

بازنگری مرحله نیتراسیون در فرایند سنتز ۲ و ۶- بیس

(پیکریل آمینو) - ۳ و ۵- دی نیترو پیریدین

عبدالرحیم بزاز^{۱*}، سید لطف ا. شریفی آل هاشم^۲، حسین فخرائیان^۳، محمد باقر یوسف زمانیان^۴ و سید کاظم صابرو^۵

دانشگاه امام حسین (ع) - دانشکده علوم و مهندسی

پست الکترونیکی: abazaz@ihu.ac.ir

چکیده

در این تحقیق روش سنتز دو مرحله‌ای ترکیب ۲و۶- بیس (پیکریل آمینو)-۳و۵- دی نیترو پیریدین مورد بازبینی قرار گرفته و بعد از انجام مرحله نیتراسیون با استفاده از نیتریک اسید غلیظ در دمای رفلاکس و نیز از طریق مخلوط نیتریک اسید غلیظ و سولفوریک اسید (با پیشنهاد محقق) در دمای محیط، محصول این واکنش‌ها از لحاظ شکل کریستالی (سوزنی یا مکعبی) و خواص حرارتی و انفجاری با هم مقایسه شده‌اند.

کلمات کلیدی: ۲و۶- بیس (پیکریل آمینو)-۳و۵- دی نیترو پیریدین، سنتز، نیتراسیون، خالص سازی

مقدمه

در دماهای بیشتر از 200°C بکار می‌رود. برای چاههای سخت‌تر، از مواد منفجره HNS یا PYX برای ساخت خرجهای شکل داده شده، استفاده می‌شود. HNS دارای نرخ حرارتی 260°C - یک ساعت می باشد ولی نرخ حرارتی PYX اندکی بیشتر است. جدول ۱ خواص فیزیکی و انفجاری PYX را نشان می دهد [۱].

PYX (۲و۶- بیس (پیکریل آمینو) -۳و۵- دی نیترو پیریدین) یک ترکیب انفجاری مقاوم حرارت می باشد که در امر حفاری در صنایع نفت و گاز کاربرد فراوانی دارد. RDX یکی از متداولترین مواد منفجره مورد استفاده در حفاری چاههای نفت است که دمای 170°C را تا مدت زمان یک ساعت قبل از شلیک، در تفنگ حامل خود، تحمل می‌نماید. HMX

۵- مربی آموزشیار

۴- مربی

۳- دانشیار

۲- مربی

۱- استادیار

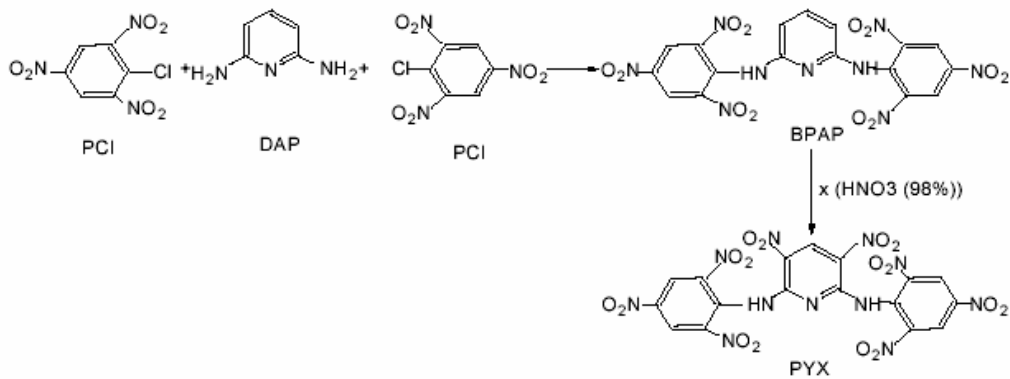
جدول ۱- خواص فیزیکی و انفجاری PYX

مشخصات	خواص	مشخصات	خواص
ظاهر	پودر زرد رنگ	آنالیز حرارتی (DSC)	تا دمای °C ۳۷۰ پایدار است
بوی	بدون بوی	آنالیز حرارتی (TGA)	در °C ۳۰۰، ۱٪ وزنی آن کاسته می شود (مدت ۲۴ hr)
نقطه ذوب (°C)	< ۳۶۰	حساسیت به ضربه (cm)	۶۳
دانسیته کریستالی (g/cm ³)	۱/۷۷	حساسیت در مقابل جرقه (J)	۱/۱۷۵
حلالیت در آب	نا محلول	دمای خود انفجاری	۳۶۲
حلالیت در نیتریک اسید غلیظ	محلول	سرعت انفجار (محاسبه شده)	۷۴۴۸

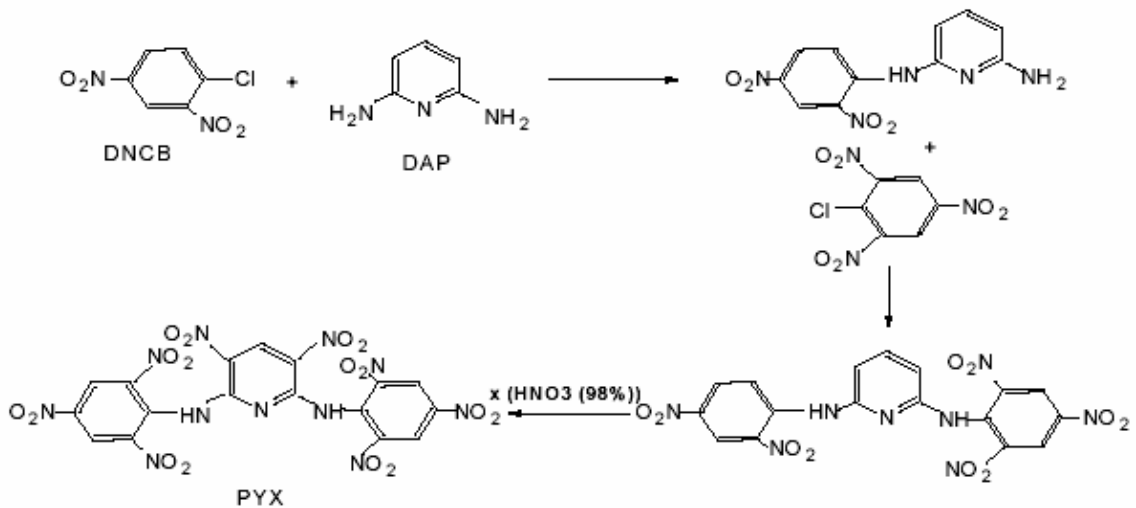
کوبرن گزارش کرده بود، بدست آمده است. روش دو مرحله‌ای توسط محققین دیگر نیز جهت سنتز PYX مورد بررسی قرار گرفته است [۴-۶]. روش دیگری که اخیراً به آن اشاره شده است فرایند سه مرحله است [۷]. بازده سنتزی PYX بر اساس این روش بسیار کمتر از فرایند دو مرحله‌ای است (شکل ۲). فرایند سه مرحله‌ای از لحاظ هزینه مواد اولیه بر فرایند دو مرحله‌ای برتری دارد ولی افزایش تعداد مراحل واکنش و نیز بازده کم محصول نهایی (PYX) از معایب آن محسوب می شود.

جدیدترین روش‌ها جهت بهبود خواص PYX شامل کریستالیزاسیون مجدد آن با استفاده از حلال‌های مختلف می‌باشد. بدین منظور پالانک و همکارانش با استفاده از DMSO توانستند کریستال‌های مکعبی با خواص بهینه را تهیه کنند [۸] ولی راندمان بازیابی محصول از این طریق کم بوده (۸۸٪) و زمان لازم جهت خشک نمودن محصول در دماهای مختلف (تا دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد) بالغ بر ۳۰ ساعت

سنتز PYX اولین بار توسط کوبرن و همکارانش به روش دو مرحله‌ای گزارش شده است [۱ و ۲] (شکل ۱). در مرحله اول، واکنش پیکریل کلرید (PCI) با دی‌آمینو پیریدین (DAP) منجر به تشکیل ۲ و ۶-بیس(پیکریل آمینو) پیریدین (BPAP) می‌گردد و در مرحله دوم طی یک واکنش نیتراسیون بر روی BPAP، ترکیب PYX سنتز می‌شود. حضور محصولات جانبی خورنده در مرحله اول این فرایند موجب کاهش بازده PYX و ایجاد مشکلاتی در زمینه تجهیزات مورد استفاده در فرایند می‌گردد. به همین دلیل هودسون و همکارانش با استفاده از بازهای معدنی (مانند کربنات‌های فلزات قلیایی) و حلال‌های پروتیک قطبی در مرحله اول واکنش، سعی در رفع این مشکل نمودند [۳]. بر اساس این روش در مرحله اول واکنش، BPAP با بازده ۹۶٪ و بدون نیاز به عملیات خالص سازی خاصی قبل از انجام مرحله دوم واکنش بدست آمد، و نیز PYX طی مرحله دوم با راندمان حدود ۸۲٪ و با پایداری حرارتی فراتر از آنچه



شکل ۱- روش دو مرحله‌ای سنتز PYX



شکل ۲- روش سه مرحله‌ای سنتز PYX

آب (به ترتیب ۴ و ۲ لیتر برای کریستالیزاسیون ۲۵ گرم PYX) در این روش از معایب آن محسوب می‌شود زیرا علاوه بر افزایش قابل ملاحظه حجم تجهیزات مورد نیاز، مشکل بازیابی استون استفاده شده را نیز به همراه دارد.

می‌گردد. روش دیگری نیز توسط ریجز و همکارانش ارائه شده که کریستالیزاسیون مجدد PYX بر مبنای آن با استفاده از سه حلال DMSO، استون و آب، با راندمان بالا (۹۹٪) و در مدت زمان کوتاه تر گزارش شده است [۹]. با وجود این استفاده از مقادیر زیاد حلال استون و

بخش تجربی

۱- وسایل و تجهیزات: آنالیز $^1\text{H-NMR}$ با استفاده از دستگاه Bruker

DPX-250 و حلال DMSO انجام گرفت و جابجایی شیمیایی پروتون بر حسب σ (ppm) نسبت به TMS گزارش شده است. تست عملگر تیوب تفنگی، تعیین کالری و DSC به ترتیب با استفاده از دستگاه های Explometer، کالریمتر EKA و Mettler انجام شده است و تست های تعیین حساسیت به ضربه، تعیین نقطه اشتعال و حساسیت به اصطکاک با استفاده از دستگاه Gulius-Peters صورت گرفته است. مواد شیمیایی مصرف شده از شرکت های شیمیایی مرک (آلمان) و مواد تجاری که در متن ذکر شده اند از شرکت بهین نسیم (ایران) تهیه شده است. برای سنتز PYX نیاز به ماده کلیدی BPAP بود که این ماده خود از پیکریل کلرید تهیه می شود [۳]. برای سنتز این دو ماده از منابع ۳ و ۱۰ استفاده شد.

۲- سنتز پیکریل کلرید: ۲۰ گرم (۰/۰۸۵ مول) پیکریک اسید به

درون یک بالن ۲۰۰ ml مجهز به کندانسور، دماسنج و همزن مغناطیسی و حاوی ۵۵ ml کربن تتراکلرید و ۱/۷۵ ml (۰/۰۲۲ مول) دی متیل فرم آمید ریخته شد. سپس ۸ ml (۰/۱۱ مول) تیونیل کلرید همراه همزدن محتویات بالن (بطور ملایم) افزوده شد. محتویات بالن تا دمای رفلکس افزایش یافت. محتویات بالن در دمای $^{\circ}\text{C} 76$ به مدت ۶ ساعت رفلکس شد. پس از این مدت محتویات بالن در حالت گرم به درون یک ظرف دهان گشاد تخلیه شد. مواد تخلیه شده به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط باقی ماند تا عمل تبلور کامل شود. بلور های حاصل تحت خلاء صاف و با کربن تتراکلرید شسته شده و بخوبی رطوبت آن تحت خلاء گرفته شد و در نهایت تحت هوای $^{\circ}\text{C} 40$ خشک گردید (بازده ۸۵٪، نقطه ذوب $^{\circ}\text{C} 80$ (نقطه ذوب گزارش شده در مرجع $^{\circ}\text{C} 10$)).

از نمونه PCI طیف $^1\text{H-NMR}$ در حلال DMSO-d_6 گرفته شد در طیف

$^1\text{H-NMR}$ (شکل ۳) یک پیک با مشخصه زیر ثبت شده بود.

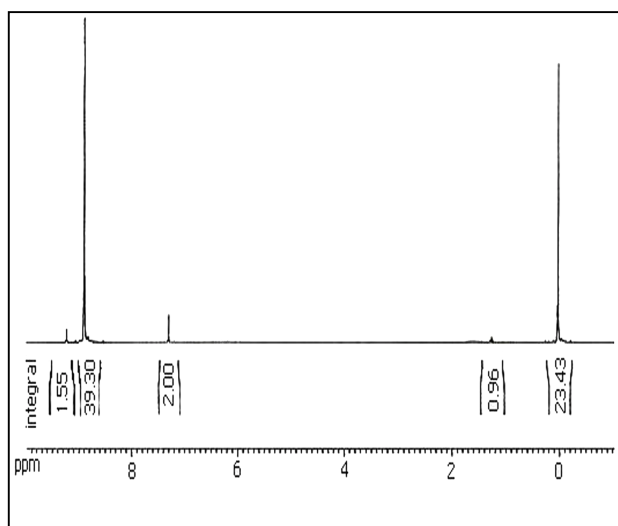
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): σ 8.97(2H, Ar-H)

۳- سنتز ۲ و ۶-بیس (پیکریل آمینو) پیریدین: ۱۱ گرم

(۰/۰۴۴ مول) پیکریل کلرید (همراه ۱/۱۳٪ رطوبت) به درون یک بالن دو دهانه ۲۵۰ ml حاوی ۱۰۰ ml ایزوپروپیل الکل تجاری و ۱/۶۵ گرم (۰/۰۲ مول) منیزیم کربنات و همراه با همزدن ملایم محتویات بالن، ریخته شد. دمای محتویات بالن تا $^{\circ}\text{C} 45$ بالا برده شد. پس از

آن، محلول ۲/۴ گرم (۰/۰۲۱۷ مول) ۲-دی آمینوپیریدین در ۲۲ ml آب همراه با همزدن محتویات بالن به درون بالن اضافه شد. پس از افزایش کامل محلول فوق دمای محتویات بالن تا دمای رفلکس ($^{\circ}\text{C} 76$) افزایش یافت. رفلکس به مدت ۵ ساعت ادامه یافت. محتویات بالن در پایان مدت زمان رفلکس و در همان حالت گرم با استفاده از قیف بوختر صاف گردید. رسوب در دمای $^{\circ}\text{C} 100$ خشک گردید (بازده ۹۰٪، نقطه ذوب $^{\circ}\text{C} 302$ (نقطه ذوب گزارش شده در مرجع $^{\circ}\text{C} 305$)). از نمونه BPAP طیف $^1\text{H-NMR}$ در حلال DMSO-d_6 گرفته شد. در طیف $^1\text{H-NMR}$ (شکل ۴) پیک های با مشخصات زیر ثبت شده بود.

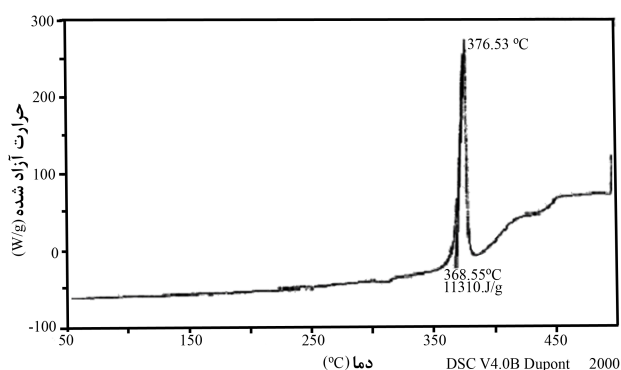
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): σ 10.37(2H, N-H); 8.84 (4H, Ar-H); 7.75 (1H, Pyr-H); 6.33 (2H, Pyr-H)



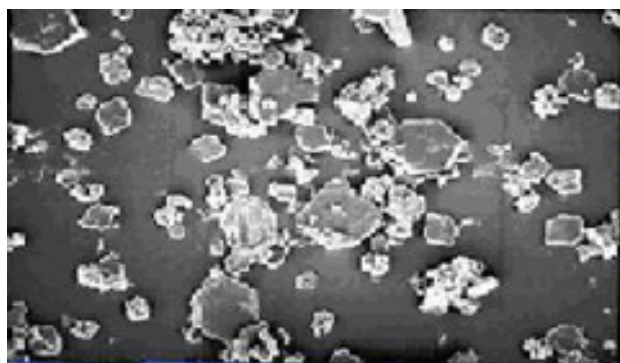
شکل ۳- طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب PCI

۴- سنتز ۲ و ۶-بیس (پیکریل آمینو) - ۳ و ۵-دی نیترو پیریدین

با استفاده از نیتریک اسید دودزا (۹۸٪) در شرایط رفلکس: مقدار ۷/۸ گرم (۰/۰۱۴۸ مول) BPAP به یک بالن ۵۰۰ ml سه دهانه مجهز به همزن مغناطیسی، کندانسور و ترمومتر و محتوی ۱۹/۸ ml نیتریک اسید دودزا (۹۸٪ سرد $^{\circ}\text{C} 5$)، اضافه شد. سرد



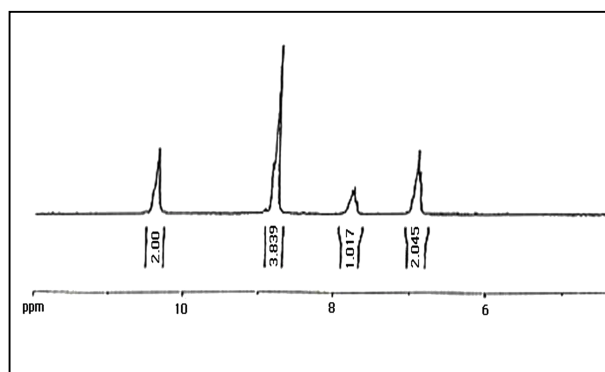
شکل ۵- DSC ترکیب pyx بلوری تهیه شده



شکل ۶- SEM نمونه PYX حاصل از نیتراسیون BPAP با نیتریک اسید دودزا

ترکیب PYX را می‌توان پس از سنتز، خالص سازی (رسوب دهی مجدد) کرد. در این تحقیق برای خالص سازی نمونه های PYX، روشی انتخاب شد که در آن ذراتی با سرعت انفجار بیشتر بدست آید (جدول ۲ الف). این روش که به روش ریجز معروف است به صورت زیر انجام شد [۹]. به یک بشر مجهز به همزن و محتوی ۵۰ g دی متیل سولفوکسید، مقدار ۱۰ g از ترکیب PYX اضافه شد. مخلوط در ضمن همزدن تا دمای ۸۶ °C گرم شد. همزدن مخلوط تا انحلال کامل در این دما ادامه یافت. مخلوط داغ همراه با همزدن ملایم به ۸۰۰ ml استون اضافه شد. سپس ۴۰۰ ml آب اضافه شد. رسوب حاصل صاف شد. رسوب روی صافی با یک

کردن محتویات بالن در ضمن وارد شدن ترکیب BPAP ضروری است. محتویات بالن به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۱۵-۱۰ °C همزده شد. در پایان این مدت محتویات بالن بصورت توده خمیری نرم ظاهر گردید. پس از آن، به آرامی ۱۸/۸ ml نیتریک اسید دودزا اضافه شد. سپس دمای محتویات بالن تا دمای رفلاکس (۷۶ °C) افزایش یافت. محتویات بالن در همین دما، به مدت یک ساعت همزده شد. پس از آن در هر ساعت (در سه ساعت سه بار) مقداری (۸/۳ ml) نیتریک اسید دودزا وارد شد و رفلاکس تا یک ساعت پس از هر افزایش ادامه پیدا کرد. در پایان زمان رفلاکس، محتویات بالن تا دمای ۲۵ °C سرد شد و سپس با استفاده از قیف سینترگلاس دار صاف گردید. بلورها ابتدا با استفاده از نیتریک اسید ۶۵٪ شستشو داده شد. سپس بلورها با آب شستشو داده شد. در پایان شستشو آخرین قطرات خارج شده از صافی باید خنثی باشند. بلورها در آن تحت جریان ملایم هوای گرم ۱۰۰ °C خشک شدند (بازده ۷۸/۵٪، دمای تجزیه ۳۷۶ °C (بازده و دمای تجزیه گزارش شده در مرجع ۳ به ترتیب ۸۲٪، ۳۷۶ °C)) (شکل ۵).

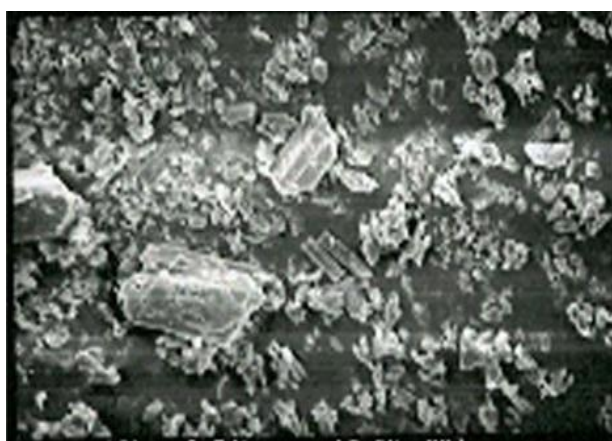


شکل ۴- طیف 1H NMR ترکیب BPAP

از نمونه سنتز شده، ریزساختار الکترونی جاروبی (SEM) گرفته شد. ریزساختار الکترونی جاروبی ساختار بلوری نمونه PYX را مکعبی نشان داد (شکل ۶)

۵- سنتز ۲ و ۶- بیس (پیکریل آمینو) - ۳ و ۵- دی نیترو پیریدین (با استفاده از مخلوط نیتریک اسید غلیظ و سولفوریک اسید در شرایط سرد: مقدار $5/3$ g (۰/۱۰ مول) از ترکیب BPAP کم کم به درون یک بالن 500 ml مجهز به همزن مغناطیسی و ترمومتر و کندانسور و حاوی 83 g سولفوریک اسید 98% سرد (3°C) ریخته شد. مخلوط حاصل در همین دما همزده شد. به این مخلوط در شرایط سرد، کم کم مخلوطی از $16/3$ g سولفوریک اسید 98% و 22 g نیتریک اسید غلیظ 65% ، با سرعتی اضافه شد که دمای مخلوط در 3°C حفظ گردد. مخلوط که دوغابی از یک جامد در مایع بود، کم کم و در ضمن همزدن به درون آب سرد ریخته شد، سپس تحت خلاء صاف گردید. رسوب روی صافی آنقدر با آب شستشو داده شد تا قطرات خارج شده از قیف بوختر خنثی نشان دهند. رسوب تحت خلاء با متانول شستشو داده شد و در دمای 100°C خشک شد. بازده محصول (PYX) 85% محاسبه گردید. رنگ نمونه بدست آمده در شرایط سرد متمایل به زرد بود لذا مشخصات طیف $^1\text{HNMR}$ آن گرفته شد همچنین خواص حرارتی و انفجاری آن اندازه گیری شد (جدول ۲- ب):

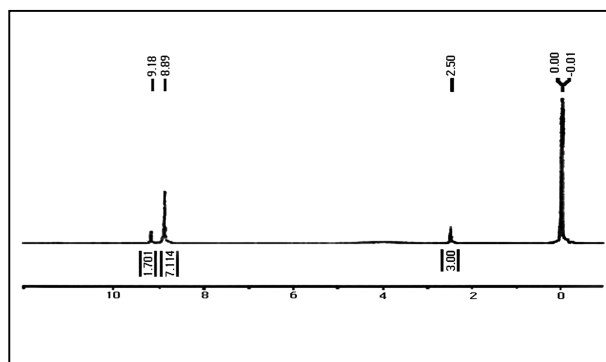
همچنین از نمونه PYX سنتز شده با استفاده از معرف نیترو کننده فوق، SEM گرفته شد. این نمونه، ساختار کریستالی سوزنی شکلی را نشان داد (شکل ۹).



شکل ۹- SEM نمونه PYX حاصل از نیتراسیون BPAP با مخلوط سولفوریک اسید غلیظ و نیتریک اسید در شرایط سرد

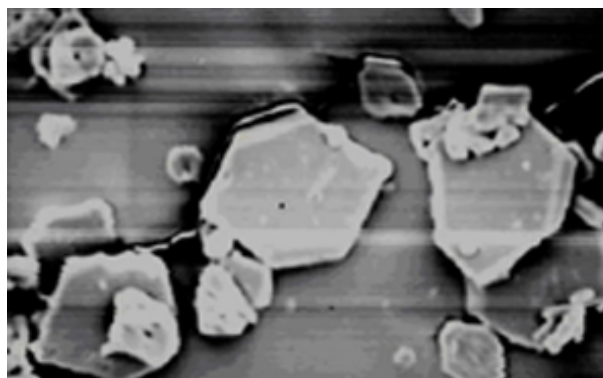
لیتر استون تجاری (در سه نوبت) شستشو داده شد و تحت خلاء خشک گردید (مدت ۲۴ ساعت). بازده 90% (بازده گزارش شده در مرجع ۹، ۹۹٪). طیف DSC نمونه کریستاله شده pyx نشان داد این نمونه در دمای 376°C تجزیه می شود (شکل ۵). از نمونه BPAP طیف $^1\text{HNMR}$ در حلال DMSO-d_6 گرفته شد. در طیف $^1\text{HNMR}$ (شکل ۷) پیک هایی با مشخصات زیر ثبت شده بود.

$^1\text{HNMR}$ (DMSO-d_6): σ 9.18(4H, Ar-H); 8.89 (1H, Pyr-H)



شکل ۷- طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب PYX

همچنین از نمونه PYX خالص شده، ریزساختار الکترونی جاروبی گرفته شد. ریزساختار الکترونی جاروبی ساختار کریستالی نمونه PYX خالص شده را نیز مکعبی نشان داد (شکل ۸).



شکل ۸- SEM نمونه PYX حاصل از کریستالیزاسیون مجدد PYX با روش ریجز

جدول ۲- مشخصات حرارتی - انفجاری نمونه های PYX بدست آمده در شرایط (الف) نیتریک اسید دودزا ۹۸٪ و شرایط (ب) مخلوط سولفوریک اسید غلیظ (۹۸٪) و نیتریک اسید ۶۵٪ و مقایسه آن با داده های نمونه استاندارد [۱۱و]

نمونه استاندارد	نمونه (ب) قبل از خالص سازی	نمونه (الف) بعد از خالص سازی	نمونه (الف) قبل از خالص سازی	مشخصات حرارتی و انفجاری
۷۴۴۸	۴۵۹۴	۶۸۸۶	۶۲۸۱	سرعت انفجار (m/s)
---	۷۳۴	۷۴۴	۸۰۵	گرمای حاصل از سوختن (cal/g)
۶۳	۵۰	۶۴	۴۹	حساسیت به ضربه (cm/Kg) *
---	۳۴۸	۳۴۱	۳۵۷	نقطه اشتعال (°C)
۳۷۶	۳۷۴/۵	۳۷۶/۵	۳۷۶/۵	دمای تجزیه (°C)
۰	۰	۰	۰	حساسیت به اصطکاک (Kg)

نتایج و بحث

در شرایط گرم متمایل به قهوه ای سوخته بود. این رنگ با رنگ نمونه استاندارد این ترکیب که به رنگ زرد روشن است مطابقت نداشت. سنتز PYX در شرایط سرد با راندامان ۸۵٪ به انجام رسید و محصولی با رنگ متمایل به زرد به دست آمد. نقطه تجزیه و طیف حرارتی DSC این نمونه با PYX بدست آمده از طریق نیتراسیون با نیتریک اسید دودزا مشابه بود (جدول ۲- ب) ولی فرم کریستالی (شکل ۹) و سرعت انفجار آن (۴۵۹۴ m/s) با فرم کریستالی (شکل ۶) و سرعت انفجار (۶۲۸۱ m/s) نمونه PYX حاصل از نیتراسیون ماده کلیدی BPAP با استفاده از نیتریک اسید دودزا متفاوت بود.

نتیجه گیری

در این تحقیق با استفاده از مخلوط نیتریک اسید (۶۵٪) و سولفوریک اسید (۹۸٪) در مرحله نیتراسیون و در شرایط سرد، محصول PYX با بازده ۸۵٪ بدست آمد. این بازده حدود ۷٪ بیش از بازده نیتراسیون به وسیله نیتریک اسید دودزا بود. بدین ترتیب، این روش علاوه بر کاهش میزان نیتریک اسید استفاده شده در فرایند سنتز و حذف شرایط

در این تحقیق سنتز ماده منفجره PYX از نیتراسیون ماده کلیدی BPAP با استفاده از دو معرف نیترو کننده یعنی نیتریک اسید دودزا (۹۸٪) و مخلوط سولفوریک اسید (۹۸٪) و نیتریک اسید غلیظ (۶۵٪) گزارش شده است. نیتراسیون BPAP با استفاده از نیتریک اسید دودزا در شرایط رفلاکس با بازده ۷۸/۵٪ همراه بود. سپس نمونه PYX بدست آمده به روش ریجز خالص سازی شد و بلورهایی با فرم مکعبی بدست آمد (شکل ۸). خواص انفجاری نمونه PYX قبل و بعد از خالص سازی مقایسه شد.

و مشخص گردید که نمونه خالص شده دارای سرعت انفجار بیشتری است (جدول ۲)، ولی در نقطه تجزیه هر دو نمونه (نمونه قبل از خالص سازی و نمونه بعد از خالص سازی)، تغییری مشاهده نشد.

سنتز PYX از طریق نیتراسیون BPAP با استفاده از مخلوط سولفوریک اسید و نیتریک اسید بعنوان معرف نیترو کننده در شرایط گرم و شرایط سرد، نیز توسط محققان مورد مطالعه قرار گرفت. نیتراسیون BPAP قبلا با این معرف مورد مطالعه قرار نگرفته بود. رنگ نمونه PYX بدست آمده

- 3- F. M. Hudson, "2,6-Bis (picrylamino) 3,5-dinitropyridine", Eur. 0104,717 (1984)
- 4- J. C. Adenis, C. Kassel, G. Poulain, J. Sorel, C. Michaud, "Synthesis and Properties of Some Thermally Stable Ignition Explosives", Explos. Pyrotech. Appl. Spat. 1980, 69-79
- 5- F. Hosoya, X. X. Zhou, F. Yoshizawa, H. Hatano, M. Tamur, T. Yoshida, "Synthesis of Heat Resistant Nitro Compo-und & Their Estimation of Explosion", Kogyo Kayaku, 1991, 52(4), 278-84
- 6- S. Y. Liu, M. D. Wu, J. L. Chen, G. S. Shaw, C. H. Lin, "Synthesis of Heat Resistant Explosive PYX", Huoyao Jishu 1991, 7 (1), 53-9
- 7- N. Wang, J. Li, "A New Method for Synthesis of 2,6-Bis(picrylamino)-3,5-dini opyridine ", Hanneng Cailiao 1994, 2 (3), 25-8
- 8- R G. Pallanck, "PYX Purification Technique", U.S. 4, 564, 405 (1989)
- 9- R. S. Riggs, "Method of Preparation of 2,6-Bis (picrylamino)-3,5 dinitropyridine", U.S. 4, 948,897 (1990).
- 10- R. M. Vance, P. Forest, "Replacing a Hydroxyl Group with a Halogen in Certain Polynitrated Phenyl Com-pounds", U.S. 3,221,065 (1965)
- 11- http://accuratecompanies.com/Data/HMX_PYX.htm

رفلاکس، افزایش بازده را نیز به همراه داشت. سرعت انفجار نمونه PYX تهیه شده با شرایط فوق کمتر از سرعت انفجار نمونه PYX تهیه شده در شرایط استفاده از نیتریک اسید دودزا بود و ریزساختار الکترونی جارویی (SEM) آن سوزنی شکل خود را نشان داد. مشخصات نمونه PYX کریستاله تهیه شده با استفاده از نیتریک اسید دودزا (۹۸٪) با نمونه استاندارد حداقل تا ۹۳٪ تطبیق دارد.

تشکر و قدر دانی

بر خود لازم میدانم از معاونت پژوهش دانشگاه امام حسین^(ع) که زمینه انجام این پروژه را فراهم ساخت و همچنین از گروه صنایع شهید شاه آبادی در اندازه گیری تست های انفجاری و حرارتی روی نمونه های ارسالی و تکنسین آزمایشگاه SEM دانشگاه صنعتی مالک اشتر در گرفتن ریزساختار الکترونی جارویی نمونه های PYX ارسال شده صمیمانه تشکر و قدردانی نمایم.

مراجع

- 1- M. D. Coburn, "2, 6-Bis (picrylamino) -3,5 - dinitropyridine and a Method for Its Preparation ", U.S. 3,678,061 (1971)
- 2- M. D. Coburn, Jannie L. Singleton, "Picrylamino-Substituted Heterocycles", J. Heteroc. Chem., 1972, 9 (5), 1039-44.