 77 h 时转化率最高, 达到 96.5%, 继续反应转化率逐渐下降。在温度为 $157\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 虽然开始反应速率较快, 但是随后分解速率也加快, 收率明显不高。另外, 还通过 TLC 对反应进程进行了跟踪, 展开剂为石油醚: 乙酸乙酯 = 2:1, 反应物 1,3-二硝基吡唑的 $R_f = 0.514$ 。随着反应进行, 有新的显示斑点出现, 其 R_f 值为 0.288, 根据极性判断, 该点应为 3,5-二硝基吡唑。随着反应的进行, 原料斑点逐渐变淡, 产物斑点逐渐加深。当反应时间为 77 h, 原料完全消失。由液相色谱、TLC 跟踪反应综合说明, 最佳重排反应温度为 $147\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 77 h。(文献^[8]值: 110 h)。

4.3 通氨气时间对铵盐收率的影响

取 7 份反应液, 每份 20 mL, 以一定速率通氨气, 以测定 pH 值确定成盐反应终点。通氨时间对铵盐收率的影响见表 2。

由表 2 中可以看出, 当 pH 值达到 8 时, 铵盐的收率不再发生变化。通氨气 13 min 时 pH 值为 8, 铵盐收率最高 (90%)。此后随着通氨气时间的进一步增加, 铵盐收率不再变化。

表 1 温度、时间对热重排转化率的影响

Table 1 Effect of reaction temperature and time on conversion of thermal rearrangement reaction

$T/^\circ\text{C}$	t/h										
	24	36	48	56	68	77	83	86	95	99	105
140	63.00	74.00	76.50	83.00	89.00	90.00	91.85	95.60	93.00	90.94	89.50
147	70.00	74.20	80.00	85.00	90.00	96.50	94.30	92.23	90.10	-	-
157	77.03	75.56	72.43	72.96	68.59	68.35	66.35	65.30	62.20	-	-

Note: t_1 , reaction time; T , reaction temperature.

表2 通氨气时间对铵盐收率的影响
Table 2 Effect of bubbling ammonia time on yield of ammonium salt

time/min	3	5	7	9	11	13	15
pH	3	4	5	6	7	8	9
yield/%	40.5	49.2	55.7	65	78.2	90	90

4.4 热重排后处理探讨

1,3-二硝基吡唑热重排后得到3,5-二硝基吡唑,但是3,5-二硝基吡唑在苯腈中的溶解度太大,且苯腈沸点较高,产物分离困难。本文探讨了不同的后处理方式对分离的影响,详见表3。

从表3可以看出:热重排苯腈溶液中,通入干燥的氨气可以产生白色沉淀,过滤、干燥后可以得到白色

固体,经红外光谱,核磁共振光谱,元素分析鉴定,该白色固体为3,5-二硝基吡唑铵盐。

5 结论

(1) 通过硝化、重排、中和、酸化等反应合成了3,5-二硝基吡唑,采用红外光谱、核磁共振、质谱和元素分析等确定其结构。

(2) 采用通氨中和热重排反应液的新方法,得到未见文献报道的3,5-二硝基吡唑铵盐新化合物,优化了反应条件,提高了后处理效率。

(3) 通过液相色谱、TLC跟踪热重排反应,确定了最佳反应温度为147℃、反应时间为77h,较文献方法相比,大大缩短了反应时间。

表3 产物后处理方法选择

Table 3 The selection of disposal methods

No.	disposal methods	expected results	experimental results
1	NaOH neutralization	3,5-dinitropyrazole	emulsification
2	NH ₄ OH neutralization	3,5-dinitropyrazole ammonium salt	unsuccessful
3	sodium alkoxide neutralization	3,5-dinitropyrazole ammonium salt	unsuccessful
4	NH ₃ neutralization	3,5-dinitropyrazole ammonium salt	gained white solid

参考文献:

- [1] 王宏杜,杜志明. 富氮化合物研究进展[J]. 含能材料,2005,13(3): 196-199.
WANG Hong-du, DU Zhi-ming. Progress in synthesis and properties of nitrogenrich [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 196-199.
- [2] 张兴高,朱慧,张炜,等. 高氮化合物在含能材料中的应用进展[J]. 含能材料,2004(增刊): 48-53.
ZHANG Xing-gao, ZHU Hui, ZHANG Wei, et al. Application development of polynitrogen compounds in energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004 (Supplement): 48-53.
- [3] Lebedev V P, Matyushin Yu N, Inolemtcev Ya D. Thermochemical and explosive properties of nitropyrazoles [C] // Int ICT Conference on Energetic Materials, Russia, 1998. 180.

- [4] Hiskey M A, Havez D C, Darren N. Preparation of 3,3-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) [P]. USP 6342589, 2002.
- [5] Schmidt R D, Lee G S, Pagoria P F, et al. Synthesis and properties of a new explosive 4-amino-3,5-dinitro-1H-pyrazole (LLM-116) [R]. 2001, Report UCRL-ID-148510.
- [6] 李翠平,孙天旭,陈志新. 3-硝基吡唑的合成[J]. 染料与染色, 2004, 41(3): 168-169.
LI Cui-ping, SUN Tian-xu, CHEN Zhi-xin. Synthesis of 3-nitropyrazole [J]. *Dyes and Pigments*, 2004, 41(3): 168-169.
- [7] Janssen J M, Koeners H J, Kruse C G, et al. The preparation of 3(5)-nitropyrazoles by thermal rearrangement of N-nitropyrazoles [J]. *J of Org Chem*, 1973, 38(10): 1777-1782.
- [8] Janssen J M, Habraken C L. The formation of 3-nitropyrazoles [J]. *J of Org Chem*, 1971, 36(21): 3081-3084.

Synthesis of 3,5-Dinitropyrazole

WANG Ying-lei, ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou, ZHENG Xiao-dong, ZHOU Yan-shui

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: 3,5-Dinitropyrazole ammonium salt was synthesized with 3-nitropyrazole as primary substance by nitration and rearrangement. Their structures were confirmed by IR, NMR, MS and elemental analysis. Reaction condition was optimized by HPLC and TLC. The optimization reaction temperature was 147℃, reaction time was 77h and the conversion was 96.5%. Dinitropyrazole ammonium salt was directly gained by ammonia gas neutralization.

Key words: organic chemistry; 3,5-dinitropyrazole; rearrangement; synthesis