

文章编号: 1006-9941(2009)05-0527-04

3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱的两种合成方法

杨建明, 薛云娜, 李春迎, 葛忠学, 吕 剑

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:分别采用邻二脞氧化脱氢和氧化脞二聚反应两种方法合成了3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱,并利用红外光谱、核磁共振、元素分析、DSC等对其进行了表征。邻二脞氧化脱氢法经苯偶酰硝化反应、羟胺加成、邻二脞氧化关环反应得到目标化合物,总收率为32.4%;氧化脞二聚法经苯甲脞加成、重氮化、氧化脞二聚反应、硝化反应得到了目标产物,总收率为21.0%。DSC结果表明氧化呋咱环开裂放热峰值为280.7℃,放热量为1142 J·g⁻¹。

关键词:有机化学;合成;3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱

中图分类号: TJ55; O62

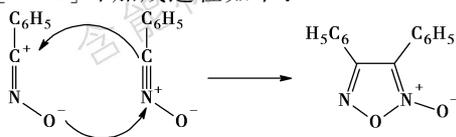
文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.007

1 引言

呋咱环是由C、N、O原子构成的1,2,5-噁二唑,且氧化呋咱环中存在配位的氧原子,分子内没有氢原子,是典型的“无氢炸药”或“零氢炸药”,作为含能材料可改善体系的氧平衡,增大爆压,对大幅度提高低特征信号推进剂和清洁推进剂能量具有非常重要的意义。另外,氧化呋咱环还可赋予其衍生物环张力和高标准生成焓^[1-2],具有良好的热稳定性,因此氧化呋咱环是高能量密度化合物分子结构设计中理想的结构单元^[3-5]。

近年来,对氧化呋咱环化合物的合成研究已经取得了很大进展,各种带有不同取代基的氧化呋咱类化合物相继被合成出来,极大地丰富了我国高能量密度材料的种类^[6-7]。硝基取代的芳基氧化呋咱类化合物分子内同时含有硝基苯及氧化呋咱环,具有较高的能量和热稳定性,可作为一类高能量低感度的含能材料。3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱是典型的芳基氧化呋咱类化合物,其合成过程涉及硝化反应、邻二脞脱水反应或氧化脞二聚反应等。在氧化脞二聚反应中,苯甲酰氯脱去一分子HCl,获得活性中间体苯基氧化脞,其反应活性极强,容易发生[3+2]环加成反应目标产物,其[3+2]环加成过程如下:



收稿日期:2009-03-09;修回日期:2009-04-25

基金项目:国防“973”项目基金资助(No. 613740203)

作者简介:杨建明(1974-),男,高级工程师,主要从事有机合成研究。
e-mail: yangjm204@163.com

在环加成反应中,脞氧化物既是1,3-偶极体又是亲偶极体,这可能是因为脞氧化物同时拥有一个高能量的HOMO轨道和一个低能量的LUMO轨道,导致其反应活性较高,且这一反应为立体选择性反应。例如苯乙脞氧化物和丙烯酸反应可顺利生成3-苯基-4,5-二氢异噁唑-4-羧酸^[8],与(E)-肉桂酸甲酯反应得到的是反-4-(3,5-二苯基-4,5-二氢异噁唑)羧酸甲酯,因此,氧化脞中间体已广泛用于立体选择性有机合成反应中^[9]。基于此,本实验采用邻二脞氧化关环反应和氧化脞二聚反应合成3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱,分析了两种合成方法的特点,以为新型氧化呋咱环的合成路线设计提供借鉴。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

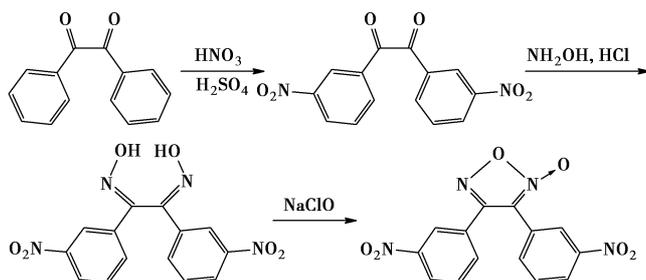
苯偶酰:化学纯,成都市科龙化工试剂厂;盐酸羟胺:分析纯,成都市科龙化工试剂厂;次氯酸钠:分析纯,西安福晨化学试剂有限公司。其它均为分析纯试剂。

NEXUS 870型傅立叶变换红外光谱仪,美国热电尼高力公司;AV500型(500MHz)超导核磁共振仪,瑞士BRUKER公司;VARIO-EL-3元素分析仪,德国EXEMETAR公司;日本岛津LC-2010A ht液相色谱仪;X-4数字显示显微熔点测定仪,北京泰克仪器有限公司。

2.2 实验过程

2.2.1 邻二脞脱水合成3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱

以苯偶酰为起始原料,经硝化反应、羟胺加成、邻二脞氧化关环等步骤得到3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱,合成路线见Scheme 1。



Scheme 1

1,2-双(3'-硝基苯-1'-基)苯偶酰的合成

搅拌下向 100 mL 三口瓶中加入苯偶酰 3 g (0.014 mol), 预先配制好的体积比为 1 : 1 硝硫混酸 10 g, 缓慢升温至 130 °C, 保温反应 3 h, 停止搅拌, 自然冷却至室温, 析出黄色粘稠物, 过滤水洗至中性。再用丙酮将其溶解, 滤去不溶物, 蒸除溶剂得黄色固体 3.6 g 粗品, 经正己烷和乙酸乙酯 1 : 1 混合溶剂重结晶, 得黄色晶体 1.9 g, 收率 59.3%, 纯度为 99.5%。m. p. 122 ~ 124 °C。¹H NMR (DMSO, δ): 8.92 (t, $J = 8$ Hz, 2H), 8.46 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 8.59 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 8.78 (s, 2H)。IR (KBr, cm^{-1}): 1529 (苯环), 1349 ($-\text{NO}_2$)。元素分析 $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$ (%): 理论值 (实测值) C 56.0 (55.64), H 2.68 (2.67), N 9.33 (9.33)。

1,2-双(3'-硝基苯-1'-基)苯基乙二肼的合成

向 500 mL 三口瓶中加入 7.0 g (0.027 mol) 1,2-双(3'-硝基苯-1'-基)苯偶酰, 搅拌下加入 94 mL 吡啶, 16.1 g 盐酸羟胺 (0.23 mol) 和 94 mL 无水乙醇。加热体系至回流, 温度 90 °C, TLC 跟踪反应, 96 h 后停止搅拌, 反应结束。反应液冷却至室温, 减压蒸除溶剂, 加水溶解, 并用乙酸乙酯 (100 mL \times 3) 萃取, 无水硫酸镁干燥, 减压蒸除溶剂, 得浅黄色固体, 烘干得 5.1 g, 收率 68%。m. p. 242 ~ 244 °C。¹H NMR (DMSO, δ): 7.76 (t, $J = 8$ Hz, 2H), 7.91 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 8.38 (s, 2H), 8.58 (s, $J = 8$ Hz, 2H), 11.98 (s, 2H)。IR (KBr, cm^{-1}): 1610, 1575 (苯环), 993 ($\text{C}=\text{N}-\text{O}$)。元素分析 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ (%): 理论值 (实测值) C 50.90 (50.89), H 3.03 (3.04), N 16.97 (17.05)。

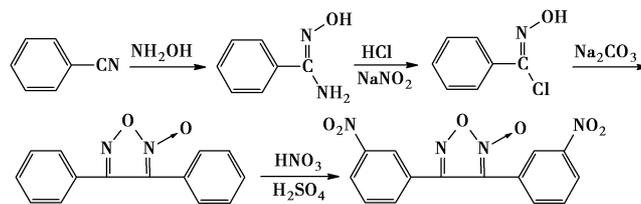
3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化咪唑的合成

搅拌下将 2 g (0.007 mol) 1,2-双(3'-硝基苯-1'-基)苯基乙二肼加入 100 mL 三口瓶中, 再加入 20 mL 浓度为 10% 的次氯酸钠水溶液, 逐步升温至 80 °C, 液相色谱 (TLC) 跟踪反应, 约需 1.5 h 反应结束。停止搅拌, 反应液冷却至室温, 析出固体, 过滤, 洗涤, 烘干得浅黄色固体 1.6 g, 收率 80.4%, 纯度 99.8%。经结

构鉴定证实为 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化咪唑。m. p. 154 ~ 156 °C。¹H NMR (DMSO, δ): 8.475 (T, 1H, $J = 2$ Hz), 8.445 ~ 8.466 (M, 1H), 8.393 ~ 8.414 (M, 1H), 8.374 (T, 1H, $J = 2$ Hz), 7.965 (D, 1H, $J = 8$ Hz), 7.916 (D, 1H, $J = 8$ Hz), 7.842 (T, 1H, $J = 8$ Hz), 7.819 (T, 1H, $J = 8$ Hz)。¹³C NMR (DMSO, δ): 155.17, 147.94, 147.81, 135.37, 134.78, 131.06, 130.79, 127.49, 125.89, 125.49, 124.13, 123.77, 123.22, 113.91。IR (KBr, cm^{-1}): 1591, 1578 (苯环), 997 (氧化咪唑环), 1533, 1351 ($-\text{NO}_2$), 3093, 1511, 1492, 705 (苯环)。元素分析 $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$ (%): 理论值 (实测值) C 17.07 (17.21), H 2.46 (2.44), N 51.23 (51.33)。

2.2.2 氧化脒二聚合成 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化咪唑

以苯甲腈为原料, 经加成、重氮化反应、氧化脒二聚、硝化反应等步骤得到 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化咪唑, 合成路线见 Scheme 2。



Scheme 2

苯甲酰胺肼的合成

搅拌下, 将 10 g (0.097 mol) 苯甲腈溶解于 100 mL 去离子水中, 然后分批加入 15 g (0.216 mol) 盐酸羟胺, 并用质量分数为 30% 的氢氧化钠溶液将反应液 pH 值调节至 10, 30 °C 保温 1 h, 加热回流 2 h, 无水乙醚提取, 无水硫酸镁干燥, 旋转蒸发后得到白色固体 12.6 g, 收率 95%。m. p. 58 ~ 60 °C。

苯甲酰氯肼的合成

将 2 g (0.015 mol) 苯甲酰胺肼溶解于 20 mL 水中, 5 °C 以下滴加浓盐酸 8 mL 后, 滴加 1 g (0.015 mol) 亚硝酸钠水溶液, 然后在 5 °C 以下反应 4 h, 升温到 30 °C 反应 2 h, 二氯甲烷提取 (3 \times 10 mL), 无水硫酸镁干燥, 旋转蒸发后得到黄色油状物 2.8 g, 收率 90%。

3,4-二苯基氧化咪唑的合成

将 3 g (0.019 mol) 的苯甲酰氯肼搅拌下溶解于 40 mL 无水乙醚中, 0 ~ 3 °C 下滴加质量分数 3% 碳酸钠水溶液 35 mL, 0 ~ 5 °C 以下保温反应 3 h 后, 蒸除乙醚, 过滤、水洗、烘干得白色晶体 1.6 g, 收率 67%。m. p. 98 ~ 100 °C。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO, δ): 7.424 ~ 7.461 (m, 5H), 7.514 ~ 7.535 (m, 5H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO, δ): 156.6, 131.1, 130.6, 129.0, 128.9, 128.8, 128.2, 126.3, 122.7, 114.5。 IR (KBr, cm^{-1}): 1593, 1575 (苯环), 989 ($\text{C}=\text{N}-\text{O}$)。元素分析 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (%): 理论值(实测值) C 70.24 (70.59), H 4.38 (4.20), N 10.93 (11.23)。

3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱的合成

搅拌下,将 4 g (0.017 mol) 3,4-二苯基氧化呋咱溶解于 40 mL 98% 的浓硫酸中,滴加 98% 的硝酸,在室温反应 1.5 h 后,逐渐缓慢升温至 85 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ 反应 3 h,过滤,冷水洗涤,所得淡黄色固体经低温干燥,称重为 2.0 g,收率 36.7%。产物结构表征与邻二肼脱水反应产物结构一致,为 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱。

3 结果与讨论

3.1 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱的热分解

为了研究 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱的热分解特性,对其进行 DSC 分析 ($10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$),结果见图 1。可以看出,图 1 中在 184 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现了一个尖锐吸热峰,其峰温为 184.2 $^{\circ}\text{C}$,这应为 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱的熔化吸热过程。由于 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱环内存在活性氧,该配位氧原子易于断裂,使得分子较为活泼,因此随着温度升高,在 280.7 $^{\circ}\text{C}$ 处出现了氧化呋咱环开裂的放热峰,放热量为 $1142\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$;当温度继续升高,在 438.3 $^{\circ}\text{C}$ 出现了新的放热峰,其可能为苯环的分解过程。

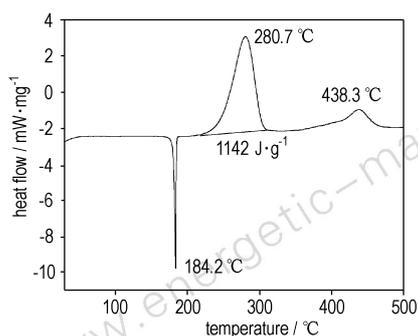


图 1 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱 DSC 曲线

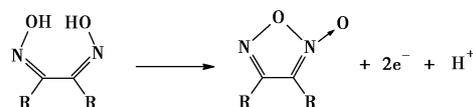
Fig. 1 DSC curve of 3,4-bis(3'-nitrophenyl-1'-yl) furoxan

3.2 两种合成方法分析

通常氧化呋咱环有多种合成方法,主要有二肼脱氢、邻硝基肼脱水、邻硝基叠氮脱氮、氧化氰环化及电化学氧化法。邻二肼氧化脱氢合成氧化呋咱环为 3 步反应,第 3 步反应为邻二肼脱水反应,氧化剂的选择尤为重要,其中次氯酸钠、醋酸铅(IV)或四氧化二氮都

是很好的氧化剂^[10]。实验发现,采用高锰酸钾和硝酸为氧化剂,在温度 25 $^{\circ}\text{C}$,氧化剂与邻二肼摩尔比为 5 ~ 10 时,反应 2 ~ 5 h,邻二肼可顺利氧化生成氧化呋咱环,但反应生成较多的完全氧化副产物,且容易使产品着色。

一般认为该反应是在氧化剂作用下,使邻二肼得到一对电子顺利生成氧化呋咱环,反应进行的难易程度不仅与氧化剂的氧化/还原电势相关,而且与反应体系的 pH 密切相关,生成 1 mol 氧化呋咱环同时产生 1 mol 氢离子,过程如下:



随着反应的进行,反应体系 pH 值逐渐下降,若在反应体系中存在一定量碱性物质,将对生成的氢离子起到中和作用,有利于促进反应向生成目标产物的方向进行,大大加速氧化脱氢成环的速率。通常邻二肼存在顺反式两种构型,其中反式构型能量较低,只有在克服一定的能垒后形成顺式邻二肼时才能进行氧化还原反应转变成氧化呋咱环。1,2-双(3'-硝基苯-1'-基)苯基乙二肼分子结构中,存在取代苯基和邻二肼的共轭效应和空间效应因素的作用,因而其绝大多数为顺式构型,有利于提高其氧化成环的效率。

氧化肼二聚法合成氧化呋咱环为 4 步反应,其中提高收率的关键是氧化肼二聚反应中控制温度,其加料温度和反应温度必须控制在 5 $^{\circ}\text{C}$ 以下,且在后处理中必须除去低沸点乙醚介质,否则 3,4-二苯基氧化呋咱粗品中杂质不易分离,给后续重结晶带来诸多不便。第 4 步是硝酸/硫酸混合介质中的硝化反应在,而氧化呋咱环自身的结构特征决定了其硝化过程为酸敏感性反应,且在加热状态下 (85 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$),3,4-二苯基氧化呋咱容易开环进行异构化,生成较多聚合副产物,最终导致 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱的合成收率较低。

4 结论

(1) 研究了 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱的两种合成方法,邻二肼氧化脱氢法和氧化肼二聚法。邻二肼氧化脱氢法为 3 步反应,苯偶酰经硝化反应、羟胺加成反应、邻二肼氧化关环反应而得目标产物。氧化肼二聚法为 4 步反应,以苯甲肼为原料,经加成、重氮化、氧化肼二聚、硝化反应得到了 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱。

(2) 分析了两种合成方法的特点,其中氧化脒二聚法中硝化反应的开环异构化反应是收率低的主要原因。

(3) 研究了3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱的热分解特性,氧化呋咱环开裂放热峰温为280.7℃,放热量为1142 J·g⁻¹。

参考文献:

- [1] 李战雄. 呋咱和氧化呋咱基含能衍生物的合成、结构及性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2001.
- [2] 周彦水, 李健康, 黄新萍, 等. 3,4-双(4'-氨基呋咱基-3'-基)氧化呋咱的合成及性能[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. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(1): 54-56.
- [3] Shemereteev A B, Kulagina V O, Aleksandrova N S. Amino as key synthons for construction of high energetic materials[C] // Proc. 21th International Pyrotechnics Seminar, Beijing. 1995: 249-254.
- [4] 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: 5-10.
- [5] Shemereteev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings[J]. *J Heterocyclic Chem*, 1995, 32: 371-385.
- [6] Makhova N N, Ovchinnikov I V. Polynitroarylfuroxans-new thermostable, high dense explosives[C] // Proceedings of the Beijing International Symposium on Pyrotechnics and Explosives, Beijing. 1995: 233-236.
- [7] Krishnamurthy V N, Talawar M B, Vyas S M, et al. Synthesis and characterization of diarylfuroxans[J]. *Defence Science Journal*, 2006, 56(4): 551-557.
- [8] Mange R Y, Shrikant T S, Devendra S P, et al. Studies in 3,4-diaryl-1,2,5-oxadiazoles and their N-oxides: Search for better COX-2 inhibitors[J]. *Acta Pharm*, 2007, 57: 13-30.
- [9] Wang P, Xian M, Tang X, et al. Nitric oxide donors: Chemical activities and biological applications[J]. *Chem Rev*, 2002, 102: 1091-1134.
- [10] 艾歇尔 T, 豪普特曼 S. 杂环化学[M]. 化学工业出版社: 北京, 2006: 160.

Two Synthetic Methods of 3,4-Bis(3'-nitrophenyl-1'-yl) furoxan

YANG Jian-ming, XUE Yun-na, LI Chun-ying, GE Zhong-xue, Lü Jian
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: 3,4-Bis(3'-nitrophenyl-1'-yl) furoxan was synthesized by two methods (oxidative dehydrogenation reaction and dimerization reaction of nitrile oxide). The target compound was characterized by IR, NMR, elemental analysis and DSC. The target compound was obtained with yield of 32.4% by the oxidative dehydrogenation reaction which involved nitration of benzil, hydroamine addition, and oxidative cyclization, and the target compound was obtained with yield of 21.0% by the dimerization reaction of nitrile oxide which involved hydroamine addition of benzonitrile, diazotization, intermolecular cyclization and nitration of 3,4-bisphenyl furoxan. DSC curve shows that the exothermic peak of the opening-ring for 3,4-bis(3'-nitrophenyl-1'-yl) furoxan is 280.7℃ with releasing heat of 1142 J·g⁻¹.

Key words: organic chemistry; synthesis; 3,4-bis(3'-nitrophenyl-1'-yl) furoxan