

文章编号: 1006-9941(2008)06-0676-03

1-氨基-1,2,3-三唑的合成

施宏刚¹, 李生华^{1,2}, 李玉川^{1,2}, 李小童^{1,2}, 庞思平¹

(1. 北京理工大学生命科学与技术学院, 北京 100081; 2. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 以乙二醛、水合肼为起始原料反应得到乙二醛双腙, 经活性 MnO_2 催化氧化成环制得 1-氨基-1,2,3-三唑, 采用红外光谱、元素分析、核磁共振和质谱对其进行了表征。就中间体乙二醛双腙重结晶纯化、氧化剂 MnO_2 用量优化、产物纯化方法等几方面进行了改进, 优化了 1-氨基-1,2,3-三唑的合成工艺, 得到了高纯(96%)的 1-氨基-1,2,3-三唑。并对 1-氨基-1,2,3-三唑的成环和分解机理进行了讨论。

关键词: 有机化学; 高氮化合物; 1-氨基-1,2,3-三唑; 乙二醛双腙; 合成

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

1 引言

作为一种高氮含能化合物中间体, 1-氨基-1,2,3-三唑以其高的氮含量、高生成焓、低熔点的特点受到人们广泛关注。近年来以三唑、四唑为母体的含能盐因其低蒸汽压、高密度等优点被广泛应用于高能钝感炸药、低感度推进剂、无烟焰火等含能材料领域研究^[1-2]。目前, 已经成功地以四唑和偶氮四唑为母体制备出多种离子盐^[3-5]; 以 4-氨基-1,2,4-三唑为母体, 也合成了大量新的 1-R-4-氨基-1,2,4-三唑(R = 甲基, 乙基, 正丙基, 烯丙基和正丁基)对称杂环阳离子盐^[6-7]; 随着 1-氨基-1,2,3-三唑盐酸盐^[8]及 1-氨基-3-烷基-1,2,3-三唑硝酸盐^[9]的出现, 以生成焓更高的 1-氨基-1,2,3-三唑为母体, 逐渐形成了一个不对称杂环阳离子体系。

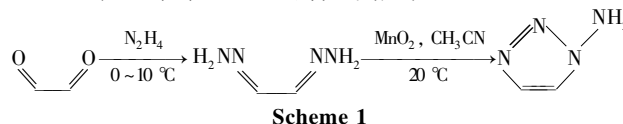
然而, 关于 1-氨基-1,2,3-三唑的制备方法报道很少^[10-11], 有文献报道可直接对 1-H-1,2,3-三唑氮化^[12], 但通常得到 1-氨基和 2-氨基取代物的混合物, 难分离, 且原料昂贵。这些方法通常难于重复, 产率不高^[13]。2005 年 Kaplan 等^[13]报道了活性 MnO_2 催化氧化乙二醛双腙制备 1-氨基-1,2,3-三唑的方法, 但由于 1-氨基-1,2,3-三唑的熔点只有 49~50 °C, 文中提到的升华法操作复杂, 历时长, 不适于大量制备。目前国内未见 1-氨基-1,2,3-三唑合成方法的报道。本文在文献方法基础上, 通过对乙二醛双腙纯化工艺^[14]的优化, 提高了乙二醛双腙的纯度, 减少了副反应; 对 1-氨基-1,2,3-三唑的精

制方法进行了改进, 尤其是通过简单的单一溶剂重结晶而不是升华法纯化, 可大量制得高纯(96%)的 1-氨基-1,2,3-三唑。采用核磁、红外光谱、质谱和元素分析等对 1-氨基-1,2,3-三唑结构进行了表征。

2 实验部分

2.1 合成路线

1-氨基-1,2,3-三唑的合成路线见 Scheme 1。



2.2 试剂与仪器

试剂: 乙二醛、水合肼、甲醇、乙腈、异丙醇、氯仿、乙醚、丙酮、活性 MnO_2 均为分析纯。

仪器: 上海精科 WRS-1B 数字熔点仪; 德国 Elementar Analysensysteme GmbH 公司 Vario EL 元素分析仪; 美国 Nicolet 公司 Magna-IR 7500 型傅立叶变换红外光谱仪; 瑞士 BRUKER 公司 ARX 400 (400 MHz) 超导核磁共振波谱仪; 英国 Micromass 公司 ZAB-HS 型双聚焦高分辨有机质谱仪。美国 Thermo Finnigan 公司 TRACE DSQ GC-MS。

2.3 实验步骤

2.3.1 乙二醛双腙的制备

取 30 mL 甲醇, 93.75 g (1.50 mol) 80% 水合肼水溶液加入 250 mL 三口烧瓶, 冰水浴控制温度在 0~5 °C。在 20~30 min 内缓慢滴加 72.50 g (0.50 mol) 40% 乙二醛水溶液, 并控制温度在 0~10 °C, 滴加过程有白色沉淀生成, 将反应混合物继续搅拌 3 h。在 75 °C 下加热, 搅拌至沉淀刚好溶解, 减压浓缩, 在低温下静置过夜后冷过滤。用异丙醇洗涤, 真空干燥得白

收稿日期: 2008-01-28; 修回日期: 2008-06-25

基金项目: 国家自然科学基金(No. 20772011)资助; 国家自然科学基金与中国工程物理研究院联合基金(No. 10576002)资助

作者简介: 施宏刚(1982-), 男, 硕士研究生, 研究方向为高氮化合物的合成。e-mail: hgshi@126.com

通讯联系人: 庞思平, e-mail: pangsp@bit.edu.cn

色针状晶体 37.83 g。用乙腈重结晶得到 31.78 g (97%) 乙二醛双脒,总收率 78%。

$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δ 7.29 (s, 2H, C—H), δ 6.57 (s, 4H, N—H); $^{13}\text{C NMR}$ (D_2O): δ 143.4。IR (neat, cm^{-1}): 3344, 3263, 2977, 2929, 1636, 1577, 1368, 1249, 1075, 934, 918, 815。MS(ESI): m/z 87 ($M+1$)。元素分析(%) $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4$: 实测值(计算值) C 27.90(27.78), H 7.02(6.93), N 65.07(65.08)。

2.3.2 1-氨基-1,2,3-三唑的制备

取 10.00 g(0.12 mol) 纯化的乙二醛双脒, 125 mL 乙腈加入 250 mL 圆底烧瓶中, 控制温度在 15~20 °C, 剧烈搅拌下分批加入 17.54 g(0.20 mol) 活性 MnO_2 。继续反应 1.0 h 后, 再加入 10.70 g(0.13 mol) 活性 MnO_2 。1.5 h 后 TLC 显示反应结束。活性炭脱色并过滤, 减压浓缩后低温放置析出晶体, 冷过滤并用氯仿洗涤得到白色晶体, 将母液浓缩, 低温静置冷过滤并洗涤又可得少量白色晶体。将几次晶体合并, 干燥后称重为 7.65 g, 产率 78.30%。将上述产物在乙腈中重结晶可得高纯(96%, GC-MS) 1-氨基-1,2,3-三唑白色晶体。熔点: 48.4~49.0 °C (文献值: 49~50 °C)。

$^1\text{H NMR}$ (CD_3CN): δ 7.65 (s, 1H, C5-H), δ 7.56 (s, 1H, C4-H), δ 5.97 (br. s, 2H, NH_2); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_3CN): δ 132.3 (C-4), δ 124.0 (C-5)。IR (neat, cm^{-1}): 3292, 3208, 3144, 3123, 1756, 1685, 1642, 1512, 1482, 1319, 1117, 1082, 1030, 987, 881, 811, 688。MS(EI): m/z 84 (分子离子峰 M), m/z 56 (失去 N_2), m/z 40 (失去 NH_2)。元素分析(%) $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$: 实测值(计算值) C 28.56 (28.57), H 4.75 (4.76), N 67.07 (66.67)。

3 结果与讨论

3.1 合成工艺中的纯化处理

3.1.1 乙二醛双脒的纯化

乙二醛反应活性很强, 与水合肼成脒的反应中, 虽然水合肼大量过量, 但反应还可能生成单脒脒、双脒脒和乙二醛聚合物等副产物。以未经纯化的乙二醛双脒为原料, 副反应多, 使浓缩后的反应液粘度比较高, 出现文献[13]所述的高粘油状物, 产物分离困难, 因此, 下一步反应之前需要对反应产物进行纯化。本研究通过大量实验发现: 以乙腈为溶剂重结晶使反应产物中乙二醛双脒的纯度由 91% 提高到 97%。以提纯后的乙二醛双脒为原料反应得到的产物浓缩后, 粘度明显降低。乙腈单一溶剂重结晶简便易行, 乙二醛双脒在乙腈中的溶解度随温度变化较大, 比较容易形成过饱和溶液, 而且乙腈是下步反应溶剂, 不会影响对后续反应的判断。

3.1.2 1-氨基-1,2,3-三唑的纯化

关于 1-氨基-1,2,3-三唑纯化处理的报道很少, 文献[13]中所述的升华法, 由于 1-氨基-1,2,3-三唑的熔点只有 49~50 °C, 限制了升华温度的选择(经验证在 42~46 °C 可以进行升华操作)。而且对高粘的油状物进行升华, 其操作难度大、耗时长。有报道^[15] 用四氢呋喃/乙醚/氯仿三种溶剂体系重结晶制取 1-氨基-1,2,3-三唑, 但是三种溶剂的重结晶体系比较复杂, 三种溶剂的比例直接关系到结晶析出与否有很大关系。本实验以纯化后的乙二醛双脒为原料进行环化反应, 用乙腈为溶剂对产物进行重结晶, 得到高纯度(96% 以上)的 1-氨基-1,2,3-三唑。只用乙腈单一溶剂对 1-氨基-1,2,3-三唑进行重结晶, 溶剂消耗仅为三溶剂体系溶剂消耗的 1/4, 所需时间也比升华法明显缩短, 且操作简便易行。

3.2 MnO_2 用量对 1-氨基-1,2,3-三唑合成的影响

本实验就 MnO_2 用量和反应时间对其产率影响及进行了对比, 用 TLC 追踪并判断反应终点, 结果见表 1。发现随着 MnO_2 用量的减少, 完全反应所用时间相对延长, 产率随之下降。在 MnO_2 用量为 2.8 N, 反应时间为 2.5 h 的条件下, 既减少了 MnO_2 用量又实现了产率的低降幅。

表 1 不同的 MnO_2 用量制备 1-氨基-1,2,3-三唑

Table 1 Yield of 1-amino-1,2,3-triazole from different amount of oxidizers

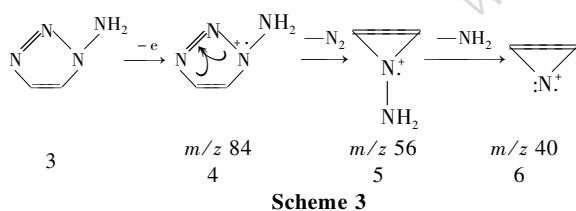
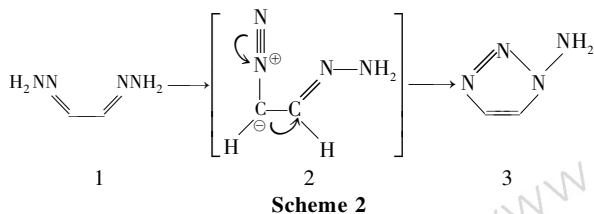
MnO_2	reaction time/h	yield/%	MnO_2	reaction time/h	yield/%
3.4 N	1.0	78.42	2.8 N	1.5	62.35
3.4 N	1.5	78.42	2.8 N	2.5	78.30
3.4 N	2.5	78.41	2.8 N	3.5	78.32
3.1 N	1.0	64.21	2.5 N	1.5	44.06
3.1 N	1.5	78.37	2.5 N	2.5	60.10
3.1 N	2.5	78.36	2.5 N	3.5	78.20
2.8 N	1.0	42.16	2.5 N	5.0	78.18

3.3 1-氨基-1,2,3-三唑的成环与分解机理

Hauptman^[16] 曾对于芳基取代的双脒体系氧化环化生成 1-氨基-1,2,3-三唑的机理进行了探讨, 见 Scheme 2。通过反应条件的对比和分析, 发现其也适用于非取代双脒体系环化的解释。在活性二氧化锰的催化氧化下, 乙二醛双脒发生氧化脱氢, 分子内电子发生转移形成碳负中间体 2, 继而碳负离子形成碳碳双键, 碳氮 π 键和氮氮 π 键断裂形成唑环。

通过对 1-氨基-1,2,3-三唑的质谱分析, 可发现 m/z 84, m/z 56 和 m/z 40 等几个丰度较高的峰, 其可能的分解机理见 Scheme 3。受到电子攻击时, 由于氨基是供电子基团, 这使得 N1 的孤对电子更容易失去电子, 形成正电荷。N1—N2 键断裂提供一个电子, 连

同 N3—C4 提供的电子形成 π 键,从而释放氮气,形成芳香性的氮氨基环丙烯离子 5。再失去氨基形成 m/z 40 的离子 6。质谱图中可见 $[M^+]$ 和高丰度的 $[M-28]^+$ 这两个特征峰,与 1H-1,2,3-三唑衍生物拥有 $[M-28]^+$ 特征峰的特点相吻合。



4 结论

通过乙二醛与水合肼反应制备出乙二醛双腙,以其为原料合成了 1-氨基-1,2,3-三唑,并应用红外光谱、质谱、核磁共振氢谱和核磁共振碳谱等方法对其结构进行表征;对中间体乙二醛双腙进行了重结晶纯化;优化了氧化剂 MnO_2 的用量;对 1-氨基-1,2,3-三唑的纯化方法进行了改进,得到高纯(96%) 1-氨基-1,2,3-三唑;讨论并提出了 1-氨基-1,2,3-三唑的成环和分解机理。

参考文献:

- [1] Xue Hong, Gao Ye, Jean'ne M. Shreeve, et al. Energetic azolium azolate salts[J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44: 5068 - 5072.
- [2] WANG Rui-hu, GAO Hai-xiang, Jean'ne M Shreeve, et al. Strategies toward syntheses of triazolyl- or triazolium-functionalized unsymmetrical energetic salts[J]. *Chem Mater*, 2007, 19: 144 - 152.
- [3] Singh R P, Verma R D, Shreeve J M, et al. Energetic nitrogen-rich salts

and ionic liquids[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 3584 - 3601.

- [4] Thomas M K, and Carles M S. Nitrogen-rich tetrazolium azotetrazolate salts: A new family of insensitive energetic materials [J]. *Chem Mater*, 2008, 20: 1750 - 1763.
- [5] Konstantin K, Thomas M K, Peter M, et al. Salts of methylated 5-aminotetrazoles with energetic anions [J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47: 1007 - 1019.
- [6] Chowdhury A, Thynell S T. Confined rapid thermolysis/FTIR/ToF studies of triazolium-based energetic ionic liquids[J]. *Thermochimica Acta*, 2007, 466: 1 - 12.
- [7] Drake G D, Howkins T, Tollison K, et al. "1-R-4-Amino-1,2,4-Triazolium Salts, New Families of Ionic Liquids," *Ionic Liquids III: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities* [R]. Ed. Rogers R, Seddon K. Am. Chem. Soc. Washington, D. C. 2004.
- [8] Laus G, Kahlenberg V, Többsen D M, et al. Lattice architecture and hydrogen-bonding networks of *N*-aminoazolium and *N,N'*-diaminoazolium Chlorides[J]. *Crystal Growth & Design*, 2006, 6: 404 - 410.
- [9] Drake G, Kaplan G, Hall L, et al. A new family of energetic ionic liquids 1-amino-3-alkyl-1,2,3-triazolium nitrates [J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 2007, 37: 15 - 23.
- [10] Harada K, Oda M, Nishimura M, et al. Preparation of 1-amino-1,2,3-triazole from acetaldehyde hydrazones and hydrazine: JP 09286780 [P], 1997.
- [11] Shigeno K, Ono T, Tanaka M, et al. Process for producing 1-amino-1,2,3-triazole as pharmaceutical intermediate: JP 95 - 33028[P], 1995.
- [12] Kuz'menko V V, Pozharskii A F. Electrophilic *N*-amination of *v*-triazole[J]. *J Org Chem USSR EN*, 1992, 28(6): 1320 - 1321.
- [13] Kaplan G, Drake G, Tollison K, et al. Synthesis, characterization, and structural investigations of 1-amino-3-substituted-1,2,3-triazolium salts, and a new route to 1-substituted-1,2,3-triazoles [J]. *J Heterocyclic Chem*, 2005, 42: 19 - 27.
- [14] Gallucci R. Reactions of substituted hydrazine with glyoxal [J]. *J Chem Eng Data*, 1982, 27: 217 - 219.
- [15] Moon C J, Sae C, Kim M G, et al. 3-substituted cephem compounds: USP 5336673 [P], 1994.
- [16] Hauptmann S, Wilde H, Moser K. Eine synthese von 1-amino-4-aryl-1,2,3-triazolen aus α , α -dibromoarboonylverbindungen [J]. *Tetrahedron Letters*, 1967, 34: 3295 - 3297.

Synthesis of 1-Amino-1,2,3-triazole

SHI Hong-gang¹, LI Sheng-hua^{1,2}, LI Yu-chuan^{1,2}, LI Xiao-tong^{1,2}, PANG Si-ping¹

(1. School of Life Science & Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A preparation method of 1-amino-1,2,3-triazole was developed. The glyoxal bishydrazone was synthesized from glyoxal and aqueous hydrazine, and then glyoxal bishydrazone was oxidated with activated manganese dioxide to give 1-amino-1,2,3-triazole. The structure of 1-amino-1,2,3-triazole was confirmed by IR, elemental analysis, NMR and MS. Results show that 1-amino-1,2,3-triazole with high purity (96%) can be optimally got by crystallization from acetonitrile. The optimal amount of manganese dioxide is 2.8 N to the amount of glyoxal bishydrazone, and the reaction can be achieved within 2.5 h with the yield of 78.30%. In addition, the reaction mechanisms of decomposition and synthesis of 1-amino-1,2,3-triazole were discussed.

Key words: organic chemistry; high-nitrogen compound; 1-amino-1,2,3-triazole; glyoxal bishydrazone; synthesis