

硫脲双环衍生物的合成和硝化

朱春华 洪关林 张志忠

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要 硫脲与乙二醛、1,1,3,3-四乙氧基丙烷及4,5-二羟基咪唑烷酮在不同条件下进行缩合反应时,得到硫脲及异硫脲两种双环衍生物,再进一步硝化,分别生成脲环硝胺及异硫脲多硝基化合物。通过实验,对几种合成产物的元素组成及结构进行了鉴定。

关键词 多硝基化合物 硫脲 脲环硝胺 异硫脲

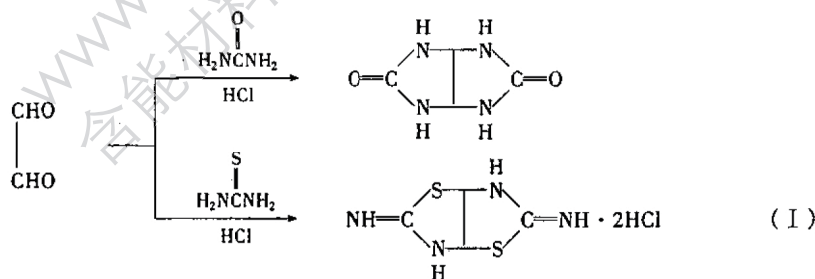
1 引言

脲双环硝胺曾引起国内外炸药合成工作者的极大兴趣,合成出了一系列密度大、爆速高的化合物,但因其水解安定性差,而失去了应用前景。为了寻找稳定的氮杂环硝胺,脲羰基、硫脲羰基还原为亚甲基的研究,便成为值得探索的方向之一。本工作在研究系列脲环硝胺合成的基础上,探讨了某些硫脲双环衍生物的合成及硝化。

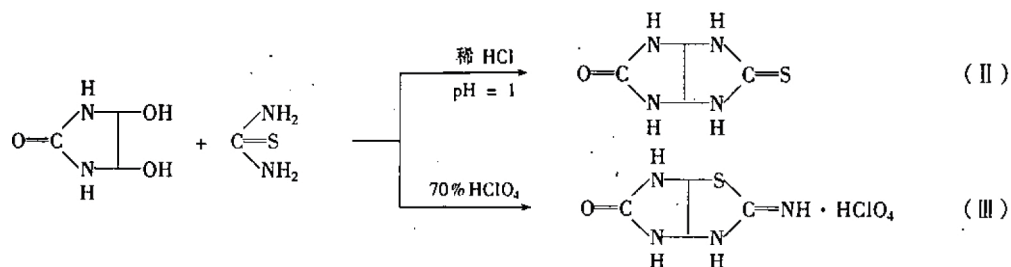
硫脲的化学性质与尿素相似,作为亲核试剂与双官能团化合物反应,在适当条件下,可以缩合成双环衍生物。

2 反应路线

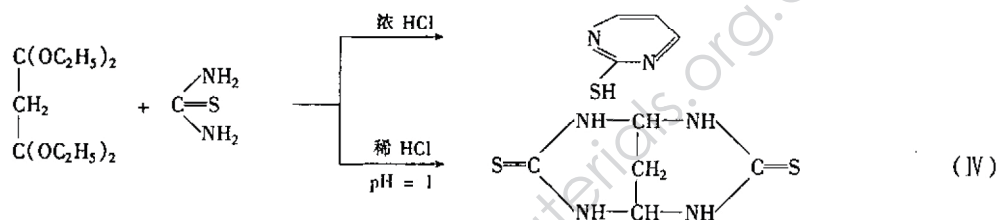
脲与乙二醛在酸催化下反应,生成甘脲^[1],而硫脲在同样条件下没有得到硫甘脲,生成了异硫脲的双环衍生物 I^[2]。



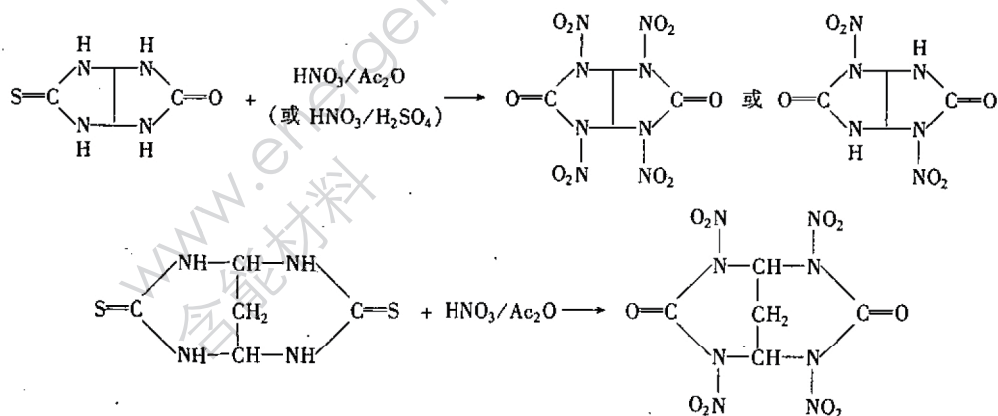
4,5-二羟基咪唑烷酮-2与硫脲反应,在不同条件下,可以得到两种不同的产物——双环硫脲 II^[3,4]和异硫脲 III^[5]。



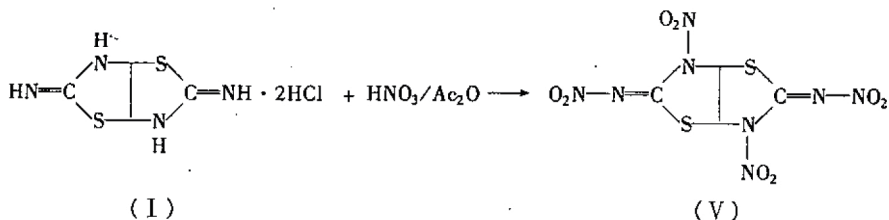
硫脲与1,1,3,3-四乙氧基丙烷在浓盐酸中反应生成2-巯基嘧啶^[6],我们研究了在稀盐酸中,上述缩醛与硫脲反应,结果得到2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.1]壬烷-3,7-二硫酮(简称丙烷二硫脲)(IV)。

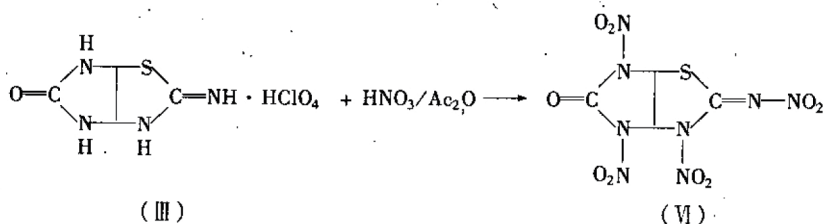


硫脲及其衍生物在氧化剂存在下,可以去硫生成脲及其衍生物^[7,8]。我们在研究中发现,硫脲双环衍生物硝化时,硫羰基则氧化为羰基,得到脲环硝胺,而得不到硫脲双环硝胺。



当异硫脲双环衍生物 I 与 III,在同样硝化条件下反应时,没有去硫,而得到了异硫脲双环多硝基化合物 V 与 VI^[9]。





3 实验部分

3.1 仪器与试剂

JNMC-90H 核磁共振仪, SP-100 红外分光光度仪, PE-2400 型元素分析仪, 熔点测定仪 (毛细管法, 温度计未严格校正)。所用试剂均为化学纯。

3.2 合成

3.2.1 2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.1]辛酮-3-硫酮-7(II)的合成^[3]

将 35.4g(0.3mol)4,5-二羟基咪唑烷酮-2、22.8g(0.3mol)硫脲与 150ml 70% 甲醇水溶液混合, 搅拌下加入 8ml 浓盐酸, 使 pH=1, 加热回流 2h, 冷却到室温后, 用 35% 的氢氧化钠水溶液中和到 pH=6~7, 得固体产物 7.4g, 得率 16%。用水重结晶, 得白色针状结晶, m.p.: 255℃(分解)。

元素分析(%): C₄H₆N₄SO·0.4H₂O 的理论值 C, 29.05; H, 4.12; N, 33.89; 实测值 C, 29.68, 29.79; H, 3.94, 4.18; N, 33.57, 33.70。

IR (KBr 压片, cm⁻¹): 1715 (C=O), 1535 (C=S), 3240 (NH), 3510 (OH)。

¹H NMR (TMS 内标, DMSO 溶剂, ppm): δ 5.38(2H, s); δ 8.34(2H, s); δ 7.35(2H, s)。

经研究, 用 4,5-二羟基咪唑烷硫酮-2 与尿素在 pH=1 及 75~78℃ 下反应时, 得相同产物, 较上法可以提高得率。

3.2.2 丙烷二硫脲(IV)的合成

将 7.6g(0.1mol)硫脲溶于 20ml 水中, 滴加盐酸至 pH=1~2, 升温到 35℃, 在搅拌下全溶后, 在该温度下滴加 11g(0.05mol)1,1,3,3-四乙氧基丙烷, 再在 40~50℃, 搅拌反应 4h, 室温放置两天后析出结晶, 过滤, 用无水乙醇洗涤, 真空干燥, 得 2g 产物, 得率 20%。产物用水精制后, m.p.: 235℃(炭化)。

元素分析(%): C₅H₈N₄S₂ 的理论值 C, 31.91; H, 4.26; N, 29.39; S, 34.04; 实测值 C, 31.64, 31.47; H, 4.34, 4.61; N, 29.33, 29.41; S, 34.11, 34.21。

IR (KBr 压片, cm⁻¹): 1550, 1165 (C=S), 3200 (NH)。

¹H NMR (TMS 内标, 三氟乙酸溶剂, ppm): δ 1.95(2H, b); δ 4.12(2H, b); δ 7.15(2H, b)。

质谱(m/e): 188(M⁺)。

3.2.3 2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛酮-3-硫酮-7(II)的硝化

将 3.16g(0.02mol) II 于 0~3℃ 及搅拌下慢慢加到由 50ml 浓 HNO₃ 和 40ml Ac₂O 组成

的混酸中,然后在7℃以下反应6~7h,过滤白色沉淀,水洗,真空干燥,得产物3g, m. p.: 220℃(分解)。红外光谱鉴定表明有-NH-。取上面产物3g,在搅拌下溶于40ml浓HNO₃中,然后于5~10℃及搅拌下滴加30ml Ac₂O,在10℃反应1h,再在25~30℃反应1h,过滤,水洗,真空干燥,得白色固体产物2.5g,总得率40%, m. p.: 230℃(分解)。

元素分析(%): C₄H₂N₈O₁₀的理论值 C, 14.90; H, 0.62; N, 34.78; 实测值 C, 14.48, 14.60; H, 0.59, 0.62; N, 34.76, 34.99; S, 0。IR、¹H NMR及X光衍射光谱均与四硝基甘脲相同。

化合物II用H₂SO₄-HNO₃硝化,5℃下反应2h,得白色固体,水中精制后, m. p.: 228℃(分解)。

元素分析(%): C₄H₄N₆O₆的理论值 C, 20.69; H, 1.72; N, 36.20; 实测值 C, 20.42, 20.82; H, 1.86, 1.80; N, 36.46, 36.18; S, 0。IR与二硝基甘脲图谱相同。

3.2.4 丙烷二硫脲(IV)的硝化

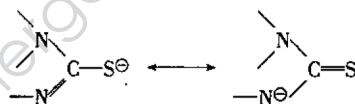
1.88g(0.01mol)IV溶于30ml浓HNO₃中,温度控制在5℃以下,再于0℃以下逐滴加入30ml Ac₂O,然后在25℃搅拌1h,再在25℃下反应2h,得固体产物0.6g,得率18%。粗产物用硝基甲烷重结晶, m. p.: 240℃(分解)。

元素分析(%): S, 0。IR与四硝基丙烷二脲图谱相同^[10]。

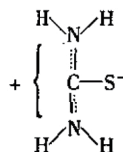
4 讨论

4.1 缩合

硫脲的化学性质与脲相似,但其碱性比尿素弱,作为活性阴离子存在如下共振形式:



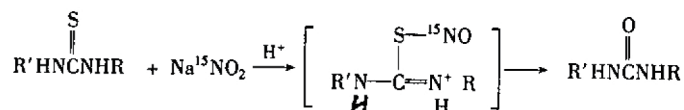
硫脲结构本身存在两个亲核反应中心(S, N),有人认为^[11],作为亲核中心, S比N更为明显,即其结构存在下面的形式:



因此随着反应条件不同,可以得到两种反应产物——硫脲和异硫脲衍生物,这也是缩合反应得率低的原因之一。

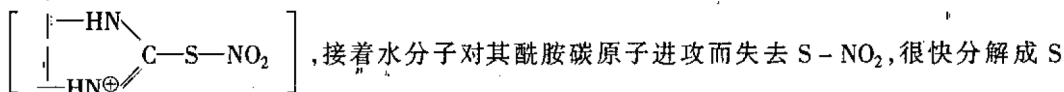
4.2 硝化

Lown等人^[12]用¹⁵N NMR研究了硫脲衍生物的亚硝化反应机理,认为在反应中存在硫代亚硝酰中间体:



他们认为,水分子进攻中间体的酰胺碳原子,失去SNO基团,并很快分解成S和NO,

我们推测,在对硫脲环状衍生物硝化时,可能存在类似的中间体——硫代硝酰中间体



接着水分子对其酰胺碳原子进攻而失去 S—NO₂,很快分解成 S

5 结 论

- 5.1 硫脲与缩醛反应合成了新化合物丙烷二硫脲,并鉴定了结构。
- 5.2 将三种硫脲双环化合物进行硝化,结果硫羰基都被氧化为羰基,生成脲环硝胺,讨论了其可能的反应机理。
- 5.3 讨论了硫脲的结构特点,并综述了几种异硫脲双环化合物及其多硝基衍生物的形成。

参 考 文 献

- 1 Nematollahi J, et al. J. Org. Chem., 1963, 28: 2378
- 2 龙秋和,洪关林等. 有机化学. 1982(3): 170
- 3 Ересъко В А, Новиков С С. Изв. А. Н. СССР, Сер. Хим. 1980, (7): 1594
- 4 Slezak F B, et al. J. Org. Chem., 1962, 27: 2181
- 5 Petersen H. Synthesis. 1973: 243
- 6 Протопопова Т В. Ж. Общ. Хим. 1962, 27: 1276
- 7 Reid E E. Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, 1963, (V): 36
- 8 Kalm M J. J. Org. Chem., 1961, 26: 2925
- 9 孙秋良,吴家榕. 私人通讯. 1975.
- 10 Hong Guanlin, Zhu Chunhua. Proc. of 2nd ISPE, Beijing, 1991.
- 11 Кнунянц И Л. Краткая Хим. Энциклопедия, 1967(V): 158
- 12 Lown J W. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1981, (14): 675

SYNTHESIS AND NITRATION OF BICYCLIC THIOUREA DERIVATIVES

Zhu Chunhua Hong Guanlin Zhang Zhizhong

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

ABSTRACT Condensation of thiourea with glyoxal, 4,5-dihydroxy imidazolidine and 1,1,3,3-tetraethoxypropane gave bicyclic thiourea and isothiurea derivatives, respectively, which were nitrated to form their corresponding polynitrocompounds.

KEYWORDS isothiurea, polynitrocompounds, thiourea, urea cyclonitroamine.

www.energetic-materials.org.cn
含能材料