

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2013.01.003

5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的制备*

董 岩^① 刘祖亮^① 苏 强^② 郝尧刚^②

①南京理工大学化工学院 (江苏南京,210094)

②甘肃银光化学工业集团有限公司 (甘肃白银,730900)

[摘 要] 研究了 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱(DADNBF)的合成与精制。以邻硝基苯胺为起始原料,经氧化、硝化、VNS 胺化 3 步反应得到 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱,3 步总收率 46%,讨论了硝化反应和 VNS 胺化反应的影响因素,确定了合成 DADNBF 的最佳反应条件:适宜硝化温度为 30℃,VNS 胺化反应时间为 3h,酸化使用盐酸的浓度为 1 mol/L。设计了由 DADNBF 钾盐重结晶,再酸化制备 DADNBF 的精制工艺,研究了重结晶溶剂对 DADNBF 钾盐收率和纯度的影响,确定水为最佳溶剂,重结晶产率为 92%,酸化后 DADNBF 的纯度 ≥98.8%。采用核磁共振、红外光谱、质谱对目标化合物的结构进行了表征。

[关键词] 有机化学 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱 邻硝基苯胺 硝化 精制

[分类号] O626.3 TQ56

引言

氧化呋咱环(Furoxan)是有一个配位氧原子的氮氧五元环,由于环中含有“潜硝基”而成为爆炸基团。多氨基多硝基苯并氧化呋咱类含能材料大多具有高能量、高密度、低感度、生成焓大、耐热性好等优点,受到国内外研究者的广泛重视^[1-8]。5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱(DADNBF)是其中一种高能不敏感炸药。它的理论密度达到 1.91 g/cm³,理论爆速 8340m/s,特征落高为 $H_{50} = 129\text{cm}$ ^[9]。

目前文献报道 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱(DADNBF)的合成方法很多,1981 年 Norris 等报道了 DADNBF 的合成,以苦基氯为原料经叠氮化、脱氮环合、VNS 胺化反应制得^[9]。该方法存在以下缺陷:1)叠氮化反应过程使用剧毒的叠氮化钠,易对环境造成危害;2)叠氮化反应放热剧烈,反应过程的安全性难以控制。1992 年 Norris 胺化 7-氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱(ADNBF)得到了 DADNBF,但中间体 ADNBF 的合成仍存在使用剧毒的叠氮化钠和反应过程的安全性难以控制的缺陷。

本实验以邻硝基苯胺为原料,经氧化、硝化、VNS 胺化 3 步反应合成了 DADNBF,合成路线见图 1。讨论了合成中间体和目标产物的影响因素。

精制对含能材料的性能和使用有着重要的影

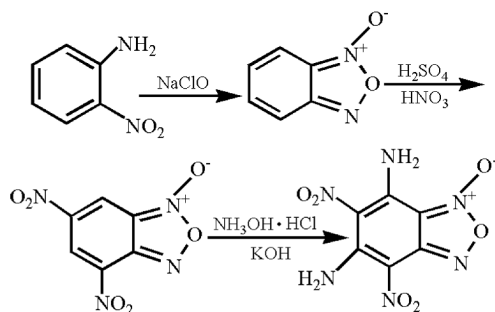


图 1 新的 DADNBF 合成路线

Fig. 1 The new synthetic route of DADNBF

响,合适的精制工艺可以有效地改善含能材料的粒度、感度、热稳定性等相关性能。DADNBF 分子存在较强的分子内和分子间氢键,使其分子在晶体中的排列比较规整,在强极性溶剂中溶解度不高,而实验发现 DADNBF 钾盐易溶于水和部分有机溶剂。因此,本文设计了由 DADNBF 钾盐重结晶,再酸化制备 DADNBF 的精制工艺(图 2),讨论了精制条件对结果的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

¹H NMR 用 Bruker DRX300 (300 MHz) 核磁共振光谱仪测定;IR 在 Nicolet 红外光谱仪测定(KBr);MS 用 Finnigan Tsq Quantum Ultra Am (Thermal, USA) 液—质联用光谱仪测定;GC—2010 型高

* 收稿日期:2012-09-17

作者简介:董岩(1983~),男,博士,主要研究方向:含能材料的合成和性能研究,E-mail:627310@163.com

通信作者:刘祖亮(1951~),研究员,博士生导师,主要研究方向:化学工艺和含能材料的合成及配方,E-mail:liuzl@mail.njust.edu.cn

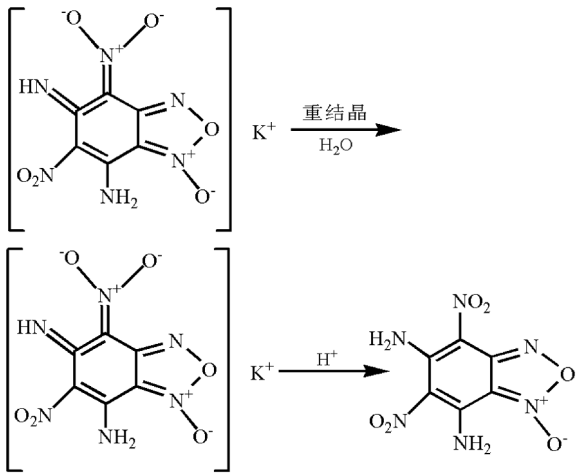


图 2 DADNBF 的精制路线

Fig. 2 The refining route of DADNBF

效液相色谱仪。邻硝基苯胺、次氯酸钠溶液(质量分数≥9%)、聚乙二醇-1000(平均分子量 900~1000)、盐酸羟胺、碳酸氢钾、氢氧化钾、20%发烟硫酸、发烟硝酸,均为分析纯。

1.2 苯并氧化呋咱(BFO)的合成

在 250mL 三口烧瓶中,加入 20 mL 蒸馏水,15g 聚乙二醇-1000,在 50℃加入 7g(0.05mol)邻硝基苯胺,搅拌加热至 50℃,待固体完全溶解,降温到 40℃,滴加次氯酸钠溶液 60g(为理论用量的 1.5 倍),滴毕保温反应 1h,过滤、水洗、干燥,得淡黄色固体苯并氧化呋咱 6.56g,收率 95%。

1.3 4,6-二硝基苯并氧化呋咱(DNBF)的合成

在 100mL 三口烧瓶中,加入 10mL 发烟硫酸,室温搅拌下分批加入苯并氧化呋咱 1.36g(0.01mol),0℃下滴加硝硫混酸(发烟硝酸 2.5mL,发烟硫酸 5.0 mL),滴加过程保持温度不超过 5℃。滴毕保持 5℃反应 0.5h,缓慢升温至 30℃,反应 3.0h。反应结束将混合物倒入碎冰中,搅拌,析出大量黄色固体,过滤、水洗、干燥得 4,6-二硝基苯并氧化呋咱 1.94g,收率 86.1%。乙醇重结晶得黄色针状结晶,纯度可达 99.5% 以上。IR (KBr), ν: 3448、3084、1630、1560、1541、1344、930 cm⁻¹; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz)δ: 9.27(s,1H),8.93(s, 1H)。

1.4 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱(DADNBF)的合成

在 100mL 三口烧瓶中,加入 25mL 蒸馏水,室温下加入 3.6g(0.036mol)碳酸氢钾和 2.2g(0.031mol)盐酸羟胺,搅拌 0.5h,再加入 1.8g(0.008mol)4,6-二硝基苯并氧化呋咱,室温下反应 2.5h,冷却到 5℃,加入冷却到 5℃的质量浓度为 4mol/L 的氢氧化钾水溶液 25mL,保持在 5℃继续反应 3.0h,反

应结束过滤、水洗,得暗黄色固体 DADNBF 钾盐,将 DADNBF 钾盐倒入 50mL 质量浓度为 1mol/L 的盐酸水溶液中搅拌 1.0h,过滤、水洗、干燥得浅黄色固体 DADNBF 1.14g,收率 56.3%。因此,经计算后 3 步反应总收率约为 46%。MS(*m/z*): 256 (*M* +); ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz)δ: 10.01 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H,NH₂), 10.85 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H, NH₂); IR (KBr), ν: 3348、3268、1626、1553、1508、1350、1296、1250 cm⁻¹。

1.5 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱(DADNBF)的精制

在 250mL 三口烧瓶中加入 80mL 蒸馏水,搅拌下加入 2g DADNBF 钾盐,加热到 80℃至 DADNBF 钾盐完全溶解,趁热过滤,滤液倒入小烧杯中静置 2.0h,过滤、干燥、得淡黄色固体 DADNBF 钾盐 1.84g,重结晶收率 92%。

在 250mL 三口烧瓶中加入 80mL 蒸馏水,搅拌下加入 2g 重结晶过的 DADNBF 钾盐,加热到 80℃至 DADNBF 钾盐完全溶解,用恒压漏斗滴加 5mL 乙酸,反应 1.0h 至不再有沉淀析出,过滤,用蒸馏水多次洗涤,干燥得 1.84g 黄色固体 DADNBF1.65g,收率 95%,纯度≥98.8%,纯度测试色谱条件:流动相为甲醇;吸收波长为 320nm,流速为 3 mL/min;色谱柱为硅胶键合十八烷基柱(C18)。

2 结果与讨论

2.1 4,6-二硝基苯并氧化呋咱合成的影响因素

2.1.1 硝化体系的影响

用不同的硝化体系硝化苯并氧化呋咱(表 1)。

表 1 硝化体系 4,6-二硝基苯并氧化呋咱对收率的影响

Tab. 1 The effect of nitration system on the yield of 4,6-dinitrobenzofuroxan

硝化体系	DNBF 的收率/ %
70% 硝酸,98% 硫酸	56.0
发烟硝酸 ,98% 硫酸	64.6
硝酸钾 ,98% 硫酸	65.4
发烟硝酸,20% 发烟硫酸	86.1
硝酸钾 ,20% 发烟硫酸	86.4

由表 1 可以看出:随着硝化体系含水量降低,目标产物收率逐渐提高。这主要是因为硝化反应中,硝酰阳离子(NO₂⁺)是亲电试剂,质子的存在有利于 NO₂⁺ 的生成,显然,除去水分子有利于提高 NO₂⁺ 的浓度,发烟硫酸有很强的给出质子的能力,同时可以作为强脱水剂存在,保持较高的 NO₂⁺ 浓

度,增加硝化活性。采用发烟硝酸或硝酸钾和发烟硫酸组成的超酸体系硝化,在此体系中,形成 NO_2^+ 的过程中不生成水^[10]。

2.1.2 硝化温度的影响

对比实验中采用硝酸钾和 20% 发烟硫酸做为消化体系,考察温度对反应收率的影响,结果见表 2。

表 2 反应温度对 DNBF 收率的影响

Tab. 2 The effect of reaction temperature on the yield of DNBF

反应温度/℃	DNBF 收率/%
10	33.6
20	61.4
30	86.1
40	76.4
50	68.6
60	56.3
70	50.8

由表 2 的结果可以看出,当硝化温度低于 30℃ 时,硝化反应速率降低,硝化产物产率较低,升高反应温度有利于提高反应速率;当硝化温度高于 30℃ 时,随着硝化温度的升高,4,6-二硝基苯并氧化吡喃的收率逐渐降低。这主要是因为芳烃由混酸硝化时, NO_2^+ 也可能引起氧化作用,生成酚类多硝基化合物, NO_2^+ 中 π 键电子云运转时,有相当强的向阳离子状态的氮原子方向移动的趋势,使氧原子出现强大的亲电能力。所以, NO_2^+ 进攻苯环时,既能在氮原子上发生硝化反应,也能在氧原子上发生氧化反应,造成苯环的破裂,降低硝化产率。降低硝化温度可以减少氧化副反应,提高硝化产率。实验结果证明,在 30℃ 下硝化反应收率最高为 86.1%。

2.2 VNS 胺化反应的影响因素

2.2.1 反应时间的影响

设定反应温度为 5℃,物料比按实验部分第 1.4 节中配比,研究了反应时间对 DADNBF 收率的影响,实验结果见表 3。由表 3 结果可以看出,反应时间在 3h 以下,DADNBF 的收率明显偏低,反应时间

表 3 反应时间对 DADNBF 收率的影响

Tab. 3 The effect of reaction time on the yield of DADNBF

反应时间/h	DADNBF 收率/%
2	47.5
3	56.3
4	55.6
5	54.2

延长到 3h 以上,DADNBF 的收率略有下降。实验结果说明,3h 为适宜的反应时间,延长反应时间到 3h 以上对 DADNBF 的收率影响不大。

2.2.2 盐酸的浓度对酸化产率的影响

实验采用不同浓度的盐酸酸化 DADNBF 钾盐,实验结果见表 4。

表 4 盐酸的浓度对酸化产率的影响

Tab. 4 The effect of HCl concentration on the yield of DADNBF

盐酸的浓度/(mol · L ⁻¹)	DADNBF 收率/%
0.5	86.3
1.0	94.9
2.0	95.1
3.0	95.1

由表 4 结果可知,当盐酸的浓度低于 1.0 mol/L 时,酸化不完全,收率较低;当盐酸的浓度高于 1.0 mol/L 时,酸化产率略有提高。但盐酸的浓度过高,会使得产物 DADNBF 的酸度提高,从而影响 DADNBF 的安全性能和爆炸性能,对 DADNBF 的使用和贮存也有一定的影响。本实验选择盐酸的浓度为 1.0 mol/L 的盐酸作为适宜的酸化剂。

2.3 DADNBF 钾盐重结晶溶剂的选择

实验采用不同溶剂重结晶 DADNBF 钾盐,DADNBF 钾盐在不同溶剂中的溶解度和酸化后 DADNBF 的纯度见表 5。由表 5 的结果可见,DADNBF 钾盐在 DMF 和 DMSO 中的溶解性都比较好,所得产物酸化后制得 DADNBF 的纯度均在 99% 以上,但重结晶产率较低。DADNBF 钾盐在水中的溶解性适中,重结晶得率高于 DMF 和 DMSO,重结晶产物酸化所得 DADNBF 的纯度达到 98.8%,略低于 DMF 和 DMSO 重结晶的实验结果。考虑到 DMF 和 DMSO 价格较高,有一定的毒性,易对环境造成污染,选择水做为重结晶 DADNBF 钾盐的最佳溶剂。

表 5 DADNBF 重结晶实验

Tab. 5 The recrystallization experiment of DADNBF

溶剂	溶质溶剂比/g : mL	重结晶得率/%	酸化后 DADNBF 的纯度/%
水	1:40	92.0	98.8
DMSO	1:25	81.4	99.1
DMF	1:20	82.3	99.3

3 结论

1) 以邻硝基苯胺为起始原料,经氧化、硝化、VNS 胺化 3 步反应合成了 DADNBF,3 步总产率

46%, 并对其结构进行了表征。

2) 设计了由 DADNBF 钾盐直接重结晶, 再酸化的精制工艺, 选择水做为合适的重结晶溶剂, DADNBF 钾盐的重结晶产率为 92%, 酸化后 DADNBF 的纯度 $\geq 98.8\%$ 。

参 考 文 献

- [1] 霍欢, 王伯周, 刘愆, 等. 7-氯-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的合成与表征[J]. 火炸药学报, 2009, 32(4): 31-33.
Huo Huan, Wang Bozhou, Liu Qian, et al. Synthesis and characterization of 7-chloro-4,6-dinitrobenzofuroxans[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2009, 32(4): 31-33.
- [2] 王乃兴, 陈博仁, 欧育湘, 等. 5-氨基-7-苦氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的合成[J]. 含能材料, 1994, 2(1): 12-15.
Wang Naixing, Chen Boren, Ou Yuxiang, et al. Synthesis of 5-amino-7-bis(picrylamion)-4,6-dinitrobenzofuroxans[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 1994, 2(1): 12-15.
- [3] 胡志勇, 王建龙. 7-氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的合成新工艺[J]. 天津化工, 2008, 22(2): 28-29.
Hu Zhiyong, Wang Jianlong. Synthesis of 7-amino-4,6-dinitrobenzofuroxans[J]. Tianjin Chemical Industry, 2008, 22(2): 28-29.
- [4] 苗艳玲, 张同来, 乔小晶, 等. 4,6-二硝基苯并氧化呋咱的制备、晶体结构及热分解机理[J]. 有机化学, 2004, 24(2): 205-209.
Miao Yanling, Zhang Tonglai, Qiao Xiaojing, et al. Preparation, crystal structure and thermal decomposition mechanisms of 4,6-dinitrobenzofuroxan[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2004, 24(2): 205-209.
- [5] 周红萍, 董海山, 郝莹, 等. 细颗粒 CL-18 起爆性能研究[J]. 含能材料, 2004, 12(Z1): 452-454.

Zhou Hongping, Dong Haishan, Hao Ying, et al. The initiation properties of CL-18 with fine particles[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2004, 12(Z1): 452-454.

- [6] Mehilal A K, Sikder R K, Sinha B R, et al. Cost-effective synthesis of 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzofuroxan (CL-14) and its evaluation in plastic bonded explosives[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, A102: 137-145.
- [7] 霍欢, 王伯周, 周诚, 等. 7-氨基-6-硝基苯并二氧化噁二唑(呋咱)的合成、结构表征与性能研究[J]. 有机化学, 2011, 31(5): 701-707.
Huo Huan, Wang Bozhou, Zhou Cheng, et al. Synthesis, characterization and performances of 7-amino-6-nitrobenzodifuroxans[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2011, 31(5): 701-707.
- [8] 王伯周, 霍欢, 李吉祯, 等. 4,6-二硝基-5,7-二氨基苯并氧化呋咱(CL-14)的合成与表征[J]. 有机化学, 2011, 31(1): 132-135.
Wang Bozhou, Huo Huan, Li Jizhen, et al. Synthesis and characterization of 4,6-dinitro-5,7-diaminobenzenfuroxan (CL-14)[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2011, 31(1): 132-135.
- [9] Norris W P, Ridgecrest, Calif. Insensitive high density explosive. :US, 5039812[P]. 1991-08-13.
- [10] 成健, 姚其正, 周新利, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成和性能[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 672-675.
Cheng Jian, Yao Qizheng, Zhou Xinli, et al. Synthesis and properties of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(6): 672-675.

Preparation of 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzenfuroxan

DONG Yan^①, LIU Zuliang^①, SU Qiang,^② HAO Yaogang^②

①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

②Gansu Yinguang Chemical Industrial Company (Gansu Baiyin, 730900)

[ABSTRACT] Using 2-Nitroaniline as the starting materials, the synthesis and refining of 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzenfuroxan, 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzenfuroxan was studied by the employment of a three step reaction, including oxidation, nitration and vicarious nucleophilic substitution (VNS), having a total yield of 46%. The influencing factors of nitration reaction and vicarious nucleophilic substitution were studied, and the optimal reactive conditions were verified as follows: the optimal nitration temperature of 30°C, the reactive time of vicarious nucleophilic substitution (VNS) of 3h, and the concentration of HCl of 1 mol/L. Refining technology of DADNBF was designed as recrystallization of DADNBF potassium followed by acidizing, and the effect of recrystallization solvent on the purity and recrystallization yield was studied. Water was turned out to be the best solvent, the recrystallization yield was 92%, and the purity of DADNBF after acidizing was above 98.8%. The product was characterized by ¹H NMR, MS and IR.

[KEY WORDS] organic chemistry, 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzenfuroxan, 2-nitroaniline, nitration, refining