

文章编号: 1006-9941(2011)05-0509-04

## 高收率合成 3-氨基-4-偕氨基呋唑研究

周彦水, 周 诚, 王伯周, 李建康, 霍 欢, 张叶高, 王锡杰, 罗义芬

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以丙二腈为原料, 采用“两段法”合成了 3-氨基-4-偕氨基呋唑(AAOF), 利用红外光谱、核磁共振及元素分析等进行了结构表征; 探讨了影响反应的关键因素, 发现 AAOF 在碱性体系易生成钠盐是造成收率偏低的根本原因; 优化了合成工艺条件, 确定了适宜的反应条件为: 亚硝化温度为 5~10 °C, 腈化温度为 25 °C, 脱水环化温度为 105 °C, 体系 pH 值为 7~8, 总收率达 95%, 粗品纯度为 98.5%。同时, 采用差示扫描量热法(DSC)和热重/微商热重法(TG/DTG)研究了 AAOF 的热稳定性, 其分解峰温为 203.44 °C。

**关键词:** 有机化学; 3-氨基-4-偕氨基呋唑(AAOF); 合成

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.006

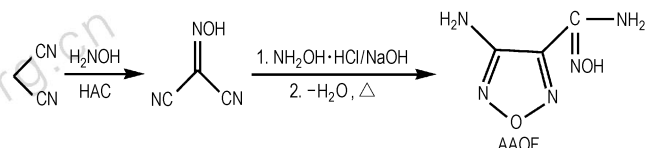
## 1 引言

含有呋唑环的呋唑类化合物是含能材料家族的重要成员, 是含能材料领域研究的热点之一<sup>[1-2]</sup>。呋唑环是一个含有 2 个氮原子, 1 个氧原子的五元环含能基团, 具有生成焓高、热稳定性好和环内存在活性氧的特点。俄罗斯科学院有机化学研究所对呋唑含能化合物进行了二十多年的研究表明: 对于设计含 C、H、O、N 原子的高能量密度化合物, 呋唑基团是一个非常有效的结构单元<sup>[3-5]</sup>。

3-氨基-4-偕氨基呋唑(AAOF)含有典型的呋唑结构单元, 分子中的氨基具有较好反应活性, 是一种合成呋唑类含能材料的重要前驱体, 以其为原料可设计、合成多种性能优良的含能化合物, 如 3,4-双(4'-氨基呋唑基-3'-基)氧化呋唑(DATF)、3,4-双(4'-叠氮基呋唑-3'-基)氧化呋唑(DAZTF)和 3,4-二硝基呋唑基氧化呋唑(DNTF)<sup>[6-8]</sup>等, 其中 DNTF 是一种集呋唑和氧化呋唑基团于一体的新型高能量密度材料, 具有密度大、爆速高、熔点低等特点, 可作为液相载体取代 TNT, 实现了熔铸型高能材料自 TNT 以来的重大突破, 具有良好的应用前景。文献[9]主要研究了“一锅法”合成 3-氨基-4-偕氨基呋唑的反应机理, 采用分步法合成了中间体丙二腈肟钠盐与二氨基丙三腈, 利

用原位红外跟踪亚硝化反应过程, 为揭示微观反应过程提供了实验证据。文献[10-11]报道了以丙二腈为原料, “一锅法”合成 3-氨基-4-偕氨基呋唑, 收率为 72.4%。

针对 AAOF 合成收率偏低、制造成本偏高的不足, 本实验参考文献[9-10]合成方法, 以丙二腈为原料, 采用“两段法”得到目标化合物(Scheme 1), 发现了制约其收率提高的关键影响因素, 通过后处理方法的改进, 使收率较文献有大幅度提高, 并从理论上分析了原因, 为进一步降低 DNTF 制造成本与推广应用奠定了坚实的基础<sup>[12]</sup>。



Scheme 1

## 2 实验部分

## 2.1 试剂与仪器

瑞士 Bruker 公司 AV500 型(500 MHz)超导核磁共振谱仪; 美国 Nicolet 公司 Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱仪; 日本岛津 GC-MS-QP 2010 PLUS 质谱仪; 德国 Elementar 公司 Vario EL III 型自动微量有机元素分析仪; 美国 Varian 公司 Varian 5000 型高效液相色谱仪。

丙二腈、亚硝酸钠、醋酸、盐酸羟胺、盐酸、氢氧化钠等主要原料均为工业品。

收稿日期: 2010-12-27; 修回日期: 2011-02-18

基金项目: 国防基础产品创新计划科研项目资助(No. 2371000415)

作者简介: 周彦水(1963-), 男, 高级工程师, 主要从事含能材料合成研究。e-mail: zhoucun@163.com

## 2.2 2-肟基丙二腈的合成

将 330 g (5.0 mol) 丙二腈、500 mL 水和 150 mL 冰乙酸加入到 1000 mL 反应瓶中, 搅拌混合溶解 10 min, 降温至 0 ~ 5 °C 时分批加入 353.2 g (5.1 mol) 亚硝酸钠, 控制加料温度为 4 ~ 8 °C。加完后升温至 5 ~ 10 °C, 反应 4 h, 得到透亮的红色液体(备用)。

## 2.3 AAOF 的合成

将 780 g (11.2 mol) 盐酸羟胺和 900 mL 水加入到 5000 mL 的反应瓶中, 在 15 ~ 20 °C 时加入 900 mL 50% 质量分数的氢氧化钠 (11.2 mol) 水溶液, 加完后反应 30 min, 然后加入上段的红色液体 (2-肟基丙二腈)。随着液体的加入, 反应体系从清液逐渐变粘稠再到清液, 加完后在 20 ~ 25 °C 保温反应 3 h, 再加热升温至 105 °C 反应 1 h, 冷却到 50 °C 时用盐酸调节反应液的 pH 值至 7 ~ 8, 再冷却到 20 °C 时过滤、水洗、干燥得到白色固体 680 g (收率 95.1%), 熔点 189 ~ 190 °C, 纯度 98.5% (液相色谱)。用水重结晶得到白色晶体, 熔点 190 ~ 192 °C。

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz),  $\delta$ : 6.169 (s, 2H) ( $-\text{NH}_2$ ); 6.258 (s, 2H) ( $-\text{NH}_2$ ); 10.451 (s, H) ( $-\text{OH}$ );  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz),  $\delta$ : 154.609, 144.170, 140.196;

IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ) 3441, 3334, 3333 ( $-\text{NH}_2$ ), 3201 (N—OH), 1671, 1007 (吡啶环);

Anal. calcd. for  $\text{C}_3\text{N}_5\text{O}_2\text{H}_5$  (%): C 25.18, H 3.52, N 48.95; found C 25.20, H 3.29, N 48.69。

## 3 结果与讨论

丙二腈分子中活泼亚甲基通过亚硝化、异构化生成肟基丙二腈, 继续与  $\text{NH}_2\text{OH}$  加成, 得到二氨基丙三肟, 进一步分子内脱水得到化合物 AAOF。为了使反应过程平稳进行, 提高收率, 考察了亚硝化温度、肟化温度、搅拌速度及 pH 值等工艺条件对收率的影响。

### 3.1 亚硝化温度对收率的影响

亚硝酸钠在冰醋酸的作用下将丙二腈分子中活泼亚甲基通过亚硝化、异构化反应生成肟基丙二腈, 反应为放热反应, 反应温度的变化对 AAOF 的收率有较大影响, 实验结果见表 1。

从表 1 可以看出, 随着亚硝化温度的增高, 肟化液颜色加深, 收率降低。但当温度低于 -3 °C 时 (因无产品, 表 1 中未列出), 反应体系粘稠 (出现结晶现象), 难于控制到均匀反应, 因此亚硝化温度选为 5 ~ 10 °C。

表 1 亚硝化温度对收率的影响

Table 1 Effects of nitrosation temperature on yield

nitrosation temperature/°C	yield /%	$T_{m.p.}$ /°C	appearance
-3 ~ 5	92	189 ~ 190	saffron yellow
5 ~ 10	95	189 ~ 190	jacinth
10 ~ 15	90	189 ~ 190	salmon pink
15 ~ 20	85	189 ~ 190	carmine

### 3.2 肟化温度对收率的影响

2-肟基丙二腈与羟胺作用生成三肟, 肟化温度是关键影响因素, 不同的肟化温度对反应的影响见表 2。

表 2 肟化温度对收率的影响

Table 2 Effects of oximation temperature on yield

temperature/°C	yield/%	appearance	$T_{m.p.}$ /°C
15 <sup>1)</sup>	80	white	189 ~ 190
25	95	white	189 ~ 190
35	85	brown	187 ~ 189
40	80	brown	187 ~ 189

Note: 1) Reaction liquid is viscid under 15 °C.

结果表明, 当肟化温度控制在 25 °C 时, 中间体 AAOF 的收率较高, 中间体质量比较好; 当温度超过 35 °C 时, 产品变成红棕色, 产品纯度较低; 当温度低于 15 °C 时, 反应液过于粘稠, 搅拌困难, 反应过程不稳定, 因此, 加料温度控制在 25 °C 左右为宜。

### 3.3 缩合环化反应温度和时间对收率的影响

AAOF 是二氨基丙三肟在碱性高温条件下进一步分子内脱水得到, 不同的反应温度和时间对收率的影响见表 3。

表 3 缩合环化反应温度和时间对收率的影响

Table 3 Effects of cyclization temperature and time on yield

temperature/°C	time/min	yield/%	$T_{m.p.}$ /°C	note
80	120	/	/	no product
90	100	/	/	no product
98	60	80	189 ~ 190	
105	60	95	189 ~ 190	

结果表明, 只有当温度高于 98 °C 时缩合反应才能进行, 进一步提高反应温度, 收率没有明显提高, 因此适宜缩合环化的温度为 105 °C 左右, 反应时间为 60 min。

### 3.4 搅拌速度对反应的影响

在低温阶段, 将 2-肟基丙二腈缓慢加入到羟胺溶液中是三肟的生成过程, 随着 2-肟基丙二腈的不断加

入,反应液慢慢变的越来越粘稠(生成三脒),此时搅拌速度对反应的均匀性有很大影响,直接影响到反应体系中温度的变化速度。在高温段,搅拌速度直接影响到反应的成败,实验结果见表 4。

表 4 搅拌速度对反应的影响

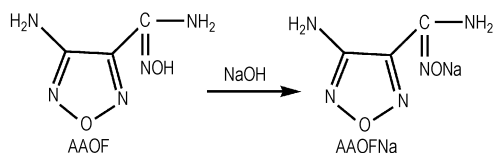
Table 4 Effect of stirring rate on reaction

stirring rate / $r \cdot \text{min}^{-1}$	temperature / $^{\circ}\text{C}$	viscosity of reaction system	note
90	60	very viscid	spew material
110	45	viscid	reposefully
140	25	natural	reposefully
160	25	natural	reposefully

试验表明,当搅拌速度低于  $110 r \cdot \text{min}^{-1}$  时,在低温阶段,随着反应的进行,反应液变得越来越粘稠,反应体系很容易形成局部过热,反应温度升高,最高可达  $50^{\circ}\text{C}$  以上;在高温阶段,产生大量气泡,最高温度可达  $110^{\circ}\text{C}$  以上,并发生喷料。只有当搅拌速度大于  $140 r \cdot \text{min}^{-1}$  时,反应才可平稳进行。

### 3.5 pH 值对收率的影响

从理论上分析,AAOF 分子结构中脒基的存在使其具有明显的酸性,在碱性反应体系中,部分 AAOF 与 NaOH 发生中和反应形成 AAOF 的钠盐 (AAOFNa) (Scheme 2),并在水中具有一定的溶解性,影响了 AAOF 的收率,通过调节反应体系的 pH 值,收率可大幅度提高,实验结果见表 5。



Scheme 2

表 5 pH 值对收率的影响

Table 5 Effect of pH value on yield

pH	yield / %	appearance	$T_{m.p.} / ^{\circ}\text{C}$
5 ~ 5.5	85	white	189 ~ 190
7 ~ 8.0	95	white	189 ~ 190
9 ~ 10	90	white	189 ~ 190
11 ~ 12	81	brown	187 ~ 189

结果表明,当控制 pH 值为 7 ~ 8 时,AAOF 的收率较高,质量也较好。当 pH 值大于 9 时,产品变成棕红色,收率也随之降低。当 pH 值小于 5.5 时,收率较低。因此,控制体系的 pH 值在 7 ~ 8 为宜。

### 3.6 AAOF 的热稳定性

采用 DSC 法对 AAOF 的热分解性能进行了测试(升温速率  $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ),DSC 曲线见图 1。由图 1 可见,在  $191.62^{\circ}\text{C}$  时的尖锐吸热峰为试样熔化峰,峰形尖锐,表明样品纯度较高,与 AAOF 的熔点  $190 \sim 192^{\circ}\text{C}$  相吻合。

在升温速率  $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  下,AAOF 的热重分析结果见图 2。由图 2 可见,AAOF 在  $128.7^{\circ}\text{C}$  开始出现失重,表示试样开始热分解,至  $215^{\circ}\text{C}$  基本分解完全,最大失重峰在  $203.44^{\circ}\text{C}$ ,故 AAOF 的热稳定性良好。

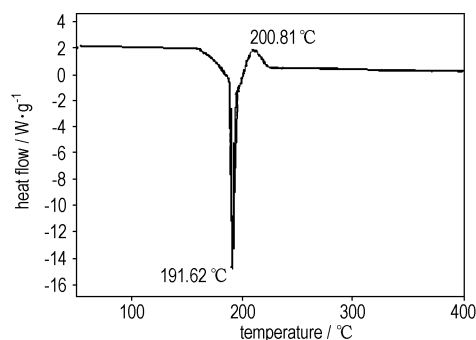


图 1 AAOF 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of AAOF

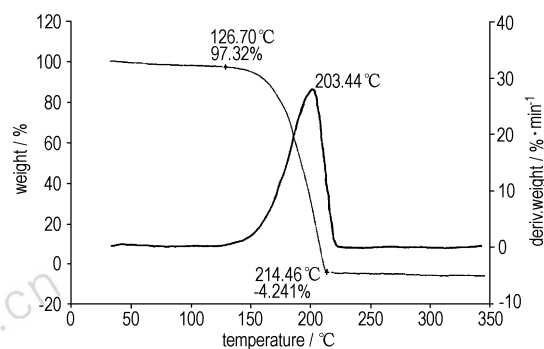


图 2 AAOF 的 TG/DTG 曲线

Fig. 2 TG/DTG curves of AAOF

## 4 结论

(1) 以丙二脒为原料采用“两段法”合成了 AAOF,优化了合成工艺条件,确定了最佳的反应条件为:亚硝化温度为  $5 \sim 10^{\circ}\text{C}$ ;脒化温度为  $25^{\circ}\text{C}$ ,缩合环化温度为  $105^{\circ}\text{C}$ ,搅拌速度为  $140 r \cdot \text{min}^{-1}$ ,体系 pH 值为 7 ~ 8,总收率为 95%,纯度为 98.5%,批产达到 35 kg。

(2) 理论分析表明,AAOF 具有明显的酸性,在 NaOH 碱性体系中可生成 AAOF 钠盐溶解于体系中,导致收率降低,通过控制 pH 值等关键因素,可大幅度提高 AAOF 的收率。

## 参考文献:

- [1] 李战雄. 几种呋唑含能衍生物的性能研究[J]. 含能材料, 2005, 13(2): 90-93.  
LI Zhan-xiong. Properties of some furazan energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 90-93.
- [2] 黄明, 李洪珍, 黄奕刚, 等. 呋唑类含能材料合成进展[J]. 含能材料, 2004, 12(增刊): 73-78.  
HUANG Ming, LI Hong-zhen, HUANG Yi-gang, et al. Development of furazan energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(Supplement): 73-78.
- [3] Shemereteev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings [J]. *J Heterocyclic Chem*, 1995, 32: 371-385.
- [4] Shemereteev A B, Kulagina V O, Aleksandrova N S. Aminofurazans as key synthons for construction of high energetic materials [C] // Proc. 21th International Pyrotechnics Seminar. Beijing. 1995: 249-254.
- [5] Pivina T S, Sukhachev D V, Evtushenko A V. Comparative characteristic of energy content calculating methods for the furazan series as an example of energetic materials [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1995, 20(1): 5-10.
- [6] 胡焕性, 张志忠, 王亲会, 等. 3,4-二硝基呋唑基氧化呋唑炸药: CN 02101092 [P]. 2002.  
HU Huan-xing, ZHANG Zhi-zhong, WANG Qin-hui, et al. Explosives of 3, 4-dinitrofurazanofuroxan: CN 02101092 [P]. 2002.
- [7] 周彦水, 李建康, 黄新萍, 等. 3,4-双(4'-氨基呋唑基-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, et al. Synthesis and properties of 3, 4-bis(4'-aminofurazano-3') furoxan [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2007, 30(1): 54-56.
- [8] 周彦水, 王伯周, 周诚, 等. 3,4-双(4'-叠氮基呋唑-3'-基)氧化呋唑合成、表征与晶体结构研究[J]. 有机化学, 2010, 30(7): 1044-1050.  
ZHOU Yan-shui, WANG Bo-zhou, ZHOU Cheng, et al. Synthesis, characterization and crystal structure study on 3, 4-bis(4'-azido-furazano-3'-yl) furoxan [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2010, 30(7): 1044-1050.
- [9] 王伯周, 罗义芬, 周彦水, 等. 3-氨基-4-偕氮胍基呋唑合成及反应历程研究[J]. 含能材料, 2009, 17(6): 674-677.  
WANG Bo-zhou, LUO Yi-fen, ZHOU Yan-shui, et al. Reaction mechanism studies on synthesis of 3-amino-4-amidoximino-furazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 674-677.
- [10] 王军, 董海山, 黄奕刚. 3-氨基-4-氨基胍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.
- [11] 王军, 董海山, 黄奕刚, 等. 3-氨基-4-氨基胍基呋唑 500 克级合成[J]. 含能材料, 2006, 14(1): 27-28.  
WANG Jun, DONG Hai-shan, HUANG Yi-gang, et al. 500 Gram-grade synthesis of 3-amino-4-aminoximino-furazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(1): 27-28.
- [12] 胡焕性, 张志忠, 赵风起, 等. 高能量密度材料 3, 4-二硝基呋唑基氧化呋唑性能及应用研究[J]. 兵工学报, 2004, 25(2): 155-158.  
HU Huan-xing, ZHANG Zhi-zhong, ZHAO Feng-qi, et al. High energy density materials 3, 4-dinitrofurazan-furoxan performance-based and applied research [J]. *Journal of Ordnance*, 2004, 25(2): 155-158.

## Synthesis of 3-Amino-4-amidoximino-furazan with High Yield

ZHOU Yan-shui, ZHOU Cheng, WANG Bo-zhou, LI Jian-kang, HUO Huan, ZHANG Ye-gao, WANG Xi-jie, LUO Yi-fen  
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** 3-Amino-4-amidoximino-furazan (AAOF) was synthesized from dicyanopropane by a two-step procedure. By the investigation of reaction parameters on AAOF's yield, the appropriate reaction conditions listed below: nitrosation temperature 5-10 °C, oximation temperature 25 °C, dehydration cyclization temperature 105 °C and pH of reaction solution 7-8. The overall yield can be up to 95% and purity 98.5%. The obtained AAOF's molecular structure was confirmed by IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and elemental analysis. Besides, AAOF was proved to be thermal stable, and its thermal decomposition peak temperature is 203.44 °C measured by TG/DTG technique.

**Key words:** organic chemistry; 3-amino-4-amidoximino-furazan (AAOF); synthesis

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.006