

文章编号: 1006-9941(2000)04-0165-03

## 2,4,7,9-四氮杂双环[4.3.0]壬酮 合成工艺的改进

沈薇, 陆明

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 以乙二胺、乙二醛和脲为原料, 通过曼尼希反应合成 2,4,7,9-四氮杂双环[4.3.0]壬酮, 研究了时间、温度、pH 值等因素对合成反应得率的影响。通过改变加料顺序、控制反应温度和反应时间, 使产物的得率由 42% 提高到 76.1%。

**关键词:** 氮杂环; 曼尼希反应; 合成; 工艺条件

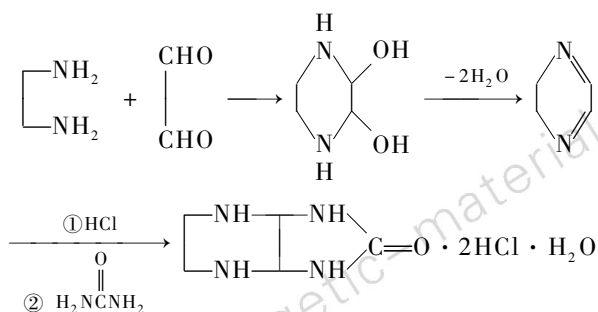
**中图分类号:** O621.255

**文献标识码:** A

### 1 引言

氮杂环硝基化合物的合成为开发新型单质炸药、增塑剂及含能添加剂开辟了新的途径。2,4,7,9-四氮杂双环[4.3.0]壬酮是 2,4,7,9-四硝基-2,4,7,9-四氮杂双环[4.3.0]壬酮的中间体, 但合成的得率不高<sup>[1-3]</sup>。本实验对其合成的工艺过程及工艺条件进行了改进; 先加盐酸, 再加入脲, 提高了产物的得率。

2,4,7,9-四氮杂双环[4.3.0]壬酮由乙二醛、乙二胺、脲的缩合反应制得, 其反应过程如下:



### 2 实验

#### 2.1 试剂与仪器

熔点用毛细管测定, 温度计未经校正; IR 用上海

分析仪器厂 7650 型红外分光光度计测定; 元素分析用 240C 型仪测定; HNMR 用 FT-80A 核磁共振仪测定。40% 乙二醛水溶液, 99% 乙二胺、脲、浓盐酸、无水乙醇均为化学纯。

#### 2.2 题称产物合成

将 12 ml 40% 乙二醛水溶液加入装有搅拌器、温度计和滴液漏斗的三口瓶中, 搅拌下, 滴加 7.35 ml 99% 乙二胺, 在 30 °C 左右, 10 min 滴完, 用 30% NaHCO<sub>3</sub> 调节 pH 值, 在一定温度下保温适当时间, 冷至 10 °C, 加入 6.2 g 脲, 在快速搅拌下慢慢滴加一定量盐酸(x) (或是先在快速搅拌下慢慢滴加适量盐酸, 再加入 6.2 g 脲), 控制在 15 ~ 20 °C, 20 min 左右滴加完, 于 30 °C 下保温 4 h, 抽滤, 用乙醇洗涤滤饼 2 ~ 3 次, 50 °C 烘干得产物。

#### 2.3 产品的结构分析

该产物为淡黄色固体粉末, m. p. 163 ~ 166 °C, 溶于水, 二甲基亚砜, 不溶于乙醇、乙醚、丙酮等。IR  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3 400(m), 3 200(m), 2 940(m), 2 740(m), 1 760(s), 1 700(m), 1 540(w), 1 450(m), 1 410(m), 1 250(m), 1 120(m)。元素分析 C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 实测值(计算值, %): C 25.70(25.76), H 5.97(6.05), N 23.69(24.04)。HNMR  $\delta$  (DMSO, TMS, ppm): 3.83 (4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 5.01 ~ 5.23 (2H, >CH-CH<), 7.64 (2H, -NH-), 8.38 (4H, -NH<sub>2</sub><sup>+</sup>-)。

### 3 结果与讨论

收稿日期: 2000-05-06; 修回日期: 2000-10-10

基金项目: 兵器科技预研基金资助项目(Y9668)

作者简介: 沈薇(1977-), 女, 硕士研究生在读。

### 3.1 投料顺序对产物得率的影响

对本反应的脱水过程来说,先加脲再加盐酸时,则脱水过程为碱催化过程,如果先加盐酸再加脲则脱水过程是酸催化,实验结果见表 1,由表可看出在酸催化下效果较好。因为酸催化的情况下,Schiff 碱的浓度较大,生成的产物较多。

表 1 投料顺序对产物得率的影响

Table 1 Influence of addition order of reagents on the yield of product

投料顺序	先加脲后加盐酸	先加盐酸后加脲
得率/%	42.0	76.1
熔点/°C	162 ~ 164	160 ~ 162

注:  $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 50\text{ min}$ ,  $x = 30\text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 9$ 。

### 3.2 温度对产物得率的影响

反应温度对醛胺加成、Schiff 碱的形成和 Schiff 碱与脲的进一步加成反应都有影响。反应需要在一定温度下进行,但反应温度不宜高于  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,否则乙二醛与乙二胺反应释放出来的热量来不及散去,会得到一种胶状的聚合物,而不会得到二并哌嗪。表 2 的结果表明反应温度在  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  时得率较高。

表 2 温度对产物得率的影响

Table 2 Influence of temperature on the yield of product

$T/^{\circ}\text{C}$	3	10	20	30	40	>40
得率/%	45.3	48.2	54.9	55.7	45.7	0
熔点/°C	158 ~ 161	159 ~ 162	159 ~ 162	160 ~ 163	160 ~ 163	160 ~ 163

注:  $t = 50\text{ min}$ ,  $x = 30\text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 9$ 。

### 3.3 时间对产物得率的影响

一般情况下,对于不可逆的化学反应,延长反应时间会提高得率。对于可逆化学反应,在反应达到平衡之前,延长时间会提高得率,在反应到达平衡之后,延长时间,得率不会再提高。反应中的加成和脱水形成 Schiff 碱都需要足够长的时间才能达到一定得率。表 3 的结果表明,反应 50 min 后,再增加反应时间,得率没有明显提高。

表 3 反应时间对产物得率的影响

Table 3 Influence of reaction time on the yield of product

$t/\text{min}$	30	40	50	60
得率/%	48.8	51.7	55.1	55.7
熔点/°C	156 ~ 160	159 ~ 163	160 ~ 164	160 ~ 164

注:  $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $x = 30\text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 9$ 。

### 3.4 pH 值对反应产率的影响

包含多步历程的醛胺缩合反应,受 pH 值影响很

大, pH 值较低的情况下,对加成的脱水有利,可以加快脱水速度。但是酸性过大,胺转化为惰性的共轭酸,游离胺的浓度减小,胺进攻羰基成为速率控制阶段,影响整个反应的速率,因此选择合适的 pH 值比较重要,表 4 的结果表明, pH 值为 10 时得率较高。

表 4 pH 值对反应产物产率的影响

Table 4 Influence of pH value on the yield of product

pH	8	9	10	11
得率/%	0	55.1	62.2	58.5
熔点/°C	—	160 ~ 164	160 ~ 163	160 ~ 164

注:  $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 50\text{ min}$ ,  $x = 30\text{ ml}$ 。

### 3.5 盐酸量对产物得率的影响

盐酸对脱水过程是一种有效催化剂;对产物而言,盐酸使产物形成盐酸盐,且具有盐析作用。因而必须加入较大的盐酸,然而盐酸过量后,又会使产物溶解,以致降低了得率。表 5 的实验数据表明,盐酸用量为 20 ml 时得率较高。

表 5 盐酸量对产物得率的影响

Table 5 Influence of amount of hydrochloric acid on the yield of product

$x/\text{ml}$	15	17.5	20	22.5	25
产率/%	0	60.3	76.1	70.9	62.3
熔点/°C	—	159 ~ 161.5	161 ~ 163	161 ~ 163	159 ~ 162

注:  $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 30\text{ min}$ ,  $\text{pH} = 10$ 。

## 4 结 论

最佳合成工艺条件是:将 12 ml 40% 乙二醛水溶液加入装有搅拌器、温度计和滴液漏斗的三口瓶中,加 7.35 ml 99% 乙二胺,在  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  下,10 min 内滴完,于  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  保温 50 min,然后冷至  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ~  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,在快速搅拌下滴加 20 ml 盐酸,控制在  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,20 min 滴完,再加入 6.2 g 脲。 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  保温 4 h,抽滤,用乙醇洗涤滤饼 2 次, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  烘干得产物。

### 参考文献:

- [1] 陆明,魏运洋,吕春绪. 2,5,7,9-四硝基-2,5,7,9-四氮杂双环[4.3.0]壬-8-酮的合成[J]. 应用化学,1994,11(5): 110-111.
- [2] 张春海. 火炸药研究的一些技术领域[J]. 火炸药,1991(1): 23-26.
- [3] 周发歧. 炸药合成化学[M]. 北京:国防工业出版社,1984,57.

## Improvement of Synthesis Technology of 2,4,7,9-tetrazabicyclo[4.3.0]nonanone

SHEN Wei, LU Ming

(Chemical Engineering School, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** 2,4,7,9-tetrazabicyclo[4.3.0]nonanone was prepared from ethylenediamine, glyoxal and urea by Mannich reaction. In this article, the factors which affect the synthesis reaction such as reaction time, reaction temperature and pH value were studied. The yield of 2,4,7,9-tetrazabicyclo[4.3.0]nonanone was increased from 42% to 76.1% by changing the addition order of reagents, controlling the reaction time and the reaction temperature.

**Key words:** azacycle; Mannich reaction; synthesis; technique condition

### 新书介绍

### 《火工品设计原理》

火工烟火技术系列丛书的最后一册——《火工品设计原理》已于1999年10月由北京理工大学出版社正式出版。该丛书包括《火工品设计原理》(蔡瑞娇著)、《起爆药化学与工艺学》(劳允亮著)、《烟火学》(潘功配著)、《火工与烟火安全技术》(汪佩兰著)、《火工品实验与测试技术》(李国新著)、《起爆药实验》(刘自汤著),集中反映了本世纪末最新火工烟火技术的发展水平。

火工烟火技术在武器弹药、航空航天、核武器以及煤炭、采矿、石油开采、工程爆破等领域中有着广泛的应用,主要用于点火、传火、引爆、传爆、延期、作功动力源以及烟火效应等用途。该丛书涵盖了火工烟火技术的基本概念、基本原理、产品设计和试验方法等方面的理论和经验,希望它能为我国火工烟火技术的进步及科研生产的发展做出贡献。

《火工品设计原理》一书全面描述火工药剂及火工品在热、机械、冲击波、电、光等外界能量作用下的起爆机理,介绍了小尺寸炸药的爆炸特性,引燃火工品、雷管、电火工品的设计要求,结合火工品的应用介绍了弹药爆炸序列,火工品的可靠性设计与评估。

《火工品设计原理》已被教育部评为高等教育“九五”国家级重点教材。该书既可作为武器系统工程相关专业和民用爆破专业的本科生和研究生的参考书,亦可供从事火工烟火技术研究和应用的工程技术人员参考。

《火工品设计原理》定价为17.00元/册。欲购者请将购书款(每册书另加20%定价的包装费和邮寄费)汇至:100081北京理工大学机电工程学院严楠收,款到后发书。