

FOX-7 的合成和反应机理研究

蔡华强* 舒远杰 郁卫飞 李金山 程碧波*

(中国工程物理研究院化工材料研究所 绵阳 621900)

摘要 以 2-甲基咪唑为原料合成出 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)并进行了结构表征,从中间体过滤母液中分离出副产物 2-甲基-4(5)-硝基咪唑和仲班酸.直接合成的 2-甲基-4(5)-硝基咪唑和仲班酸,最佳收率分别为 67.3%和 63.3%.首次提出了一个较为完整而详细的合成 FOX-7 的反应机理,硝基重排成亚硝酸酯是反应的关键步骤.FOX-7 主要是通过 2-甲基咪唑 2-甲基-4(5)-二氢-5-咪唑啉酮 2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基-4-咪唑烷二酮 2-(二硝基亚甲基)-4,5-咪唑烷二酮 FOX-7 步骤形成.论述了各中间体形成的详细过程并进行了证明,应用该机理解释了硝化过程中主产物和副产物的变化规律.

关键词 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7),仲班酸,2-甲基-4(5)-硝基咪唑,反应机理

Study on Synthesis of FOX-7 and Its Reaction Mechanism

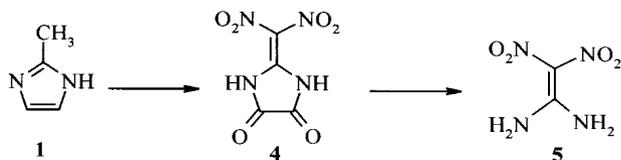
CAI, Hua-Qiang* SHU, Yuan-Jie YU, Wei-Fei LI, Jin-Shan CHENG, Bi-Bo

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

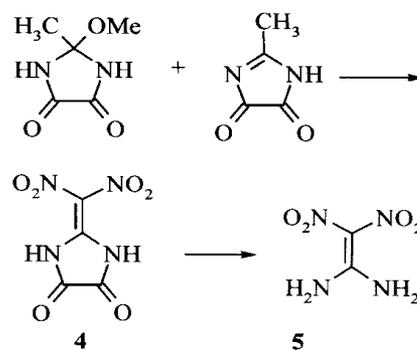
Abstract FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroethylene) was synthesized by amination of intermediates which were prepared by nitration of 2-methylimidazole and its structure was characterized. 2-Methyl-4(5)-nitroimidazole and parabanic acid were separated from the filtrate of the intermediates. 2-Methyl-4(5)-nitroimidazole and parabanic acid were also synthesized by nitration of 2-methylimidazole under different conditions with the yield being 67.3% and 63.3% respectively. The reaction mechanism of nitration was discussed and proved by theoretical analysis and experimental facts. An important step was rearrangement of nitro group. FOX-7 was formed mainly by the following steps: 2-methylimidazole 2-methyl-4, 5-dihydro-imidazol-5-one 2-(dinitromethylene)-5, 5-dinitro-4-imidazolidinone 2-(dinitromethylene)-4(5)-imidazolidinedione FOX-7. The formation of the intermediates was discussed, analyzed and proved. Based on this mechanism the formation and yield of FOX-7 and different intermediates were explained.

Key words FOX-7, parabanic acid, 2-methyl-4(5)-nitroimidazole, reaction mechanism

FOX-7 (1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯)是近几年研究较为活跃的一种高能钝感炸药,它耐热性好,能量密度与 RDX 相当,感度与 TNT 相近^[1],并且它与很多材料的相容性好^[2],是钝感弹药的主要候选品种和组分之一.目前已报道的合成方法有三种^[3,4]:其中一种是通过 2-甲基咪唑(1)硝化,生成中间体 2-(二硝基亚甲基)-4,5-咪唑烷二酮(4),然后胺化得到 FOX-7 (5):



第二种方法是通过成环反应,也是生成 4,然后胺化得到 5:

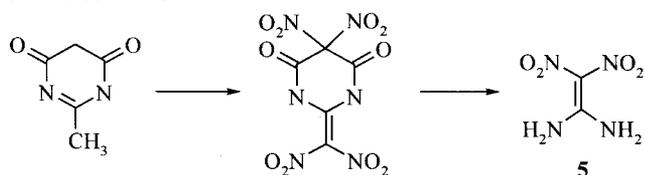


* E-mail: danluxiusan@hotmail.com

Received July 3, 2003; revised and accepted September 5, 2003.

中国工程物理研究院基金(No. 20020540)资助课题.

第三种方法与前两种方法类似,也是先合成 5 的衍生物,然后去掉保护基得到 5:



本文主要讨论第一种合成方法及其机理. 中间体酰胺的碱性开环反应机理比较清楚,但是 2-甲基咪唑硝化生成中间体的反应机理较为复杂,目前国内外相关的报道较少,只有 Latypov 等^[3]进行过简要探讨. 弄清 2-甲基咪唑的硝化反应机理不仅具有理论上的重要意义,而且对于寻找成本较低、简捷高效合成 FOX-7 的新反应路线具有指导作用.

我们对 2-甲基咪唑的硝化反应进行了大量的实验^[5],并且对反应体系中不同条件下主产物和副产物的变化规律进行了研究,掌握了大量的实验事实,在此基础上结合以往的文献,提出了合成路线的反应机理,并对该机理进行了证明,用该机理对实验中出现的各种现象进行了解释.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Finnigan MAT-95S 有机磁质谱仪, Bruker AVANCE-300 MHz 核磁共振仪, Nicolet-800 傅立叶红外光谱仪, CARLO ERBA 1106 元素分析仪.

2-甲基咪唑(化学纯);浓硫酸(98%,分析纯);发烟硝酸(1.51 g/cm³,化学纯);氨水(25%,分析纯);三氟乙酸(分析纯).

1.2 FOX-7 的合成

在剧烈搅拌下,温度 17~19℃,将研磨细化的 2-甲基咪唑 16.5 g (0.2 mol) 溶解在 160 mL 98% 的浓硫酸中,相同温度下,在 90 min 内将 32 mL 发烟硝酸加入反应体系,3 h 后形成白色沉淀,搜集沉淀并用冷的三氟乙酸溶液洗涤几次,然后在 0℃ 真空干燥. 干燥完成后室温放置 5 h,得到白色固体 2-(二硝基亚甲基)-4,5-咪唑烷二酮,将 2-(二硝基亚甲基)-4,5-咪唑烷二酮加入 30 mL 水中,再加入 25% 的氨水,调节 pH=8~9,数秒钟后,亮黄色晶体析出,用水洗涤几次,然后在 50℃ 干燥 3 h,得到 4.4 g FOX-7,收率 14.9%,产物没有明确熔点,在加热到 220℃ 和 275℃ 时有两种不同的分解方式. ¹H NMR (DMSO, 300 MHz) : 8.76 (s, 4H); ¹³C NMR (DMSO, 300 MHz) : 129.41, 159.04; IR (KBr) : 3404 (NH₂), 3330 (NH₂), 3298 (NH₂), 3223 (NH₂), 1633 (NH₂), 1518 (NO₂), 1469, 1393, 1351 (NO₂), 1221, 1166, 1137, 1023, 620, 458 cm⁻¹; MS (70 eV) *m/z* (%): 148 (M⁺, 88), 86 (18), 69 (34), 43 (100). Anal. calcd for C₂H₄N₄O₄: C 16.22, H 2.72, N 37.84; found C 16.09, H 2.68, N 37.87.

1.3 从过滤母液中提取副产物 2-甲基-4(5)-硝基咪唑(7)和仲班酸(12)

将 1.2 节中制得的滤液用水稀释(1.5 倍重量),然后用氨水中和至 pH=5~6,静置 30 min,然后过滤,得 2-甲基-4(5)-硝基咪唑 2.2 g,收率 8.7%, m. p. 250~255℃. 继续中和到 pH=9~11,冷却到 5℃ 放置过夜,过滤后得到仲班酸铵盐沉淀 6.7 g(一水合物),收率 22.3%,铵盐酸化即得仲班酸, m. p. 241~243℃.

1.4 仲班酸(12)的直接合成

在剧烈搅拌下,温度 45~50℃,将细颗粒 2-甲基咪唑(16.5 g, 0.2 mol)溶解在 160 mL (1.84 g/cm³) 硫酸中,相同温度下,在 30 min 内将 50 mL 发烟硝酸(1.51 g/cm³)加入反应体系;3 h 后,在室温下,反应混合物用水(1.5 倍重量)稀释. 用 25% 的氨溶液中和到 pH=5~6 即得 2-甲基-5-硝基咪唑 1.8 g,收率 7.1%. 继续中和到 pH=9~11,冷却到 5℃ 放置过夜,得到仲班酸铵盐沉淀 19 g(一水合物),收率 63.3%,铵盐酸化即得仲班酸, m. p. 241~243℃. ¹H NMR (DMSO, 300 MHz) : 5.434 (s, 2H); ¹³C NMR (DMSO, 300 MHz) : 161.159, 154.972; IR (KBr) : 3414 (NH), 3371 (NH), 1749 (C=O), 1529 (NO₂), 1400, 1375, 1337 (NO₂), 1232, 1179, 1114, 1070, 993, 851 cm⁻¹; MS (70 eV) *m/z* (%): 114 (M⁺, 64), 86 (56), 69 (72), 43 (100). Anal. calcd for C₃H₂N₂O₃: C 31.58, H 1.75, N 24.56; found C 31.39, H 1.64, N 24.72.

1.5 2-甲基-4(5)-硝基咪唑(7)的直接合成

在剧烈搅拌下,温度 17~19℃,将研磨细化的 2-甲基咪唑 16.5 g (0.2 mol) 溶解在 160 mL 发烟硫酸中,相同温度下,在 90 min 内将 32 mL 发烟硝酸(1.51 g/cm³)加入反应体系,3 h 后,在室温下,反应混合物用水(1.5 倍重量)稀释. 用 25% 的氨溶液中和到 pH=5~6 即得 2-甲基-4(5)-硝基咪唑 17.1 g,收率 67.3%, m. p. 250~255℃. ¹H NMR (DMSO, 300 MHz) : 3.46 (s, 3H), 7.84 (s, 1H), 8.05 (s, 1H); IR (KBr) : 3340 (NH), 3318 (NH), 1541 (NO₂), 1421, 1384, 1327 (NO₂), 1244, 1167, 1050, 987, 732 cm⁻¹; MS (70 eV) *m/z* (%): 127 (M⁺, 88), 112 (24), 81 (100), 69 (36), 42 (72). Anal. calcd for C₄H₅N₃O₂: C 37.80, H 3.94, N 33.07; found C 37.69, H 3.81, N 33.18.

2 反应机理

2.1 FOX-7 可能的反应机理

在 FOX-7 的合成过程中,主要分为 2-甲基咪唑的硝化过程和中间体的胺化过程. 在滴加硝酸的过程中,反应体系发生无色 黄色 黑色 紫色 红棕色 橙黄色等一系列显著的颜色变化,整个颜色变化过程持续约 1 h,硝酸滴完后体系稳定为橙黄色,我们的实验发现,如果没有这些颜色变化,则没有中间体生成. 因此,通过颜色推测,体系在滴加过程中

可能生成一系列活性中间体,最后生成开环和未开环的多种产物.

硝化反应中,除一部分2-甲基咪唑硝化生成小分子开环产物外,主要生成物有中间体2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基-4-咪唑烷二酮(3)(推测结构,下文有详细的分析),分解即得4,另外,还生成2-甲基-4(5)-硝基咪唑(7)和仲班酸(12)两种副产物;胺化反应中,除生成主产物5外,还有草酸胺和仲班酸.

根据反应过程中出现化合物的种类、结构和性质,参考了文献中相关的反应,我们认为反应主要通过以下几步进行:首先是硝鎓离子进攻1形成2-甲基-4(5)-二氢-5-咪唑啉酮(2),紧接着硝鎓离子进攻2形成不稳定化合物3,3分解得到4,4胺化开环形成5,过程如Scheme 1所示.

2.2 机理的理论分析和实验验证

2.2.1 硝鎓离子进攻1生成2

2-甲基咪唑环具有 $(4n+2)$ 个电子的环状封闭的共轭体系,有一定的芳香性,符合公认的芳环亲电取代反应机理^[6].动力学研究表明^[7],咪唑分子发生硝化反应时,首先是与酸生成盐,然后硝鎓离子进攻盐生成硝化中间体6,环上甲基是推电子基,能活化咪唑环,使取代反应容易进行^[8],反

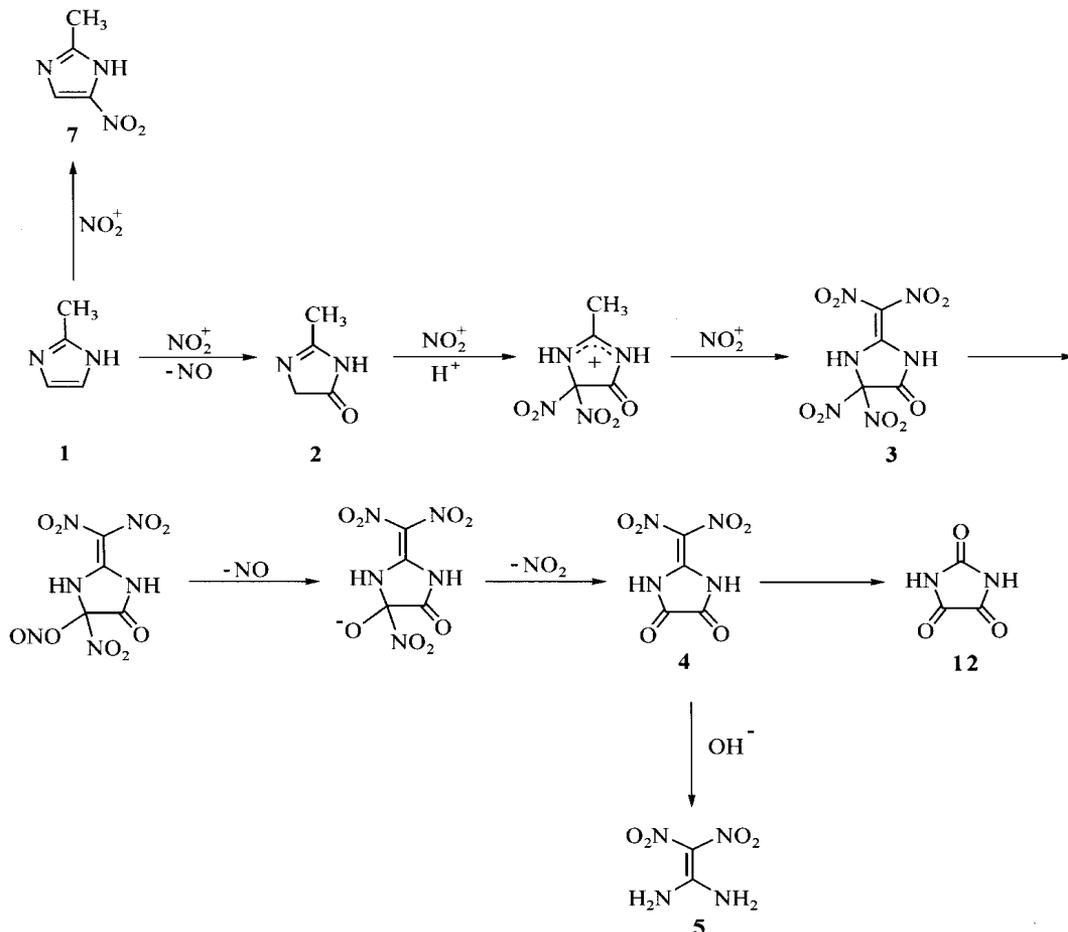
应如Scheme 2所示.

6失去两个质子即可生成7.在硝化1的实验中,总是可以分离出一定量的副产物7,在有些情况下,如前面1.5节的实验表明,它甚至是主产物.由于咪唑环上的氢可以转位形成互变异构体,但不能分离,所以用2-甲基-4(5)-硝基咪唑命名7^[6].

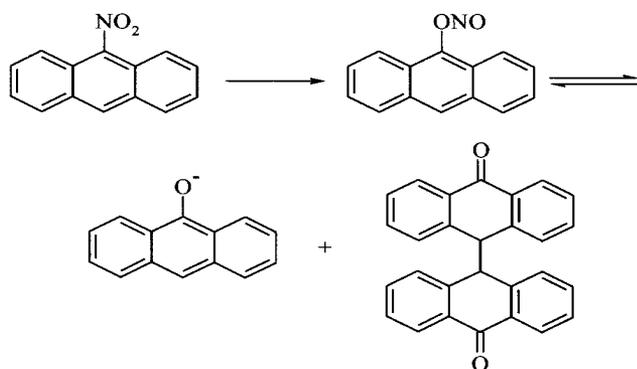
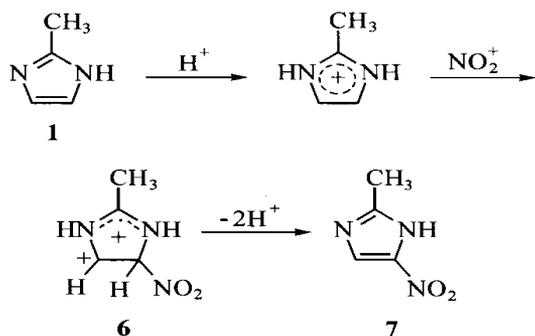
但是,7非常稳定,它在与1相同的硝化条件下不起反应,无法生成3^[3],那么3只能是6通过别的反应途径得到,因此,在浓硝酸和发烟硝酸组成的反应介质中,6失去两个质子生成7的活化能不一定是最低的,可能有能垒更低的反应途径,实际上,体系中确实还存在其它的反应路径.

Feuer^[9]较为详细的论述了有些硝化反应中副产物酮的生成.在某些反应条件下(比如光照等),处于活化状态的硝基化合物会发生分子内重排,形成亚硝酸酯,然后脱NO生成羰基化合物.例如硝基萘在一定条件下可生成羰基化合物^[10],反应过程如Scheme 3所示.

再比如某些 α -不饱和硝基化合物光引发重排为 β -酮腈,大都是通过生成亚硝酸酯中间体来实现的^[11,12],除光照条件外,也有其它条件下由分子内重排生成亚硝酸酯的例子^[13].

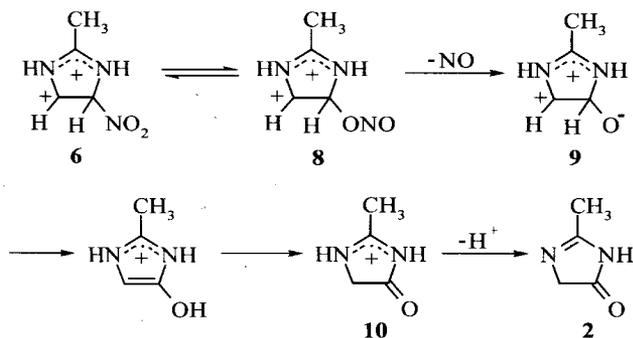


Scheme 1



吕春绪^[14]也曾报道过有些硝化反应除了得到比较普通的硝化产物外,还有少量酮的形成,机理中涉及到亚硝酸酯中间体。比如前苏联科学家^[15]观察到了五甲苯和六甲苯在硝化过程中的复杂变化,其中五甲苯在 FSO_3H 和 HNO_3 中硝化时,可以制得二烯酮,详细的机理目前还不清楚,但一种较为合理的解释认为:首先是生成自由基-自由基阳离子对,接着重新结合生成亚硝酸酯中间体,然后通过甲基迁移等步骤生成二烯酮。

因此,我们认为,6 是通过如下的步骤生成中间体 2 的:在浓硫酸与发烟硝酸组成的反应体系中,处于高度活化状态的 6 会发生分子内重排生成亚硝酸酯(8),8 脱 NO 生成 9,9 脱去质子(或发生质子迁移)生成带有烯醇式结构的中间体,烯醇式结构不稳定,互变异构成酮式结构 10,10 脱去质子即生成 2,反应过程如 Scheme 4 所示。



但是,在实验中没有分离出 2,可能的原因是 2 在混酸体系中非常活泼,生成后很快就硝化成 3, Latypov 等^[3]在 FOX-7 合成中也未分离出 2,但用其它的方法合成出了 2,在与 2-甲基咪唑相同的条件下硝化,反应时间明显缩短(仅需 1 h),很快就可生成 3,这与我们的上述分析吻合。

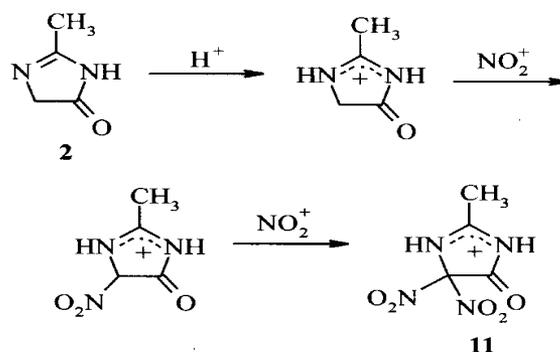
2.2.2 硝鎓离子进攻 2 形成不稳定化合物 3

(1) 3 的结构分析

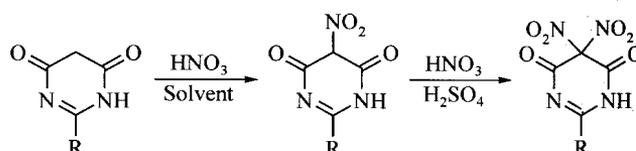
3 在反应体系中是固体,所以可被分离出来,但只能短暂地存在,它在室温下不稳定,易分解,在溶液中,这一分解过程进行得更快,因此,对于这种高度热不稳定的爆炸性化合物,无法得到可靠的光谱数据,它的结构是通过以下几个实验事实推断出来的:1. 它在室温下大约 5 h 的时间内失去氮氧化物分解为 2-(二硝基亚甲基)-4,5-咪唑烷二酮(4)^[3]。2. 分解反应析出的氧化物的数量(26.5%)非常接近于失去相应的 N_2O_5 时的理论值(27.3%)^[3]; 3. 与其它类似反应,如 3,3',5,7'-四硝基羟吡啶分解为 5,7'-二硝基靛红的反应极为相似,5,7'-二硝基靛红中 3 位的羰基是由 3,3',5,7'-四硝基羟吡啶 3 位的偕二硝基脱氮氧化物后生成的^[16]。

(2) 2 3 的反应机理

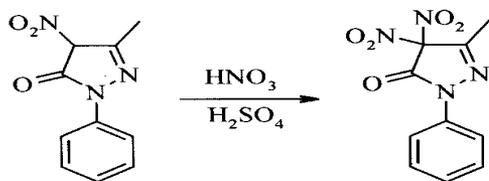
该步反应分为两个阶段进行,首先是 2 的 4(5)-C 发生取代反应生成 11。前已提到,咪唑环上的电子云密度较高,甲基又是推电子基,并且 4(5)-C 位于羰基和环亚胺的邻位,它们的拉电子效应使 C—H 键的极化作用增强,C 的电负性较大,容易受到硝鎓离子的进攻,第一个硝基取代之后,它对相连的 C 的极化作用也较强,所以第二个硝基更容易取代上去,形成偕二硝基化合物,反应过程如 Scheme 5 所示:



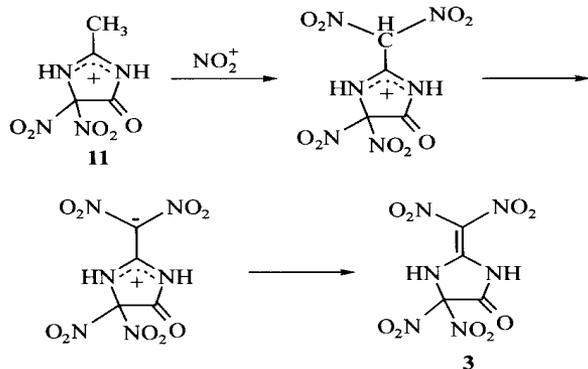
类似形成偕二硝基的例子也证明,在这种情况下一般不会仅停留在单硝基取代物阶段^[16],有时也可使反应停留在单取代物阶段^[17],改变条件,单取代物可继续硝化为偕二硝基化合物:



另外,还有其它单硝基取代物生成偕二硝基化合物的例子^[18]:

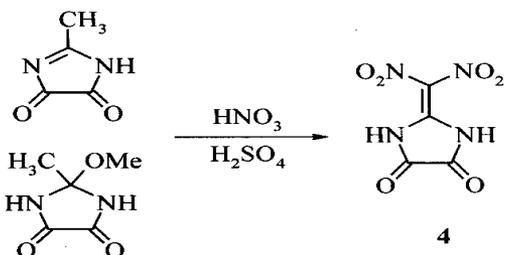


然后是 11 取代生成 3. 当两个硝基都取代完成后,它们与邻位羰基共同的拉电子效应使甲基上的 C—H 键的极化作用增强,甲基变得非常活泼,硝鎓离子进攻甲基 C,先后取代两个硝基,然后甲基上两个硝基与环上的硝基和羰基共同的极化作用使甲基氢的酸性极强,极容易解离,同时在酸性介质中双键氮上的孤对电子吸引质子成盐,使氮带有部分正电荷,两者的共同作用导致双键转移形成 3,它是一个不溶于硝硫混酸的固体,可以分离得到,反应过程如 Scheme 6 所示:



Scheme 6

这一步反应机理可以通过类似的例子来证明,比如 2-甲基-4,5-咪唑烷二酮和 2-甲氧基-2-甲基-4,5-咪唑烷二酮都可以硝化生成 2-(二硝基亚甲基)-4,5-咪唑烷二酮(4)^[3]:



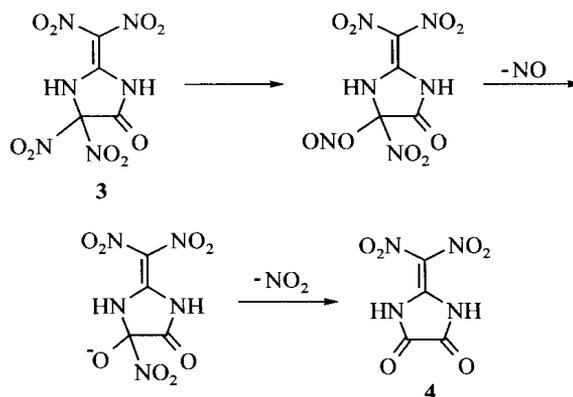
从上面的分析可以看出,2-3 的取代反应比较容易进行,因此 2 和 11 很难在混酸体系中稳定存在,无法分离得到.

2.2.3 3 脱 NO 和 NO₂ 形成 4

偕二硝基化合物通常很不稳定,容易分解释放出氮氧化

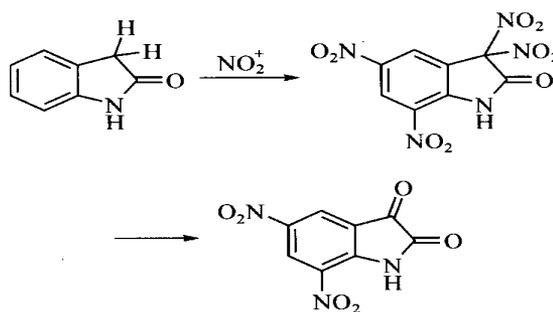
物.前面已经提到,根据计算,从 3 到 4 失去的氮氧化物的量接近于 N₂O₃,但是理论和实验证明,N₂O₃ 中的氮为 +3 价,非常不稳定,较难生成,在 -30 °C 时即全部歧化分解成 NO 和 NO₂^[19],因此 3 不可能通过直接失去 N₂O₃ 的方式生成 4.

在常温常压下,氮的氧化物中只有 NO₂ 为棕色,其它氮氧化物均无色^[19].在 3 的分解过程中可以观察到大量的棕色气体,说明有 NO₂ 生成,通过计算,另外一种成分应该是 NO,NO 无色且极易氧化成 NO₂^[19].上文已经提到硝基在反应过程中很容易活化重排成亚硝酸酯,进而失去 NO,因此,可能的反应机理应该是,偕二硝基中的一个硝基重排成亚硝酸酯,然后脱去 NO,再脱去 NO₂ 生成 4,如 Scheme 7 所示:



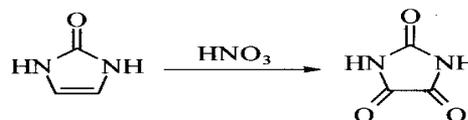
Scheme 7

环取代生成偕二硝基,偕二硝基脱氮氧化物生成羰基是一个比较常见的分解反应类型,如前面提到的 3,3,5,7-四硝基羟吲哚分解为 5,7-二硝基靛红的例子^[16]:



Bergman 等^[16]的研究表明,在分解过程中,3,3,5,7-四硝基羟吲哚分子存在硝基-亚硝基重排,最终也是通过脱去 NO 和 NO₂ 生成 5,7-二硝基靛红.

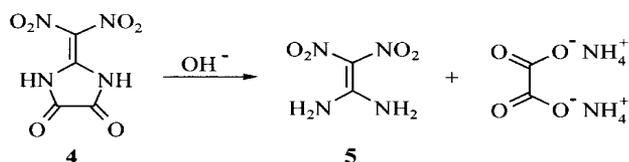
有些情况下无法分离得到偕二硝基化合物,直接生成羰基化合物^[20],比如:



另外,我们的实验还发现,3 分解生成 4 的过程最好在低温和真空条件下缓慢进行,并且要尽量减少 3 的平铺厚度,否则 3 极易发生爆炸性分解,全部生成小分子气体产物.

2.2.4 4 胺化开环形成 5

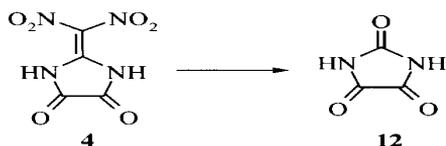
酰胺的碱性水解反应机理比较简单,是通过 OH^- 进攻羰基来实现的^[6]. 4 加入氨水反应后,由氨水中强亲核性的 OH^- 进攻 4 的羰基 C,开环生成 FOX-7 和草酸,草酸与氨水反应生成草酸胺. 实验已经证明^[3],反应中除沉淀出 FOX-7 外,还可分离得到草酸胺,反应如 Scheme 8 所示:



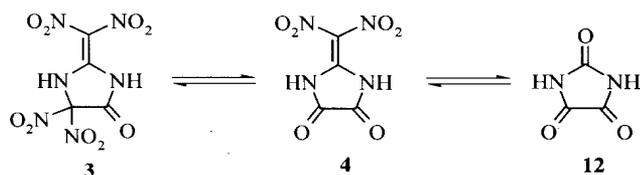
Scheme 8

2.3 硝化反应中主产物和副产物的变化规律

4 的¹³C NMR 研究表明,它在 DMSO 中缓慢分解,最终产物为 12^[3]:



此种分解反应在硝磺混酸体系中更易进行,这也是硝化反应中总是生成大量 12 (见 1.3 节)的原因. 实验发现,3 只能在 15~25 范围内过滤得到,另外硝化反应一般在 2 h 即可反应完全,但若延长反应时间至 3~6 h,3 的收率基本不变,因此在 15~25 之间反应时,首先主要是按 1 → 3 → 4 → 12 的反应路线正向进行,另外,2-甲基咪唑也硝化生成少量的副产物 7,2 h 后,大量生成的 12 抑制反应的正常进行,此时体系中可能存在 3 ⇌ 4 ⇌ 12 的平衡体系,3 的收率约为 15%,12 的收率约为 20%,如 Scheme 9 所示:



Scheme 9

但在温度 45~50 时,该反应平衡被打破,1 → 3 → 4 → 12 的反应快速正向进行,反应的主要产物是仲班酸,得不到 3 (见 1.4 节).

3 结论

我们对从 2-甲基咪唑出发合成 FOX-7 的反应路线进行了大量的实验研究,合成出了 FOX-7 的中间体及 FOX-7,对 FOX-7 进行了结构表征,并分离出两个硝化副产物 2-甲基-4(5)-硝基咪唑和仲班酸. 采用不同的反应条件直接合成出 2-甲基-4(5)-硝基咪唑和仲班酸,产率分别为 67.3% 和 63.3%.

首次提出了一个较为完整合理的合成 FOX-7 的反应机理: 2-甲基咪唑 (1) 硝化首先生成 2-甲基-4(5)-二氢-5-咪唑啉酮 (2), 2 是硝化反应的重要中间体,我们对它的生成过程进行了详细的分析和证明. 2 硝化即生成另一中间体 2-(二硝基亚甲基)-5,5-二硝基-4-咪唑啉烷二酮 (3), 3 分解生成第三个中间体 2-(二硝基亚甲基)-4,5-咪唑啉烷二酮 (4), 4 胺化开环生成 FOX-7.

我们对每个中间体及主要副产物的生成过程进行了理论分析和实验验证,并应用该机理解释了硝化过程中主产物和副产物的变化规律.

本文为“纪念柳大纲先生诞辰一百周年”征文

References

- Ötmark, H.; Langlet, A.; Bergman, H.; Wingborg, N.; Wellmar, U.; Bemm, U. *The 11th International Detonation Symposium*, Snowmass, Colorado, **1998**, pp. 807~812.
- Ötmark, H.; Bergman, H.; Bemm, U.; Geode, P.; Holmgren, E.; Johansson, M.; Langlet, A.; Latypov, N. V.; Pettersson, A.; Pettersson, M. L.; Wingborg, N. *32th ICT International Annual Conference on Energetic Materials*, Karlsruhe, Germany, **2001**, pp. 26~1~26~21.
- Latypov, N. V.; Bergman, J.; Langlet, A.; Wellmar, U.; Bemm, U. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11525.
- Astratev, A.; Dashko, D.; Mershin, A.; Stepanov, A.; Urzagildeev, N. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37*, 729.
- Cai, H.-Q.; Yu, W.-F.; Tian, Y.; Shu, Y.-J.; Zeng, G.-Y.; Cheng, B.-B. *Energ. Mater.* **2003**, *11* (1), 1 (in Chinese).
(蔡华强, 郁卫飞, 田野, 舒远杰, 曾贵玉, 程碧波, 含能材料, **2003**, *11* (1), 1.)
- Xing, Q.-Y.; Xu, R.-Q.; Zhou, Z.; Pei, W.-W. *Basic Organic Chemistry*, High Education Press, Beijing, **1993**, pp. 269~271, 595~596, 884~885 (in Chinese).
(邢其毅, 徐瑞秋, 周政, 裴伟伟, 基础有机化学, 高等教育出版社, 北京, **1993**, pp. 269~271, 595~596, 884~885.)
- Caton, M. P.; Jones, D. H.; Slack, R.; Wooldridge, K. R. *J. Chem. Soc.* **1964**, *44*, 446.
- Hua, W.-T. *Heterocycle Chemistry*, Peking University Press, Beijing, **1991**, pp. 184~186 (in Chinese).

- (花文廷, 杂环化学, 北京大学出版社, 北京, 1995, pp. 184 ~ 186.)
- 9 Feuer, H. (Ed.) *The Chemistry of Nitro and Nitroso Groups*, Li, H.-L.; Gao, X.-Q.; Zheng, Y.-Y.; Ning, Y.-S. (Translated), National Defence Industry Press, Beijing, 1988, pp. 91 ~ 98 (in Chinese).
(福伊尔著, 李惠黎, 高学勤, 郑远洋, 宁阳锁译, 硝基和亚硝基化学, 国防工业出版社, 北京, 1988, pp. 91 ~ 98.)
- 10 Chapman, O. L.; Heckert, D. C.; Reasoner, J. W.; Thackaberry, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5550.
- 11 Chapman, O. L.; Cleveland, P.; Hoganson, E. *Chem. Commun.* **1966**, 4, 101.
- 12 Chapman, O. L.; Griswold, A.; Hoganson, E. *J. Pure Appl. Chem.* **1964**, 9, 584.
- 13 Paszyc, S. *Photochem. Photobiol.* **1965**, 4, 841.
- 14 L ü, C.-X. *The Theory of Nitration*, Jiangsu Science and Technology Press, Nanjing, 1993, pp. 81 ~ 83 (in Chinese).
- (吕春绪, 硝化理论, 江苏科学技术出版社, 南京, 1993, pp. 81 ~ 83.)
- 15 Fischer, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1973**, 2, 237.
- 16 Bergman, J.; Bergman, S. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 9263.
- 17 Latypov, N. V.; Langlet, A.; Wellmar, U.; Geode, P. *32th ICT International Annual Conference on Energetic Materials*, Karlsruhe, Germany, 2001, pp. 11-1 ~ 11-10.
- 18 Brimert, T. *Thesis KTH*, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1998, pp. 40 ~ 41.
- 19 Xiang, S.-F.; Yan, X.-S.; Cao, T.-L.; Guo, B.-N. *Inorganic Chemistry Series*, Vol. 4, Science Press, Beijing, 1995, pp. 66 ~ 71 (in Chinese).
(项斯芬, 严宣申, 曹庭礼, 郭炳南, 无机化学丛书, 第4卷, 科学出版社, 北京, 1995, pp. 66 ~ 71.)
- 20 Marlin, J. E.; Killpack, M. O. *Heterocycles* **1992**, 34(7), 1385.

(A0307031 SHEN, H.; DONG, H. Z.)