

文章编号: 1006-9941(2009)06-0674-04

3-氨基-4-偕氨基呋咱合成及反应历程研究

王伯周, 罗义芬, 周彦水, 来蔚鹏, 刘 愆

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 由丙二腈(MN)合成 3-氨基-4-偕氨基呋咱的反应机理,已有文献建议为下述四步:亚硝化、重排、脲化和脱水环化。本研究以原位红外跟踪了亚硝化这一步,检测到 2-亚硝基丙二腈(NMN)及 2-脲基丙二腈(OMN)这一对异构体。此外,得到了一-NO、=NOH 和一-OH 的三维原位红外图谱及一-NO、=C=N— 和一-OH 在亚硝化过程中特征峰强度的变化,这有助深入了解亚硝化过程。不过,实验未能分离出 OMN。NaOMN 作为 MN 与 NaNO₂ 反应的产物,1,3-二氨基-1,2,3-三脲基丙烷作为 OMN 钠盐(NaOMN)与 NH₂OH 的产物,两者均被成功地分离,并以 IR、NMR、MS 和元素分析证实。根据上述实验结果,提出了一个五步反应机理:硝化、重排、成盐、脲化及脱水环化。

关键词: 有机化学; 合成; 反应机理; 3-氨基-4-偕氨基呋咱(AAOF)

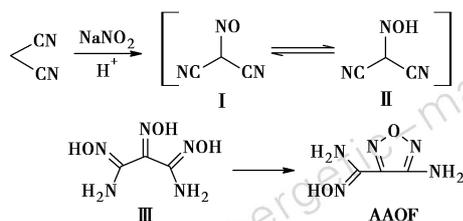
中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.06.008

1 引言

俄罗斯经过 30 多年的呋咱类含能材料合成探索,发现呋咱环是构建新型高能量密度材料理想的结构单元,亦是设计、合成新型含能材料的关键中间体^[1-3]。3-氨基-4-偕氨基呋咱(AAOF)具有典型的呋咱结构单元,是合成 3,4-二氨基呋咱基氧化呋咱(DAFF)与 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)的重要前驱体^[4-5]。AAOF 的合成方法是以丙二腈、亚硝酸钠、醋酸、羟胺等为原料,“一锅法”完成的。对于“一锅法”合成 AAOF,文献[6]推测的反应历程(Scheme 1)为:亚硝化、重排、脲化、脱水缩合等反应过程。



Scheme 1

本研究设计中间体分离、纯化方法,期望获得中间体 II、III 样品,并进行结构鉴定;采用原位红外实时跟踪亚硝化反应过程,希望获得活性中间体 I 存在的直接证据,从而验证文献[6]推测的反应历程。

2 实验

2.1 实验仪器与试剂

AV500 型(500MHz)超导核磁共振仪、NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪、GCMS-QP2010 质谱仪、Vario EL-III 型元素分析仪、S4 Pioneer X-荧光分析仪、Brucker IRQUCUBE 型原位红外光谱仪、日本岛津 LC-2010A HPLC 液相色谱仪。

丙二腈,工业品;亚硝酸钠、醋酸、盐酸羟胺、乙醇、乙酸乙酯、无水硫酸镁等主要试剂均为化学纯。

2.2 实验步骤

2.2.1 中间体 II 的合成

将 3.00 g (45 mmol) 丙二腈、9.4 mL 水、3.70 g (50 mmol) 亚硝酸钠均匀混合并加热至固体完全溶解,然后缓慢降温至 0~5 °C,滴加 0.4 mL 冰乙酸,随着反应进行,固体逐渐溶解,最后变成红色。保持 10~20 °C 下反应 4 h,停止反应,用乙酸乙酯萃取数次,合并萃取液,无水 MgSO₄ 干燥,减压蒸馏,得到黄色固体 3.10 g,收率 58.3%, m. p.: 268~270 °C,纯度为 99.8% (HPLC)。¹H NMR (CH₃COCH₃-d₆, 500 MHz), δ: 无 H; ¹³C NMR (CH₃COCH₃-d₆, 500 MHz), δ: 119.018, 113.058, 107.913; IR (KBr, cm⁻¹), ν: 2229, 2221 (—CN), 1633 (—C=N—), 1347 (N—O); 元素分析(%): C₃N₃OH, 实测值(理论值): C 42.4 (30.92), N 49.4 (36.38), H 1.18 (0.176)。

元素分析与理论值相差非常大,¹H NMR 证实没有 H, 总之,分析结果与中间体 II 丙二腈脲的结构

收稿日期: 2008-11-20; 修回日期: 2009-08-31

基金项目: 973 子专题项目(613740102)

作者简介: 王伯周(1967-),男,副研究员,博士,从事含能材料合成研究。e-mail: wbz600@163.com

存在一定的偏差。需要进一步分析,确定获得中间体的化学结构。

2.2.2 中间体Ⅲ合成

将 4.00 g (34 mmol) 丙二腈钠盐溶解于 15 mL 水中,冰盐浴冷至 $-10 \sim 0 \text{ }^\circ\text{C}$,搅拌下分批加入 5.90 g (85 mmol) 盐酸羟胺固体,然后用氢氧化钠溶液中和反应至溶液 $\text{pH} = 7 \sim 8$,控制反应温度 $0 \sim 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 5 h,过滤得淡黄色固体 3.50 g,收率 63.6%, m. p.: $128 \sim 130 \text{ }^\circ\text{C}$,纯度 98.4% (HPLC)。 $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 11.959 (s, 1H, —OH), 10.098 (s, 1H, —OH), 9.313 (s, 1H, —OH); 5.549 (s, 2H, —NH₂), 5.224 (s, 2H, —NH₂); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 148.334, 145.457, 143.912; IR (KBr, cm^{-1}), ν : 3549, 3511, 3470 (—OH); 3370, 3291 (—NH₂); 1659, 1637 (—C=N—); MS (EI, 三甲基硅化), m/z (%): 521 (M + , 10), 417 (68), 147 (31), 73 (100); 元素分析 (%): C₃H₇N₅O₃, 实测值 (理论值): C 22.36 (22.45), N 43.48 (41.54), H 4.35 (4.44)。

2.2.3 AAOF 合成

将 0.50 g (3 mmol) 中间体Ⅲ、20 mL 乙醇混合并加热至回流,反应液逐渐由淡黄变白,保持回流状态下继续反应 5 h 后,浓缩、过滤、冰水洗、干燥得白色 0.38 g,收率 85.6%, m. p.: $186 \sim 188 \text{ }^\circ\text{C}$ 。水重结晶后,得到白色晶体, m. p.: $190 \sim 191 \text{ }^\circ\text{C}$ 。 $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 10.1 (s, 1H, —OH), 5.9 (s, 2H, —NH₂); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 155.5, 145.15, 140.9; IR (KBr, cm^{-1}), ν : 3441 (—OH), 3334, 3201 (—NH₂), 1669 (—C=N—); 元素分析 (%): C₃N₅O₂H₅, 实测值 (理论值): C 25.18 (25.20), N 48.95 (48.69), H 3.52 (3.29)。符合 3-氨基-4-偕氨基呋唑的结构。

2.3 原位红外检测中间体 I

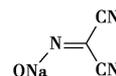
将 3.0 g (45 mmol) 丙二腈、9.4 mL 水、3.7 g (50 mmol) 亚硝酸钠均匀混合并加热使固体完全溶解。缓慢降温至 $0 \sim 5 \text{ }^\circ\text{C}$,将原位红外探头插入反应器中实时跟踪反应的微观过程,滴加 0.4 mL 冰乙酸,随着反应进行,固体逐渐溶解,最后变成红色。保持 $10 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 4 h,停止反应。

3 结果与讨论

3.1 中间体Ⅱ的结构解析

由于元素分析结果与理论值相差非常大,有理由怀疑丙二腈是以其它形式存在。为了确认中间体(Ⅱ)的

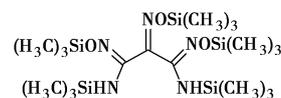
结构,重新核实了元素分析结果,发现元素分析与丙二腈钠吻合非常好。丙二腈钠元素分析 (C₃N₃ONa, %): 理论值 C 30.77, N 35.90; 实测值 C 30.92, N 36.38, H 0.18; 同时,采用荧光法分析钠元素的含量,分析结果为: 实测值 Na 20.7%, 理论值 Na 19.66%。综合元素分析、核磁共振光谱、荧光法等分析结果,确定中间体(Ⅱ)的结构应为丙二腈钠盐,其结构为:



亚硝酸钠与醋酸反应生成亚硝酸与醋酸钠,亚硝酸将丙二腈亚硝化为亚硝基丙二腈,然后重排得到丙二腈,丙二腈可与醋酸钠进行复分解反应得到丙二腈钠盐。

3.2 中间体Ⅲ的质谱解析

中间体Ⅲ存在活泼—OH 与—NH₂, 高温下极易进行分子内缩合环化形成呋唑化合物,分子间也可脱水形成醚类等化合物。为了避免汽化高温发生副反应,进行质谱分析时,中间体Ⅲ需要用三甲基硅烷保护,得到如下稳定结构:



MS (EI, 三甲基硅化), m/z (%): 521 (M + , 10), 符合预定结构。综合 IR、 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 等分析数据,确定中间体Ⅲ为二氨基丙三腈。

3.3 原位红外光谱解析

3.3.1 —NO 原位红外光谱解析

参考 2.3 实验步骤,将原位红外探头插入反应器中实时跟踪反应的微观过程,主要跟踪—NO (1523.72 cm^{-1}) 与腈基中 $\text{N}=\text{C}$ (1701.17 cm^{-1}) 存在的证据,依据—NO 与 $\text{N}=\text{C}$ 红外光谱特征峰强度变化情况。利用原位红外跟踪亚硝化反应,结果见图 1 和图 2。

从图 1 可以看出:随着反应的进行,—NO 吸收峰的强度不断增强。为了清晰地显示波数为 1523.72 cm^{-1} 的强度变化情况,将原位红外光谱图进行二维处理,获得—NO (1523.72 cm^{-1}) 变化趋势 (图 2)。图 2 可以看出,随着反应时间的增加,—NO 吸收峰强度逐渐增加。

3.3.2 腈基中 $\text{N}=\text{C}$ 原位红外光谱解析

对三维原位红外光谱图进行腈基中 $\text{N}=\text{C}$ 标识,实验结果见图 3,同样为了清晰地显示波数为 1701.17 cm^{-1} 的强度变化情况,将原位红外光谱图进行二维处理获得 $\text{N}=\text{C}$ (1701.17 cm^{-1}) 强度变化趋

势,见图4。从图4看出:随着反应进行,C=N吸收峰强度增加,证实有体系中有肟基存在。

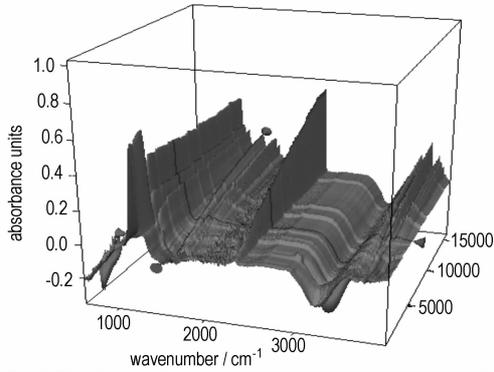


图1 亚硝基的原位红外三维光谱图

Fig.1 The trimensional in situ IR spectrogram of nitroso group

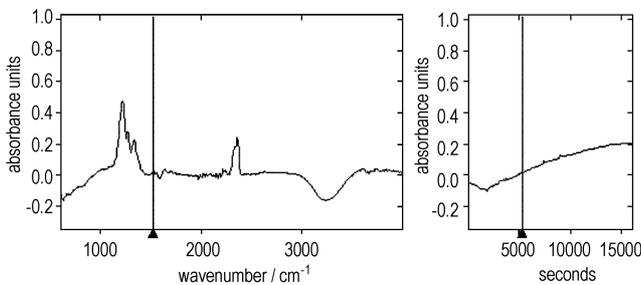


图2 亚硝基特征吸收峰 1523.72 cm^{-1} 强度变化

Fig.2 The intensity change of nitroso characteristic absorption maximum

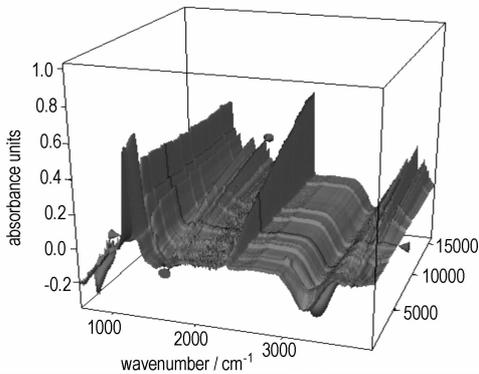


图3 HON=C 的原位红外三维光谱图

Fig.3 The dimensional in situ IR spectrogram of —N=C—

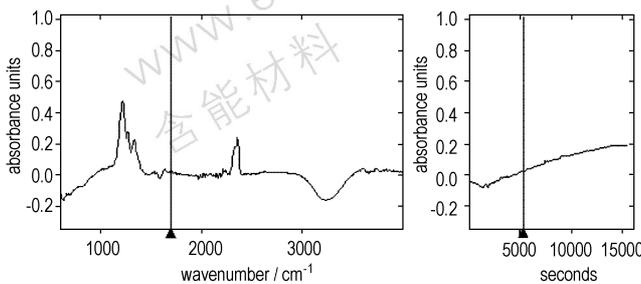


图4 N=C 特征吸收峰 1701.17 cm^{-1} 强度变化趋势

Fig.4 The intensity change trend of —C=N— characteristic absorption maximum

3.3.3 肟基中—OH 原位红外光谱解析

由于肟基具有 N=C 与—OH 两个特征吸收峰,也可以观察、分析羟基—OH 的变化趋势,可与肟基中 N=C 实验结果相互印证,—OH 原位红外变化趋势图5和图6。

从图5和图6可以看出:随着反应的进行,肟基中—OH 特征吸收峰强度不断增加,变化趋势与肟基 N=C 变化一致。

综合—NO、N=C、—OH 与特征吸收峰、强度变化趋势的实验结果,即随着反应进行,2-亚硝基丙二腈与2-肟基丙二腈生成量不断增加,亦揭示出2-亚硝基丙二腈与2-肟基丙二腈互为异构体。

依据中间体证据与原位红外光谱信息,提出3-氨基-4-偕氨基肟基呋喃成环反应历程(Scheme 2)。

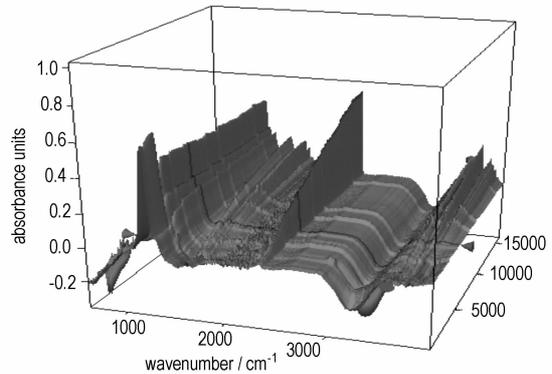


图5 —OH 的原位红外三维光谱图

Fig.5 The trimensional in situ IR spectrogram of hydroxyl

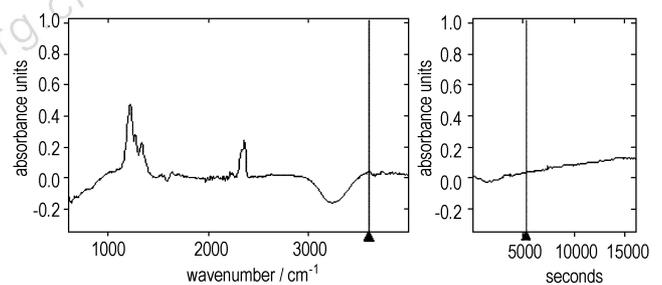
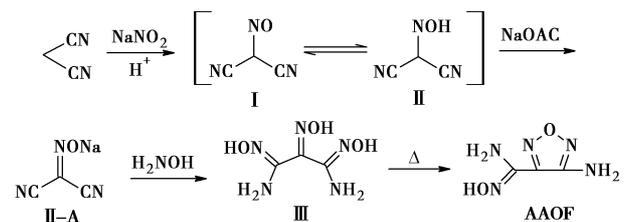


图6 —OH 特征吸收峰 3599.07 cm^{-1} 强度变化趋势

Fig.6 The intensity change trend of hydroxyl characteristic absorption maximum



Scheme 2

4 结 论

(1) 实验发现由丙二腈“一锅法”合成 AAOF, 中间体(II) 2-肼基丙二氰基肼并未直接分离出来, 而是生成丙二氰基肼钠盐, 本实验分离、纯化获得丙二氰基肼钠盐样品, 并完成鉴定结构, 证明实验结果与文献[6]推测的机理有一定的偏差。

(2) 利用原位红外跟踪亚硝化反应过程, 综合解析原位红外光谱数据, 发现亚硝基存在的证据, 证实了2-亚硝基丙二腈与2-肼基丙二腈互为异构体, 共存于反应体系中。

(3) 结合推测历程与实验结果, 验证、修正了推测的4步反应历程, 并提出新的5步法合成3-氨基-4-偕氨基呋基呋唑反应历程。

参考文献:

- [1] 李战雄, 唐松青, 欧育湘. 呋唑含能衍生物合成研究进展[J]. 含能材料, 2002, 10(2): 59-65.
LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, OU Yü-xiang. Synthesis status of furazano energetic derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 59-65.

- [2] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Aleksandrova N S, et al. Aminofurazans as key synthons for construction of high energetic material [C] // Proc. 21th International Pyrotechnics Seminar. Beijing, 1995: 249-254.
[3] Pivina T S, Sukhachev D V, Evtushenko A V, et al. Comparative characteristic of energy content calculating methods for the fuazan series an example of energetic materials[J]. *Propellants, Explos, Pyrotech*, 1995, 20(1): 5-10.
[4] 周彦水, 李建康, 黄新萍. 3,4-双(4'-氨基呋基-3')氧化呋唑的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 54-56.
ZHOU Yan-shui, LI Jian-kang, HUANG Xin-ping. Synthesis and properties of 3,4-bis(4'-aminofurazano-3')furoxan[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(1): 54-56.
[5] 胡焕性, 覃光明, 张志忠, 等. 3,4-二硝基呋基氧化呋唑炸药[P]. 中国专利: 02101092, 7. 2002.
HU Huan-xing, QIN Guang-ming, ZHANG Zhi-zhong, et al. 3,4-dinitrofurazano furoxan[P]. CN P02101092, 7. 2002.
[6] 王军, 董海山, 黄奕刚. 3-氨基-4-氨基呋基呋唑的合成及其晶体结构[J]. 合成化学, 2006, 14(3): 234-239.
WANG Jun, DONG Hai-shan, HUANG Yi-gang. Synthesis of 3-amino-4-aminoximidofurazan and its crystal structure[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2006, 14(3): 234-239.

Reaction Mechanism Studies on Synthesis of 3-Amino-4-amidoximinofurazan

WANG Bo-zhou, LUO Yi-fen, ZHOU Yan-shui, LAI Wei-peng, LIU Qian

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The synthesis of 3-amino-4-amidoximinofurazan from malononitrile (MN) was proposed in the literature as four-step reaction: nitrosation, rearrangement, oximation and dehydration cyclization. In this paper the nitrosation was tracked via in situ IR, and 2-nitrosomalonitrile (NMN) and 2-oximinomalonitrile (OMN) (as a pair of isomer) were detected. In addition, the 3-dimensional in situ IR spectra of $-\text{NO}$, $=\text{NOH}$ and $-\text{OH}$, and the intensity history of characteristic peaks for $-\text{NO}$, $=\text{C}=\text{N}-$ and $-\text{OH}$ during the nitrosation process were recorded and derived, which gives an insight into the nitrosation. But OMN was not successfully separated. As a product of reaction of MN with NaNO_2 and that of reaction of sodium salt of OMN (NaOMN) with NH_2OH , both of NaOMN and 1,3-diamino-1,2,3-trioximinopropane were obtained and characterized by IR, NMR, MS and elemental analysis. Based on what described above, we propose the following five-step mechanism for the title reaction: nitrosation, rearrangement, salification, oximation, and dehydration cyclization.

Key words: organic chemistry; synthesis; reaction mechanism; 3-amino-4-aminoximinofuroxan (AAOF)