

文章编号: 1006-9941(2006)05-0352-03

## 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪及其盐的合成工艺改进

王伯周, 廉鹏, 刘愆, 张海昊, 王锡杰, 白娟

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以三氨基胍硝酸盐、戊二酮为起始原料, 经缩合、氧化、取代、盐化等反应合成了3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪(DGTZ)及其高氯酸、硝酸、NTO盐, 并采用红外光谱、核磁、DSC等分析手段确定它们的结构; 对关键步骤氧化反应进行了改进, 发现以亚硝酸钠/乙酸氧化新法, 原材料易得, 操作简便, 收率较高, 具有工业扩试前景。

**关键词:** 有机化学; 合成; 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪; 改进

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

### 1 引言

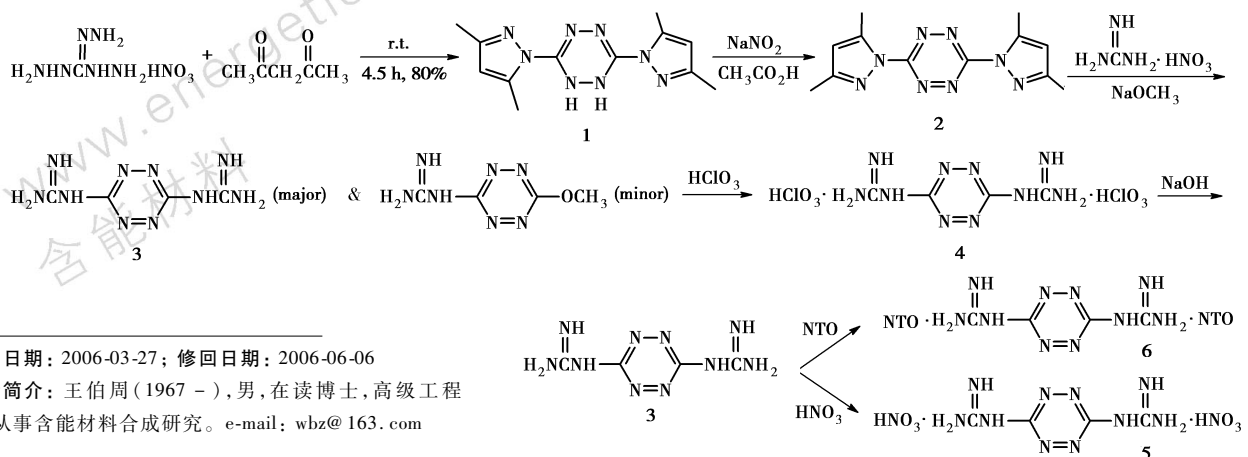
富氮含能材料, 尤其是三唑、四唑和四嗪类化合物的诸多优点引起了各国科学家的高度关注。作为一类性能独特的含能材料, 富氮含能材料的能量主要决定于分子本身所具有的高生成焓而不是C—H键的氧化断裂。富氮化合物分子中含有大量的N—N和C—N键, 因而具有高的正生成焓。四嗪类化合物是富氮化合物的典型代表, 一般是以3,6-双(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(BDT)为活性中间体在3,6位与有机胺或氨气进行取代反应, 脱去3,5-二甲基吡唑合成3,6-二氨基均四嗪-1,4-二氧化物(LAX-112)、3,6-双(1H-1,2,3,4-四唑基-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATz)、3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪(DHT)、3,3'-偶氮双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)(DAAT)等化合物。由于1,2,4,5-四嗪母体环含氮量高达68.3%, 所以四嗪类富氮化合物含氮量一般较高, 可用于高能钝感炸药、低特征信号推进剂、气体发生剂、烟火药和高性能环保烟花等方面, 涉及到含能材料应用的多个领域<sup>[1-6]</sup>, 而引起国内外同行的广泛关注。

美国洛斯阿拉莫斯国家实验室在研究四嗪类富氮

含能化合物时, 合成出了3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪(DGTZ)。为了提高能量、改善性能, 将DGTZ与高氯酸、硝酸成盐合成了二高氯酸盐和二硝酸盐, 并对它们的一些性能进行测试<sup>[7]</sup>。本文在文献[7,8]的基础上, 合成了DGTZ及其高氯酸、硝酸盐。对氧化反应进行了改进, 采用亚硝酸钠/乙酸新工艺合成了中间体BDT, 简化了工艺条件, 降低了合成成本, 并采用碳酸氢钠代替甲醇钠避免了文献[7]硝酸胍取代BDT易产生3-胍基-6-甲氧基四嗪副产物; 同时利用NTO的酸性, 合成了未见文献报道的DGTZ的NTO盐。

### 2 反应原理

文献[7]是以三氨基胍硝酸盐、戊二酮为起始原料, 经脱水缩合, 用溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为反应介质, 二氧化氮氧化得到关键中间体BDT, 然后在碱性条件下, 与硝酸胍进行取代反应, 脱去二甲基吡唑合成了DGTZ, 然后与高氯酸、硝酸成盐。本文以2,4-戊二酮与三氨基胍硝酸盐为起始原料, 经脱水缩合、亚硝酸钠/乙酸氧化、硝酸胍取代、成盐等反应合成了DGTZ及其盐, 合成路线如下:



### 3 实验部分

#### 3.1 仪器与试剂

仪器: 美国热电尼高力公司 NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪、瑞士 BRUKER 公司 AV500 型(500 MHz) 超导核磁共振仪、岛津 DSC-60 型差示扫描光谱仪。

试剂: 三氨基胍硝酸盐、NTO(自制); 2,4-戊二酮、亚硝酸钠、*N*-甲基吡咯烷酮、70% 高氯酸、甲醇钠等主要试剂均为化学纯。

#### 3.2 3,6-双(3,5-二甲基吡唑)-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪(1)的制备

在搅拌下,将 2,4-戊二酮(40 g,0.4 mol)滴加到三氨基胍硝酸盐(33.4 g,0.2 mol)的水溶液中,滴加完毕,升温至 70 °C,继续搅拌 2 h,接着将溶液冷却至室温,过滤、水洗、烘干,得到橙黄色粉末状固体 44 g,收率 80%,*m. p.*: 149 ~ 151 °C(文献值 147 ~ 149 °C)。

IR 光谱(KBr 压片): 3250( $\nu_{\text{N-H}}$ ), 1568(吡唑环骨架); 1473, 1414, 967  $\text{cm}^{-1}$ (四嗪环骨架)。

#### 3.3 BDT(2)的制备

将盐酸(15 mL)滴加到亚硝酸钠(10 g)水溶液中,反应产生棕红色的二氧化氮气体。将二氧化氮气体导入 3,6-双(3,5-二甲基吡唑)-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪(3.4 g,0.0125 mol)的 NMP(50 mL)溶液中。反应 1 h,将反应液倒入 200 mL 冰水中,过滤并用 NMP 洗涤,干燥后得到亮红色晶体 3 g,收率 90%,*m. p.*: 225 ~ 227 °C(文献值 223 ~ 225 °C)。

IR 光谱(KBr 压片): 1484, 1425, 970  $\text{cm}^{-1}$ (四嗪环骨架), 1578  $\text{cm}^{-1}$ (吡唑环骨架)。

#### 3.4 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪高氯酸盐(4)的制备

将硝酸胍(11.8 g,98 mmol)、98% 甲醇钠(4.4 g,98 mmol)混合,加入 100 mL 甲醇中,充分搅拌 30 min。在室温下分份加入 3,6-双(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(12.4 g,46 mmol),继续搅拌 12 h 后,得到深红色固体。将该固体转移到三口烧瓶中,加入 160 mL 水,搅拌下低温滴加 70% 的高氯酸(32 mL),深红色悬浮固体逐渐变成橙黄色,加热,橙黄色固体完全溶解。然后,冷却,过滤得到部分橙黄色针状固体。将母液浓缩又得到少许固体。将两次固体合并、干燥后得到 9.2 g 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪高氯酸盐橙黄色固体,收率 50.4%。

IR 光谱(KBr 压片): 3361, 3285  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{\text{N-H}}$ ); 3153  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{\text{NH}_2}$ , s); 1428, 984  $\text{cm}^{-1}$ (四嗪环骨架);

1689, 1603  $\text{cm}^{-1}$ (C=NH)。

DSC(10 °C · min<sup>-1</sup>): 271.93 °C( $T_p$ )。

#### 3.5 DGTZ(3)的制备

将 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪高氯酸盐(6.0 g, 15 mmol)与 5% 的氢氧化钠(35 mL)混合后,室温下搅拌 24 h,过滤、干燥得到 2.7 g 红色固体,收率 91.2%。

<sup>1</sup>HNMR(*d*<sub>6</sub>-DMSO): 8.28(broad, 4H), 12.3(broad, 1H)。

IR 光谱(KBr 压片): 3371, 3280  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{\text{N-H}}$ ); 3438, 3180  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{\text{NH}_2}$ , as, s); 1484, 1457, 1430, 976  $\text{cm}^{-1}$ (四嗪环骨架); 1646, 1628  $\text{cm}^{-1}$ (C=CH)。

DSC(10 °C · min<sup>-1</sup>): 84.04 °C(*m. p.*), 297.09 °C( $T_p$ )。

<sup>1</sup>HNMR、IR 光谱、DSC 与文献基本相符<sup>[7]</sup>。

#### 3.6 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪硝酸盐(5)的制备

将 DGTZ(2.0 g,10 mmol)与 20 mL 水,搅拌下滴加 5 mL 浓硝酸,加料完毕继续搅拌 18 h,过滤、干燥得到 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪硝酸盐粉红色固体 3.0 g,收率 91.5%。

IR 光谱(KBr 压片): 3320, 3390, 3327, 3210  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{\text{N-H}}$ ); 1454, 1433  $\text{cm}^{-1}$ (四嗪环骨架); 1691, 1601  $\text{cm}^{-1}$ (C=NH); 1384  $\text{cm}^{-1}$ (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)。

DSC(10 °C · min<sup>-1</sup>): 280.42 °C( $T_p$ )。

#### 3.7 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪 NTO 盐(6)的制备

将 DGTZ(2.0 g,10 mmol)、NTO(2.9 g, 22 mmol)依次加入 40 mL 的蒸馏水中,加热至 70 °C 反应 2 h,然后浓缩、冷却、析出红色固体 4.0 g,收率 88.5%。

IR 光谱(KBr 压片): 3339, 3205  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{\text{N-H}}$ ); 1485, 968  $\text{cm}^{-1}$ (四嗪环骨架震动); 1545, 1357  $\text{cm}^{-1}$ (—NO<sub>2</sub>); 1695  $\text{cm}^{-1}$ (C=O); 1628  $\text{cm}^{-1}$ (C=NH)。

DSC(10 °C · min<sup>-1</sup>): 264.29 °C( $T_p$ )。

## 4 结果与讨论

### 4.1 氧化反应

3,6-双(3,5-二甲基吡唑)-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪氧化制备 BDT 可采用不同的方法。文献报道以 NMP 作为反应介质,二氧化氮作为氧化剂制备中间体 BDT 收率可达 90% 以上。但是该法使用昂贵试剂 NMP,二氧化氮氧化,合成成本较高。本研究采用空气、双氧水、亚硝酸钠/乙酸等氧化剂代替二氧化氮合成 BDT,实验结果见表 1。

表 1 不同氧化剂制备 BDT

Table 1 Yield of 3,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine (BDT) from different oxidizers

oxidant	solvent	reaction time	melt point / $^{\circ}\text{C}$	yield /%
$\text{NO}_2$	NMP	1 h	225 ~ 227	90
air	NMP	> 14 d	220 ~ 225	10
$\text{H}_2\text{O}_2$	NMP	> 10 d	222 ~ 226	15
$\text{NaNO}_2$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	2 h	225 ~ 227 $^{\circ}\text{C}$	85

由表 1 可以看出: 空气、双氧水作为氧化剂, 反应时间长、收率低。以乙酸乙酯为展开剂, TLC 跟踪反应, 发现有两个点, 表明有两种物质,  $R_f$  值高点为 BDT,  $R_f$  值低点为原料 3,6-双(3,5-二甲基吡唑)-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪。由于上述方法反应时间过长, 收率太低, 产物分离困难, 无实用价值; 以亚硝酸钠/乙酸新方法, 乙酸既参与, 又作为反应介质, 亚硝酸钠与乙酸反应生成二氧化氮立即参与氧化反应合成 BDT, 反应收率较高, 成本较低, 操作简便, 具有工业扩试前景。

#### 4.2 取代反应

在碱性条件下, 硝酸胍与 BDT 发生取代合成 DGTZ。碱性物质的亲核性的强弱直接影响着反应的进行, 如果亲核性较强, 易发生副反应; 亲核性适宜, 发生副反应的可能性较低。在甲醇钠存在下, 由于甲醇钠中  $\text{CH}_3\text{O}^-$  的亲核性较强, 硝酸胍与 BDT 产生少量副产物, 为了除去副产物, 粗品需与高氯酸成盐, 然后中和脱去高氯酸才能得到 DGTZ。

在碳酸氢钠存在下, 由于碳酸氢钠碱性较弱,  $\text{HCO}_3^-$  的亲核性较弱, 硝酸胍与 BDT 发生取代反应获得 DGTZ, 基本不向副反应方向进行。

## 5 结 论

(1) 参考文献方法合成了 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪 (DGTZ) 及其高氯酸、硝酸、NTO 等盐, 采用红外光谱、核磁共振光谱、DSC 等鉴定它们的结构。

(2) 探讨了不同方法氧化制备中间体 BDT, 发现以亚硝酸钠/乙酸作新工艺反应收率较高, 成本较低, 操作简便, 具有工业扩试前景。

(3) 发现强碱性的亲核性是造成硝酸胍与 BDT 进行副反应的主要原因, 为了避免副产物发生宜在弱碱性条件下进行取代反应。

#### 参考文献:

- [1] Chavez D E, Hiskey M A. 1,2,4,5-Tetrazine based energetic materials[J]. *J of Energetic Materials*, 1999, 17: 357 - 377.
- [2] Marcus H J. Tetrazine compounds[P]. USP 3244702, 1966.
- [3] Michael A Hiskey, David E Chavez, Darren Naud. Preparation of 3,3'-azobis (6-amino-1,2,4,5-tetrazine) [P]. USP 6342589, 2002.
- [4] Coburn M D, Buntain G A, Harris B W, et al. An improved synthesis of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine. II. From triaminoguanidine and 2,4-pentanedione[J]. *Heterocyclic Chem*, 1991, 28: 2049 - 2050.
- [5] Hiskey M A, Chavez D E, Naud D. Propellant containing 3,6-bis (1H-1,2,3,4-tetrazol-5-ylamino)-1,2,4,5-tetrazine or salts thereof [P]. USP 6458227, 2002.
- [6] Hiskey M A, Chavez D L, Naud. 3,6-Bis (1H-1,2,3,4-tetrazol-5-ylamino)-1,2,4,5-tetrazine or salts thereof [P]. USP6675059, 2003.
- [7] Chavez D L, Hiskey M A, Darren L, et al. Tetrazine explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29: 209 - 215.
- [8] 廉鹏, 刘愆, 王伯周, 等. 富氮化合物 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪合成研究[A]. 2005 年火炸药学术研讨会[C], 湖南长沙, 2005: 12 - 14. LIAN Peng, LIU Qian, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis of high-nitrogen compound 3,6-dihydrazino-tetrazine [A]. Proceedings of 2005' National Symposium on Huozhayao [C], Hunan Changsha, 2005: 12 - 14.

## Synthesis Improvement of 3,6-Diguanidino-1,2,4,5-tetrazine and Its Salts

WANG Bo-zhou, LIAN Peng, LIU Qian, ZHANG Hai-hao, WANG Xi-ji, BAI Juan

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

**Abstract:** The synthesis of 3,6-diguanidino-1,2,4,5-tetrazine (BDT) and its salts were described from triaminoguanidine nitrate and 2,4-pentanedione after condensation, oxidation and neutralization. Their structures were confirmed by IR, HMR, DSC. Taking  $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{NaNO}_2$  as oxidizer,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  as reactive medium, BDT was obtained with the yield of 85% at room temperature. This improvement reduces the cost of synthesis, raises the yield, facilitates experimental operation.

**Key words:** organic chemistry; synthesis; 3,6-diguanidino-1,2,4,5-tetrazine (BDT); improvement