

文章编号: 1006-9941(2002)02-0072-02

## 3,4-二氨基咪唑 500 克级合成

李战雄, 唐松青, 刘金涛, 钱国兴

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

摘要: 报道了一种二步法合成 3,4-二氨基咪唑 (DAF) 的 500 克级合成工艺, 合成总得率达 51.5%。

关键词: 3,4-二氨基咪唑; 合成; 含能化合物

中图分类号: O626

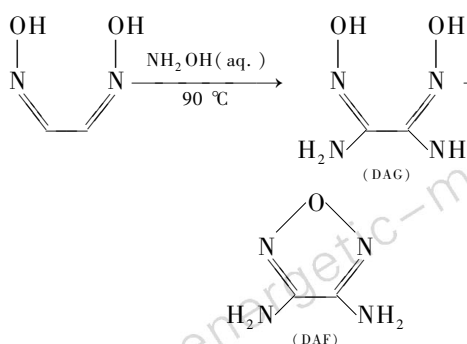
文献标识码: A

### 1 引言

3,4-二氨基咪唑 (DAF) 是合成咪唑含能化合物的前体化合物。以 DAF 为底物, 经氧化、重氮化、叠氮化等反应可直接制得多种咪唑含能衍生物<sup>[1]</sup>, 其中不乏性能优良者<sup>[2]</sup>。大批量合成 DAF 是咪唑含能化合物应用的前提<sup>[3]</sup>, 本文首次报道了 DAF 的 500 克级合成工艺。

### 2 合成

所用的起始原料为乙二醇, 利用羟胺将乙二醇氨化得到 3,4-二氨基乙二醇 (DAG)。由 DAG 在高压釜中分子内脱水可得到 DAF 反应如下:



#### 2.1 3,4-二氨基乙二醇 (DAG)

于装有机械搅拌器和强回流冷凝器的 10 L 三口瓶中加入 1.14 kg NaOH 的 5 L 水溶液和 1 kg 乙二醇, 分批加入 1.58 kg 羟胺盐酸盐。搅拌 30 min 后于

45 °C 反应 4 h, 再升温至 75 °C 反应 2 h 后冷却反应液, 析出针状晶体产物 0.96 kg, 得率为 71.6%。所得产物可直接用于下一步反应而不必纯制。取样 80 °C 下于水中重结晶得白色针状晶体, 熔点为 203 ~ 205 °C。元素分析 (%) (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) 计算值: C 20.34, H 5.08, N 47.46; 实测值: C 20.35, H 5.14, N 47.19。IR (KBr 压片, cm<sup>-1</sup>): 3 480, 3 400 (—NH<sub>2</sub>), 3 125 (—OH, s), 1 650, 1 560 (C=N—O)。<sup>1</sup>HNMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): δ 9.09 (2H, —OH); δ 5.07 (4H, —NH<sub>2</sub>)。

#### 2.2 3,4-二氨基咪唑 (DAF)

将 0.43 kg KOH 的 2.5 L 水溶液和 0.96 kg DAG 加入 5 L 高压釜中, 先于 120 °C 反应 1 h 后再缓慢升温至 170 °C 反应 2 h, 反应期间高压釜内压力最高升至 8.0 MPa。反应结束后将反应液冷却至 50 °C, 缓慢放气后打开釜盖, 倾出反应液, 析出白色针状晶体产物 0.586 kg, 得率为 72.0%。产物熔点为 179 ~ 180 °C, 元素分析 (%) (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O) 计算值: C 24.0, H 4.0, N 56.0; 实测值: C 23.94, H 4.04, N 56.02。IR (KBr 压片, cm<sup>-1</sup>): 3 390, 3 310 (—NH<sub>2</sub>), 1 625, 1 600 (C=N—O)。<sup>1</sup>HNMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): δ 5.81 (4H, —NH<sub>2</sub>)。MS (EI): m/z 100 (M<sup>+</sup>, 54.88); 70 (M—NO, 52.44), 58 (M—CNO, 14.29)。

### 3 结论

由乙二醇经氨化、分子内脱水两步反应得到 DAF, 并将反应放大至 500 g 级, 总得率为 51.5%。这为咪唑系含能化合物的应用奠定了基础。由于反应放热, 放大过程中均采用分步升温反应的工艺, 以使反应在较为温和的条件下进行。

收稿日期: 2002-04-17; 修回日期: 2002-04-19

作者简介: 李战雄 (1970 -), 男, 博士, 现从事有机化学研究, 发表论文 10 余篇。

## 参考文献:

- [1] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Batog L V, et al. Furazan derivatives: High energetic materials from diaminofurazan [A]. Proc. Twenty-second International Pyrotechnics Seminar [C], USA: Colorado, July 15 ~ 19, 1996: 377 - 388.
- [2] 李战雄. 呋咱和氧化呋咱系含能化合物合成、结构及性能研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2001.
- [3] Gunasekaran A, Jayachandran T, Boyer J H et al. A convenient synthesis of diaminoglyoxime and diaminofurazan-useful precursors for the synthesis of high density energetic materials [J]. J. Heterocyclic Chem., 1995, 32: 1405 - 1407.

## 500 Gram-grade Synthesis of 3,4-Diaminofurazan

LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, LIU Jin-tao, QIAN Guo-xing

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

**Abstract:** A 500 gram-grade synthesis of 3,4-diaminofurazan (DAF) was reported in this paper, which was fulfilled by two-steps with the total yield to be 51.5%.

**Key words:** 3,4-diaminofurazan; synthesis; energetic compound



## 金属非金属表面光亮液研制成功

一种用于金属与非金属表面光亮处理工艺的新技术——表面材料处理光亮液,近日由山西曲沃新型工艺制品厂研制成功。

这种新型材料表面光亮液,利用成膜剂、光亮剂、防腐剂为一体复合而成,具有无毒、无污染、成型快、使用方便、成本低等特点,可将所需表面处理的工件材料(钢铁、铜、铝等金属或非金属)去油、除污后置于光亮液中,经 60 分钟处理,即可达到光亮如新的装饰效果且保持了原材料的机械性能。经过处理的材料表面硬度高、光亮致密、结合力强、不起皮脱落、无麻点气孔、不生锈、成本仅为不锈钢的 1/4,它集装饰、防腐、耐磨性于一体,广泛用于五金、机电、建材、机械、冶金、石化及各类管件仪表等行业。

撰稿:张明海

通讯处:山西曲沃轻工产品研究所(南大街 85 号)

邮编:043400 电话:0357-4522714

\*\*\*\*\*