

文章编号: 1006-9941(2012)01-0026-04

1-甲基-3-氨基-5-硝基-1,2,4-三唑的合成新工艺

周群, 王伯周, 贾思媛

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以甲基胍为原料, 与盐酸反应得到盐酸甲基胍, 再与二氰二胺在 50 °C 进行缩合环化反应, 调节溶液 pH 值, 经重氮化反应合成含能化合物 1-甲基-3-氨基-5-硝基-1,2,4-三唑 (DNMT), 总收率 62.3%, 纯度 99.4%, 并用红外光谱、核磁共振、质谱、元素分析等方法表征了其结构。探讨了缩合环化反应工艺条件, 确定适宜的反应条件为: 溶剂为乙醇, $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4) : n(\text{NH}_2\text{NHCH}_3 \cdot 2\text{HCl}) = 1 : 1.1$, $\text{pH} = 8 \sim 9$, 成盐组分是盐酸, 重结晶溶剂为丙酮。

关键词: 有机化学; 含能材料; 二氰二胺; 1-甲基-3-氨基-5-硝基-1,2,4-三唑 (DNMT); 合成

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.007

1 引言

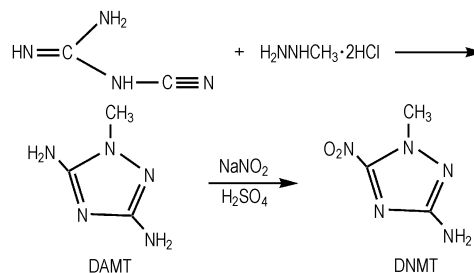
目前, 新型高能钝感炸药是含能材料的重要研究领域, 硝基唑类的衍生物由于氮元素的质量分数高于碳氢, 普遍具有正生成焓高、感度较低、热稳定性好、环境友好等优良特点, 是一类高密度、高能量、低感度的耐热炸药^[1-4]。

根据文献[5-6]报道, 硝基唑类化合物 1-甲基-3-氨基-5-硝基-1,2,4-三唑的合成路线至少分为两步: 第一步将 3,5-二氨基-1,2,4-三唑氧化生成 3,5-二硝基-1,2,4-三唑; 第二步用卤代烷和硫酸对 3,5-二硝基-1,2,4-三唑进行烷基化, 生成目标化合物。此工艺步骤较长, 每步均需复杂处理得到较纯的中间体后, 才能进行下步反应, 操作较繁琐, 且合成总收率不高。

3,5-二氨基-1,2,4-三唑 (DAT)^[7] 是一种重要的炸药中间体, 其合成方法是以水合胍为原料, 与浓盐酸反应得到二盐酸胍, 再与二氰二胺于 50 °C 进行缩合环化反应, 调节溶液 pH 值, 用甲醇萃取, 浓缩萃取液后得到白色固体 DAT。

本研究参照文献[7]DAT 的合成方法, 以甲基胍为原料, 与盐酸反应得到盐酸甲基胍, 再与二氰二胺在 50 °C 进行缩合环化反应, 调节溶液 pH 值 8~9, 生成中间体 1-甲基-3,5-二氨基-1,2,4-三唑 (DAMT), 此中间体不需分离、提纯, 直接用于下步反应, 经亚硝酸钠重氮

化方法一步合成出了 1-甲基-3-氨基-5-硝基-1,2,4-三唑 (Scheme 1)。该方法原料易得、操作简单、收率高。



Scheme 1

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪, 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 型元素分析仪, 德国 EXEMETAR 公司; GCMS-QP2010 型质谱仪, 日本岛津公司; LC-2010A 高效液相色谱仪, 日本岛津公司; DSC-60 型差示扫描仪, 美国 TA 公司。

二氰二胺、甲基胍、盐酸、氢氧化钠、硫酸、亚硝酸钠、乙酸乙酯、丙酮均为分析纯。

2.2 合成步骤

2.2.1 1-甲基-3,5-二氨基-1,2,4-三唑 (DAMT) 的合成

在装有温度计、电动搅拌器的三口瓶中加入 2.3 g (0.05 mol) 甲基胍和 15 mL 无水乙醇, 冰水浴冷却后, 搅拌下缓慢滴加 10 mL 37% 浓盐酸, 于 20 °C 反应 2 h 后加入二氰二胺 3.7 g (0.045 mol) 和 20 mL 水, 升温

收稿日期: 2011-01-07; 修回日期: 2011-03-05

作者简介: 周群 (1967-), 女, 高级工程师, 主要从事含能材料合成研究。e-mail: maoliangxu@yahoo.com.cn

到 40 °C, 搅拌 5 h, 然后降温到 20 °C。用 10% 氢氧化钠调节溶液 pH = 8 ~ 9, 得到 DAMT 溶液, 备用。

2.2.2 1-甲基-3-氨基-5-硝基-1,2,4-三唑 (DNMT) 的合成

在装有温度计、电动搅拌器的三口瓶中加入 34.5 g (0.5 mol) 亚硝酸钠和 50 mL 水, 升温到 50 °C, 于 1.5 h 内滴加混合 27 mL (2.5 mol · L⁻¹) 硫酸的 DAMT 溶液, 然后滴加 20 mL 80% 硫酸, 加热回流 30 min, 冷却到 20 °C, 加入乙酸乙酯分批萃取, 合并萃取液, 用饱和碳酸氢钠溶液洗涤、干燥, 浓缩后, 用丙酮精制后纯度 99.4% (HPLC), 得到黄色固体 4.0 g, 总收率 62.3%。

¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz), δ: 7.016 (s, 2H, NH₂), 3.655 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (DMSO-d₆, 500 MHz), δ: 158.930 (三唑环 C—NO₂), 156.432 (三唑环 C—NH₂), 40.020 (—CH₃)。IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3430, 3174, 3291 (—NH₂); 3234, 1656 (—NH); 1504, 1317 (—NO₂), 1316, 2849 (—CH₃)。EI-MS *m/z* (%): 143 (M⁺, 95), 71 (100), 43 (75), 30(45)。元素分析 (C₃H₅N₅O₂), %, 实测值 (计算值): C 25.35 (25.17), H 3.65 (3.50), N 49.31 (48.95)。

DSC (10 °C · min⁻¹) 261.1 °C (吸热峰), 如图 1 所示。

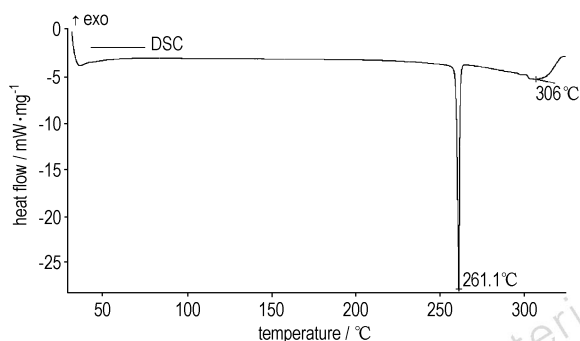


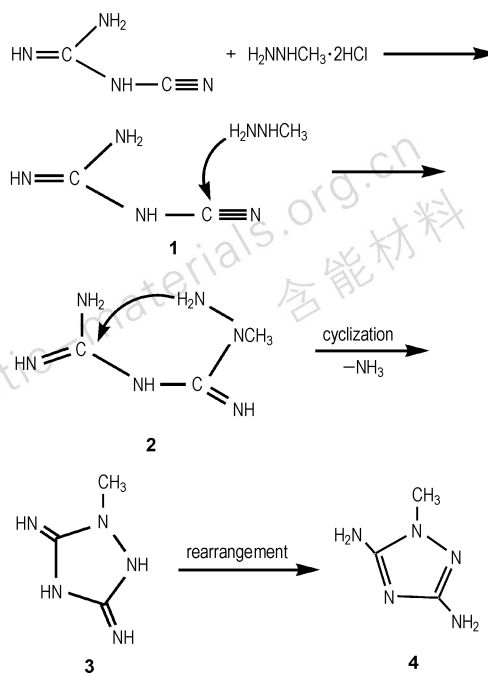
图 1 DNMT 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of DNMT

3 结果与讨论

3.1 缩合环化反应机理初探

首先甲基胍与盐酸反应生成甲基胍的二盐酸盐, 然后与二氰二胺发生亲核加成反应获得中间过渡态 1, 中间过渡态 1 的胍基进攻分子内胍基上的双键成环生成中间过渡态 2, 然后脱氨形成双键得到中间过渡态 3, 最后进行分子内重排得到中间体 4, 其反应历程如下:



Scheme 2 Proposed mechanism of the condensation and cyclization for synthesis of DAMT

由于中间体 4 中三唑环上的氮原子的亲核性, 需用 10% 氢氧化钠将中间体 4 中和到 pH = 8 ~ 9, 成为 1-甲基-3,5-二氨基-1,2,4-三唑, 在弱碱性条件下, 才能进行重氮化反应。

3.2 影响反应收率的因素

3.2.1 反应介质的选择

在缩合环化反应时, 反应介质对收率影响很大。本实验选择甲醇、乙醇、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、水等不同介质, 二氰二胺与甲基胍二盐酸盐在 20 °C 反应 2 h, 研究反应介质对缩合环化反应收率的影响, 实验结果见表 1。

表 1 溶剂对反应收率的影响

Table 1 Effect of different solvents on yield

No.	solvent	yield/%
1	CH ₃ OH	84.1
2	C ₂ H ₅ OH	87.2
3	DMF	64.3
4	DMSO	51.4
5	H ₂ O	70.2

从表 1 可看出, 选择乙醇为反应溶剂, 收率最高 87.2%。根据文献 [8], 过渡态的电荷小于反应物的电荷分布时, 溶剂的极性增强, 不利于过渡态的形成,

使反应速度降低。在极性非质子溶剂中,有利于通过溶剂分子的电子排斥作用,使亲核负离子的进攻作用增强,故反应速度较慢而收率较高。

3.2.2 反应酸的选择

在确定反应体系中的溶剂为乙醇后,选择酸化食盐的酸就很重要,本研究分别选用硝酸、盐酸、硫酸进行试验,由于硝酸与溶剂乙醇反应易形成硝酸酯,有一定危险性,不宜选用;硫酸反应物较粘稠,有黄色油状物;盐酸反应效果较好,产物是白色固体。最后确定为盐酸,成盐产物是甲基胍二盐酸盐。

3.2.3 反应料比的影响

反应料比是影响中间体 DAMT 收率的重要因素,当二氰二胺过量时,有副产物胍唑并胍唑产生,杂质增加,影响反应收率和纯度;若甲基胍二盐酸盐过量较多时,后处理发生困难。故研究了二氰二胺与甲基胍二盐酸盐不同料比于 20 °C,反应 5 h 对中间体收率的影响,结果见表 2。表 2 结果表明,二氰二胺与甲基胍二盐酸盐的较佳料比为 1 : 1.1。

表 2 反应料比对中间体收率的影响

Table 2 Effect of the ratio on yield of intermediate DAMT

$n(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_4) : n(\text{NH}_2\text{NHCH}_3 \cdot 2\text{HCl})$	1 : 1	1 : 1.1	1 : 1.2
yield/%	77	89	81

3.2.4 pH 值的影响

pH 值的高低对反应有着重要的影响,碱性太强或太弱,都不利于反应。故在一定条件下研究了不同 pH 值对反应的影响,结果见表 3。实验条件为: 20 °C 时加入二氰二胺 3.7 g (0.045 mol) 和 20 mL 水,并升温到 40 °C,搅拌 5 h,然后降温到 20 °C,用 10% 氢氧化钠调节溶液 pH 值。

表 3 pH 值对反应收率的影响

Table 3 Effect of pH on yield

pH	4 ~ 5	8 ~ 9	>10
character	/	white solid	yellow buttery
yield/%	/	89	/

在中间体 DAMT 的合成反应中,二氰二胺与甲基胍二盐酸盐反应生成 1-甲基-3,5-二氨基-1,2,4-三唑的盐酸盐,此时溶液显酸性,不利于下一步反应的进行,需中和为弱碱性,生成 1-甲基-3,5-二氨基-1,2,4-三唑,才有利于下一步反应的进行。但若碱性太强,pH > 10,产物为黄

色油状物。由表 3 实验结果,确定较佳 pH = 8 ~ 9。

3.3 重结晶处理工艺

DNMT 粗品中含有少量无机盐和有机盐,用乙酸乙酯及三氯甲烷做重结晶溶剂,虽能有效去除无机盐,但不能完全去除有机杂质,得到的产品纯度不高,并且产品 DNMT 在乙酸乙酯及三氯甲烷中的溶解度不大,需要的溶剂较多。以精制 2 g DNMT 粗品为例,需要乙酸乙酯及三氯甲烷为 100 mL,而采用丙酮作重结晶溶剂,处理同样 2 g DNMT 粗品只需溶剂 30 mL,精制纯度可达 99.4%,结果见表 4。

表 4 精制溶剂对 DNMT 纯度的影响

Table 4 Effect of solvent on yield and purity of DNMT

solvent	purity/%	volume/mL	yield/%
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	89	100	73
CHCl_3	92	100	71
CH_3COCH_3	99.4	30	78

4 结 论

(1) 采用二氰二胺和盐酸甲基胍为原料合成了化合物 1-甲基-3-氨基-5-硝基-1,2,4-三唑 (DNMT),总收率 62.3%,纯度 99.4%,DSC (10 °C · min⁻¹) 261.1 °C,并采用红外光谱、核磁共振光谱、元素分析、质谱等对其进行了结构表征。

(2) 确定了反应溶剂为乙醇,反应料比为 $n(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_4) : n(\text{NH}_2\text{NHCH}_3 \cdot 2\text{HCl}) = 1 : 1.1$,较佳 pH = 8 ~ 9,反应体系成盐组分为盐酸,重结晶溶剂为丙酮。

参考文献:

- [1] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1): 187-204.
- [2] Toriyabe K, Yamaguchi M, Itou Y, et al. 3-Triazolophenyl sulfide derivative and insecticide/Acaricide/Nematicide containing the same as active ingredient: WO 2006043635[P], 2006; Chem. Abstr. 2006, 144, 432816.
- [3] Hiskey M A, Chavez D E, Naud D N. Progress in high-nitrogen chemistry in explosives, propellants and pyrotechnics[C] // Proceeding of 27th International Pyrotechnics Seminar. Colorado, USA. July 16-21, 2000: 3-14.
- [4] 张海昊, 贾思媛, 王伯周, 等. 3-位氨基或硝基取代 5-硝基-1,2,4-三唑衍生物的合成与表征[J]. 含能材料, 2010, 18(1): 29-33. ZHANG Hai-hao, JIA Si-yuan, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis and characterization of 3-amino (nitro)-5-nitro-1,2,4-triazole derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(1): 29-33.
- [5] Chernyshev V M, Zemlyakov N D, Il'in V B, et al. Synthesis of

- 3,5-diamino-1,2,4-triazole [J]. *Prikl Khim*, 2000, 73: 791; *Chem Abstr*, 2000, 133, 252376.
- [6] Burchfield H P, Gullstrom D K. 3,5-Dinitro-1,2,4-triazoles and process for preparing same; US patent 3054800[P]. 1962.
- [7] 王伯周, 贾思媛, 王锡杰, 等. 3,5-二氨基-1,2,4-三唑的合成与表征[J]. *化学试剂*, 2007, 29(9): 563-564.
- WANG Bo-zhou, JIA Si-yuan, WANG Xi-jie. Synthesis and characterization of 3,5-diamino-1,2,4-triazole [J]. *Chemical Reagents*, 2007, 29(9): 563-564.
- [8] Jones RAY. *Physical and Mechanistic Organic Chemistry* [M]. New York: Cambridge University Press, 1979: 89.

New Synthetic Process of 1-Methyl-3-amino-5-nitro-1,2,4-triazole

ZHOU Qun, WANG Bo-zhou, JIA Si-yuan

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

Abstract: A new energetic compound, 1-methyl-3-amino-5-nitro-1,2,4-triazole (DNMT), was synthesized using a new synthetic process from hydrazine dihydrochloride and methyl hydrazine as starting material via condensation, cyclization and diazo-reaction. The yield of DNMT was 62.3% and its purity was more than 99.4%. The structure of DNMT was characterized by IR, MS, NMR and elemental analysis. The condensation synthetic process were discussed in detail. The optimum reaction condition was as follow: alcohol as reaction solvent, $n(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_4) : n(\text{NH}_2\text{NHCH}_3 \cdot 2\text{HCl}) = 1 : 1.1$, pH = 8-9, hydrochloric acid as acidifying agent, acetone as recrystallization solvent.

Key words: organic chemistry; energetic materials; hydrazine dihydrochloride; 1-methyl-3-amino-5-nitro-1,2,4-triazole (DNMT); synthesis

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.007