

文章编号: 1006-9941(2018)04-0329-05

2-甲基嘧啶-4,6-二酮制 FOX-7 的副产物合成 1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶

朱元玉¹, 杜杨¹, 杜雨昕²

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 南京市第十三中学, 江苏 南京 210094)

摘要: 对 2-甲基嘧啶-4,6-二酮(MPO)制备 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)过程中的副产物二硝基甲烷进行了回收,经氢氧化钾水溶液中和制得了性质稳定的长针状晶体二硝基甲烷钾盐(KDNM),用 KDNM、甲醛、叔丁胺作原料通过 Mannich 缩合反应制得了 1,3-二叔丁基-5,5-二硝基六氢嘧啶,通过浓硫酸与浓硝酸的混酸体系硝解 1,3-二叔丁基-5,5-二硝基六氢嘧啶制得了 1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶(DNNC),总产率达到 78.9%(以二硝基甲烷钾盐计)。采用¹H NMR、红外、质谱对 DNNC 和中间物的结构进行了表征。研究了 pH 值、溶剂、温度对 Mannich 缩合反应的影响以及硝化体系的选择对硝解反应的影响。确立了 Mannich 缩合反应的最佳工艺条件为:二硝基甲烷钾盐:甲醛:叔丁胺的摩尔比为 1.0:3.5:2.0;10%甲醇水溶液为溶剂,室温下用盐酸调节 pH 值至 8,随后升温至 50℃,反应 3 h,产率达到 85.3%。硝解反应中采用 20 mL 98% H₂SO₄ 与 10 mL HNO₃ 的混酸体系作为硝解体系,产率达到 92.5%。

关键词: 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7);二硝基甲烷钾盐;1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶(DNNC);Mannich 反应;硝解反应
中图分类号: TJ55; O62 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.04.007

1 引言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)是一种性能优良的低感高能炸药,国内外对其制备已进行了广泛的研究,目前最佳的合成方法是以 2-甲基嘧啶-4,6-二酮(MPO)经硝化再水解制得 FOX-7,该工艺步骤简单、产率较高,且瑞典已将其放大到 7 kg/批^[1-4]。存在的不足是其副产物二硝基甲烷沸点低(39~40℃)、性质不稳定。由于两个硝基的吸电子效应,二硝基甲烷呈较强的酸性,Na 和 K 盐具有相对较好的稳定性,室温下可放置至少数周。相较于极易溶于水的 Na 盐,K 盐在水中溶解度较小,更易于结晶^[5-7]。对二硝基甲烷进行回收利用,将其制备成性能较为稳定的二硝基甲烷钾盐(KDNM),不仅可以消除生产安全隐患,而且间接降低了 FOX-7 的生产成本,提高了生产效益。

近年来,多硝基嘧啶环化合物是含能材料研究的热点之一。1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶(DNNC)是一种性能优良的高能化合物。与高氯酸铵(AP)

相比,DNNC 燃烧时不产生氯化氢,可作为高能、清洁、低特征信号的氧化剂用于推进剂中;与黑索今(RDX)相比,其能量较高,感度较低,且氧平衡与热稳定性都优于 RDX,可用做混合炸药的含能增塑剂^[8]。目前,DNNC 主要合成方法是以 2,2-二硝基-1,3-丙二醇、胺类化合物和甲醛经 Mannich 缩合再硝解制得^[9-11]。李清霞等^[12]以叔丁胺做胺组分进行 Mannich 缩合反应,产率为 71%,并通过同位素示踪法推测反应机理为二硝基甲烷、叔丁胺与甲醛三组分的 Mannich 缩合;张丽洁等^[13]继而对该步反应进行优化,产率达到 87%。总的来说,二硝基甲烷制备 2,2-二硝基-1,3-丙二醇制备方法主要有硝酸银氧化法与过硫酸钠氧化法,但硝酸银氧化法制备过程中使用的硝酸银价格昂贵,即使回收利用,成本也较高,无法大规模生产^[14]。过硫酸钠氧化法虽然价格合理,但使用量较大,且产率较低仅为 24.1%^[15]。这都限制了 2,2-二硝基-1,3-丙二醇以及 DNNC 的大规模生产。

基于此,本研究对 FOX-7 制备过程中的副产物二硝基甲烷进行回收利用,制备成性能稳定的 KDNM,代替 2,2-二硝基-1,3-丙二醇,直接与甲醛、叔丁胺进行 Mannich 缩合制得 1,3-二叔丁基-5,5-二硝基六氢嘧啶,再以混酸硝解制得 DNNC,并研究了 pH 值、溶剂、温度对 Mannich 缩合反应的影响以及硝化体系的

收稿日期: 2017-05-24; 修回日期: 2017-10-26

作者简介: 朱元玉(1993-),男,硕士研究生,主要从事含能材料制备与精细有机合成。e-mail: 1974625805@qq.com

通信联系人: 杜杨(1968-),男,高级工程师,主要从事含能材料制备与精细有机合成。e-mail: duy@mail.njust.edu.cn

选择对硝解反应的影响。

2 实验部分

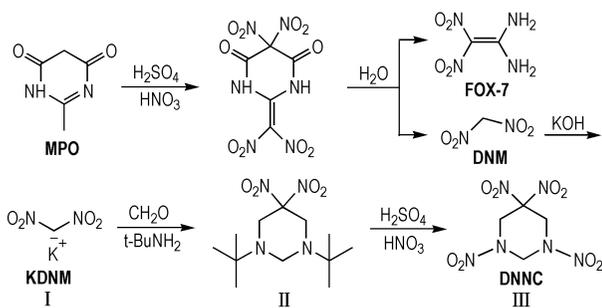
2.1 试剂与仪器

试剂: 2-甲基嘧啶-4,6-二酮, 纯度 99%, 湖北远成赛创科技有限公司; 氢氧化钾、叔丁胺, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 甲醛, 分析纯, 西陇化工股份有限公司。甲基叔丁基醚、浓硫酸、发烟硝酸, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

仪器: Bruker Avance III (500 MHz) 核磁共振氢谱仪 (德国 Bruker 公司); Nicolet 红外光谱仪 (美国 Thermo Fisher 公司); Finnigan TSQ Quantum ultra AM 型质谱仪 (美国 Thermo Finnigan 公司); X-5 纤维熔点测定仪 (南京嘉美伦科学仪器有限公司)。

2.2 合成路线

DNNC 的合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 The synthesis route of DNNC

2.3 实验过程

2.3.1 二硝基甲烷钾盐 (I) 的制备

将 40 mL 浓硫酸倒入装有搅拌器、温度计的三口烧瓶中, 搅拌下分批加入 10.0 g (78 mmol) 2-甲基嘧啶-4,6-二酮 (MPO), 并控制温度低于 40 °C。待其完全溶解后, 用冰水浴将温度降至 0~5 °C 以下, 缓慢滴加 15 mL 发烟硝酸, 并维持温度不超过 10 °C。滴加完毕后保温 30 min, 而后升温至 15 °C 继续反应 3 h, 反应结束后将得到的混合物缓慢倒入搅拌下的 400 mL 冰水中, 搅拌至无气泡产生, 过滤、干燥得黄色固体产物 FOX-7 10.4 g, 产率 90.1% (以 MPO 计)。分别用 30 mL 甲基叔丁基醚萃取滤液 3 次, 合并有机相, 用 10% 氢氧化钾水溶液调节 pH 值至 8~9, 加热蒸馏回收甲基叔丁基醚, 静置冷却、过滤、干燥得黄色针

状晶体 (I), 4.87 g, 产率 43.4% (以 MPO 计)。IR (ν/cm^{-1}): 3146, 1458, 1436, 1406, 1365, 1288, 1176, 1080, 1002, 785, 742, 683。

2.3.2 1,3-二叔丁基-5,5-二硝基六氢嘧啶 (II) 的制备

室温下, 将 2.88 g (20 mmol) (I) 加入到 40 mL 10% 甲醇水溶液中, 磁力搅拌, 加入 5.68 g (70 mmol) 37% 的甲醛水溶液, 搅拌至溶液澄清, 滴加 2.93 g (40 mmol) 叔丁胺, 再往溶液中滴加盐酸调节 pH 值至 8。升温至 50 °C, 反应 3 h。过滤, 干燥, 得白色固体产物 (II) 4.91 g, 产率 85.3%, m.p. 77~78 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 3.61 (s, 4H, CH₂), 3.45 (s, 2H, CH₂), 1.05 (s, 18H, *t*-Bu); IR (ν/cm^{-1}): 2962, 1562, 1365, 1330, 1305, 1270, 1236, 1205, 1035, 852, 809, 763; ESI-MS, m/z : 289[M+H]⁺。

2.3.3 1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶 (III) 的制备

将 20 mL 浓硫酸倒入装有搅拌器、温度计的三口烧瓶中, 搅拌下分批加入 2.88 g (10 mmol) (II), 并控制温度低于 30 °C。待其完全溶解后, 冰水浴降温至 0 °C, 缓慢滴加 10 mL 硝酸, 并维持温度在 0~5 °C。滴加完毕后, 保温 1 h 后, 升温至室温继续反应 2 h。反应结束后, 倒入 50 mL 冰水中, 过滤、洗涤、干燥得到白色固体 (III)。再将白色固体用无水乙醇重结晶得到白色针状晶体 (III) 2.46 g, 产率 92.5%, m.p. 152~154 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 6.11 (s, 2H, CH₂), 5.35 (s, 4H, CH₂); IR (ν/cm^{-1}): 3034, 2955, 1573, 1545, 1377, 1314, 1293, 1276, 1250, 893, 805, 756; ESI-MS, m/z : 328[M+NO₃]⁻, 303, 301[M+Cl]⁻, 265[M-H]⁻。

3 结果与讨论

3.1 二硝基甲烷回收过程优化

在文献[1]的基础上, 将原先的无水乙醚萃取改为甲基叔丁基醚萃取, 有利于其公斤级/批规模的安全生产, 而将氢氧化钾醇溶液改为氢氧化钾水溶液来制备 KDNM, 尽管滴加过程中出现了分层现象, 但 KDNM 可溶于水中, 而后的升温不仅可以回收甲基叔丁基醚, 而且对 KDNM 重结晶得到的产物由文献[1]的淡黄色无定型粉末转化为黄色长针状的晶体。与淡黄色无定型粉末产物相比, 黄色长针状晶体的纯度更高, 稳定性更好, 不易于分解, 有利于 KDNM 的贮藏与使用。

3.2 Mannich 反应条件优化

3.2.1 pH 值对 Mannich 反应的影响

Mannich 缩合反应中,酸组分的亲核性与胺的亲核性对 pH 值的依赖性不同,所以反应状况受 pH 值的影响很大,每个 Mannich 反应都有一个最佳的 pH 值。在二硝基甲烷钾盐:甲醛:叔丁胺的摩尔比为 1.0:3.5:2.0;10%甲醇水溶液为溶剂,室温下用盐酸调节 pH 值,随后升温至 50 °C,反应 3 h 的条件下,研究 pH 值对 Mannich 反应的影响见表 1。由表 1 可知,在不加酸调节 pH 值时,体系的 pH 值为 12,反应产物的产率很低,主要副产物为水溶性的 1-叔丁氨基-2,2-二硝基乙烷钾盐与 2,2-二硝基乙醇钾,难于进一步成环。随着酸的滴加,体系 pH 值逐渐下降,当 pH 值为 9 时,体系中开始生成难溶性中间体 1-叔丁氨基-2,2-二硝基乙烷,使得溶液变浑浊,但也有利于进一步成环生成产物;当 pH 值降至 8 时,反应产率最高;而当 pH 值为 7 时,溶液颜色呈橙红色,产率下降,可能原因是产物具有弱碱性,中性以及酸性都不利于其环合生成。因此,最优 pH 值为 8。

表 1 pH 值对 Mannich 反应的影响

Table 1 Effect of pH value on Mannich reaction

pH	12	10	9	8	7
yield/%	37.7	48.7	56.6	85.3	74.3

3.2.2 溶剂对 Mannich 反应的影响

在二硝基甲烷钾盐:甲醛:叔丁胺的摩尔比为 1.0:3.5:2.0,室温下用盐酸调节 pH 值至 8,随后升温至 50 °C,反应 3 h 的条件下,溶剂对 Mannich 反应的影响见表 2。由表 2 可知,随着溶剂极性的增大,反应的产率逐步提高($H_2O > CH_3OH > C_2H_5OH$)。这主要是由于有反应中间体 1-叔丁氨基-2,2-二硝基乙烷的生成,而不同溶剂对于反应中间体的溶解性不同,从而影响其进一步环合生成产物。1-叔丁氨基-2,2-二硝基乙烷通常认为是以两性离子盐的形式存在,其不同溶剂中的溶解性为 $H_2O > CH_3OH > C_2H_5OH$ 。因此,其在水相中反应得到的产率相对最高。而当以甲醇水溶液作混合溶剂时,少量的甲醇可以加入,有利于减少产物生成时发生团聚、结块现象,所以 10%甲醇水溶液时产率达到最高为 85.3%,甲醇量再增加,反应的产率反而降低。因此,最优的溶剂为 10%甲醇水溶液。

表 2 溶剂对 Mannich 反应的影响

Table 2 Effect of solvents on Mannich reaction

solvent	yield/%
C_2H_5OH	73.4
CH_3OH	77.4
H_2O	81.2
5% methanol aqueous solution	82.6
10% methanol aqueous solution	85.3
15% methanol aqueous solution	83.1

3.2.3 温度对 Mannich 反应的影响

在二硝基甲烷钾盐:甲醛:叔丁胺的摩尔比为 1.0:3.5:2.0;10%甲醇水溶液为溶剂,室温下用盐酸调节 pH 值至 8,随后升温并反应 3 h 的条件下,温度对 Mannich 反应的影响见表 3,由表 3 可知,当温度较低时,反应的产率较低,而随着温度上升,产率逐步上升。这主要是因为温度的升高,提高了溶液中分子的运动,增加了分子间有效碰撞次数,有利于生成稳定的 1,3-二叔丁基-5,5-二硝基六氢嘧啶。当温度为 50 °C 时,其产率最高,为 81.2%,继续升温,产率反而下降,这可能是因为过高的温度导致 1-叔丁氨基-2,2-二硝基乙烷中 C—C 键的断裂,同时,温度过高,也可能使可能使 1-叔丁氨基-2,2-二硝基乙烷脂化。因此,最优温度为 50 °C。

表 3 温度对 Mannich 反应的影响

Table 3 Effect of temperature on Mannich reaction

temperature/°C	20	30	40	50	60
yield/%	30.5	58.4	72.8	85.3	74.6

3.3 硝解体系对硝化反应的影响

在 1,3-二叔丁基-5,5-二硝基六氢嘧啶用量 2.88 g,控制反应温度在 0~5 °C 下进行硝化反应,随后保温 1 h,升温至室温反应 2 h 的条件下,硝解体系对硝化反应的影响见表 4。

表 4 硝解体系对硝化反应的影响

Table 4 Effect of nitrolysis systems on nitrification reaction

systems	yield/%
10 mL 98% HNO_3	89.4
20 mL 98% H_2SO_4 , 10 mL HNO_3	92.5
20 mL Ac_2O , 10 mL HNO_3	90.7

由表 4 可知, 以 20 mL 98% H_2SO_4 , 10 mL HNO_3 进行硝化得到的产率最高, 为 92.5%。这主要是因为与 10 mL 98% HNO_3 直接硝解相比, 20 mL 98% H_2SO_4 , 10 mL HNO_3 的混酸体系中, 浓硫酸作为溶剂溶解中间体 II, 使其分散均匀, 有利于硝酸滴加时的散热, 而 98% 硝酸直接硝解时, 可能存在局部的过热等; 与 20 mL Ac_2O , 10 mL HNO_3 体系相比, 浓硫酸的吸水性更强, 更有利于硝酰阳离子的生成与进攻。因此, 最优硝解体系为 20 mL 98% H_2SO_4 , 10 mL HNO_3 。

4 结 论

(1) 对 FOX-7 生产过程中的副产物二硝基甲烷进行回收, 制成长针状晶体 KDNM, 不仅消除了生产中的安全隐患, 而且晶态的 KDNM 纯度高、性质稳定, 将其进一步经 Mannich 缩合再硝解制得 DNNC。

(2) 在 KDNM: 甲醛: 叔丁胺的摩尔比为 1.0 : 3.5 : 2.0, 反应 3 h 条件下, Mannich 缩合反应的最优条件为: 以 10% 甲醇水溶液做溶剂, 反应体系的 pH=8, 反应温度为 50 °C, 其产率达到 85.3%。

(3) 选用不同的硝解体系对 1,3-二叔丁基-5,5-二硝基六氢嘧啶进行硝解制备 DNNC, 得到最优的硝解体系为 20 mL 98% H_2SO_4 与 10 mL HNO_3 的混合体系, 其产率达到 92.5%。

参考文献:

- [1] Anniyappan M, Talawar M B, Gore G M, et al. Synthesis, characterization and thermolysis of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) and its salts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(2): 812-819.
- [2] Astrat'ev A. A, Dashko D. V, Mershin A. Y, et al. Some specific features of acid nitration of 2-substituted 4,6-dihydropyrimidines. nucleophilic cleavage of the nitration products[J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2001, 37(5): 729-733.
- [3] 付秋波, 舒远杰, 黄奕刚, 等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成与性能研究[J]. *有机化学*, 2006, 26(10): 1409-1413.
FU Qiu-bo, SHU Yuan-jie, HUANG Yi-gang, et al. Synthesis and properties of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2006, 26(10): 1409-1413.
- [4] Nikolaj V L, Martin J, Erik H, et al. 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: 56-59.
- [5] Vytautas G, Allen M. Dinitromethane[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1978, 43(18): 3485-3488.
- [6] 曹丹, 宋靳红, 黄海丰, 等. 二硝基甲烷含能离子盐的合成与性能及其热动力学分析[J]. *兵工学报*, 2012, 33(5): 560-565.
CAO Dan, SONG Jin-hong, HUANG Hai-feng, et al. Synthesis and property of energetic dinitromethanide salt and their thermal decomposition reaction kinetics[J]. *Acta Armamentarii*, 2012, 33(5): 560-565.
- [7] SUN Qian, WANG Xiao-hui, XU Kang-zhen, et al. Crystal structure and thermal behavior of potassium dinitromethane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2016, 24(9): 874-879.
- [8] 李猛, 赵凤起, 徐司雨, 等. 新型高氯酸铵替代物对固体推进剂能量性能的影响[J]. *火炸药学报*, 2016, 39(2): 86-91.
LI Meng, ZHAO Feng-qi, XU Si-yu, et al. Effect of ammonium perchlorate replacements on energetic performance of solid propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(2): 86-91.
- [9] Dorothy A C, Horst G A. Nitrolysis of dialkyl tert-butylamines[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1982, 47: 2474-2476.
- [10] Donald A, Clifford D. 1,3,5,5-tetranitrohexahydropyrimidine (DNNC): US, 4346222[P], 1982.
- [11] Shackelford S A, Menapace J A, Goldman J F. Liquid state thermochemical decomposition of neat 1,3,5,5-tetranitrohexahydropyrimidine (DNNC) and its DNNC-d2, DNNC-d4, DNNC-d6 structural isotopomers: Mechanistic entrance into the DNNC molecule[J]. *Thermochimica Acta*, 2007, 464: 42-58.
- [12] 李清霞, 王鹏孟, 文君, 等. 1,3-二叔丁基-5,5-二硝基嘧啶的合成机理研究[J]. *有机化学*, 2010, 30(3): 409-413.
LI Qing-xia, WANG Peng-meng, WEN Jun, et al. Reaction mechanism for the formation of 1,3-ditertbutyl-5,5-dinitrohexahydropyrimidine[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2010, 30(3): 409-413.
- [13] 张丽洁, 姬月萍, 陈斌, 等. 1,3,5,5-四硝基六氢嘧啶的高产率合成[J]. *含能材料*, 2012, 20(4): 441-444.
ZHANG Li-jie, JI Yue-ping, CHEN Bin, et al. Synthesis of 1,3,5,5-tetranitrohexahydropyrimidine with high yield[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(4): 441-444.
- [14] Jadhav H S, Talawar M B, Dhavale D D, et al. Alternate method for synthesis of 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ): next generation melt castable high energy material[J]. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2006, 13: 41-46.
- [15] 刘亚静, 陈斌, 刘卫孝, 等. 绿色方法合成 2,2-二硝基-1,3-丙二醇[J]. *含能材料*, 2010, 18(6): 623-626.
LIU Ya-jing, CHEN Bin, LIU Wei-xiao, et al. Green synthesis of 2,2-dinitro-1,3-propanediol[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 623-626.

Synthesis of 1,3,5,5-Tetranitrohexahydropyrimidine with By-product of FOX-7 Prepared by 4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidine

ZHU Yuan-yu¹, DU Yang¹, DU Yu-xin²

(1. School of Chemical Engineering Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Nanjing No.13 Middle School, Nanjing 210094, China)

Abstract: By-product dinitromethane in the manufacturing process of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) from 4,6-dihydroxy-2-methylpyrimidine (MPO) was recovered, the long needle dinitromethane potassium salt (KDNM) crystal with stable property was prepared via neutralization using aqueous potassium hydroxide solution, 1,3-dibutyl-5,5-dinitrohexahydropyrimidine was prepared via Mannich condensation reaction using KDNM, formaldehyde and *tert*-butylamine as raw materials, and 1,3,5,5-tetranitrohexahydropyrimidine (DNNC) was prepared via the nitrolysis of 1,3-dibutyl-5,5-dinitrohexahydropyrimidine with mixed acid system of concentrated sulfuric acid and concentrated nitric acid with total yield of 78.9% (Calculated by KDNM). The structure of DNNC and intermediate were characterized by ¹H NMR, IR, MS. The effect of pH value, solvents and temperature on Mannich condensation reaction, and the effect of selection of nitration system on the nitrating reaction were studied. The optimal conditions of Mannich condensation reaction were determined as: the molar ratio of KDNM, formaldehyde and *tert*-butylamine is 1.0 : 3.5 : 2.0, 10% aqueous methanol solution is used as solvent and hydrochloric acid is used to adjust pH value to 8 at room temperature; and then temperature rises up to 50 °C subsequently with reaction for 3 hours, and the yield reaches 85.3%. Using mixed acid composed of 20 mL 98% H₂SO₄ and 10 mL HNO₃ as nitrolysis system, the yield reaches 92.5%.

Key words: 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7); dinitromethane potassium salt; 1,3,5,5-tetranitrohexahydropyrimidine (DNNC); Mannich reaction; nitrolysis reaction.

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.04.007



《含能材料》“观点”征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了“观点”栏目。“观点”栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简介及主要研究工作介绍。

《含能材料》编辑部