

文章编号: 1006-9941(2002)02-0049-04

季戊四胺的改良合成

魏运洋, 邵云

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 提出了一种制备季戊四胺硫酸盐的改进方法。先由季戊四醇经两步反应制得四溴代季戊烷。四溴代季戊烷与对甲苯磺酰胺钠反应生成 N, N^1, N^2, N^3 -四(4-甲基苯基磺酰基)季戊四胺, 再用浓硫酸水解得季戊四胺硫酸盐, 经中和即得季戊四胺, 总收率 30%。讨论了溶剂、相转移催化剂等因素对反应过程的影响。

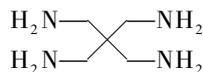
关键词: 季戊四胺; 四溴代季戊烷; 合成; 螺环硝胺

中图分类号: O623.731

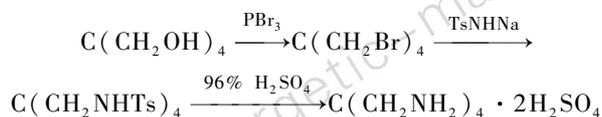
文献标识码: A

1 引言

季戊四胺的化学名称为 2,2-二氨基-1,3-丙二氨, 结构式如下:



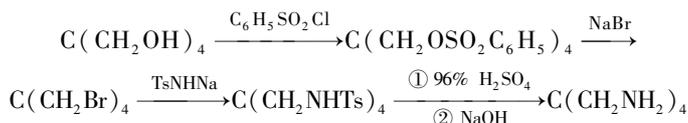
季戊四胺是合成新型高能量密度材料的重要原料, 主要用于氮杂螺环硝胺和其它氮杂螺环化合物的合成^[1-3]。季戊四胺及其硫酸盐的制备通常以季戊四醇为原料, 以四氯代季戊烷、四溴代季戊烷或季戊四醇四苯磺酸酯为中间体^[4-6]。其中以季戊四醇四苯磺酸酯为中间体的方法经叠氮化、加氢还原得季戊四胺^[5], 反应条件较温和, 收率高。但四叠氮甲基甲烷是非常猛烈的炸药(撞击感度为 2 cm / 2.5 kg 落锤), 大量制备不安全。以四溴季戊烷为中间体的合成方法经磺酰胺化、水解制得产物, 反应过程如下^[6]:



该法的第一步反应条件较苛刻, 需在 210 °C 的高温下连续反应至少 10 h 以上, 容易发生炭化等副反应或生成磷化氢引起自燃。我们按该法作过多次重复实验, 总收率只有 10% 左右, 不适合大量制备。

为寻求较为方便的制备季戊四胺的路线, 我们查阅了大量文献资料, 发现中间体四溴代季戊烷可由季

戊四醇的苯磺酸酯与溴化钠的亲核取代反应来制备^[7], 可以将上述两种制备方法结合起来, 形成一条方便、安全的季戊四胺合成路线:



实验表明, 由这一改良的方法合成季戊四胺, 反应条件较温和, 操作方便。优化反应条件, 采用相转移催化等措施, 中间体四溴季戊烷的收率可由文献^[7]的 70% 左右提高至 84%, 四步反应总收率可达 30% 以上, 适合较大规模地制备季戊四胺。

2 实验

2.1 试剂与仪器

试剂均为化学纯。PE-240C 元素分析仪, Braker AM-300 核磁共振仪。

2.2 季戊四醇四苯磺酸酯的制备

将 13 g (96 mmol) 季戊四醇和 65 ml 吡啶加入 250 ml 三颈瓶中, 搅拌状态下滴加 55 ml (420 mmol) 苯磺酰氯。控制滴加速度使反应温度不超过 35 °C, 1.5 h 滴完。继续在 40 °C 搅拌反应 2.5 h。将反应混合物缓缓加入到一只盛有 80 ml HCl、100 ml 水、200 ml 甲醇的 800 ml 大烧杯中, 生成白色粒状季戊四醇四苯磺酸酯的沉淀。过滤, 水洗三次, 甲醇洗两次, 70 ~ 80 °C 烘干。得白色粉末状产品 65.2 g, 收率 98%, 熔点 100 ~ 103 °C (文献值: 103 °C^[8])。

2.3 四溴代季戊烷的制备

在 250 ml 三颈瓶中加入 8.75 g (12.6 mmol) 干燥

收稿日期: 2002-02-28; 修回日期: 2002-04-02

作者简介: 魏运洋(1953-), 男, 教授, 从事含能材料和精细化学品的合成工艺研究。

的季戊四醇四苯磺酸酯, 20 ml 二甘醇 (DEG), 1.5 g (2.5 mmol) 聚乙二醇 (PEG600) 和 7.75 g NaBr (75 mmol), 140 ~ 148 °C 下搅拌反应 12 h。冷至 60 °C, 加入 200 ml 冰水, 析出大量白色粒状沉淀。过滤, 冰水洗三次, 80 °C 干燥, 乙醇重结晶, 得晶状产品 4.1 g, 收率 84%, 熔点 160 ~ 162 °C (文献值: 159 ~ 160 °C^[7])。

2.4 N,N¹,N²,N³-四(4-甲基苯基磺酰基)季戊四胺的制备

取一只 250 ml 三颈瓶, 油浴预热至 210 °C。开动搅拌, 将事先粉碎并混和均匀的 12.5 g (32 mmol) 四溴代季戊烷与 30 g (155 mmol) 对甲苯磺酰胺钠分若干次加入到三颈瓶中, 熔融物在 210 °C 下搅拌 8 h。冷至室温。加入 50 ml 醋酸 ($V_{\text{醋酸}} : V_{\text{水}} = 7 : 3$), 回流至大块硬的反应混和物碎裂成细颗粒的悬浮液。热滤, 热水洗五次, 100 °C 干燥。得白色(微黄)颗粒 12.4 g, 收率 51%, 熔点 246 ~ 250 °C。冰醋酸重结晶, 回收率 82%, 熔点 248 °C, (文献值: 248 °C^[9])。¹HNMR (CDCl₃, ppm): 2.52 (s, 12H, —CH₃), 2.80 (s, 8H, —CH₂—), 5.90 (s, 4H, —NH—), 7.40 (d, $J = 7.4$ Hz, 8H, —C₆H₄—), 7.78 (d, $J = 7.4$ Hz, 8H, —C₆H₄—); ¹³CNMR (CDCl₃, ppm): 24.22, 43.59, 48.29, 129.44, 132.70, 138.97, 146.65。

2.5 季戊四胺二硫酸盐的制备

将 80 ml 浓硫酸加入 250 ml 三颈瓶中, 预热至 160 °C。分批加入 38.7 g (51.7 mmol) 季戊四胺四(4-甲基苯基)磺酰胺, 50 min 加完, 温度上升至 180 °C, 在此温度下保温搅拌 30 min。冷至室温, 倒入 320 ml 乙醇与水的混合液 ($V_{\text{乙醇}} : V_{\text{水}} = 1 : 2$) 中稀释, 析出白色结晶固体, 静置, 倒出上层清液, 过滤回收沉淀物。以尽量少的 10% 的 NaOH 溶解沉淀, 滤去不溶物。滤液用 50% 的硫酸中和, 析出白色沉淀。过滤, 水洗三次, 100 °C 烘干。得白色针状晶体 15.0 g, 收率 88%。元素分析 (%): C 18.15, H 6.12, N 16.59; 按 C(CH₂NH₂)₄ · 2H₂SO₄ 计算 (%): C 18.29, H 6.14, N 17.06。

所得季戊四胺二硫酸盐用 40% 氢氧化钠中和, 中和液用吡啶萃取, 除去吡啶得游离季戊四胺。¹HNMR (CDCl₃, ppm): 1.17 (s, 8H, —NH₂), 2.57 (s, 8H,); ¹³CNMR (CDCl₃, ppm): 45.44, 46.12。

3 结果与讨论

上述几步反应中, 第一步季戊四醇与苯磺酰氯生成季戊四醇四苯磺酸酯的反应条件温和, 时间短, 收率接

近理论值。第四步 N,N¹,N²,N³-四(4-甲基苯基磺酰基)季戊四胺的水解反应虽然温度较高 (160 ~ 180 °C), 但时间短, 收率也较高。本文重点探讨了反应条件对第二步溴化反应和第三步磺酰胺化反应的影响。

3.1 影响溴化反应的因素

3.1.1 溶剂和相转移催化剂的影响

由季戊四醇四苯磺酸酯与溴化钠生成四溴代季戊烷的反应是典型的饱和碳原子上的亲核取代反应。溴化钠在有机溶剂中溶解度较小, 是两相反应。我们首先探讨了相转移催化剂对反应的影响, 结果列入表 1 中。

表 1 相转移催化剂对溴化反应的影响

Table 1 Effects of phase transfer catalysts on bromination

序号	反应条件		溶剂	催化剂		产物		
	t /h	T / °C		种类	用量 /mmol	重量 /g	收率 /%	熔点 / °C
1	7	142 ~ 148	二甘醇	无		3.10	64	158 ~ 162
2	7			PEG600	2.5	3.70	76	158 ~ 162
3	7			PEG1000	2.5	3.55	73	158 ~ 162
4	10			无		3.64	75	159 ~ 162
5	10			PEG600	2.5	4.10	84	159 ~ 162
6	10			PEG1000	2.5	3.88	80	159 ~ 162
7	9		环丁酮	无		3.94	81	161 ~ 163
8	9			PEG600	2.5	3.3	77	160 ~ 161
9	8			无		4.09	84	161 ~ 162
10	8			PEG600	2.5	3.56	74	160 ~ 161

注: 反应物季戊四醇四苯磺酸酯 8.75 g (0.0125 mol), 溴化钠 7.75 g (0.075 mol), 溶剂 20 ml, 产物用无水乙醇重结晶。

由表 1 的数据可以看出, 以二甘醇作溶剂, 加入相转移催化剂聚乙二醇可以使产物收率提高 10%。表明溴化钠在二甘醇中溶解度较小, 聚乙二醇能与溴化钠分子中的钠离子络合, 使溴离子裸露, 增加其亲核性, 并且以离子对的形式 (图 1) 将其转移至溶液中参与反应。分子量 600 的聚乙二醇较分子量 1000 的聚乙二醇效果好, 可能是因为随着聚乙二醇分子量的增加, 虽然加入的催化剂分子数目相等, 质量却增加了, 反应液会变得更加粘稠, 对反应产生不利影响。

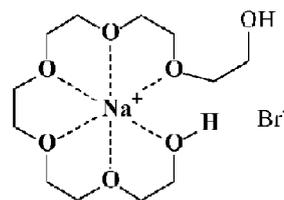


图 1 PEG 与钠离子的络合

Fig. 1 Association of PEG with Na⁺

以环丁砜作溶剂时,加入相转移催化剂对反应不仅没有促进作用,反而使收率明显下降,可能是因为环丁砜本身为偶极非质子溶剂,具有很强的与阳离子络合的能力(图2)。在环丁砜中,不加相转移催化剂反应也能顺利进行。加入相转移催化剂聚乙二醇反而会增加反应体系的粘度,对反应产生不利影响。

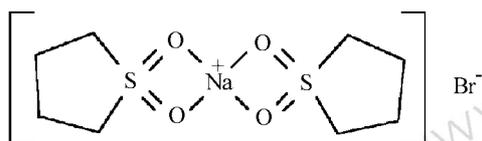


图2 环丁砜与钠离子的络合

Fig.2 Association of tetramethylene sulfone with Na^+

考虑到环丁砜成本较高,以二甘醇作溶剂,PEG600作催化剂可以获得单独用环丁砜作溶剂的同样效果,是较为经济的选择。

3.1.2 反应温度和反应时间的影响

溴化反应速率较慢,反应时间较长,合理选择反应温度和反应时间非常重要。不同反应温度和反应时间下的结果列入表2中。

表2 温度和时间对溴化反应的影响

Table 2 Effects of reaction time and temperature on bromination

序号	反应条件		产物		
	t/h	T/°C	重量/g	收率/%	熔点/°C
1	7	122~126	3.05	63	154~162
2	7	142~148	3.10	64	158~162
3	7	152~158	3.40	70	164~168
4	7	162~167	3.27	68	164~167
5	10	142~148	3.64	75	159~162
6	12	142~148	3.98	82	161~162

注:溶剂20 ml 二甘醇,无相转移催化剂。其余条件同表1。

由表2可以看出,反应温度低于130°C,产物收率较低,熔程较长。高于160°C,收率也明显降低。140~150°C较合适。反应时间延长,对提高收率和熔点均有利。在无相转移催化剂的条件下,反应时间不应少于12 h。

3.2 影响磺酰胺化反应的因素

磺酰胺化反应是在无任何溶剂的条件下进行的。由于反应物四溴代季戊烷和对甲苯磺酰胺钠均为固体反应物,反应初期如何将其混合均匀对反应影响很大。我们比较了人工搅拌和机械搅拌两种搅拌方式。虽然反应物未完全熔化时体系较粘稠,采用机械搅拌效果

不太好,但随着反应的进行,反应液粘度逐渐减小,搅拌效果很快恢复正常。实验结果表明,机械搅拌较人工搅拌可使产物收率提高10%以上。

4 结论

以季戊四醇为原料,经四步反应合成季戊四胺,反应条件较温和,总收率可达30%,适合较大规模地制备季戊四胺。

对于二甘醇中季戊四醇的四苯磺酸酯与溴化钠的亲核取代反应,加入相转移催化剂聚乙二醇可使四溴季戊烷的收率提高10%。

搅拌对四溴季戊烷的磺酰胺化反应有显著影响,与人工搅拌相比,采用机械搅拌可使产物收率提高10%。

参考文献:

- [1] 符全军,周光耀,朱春华. 螺环高能炸药 TISUD 的量子化学计算及其结构特点[J]. 兵工学报(火化工分册),1992(1): 23-28.
- [2] Willer R L. Synthesis and characterization of new insensitive high energy polynitramine compound 2,4,8,10-tetra-nitro-2,4,8,10-tetraazaspiro[5,5]undecane (TNSU) [R]. AD-A116832, 1982.
- [3] Yu C, Wang L, Huang Z. Synthesis of spiro heterocyclic ketene amins[J]. Synth. Commun., 1996, 26(12): 2297-2304.
- [4] Anderson W S, Hyer H J, Sundberg J E, et al. Pentaerythrityltetramine[J]. Industrial Engineering Chemistry. 2000 (39): 4011-4013.
- [5] Fleischer G. Conversion of aliphatic and alicyclic polyalcohols to the corresponding primary polyamines[J]. J. Org. Chem., 1971, 36(20): 3042-3044.
- [6] Litherland M. The amino-derivatives of pentaerythritol [J]. J. Chem. Soc., 1938(10): 1588-1595.
- [7] Herzog H L. Pentaerythrityl Tetrabromide[M]. In. Org. Synth., Coll Vol II. New York: John Wiley and Sons, 1943. 476-478.
- [8] Edwin R, Buchman A C. Pentaerythrityl sulfonates[P]. USP 2703808, 1951.
- [9] Mcauley A, Subramanian S. Synthesis and crystal of an octahedral nickel(II) complex derived from pentaerythrityl tetramine[J]. Can. J. Chem., 1989, 67(10): 1650-1655.

An Improved Synthesis of Pentaerythrityl Tetramine

WEI Yun-yang, SHAO Yun

(College of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: An improved method for the preparation of pentaerythrityl tetramine was reported. Pentaerythrityl tetrabromide was first prepared starting from pentaerythritol via two steps. Pentaerythrityl tetrabromide was then treated with sodium *p*-toluenesulphonamide to give an intermediate, which was converted to pentaerythrityl tetramine (2,2-diaminomethyl-1,3-propanediamine) disulfate. The overall yield was 30%. The effects of reaction condition, solvent and phase transfer catalyst on the reaction were discussed.

Key words: pentaerythrityl tetramine; pentaerythrityl tetrabromide; synthesis; spiro nitramine

《含能材料》(季刊)

- ◆ 中国学术期刊综合评价数据库来源期刊
- ◆ 中国科学引文数据库来源期刊
- ◆ 《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》、万方数据资源系统(ChinaInfo)数字化期刊群全文收录
- ◆ 美国《化学文摘》(CA)、《工程索引》(EI)收录期刊
- ◆ 中国化学文摘数据库、《兵工文摘》、《中国导弹与航天文摘》、《中文科技期刊数据库》收录期刊

主要内容:含能材料(包括火炸药、推进剂、烟火剂等)及各种相关材料的合成与应用、加工与制造、理化性能分析与测试、爆炸与其作用、安全与可靠性、废水处理、环境保护等方面的学术论文及课题研究报告,在含能材料研究与实践中提出的新理论与新技术、建议与争鸣等文章;与本刊学科专业相关的科研动态、会议简讯、获奖信息、书评或新书介绍等报道的短文。

读者对象:从事含能材料研究、教学、生产及应用的科技人员及有关院校师生。

国内统一刊号: CN51-1489/TK 国际出版物连续刊号: ISSN1006-9941

邮发代号: 62-31 全国各地邮局均可订阅。定价: 4.00元/期, 全年16.00元。

漏订者可到编辑部补订, 4.50元/期(包括邮费)。

通讯地址: 四川省绵阳市 919 信箱 301 分箱 邮编: 621900 E-mail: HNCL01@caep.ac.cn

电话: (0816)2485362 传真: (0816)2281339

感谢广大读者多年来给予的大力支持和良好合作, 欢迎订阅及投稿。