

1,3-二硝基-4,5-二硝氨基咪唑烷 的制备和性能

易景缎 洪关林 吴素爱

(西安近代化学研究所, 西安 710061)

摘要 本文叙述了由四硝基半甘脲在无水溶剂中碱性水解制备 1,3-二硝基-4,5-二硝氨基咪唑烷的两种方法,并测定了它的主要物化性能。

关键词 四硝基半甘脲 硝胺 碱性水解反应

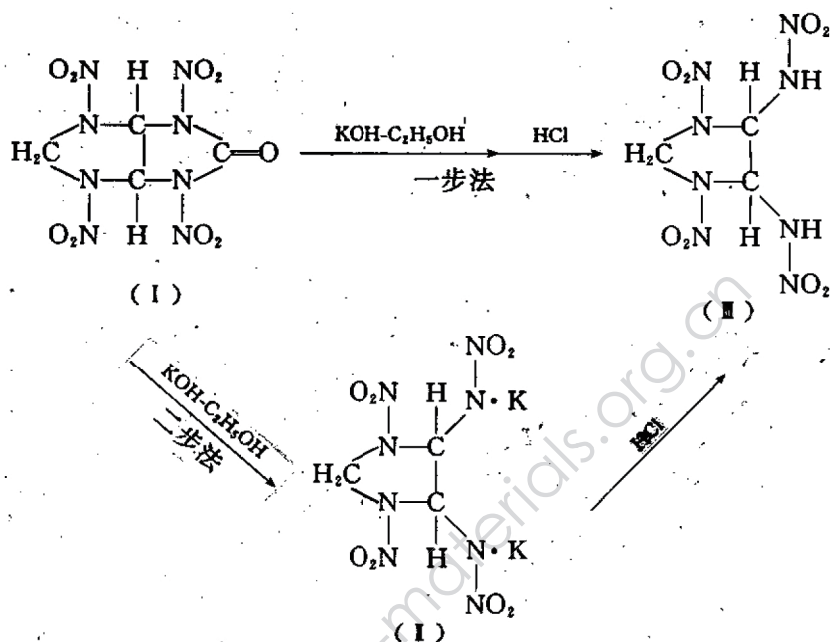
1 概述

四硝基半甘脲化学名称为 2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛酮-(3),分子式为 $C_4H_4N_8O_8$,分子量 308.15,化学结构式见(I),白色晶体,熔点 215°C (分解),密度 1.89g/cm^3 ,爆速接近 9000m/s ,是一种高能炸药。关于它的合成方法及性能笔者已作过较为详细的报道^[1],由于其分子结构中含有一个羰基($\text{C}=\text{O}$),易水解,影响了实际应用的可能性。本文试图利用其羰基易水解性能,将四硝基半甘脲转换成为二硝氨基化合物,从而继续深入合成一系列性能较为理想的高能炸药。为此进行了对四硝基半甘脲的水解研究。

由四硝基半甘脲在无水溶剂中碱性水解可制得 1,3-二硝基-4,5-二硝氨基咪唑烷(以下简称“二硝胺”)。据预测,二硝胺的某些性能很可能与次甲基二硝胺相类似,这就有可能利用与次甲基二硝胺某些类似的性质来探索合成新系列杂环高能炸药。同时,笔者认为二硝胺不仅可以作为合成炸药的中间体,而且它本身也是一种新型炸药。

2 合成方法

由四硝基半甘脲制备二硝胺是通过“一步法”和“二步法”两种途径实现的,反应过程如下式所示。“二步法”是指将四硝基半甘脲(I),利用氢氧化钾-乙醇溶液把羰基水解掉,先制取二硝胺二钾盐(II),过滤出来,真空干燥后,又重新将(II)投料,酸化,最后得到所要求的二硝胺(III)。“一步法”是“二步法”的改进方法,就是将(I)水解时生成的二钾盐(II)不过滤出来,直接加酸进行酸化制得二硝胺(III)。本法克服了“二步法”操作存在的严重问题,因为二钾盐在空气中极不稳定,易潮解,从而易引起分解,操作非常危险!同时也可以克服二步法反应周期长等问题。



3 实验

3.1 四硝基半甘脲的制备

参照文献[1]方法制取四硝基半甘脲,并作了适当改进。

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝器和加料漏斗的 2000ml 四口烧瓶中,加入 560~600ml 浓度为 98% 以上的工业硝酸,用冰盐浴冷却至 0℃ 左右,在强烈的搅拌下,约在 30min 内,分批加入 60g 半甘脲(2,4,6,8-四氮杂-3-酮-双环[3.3.0]辛烷)盐酸盐(制法参见文献[1])。加料温度控制在 0~5℃,加料完毕,搅拌至原料固体全溶后,呈现透明液体。向反应液中滴加约 560~600ml 95% 乙酸酐,滴加速度以控制反应温度不超过 5℃ 为准。加料时间大约需 3~4h,加料完毕,在 0~5℃ 继续搅拌 1h 后,白色固体就逐渐从反应液中析出,反应液开始变混浊。然后把硝化液移入冰箱或冰瓶内放置,次日过滤收集固体,用水洗至近中性,真空干燥,即得约 58g 白色结晶的四硝基半甘脲,粗品熔点 208~210℃ (分解),用 68% 硝酸重结晶后,熔点 214~215℃ (分解)。

3.2 二硝胺的制备

3.2.1 二步法

3.2.1.1 二硝胺二钾盐的制备

在烧杯中,加入 40ml 95% 乙醇、5ml 丙酮和 3g 四硝基半甘脲。四硝基半甘脲不溶解,呈悬浮状态,在搅拌下,用冰水浴冷却至 0~5℃,慢慢滴入氢氧化钾-乙醇溶液(由 100ml 95% 乙醇和 5g 氢氧化钾固体配成)直到 pH=8~9 时停止滴加,大约需加 25~28ml 溶液。加料完毕,继续搅拌 20~30min,即生成淡黄色固体稠状物,过滤收集固体,用丙酮洗涤一次,再用无水乙醇洗两次,快速吸干,并快速转入真空干燥器抽真空干燥,得

2.9g 二硝酸二钾盐(Ⅰ)。

水解物钾(K)含量分析(%): 计算值($C_3H_6N_8O_8K_2$), 21.7; 测定值, 21.9, 21.8; 22.2, 22.4。

3.2.1.2 二硝酸的制备

将制得的干燥后的二硝酸二钾盐 2.9g 加入盛有 40ml 无水乙醇的烧杯中, 在搅拌下慢慢滴加约 1ml 浓盐酸, 使 $pH=2\sim3$, 加料完毕后, 继续于室温下搅拌 30min, 过滤后, 将透明的滤液置于强抽风的通风柜内蒸发除去溶剂, 即得约 1g 白色松散的二硝酸(Ⅱ), 粗品熔点 $98\sim110^\circ C$ 。

按以上操作法, 一般二硝酸二钾盐的得率在 $80\sim95\%$ (以四硝基半甘脲计), 二硝酸的得率为 30% 左右 (以二钾盐计)。

为了避免在通风柜中因通风蒸发造成水解物的损失, 改进用苯作为溶剂, 这样可使二硝酸直接从苯液中析出, 从而直接过滤得到二硝酸。实验操作如下: 在 $0\sim10^\circ C$, 将 1g 二硝酸二钾盐加到 30ml 苯中, 在搅拌下滴入约 2ml 浓盐酸, 加料完毕, 再继续搅拌 1h, 取下反应瓶, 将上层苯液小心倾倒入, 加入 40ml 冰水稀释之, 过滤收集结晶, 用少量蒸馏水洗涤两次, 吸干, 真空干燥, 二硝酸的得率约 30% 左右。

元素分析(%): $C_3H_6N_8O_8$ 计算值, C 12.77, H 2.14, N 39.72; 测定值, C 12.48, H 2.27, N 38.85。分子量: 计算为 282.12, 测定值 284 (化学测定法)。红外光谱: 3250, 3120(NH); 1610, 1300(N-NO₂) cm^{-1} 。质子核磁共振光谱: δ 4.0(CH₂), 3.4(CH), -2.3(NH)ppm。

3.2.2 一步法

在烧杯中加入 250ml 95%乙醇和 110ml 丙酮, 在搅拌下加入 27g 四硝基半甘脲, 冷却至 $5^\circ C$ 以下, 慢慢加入氢氧化钾-乙醇溶液 (配制浓度同上), 使 $pH=9\sim10$, 加料完毕, 继续搅拌 20~30min, 然后滴入浓盐酸, 使反应液 $pH\approx 1$, 加料完毕, 再搅拌 30min, 过滤除去氯化钾, 将透明滤液置于通风柜内蒸发至干, 用少量蒸馏水洗涤, 过滤收集结晶, 真空干燥, 即得 15g 白色结晶二硝酸。经二氯乙烷和异丙醇混合溶剂重结晶, 得针状结晶体, 熔点 $98\sim101^\circ C$, 经 X 光衍射光谱分析鉴定, 与二步法制得的二硝酸相同。

4 二硝酸的主要物化性能

分子式	$C_3H_6N_8O_8$
分子量 (计算值)	282.12
氧平衡 (%)	-5.67
熔点 ($^\circ C$)	$98\sim101$
密度 (g/cm^3)	$1.72\sim1.73$
爆发点 ($^\circ C/5s$)	148
撞击感度 (%)	100 (10kg 落锤, 25cm 落高)
摩擦感度 (%)	100 (样品重 $20\pm 2mg$, 表压 3.9MPa, 摆角 90°)
爆速 (m/s)	8186 ($\rho=1.64g/cm^3$)

溶解性: 在常温下能溶于乙醇、丙酮、硝基甲烷、四氢呋喃等; 不溶于苯、氯仿、四氯

化碳;微溶于水。

热安定性: 100℃加热 2h, 失重约 1%, 未发生爆炸; 110℃热分解半衰期 $\tau_{1/2} = 34\text{min}$ 。

5 结 论

5.1 以四硝基半甘脲为原料, 用两种水解操作法均成功地制得二硝胺, 经元素分析、红外光谱等鉴定确认为预定的化合物。

5.2 从实测性能看: 二硝胺存在热安定性差、感度高及水溶液呈酸性等缺点, 故其作为炸药应用意义不大。但二硝胺的性能和次甲基二硝胺有某些相类似之处, 可以用作合成新型高能炸药的中间体。

5.3 由前述实验可知, 一步法为好, 得率较高, 反应周期较短, 操作简单且安全可靠。

参 考 文 献

- 1 易景緻. 四硝基半甘脲的合成及其性能. 火炸药, 1992(2): 2~9

PREPARATION AND PROPERTIES OF 1,3-DINITRO-4,5-DINITROAMINO-IMIDAZOLIDINE

Yi Jingduan Hong Guanlin Wu Suai

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710061)

ABSTRACT Basic hydrolysis of tetranitro-semi-glycoluril in anhydrous solvent gives 1,3-dinitro-4,5-dinitroamino-imidazolidine which could be used as an intermediate for synthesis of explosives. Some properties of the titled compound were determined.

KEYWORDS tetranitro-semi-glycoluril, nitramine, basic hydrolysis.