

缩合反应在炸药合成中的应用

朱春华

(西安近代化学研究所)

摘要 缩合反应是合成高能单质炸药及其中间体的重要反应之一。应用脱水、脱醇、脱卤化物及脱氮缩合,合成了多种环硝胺,并研究了影响反应的因素。

关键词 缩合反应 环硝胺 高能炸药

前言

随着对高能炸药能量和安定性要求的提高,它们的化学结构已从多硝基脂肪族和芳香族化合物转移到多硝基氮杂单环、多环及笼形化合物。合成多环硝胺的关键,在于它们的中间体合成,其中重要的反应之一是缩合反应^[1]。

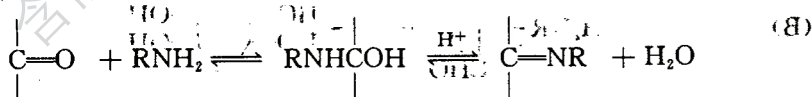
因篇幅所限,本文只概括介绍多环硝胺及其中间体的合成。

1 脱水缩合

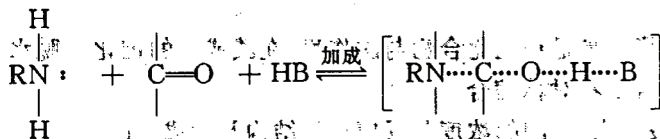
有机化合物的羟基、羰基与含有活泼氢的化合物易发生脱水缩合反应。本文通过实例,讨论脱水缩合在炸药合成中的应用。

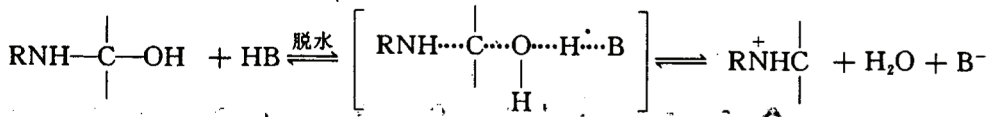
1.1 胺、酰胺、脲与醛的缩合

胺与醛脱水缩合,首先加成生成醇胺,然后,在酸或碱催化下,进一步发生可逆脱水反应,其通式如下:



在酸催化时,氢质子促使羰基或甲醇基质子化,亲核试剂胺向正碳离子进攻,完成加成及脱水过程。



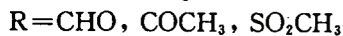
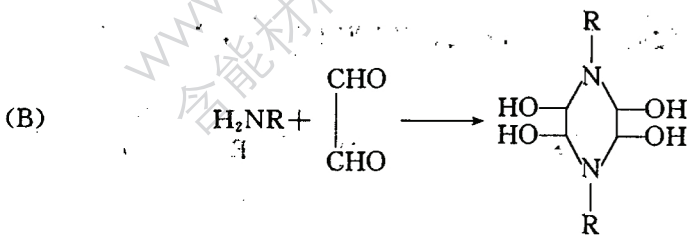
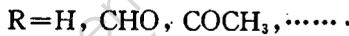
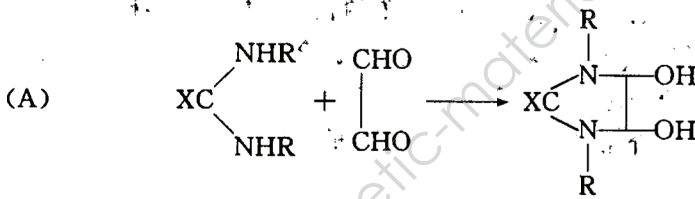


介质 pH 值是反应进行的重要影响因素。pH 值低对加成产物的脱水有利,可以加快脱水速度,但酸性过强,胺转化为惰性的共轭酸,游离胺的浓度减少,使胺进攻羰基成为速度控制阶段,影响反应进行。此外,反应温度、介质等也需根据不同类型的试剂性质进行选择。

我们研究了不对称缩合(加成与脱水分步进行)与对称缩合(加成与脱水一步进行)反应。作为醛组分,我们应用最多的是甲醛与乙二醛。

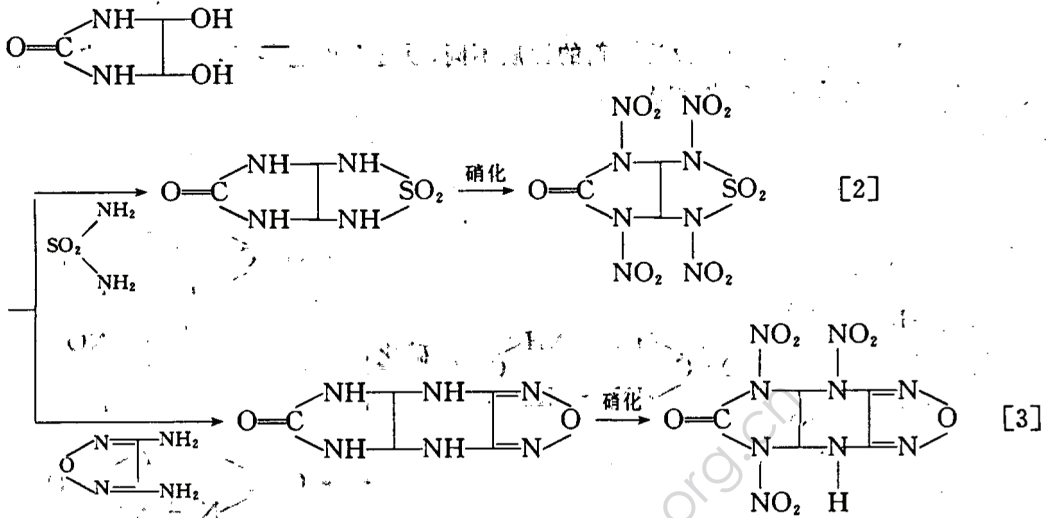
胺组分选用了乙二胺、胍衍生物、酰胺及脲等,研究表明,胺的碱性直接影响反应活性、反应条件的选择和生成物的结构。

醛胺加成,我们选用了部分文献报道的中间体,在合成条件上适当改进。

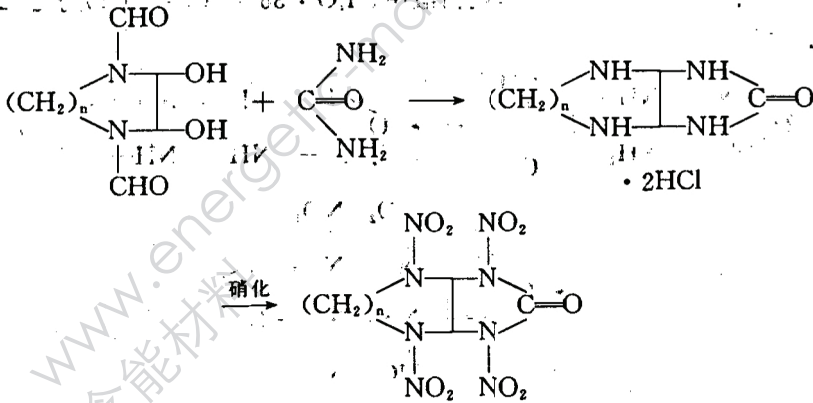


醛胺缩合的第二步是羟基化合物与胺作用,在酸或碱的催化下脱水。我们研究了一步对称脱水缩合及两步不对称缩合。

研究发现,酸催化时,酸的浓度与反应物的结构及生成物的性质关系较大。当醇胺中氨基的氮上不带取代基,反应产物以游离状态分离时,则可以在稀酸中缩合,例如:



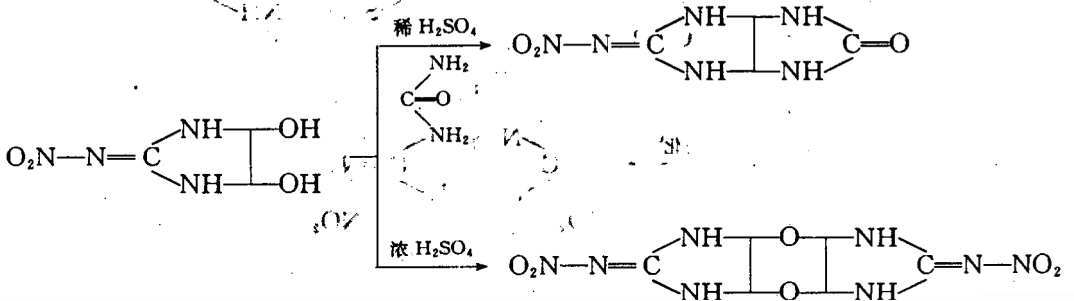
当羟基咪唑烷或哌嗪上带有酰基时，在酸中与胺、尿素反应得不到缩合产物，只有在浓酸中缩合，反应产物方以共轭酸的形式析出。



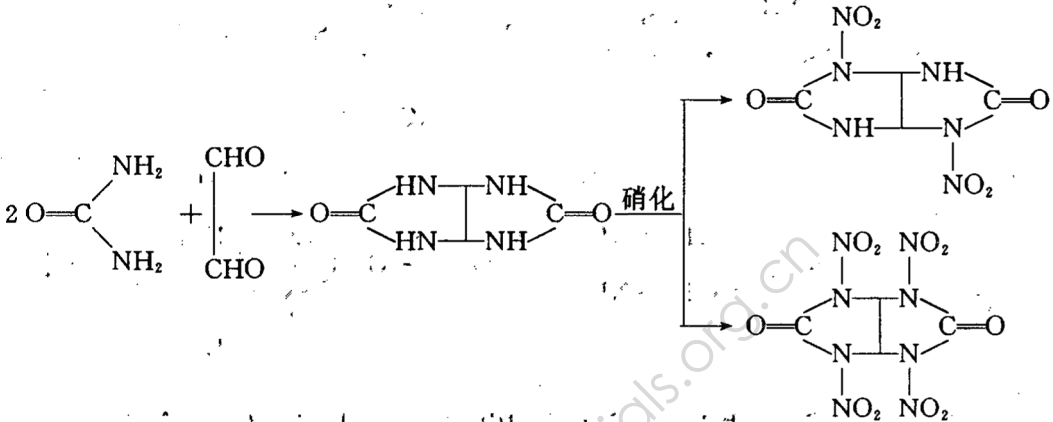
(n=1, 2)

估计 N-酰基咪唑烷或哌嗪羟基衍生物在浓酸中脱掉酰基成为共轭酸，有利于羟基相连碳上正电荷增加，对亲核反应有利。

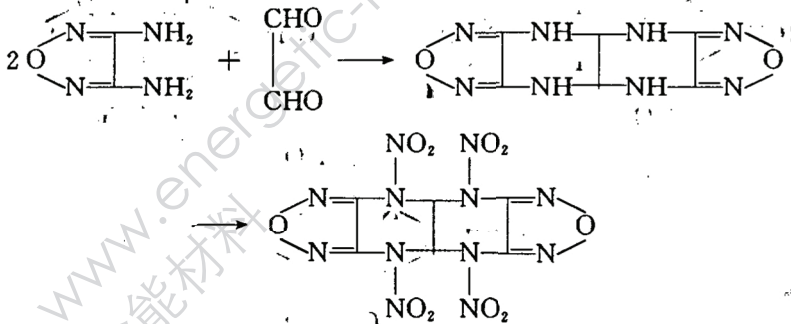
4,5-二羟基-2-硝亚氨基咪唑烷，在不同浓度的硫酸中缩合，可以分别得到两种产物。



一步对称脱水缩合,根据反应试剂的性质不同,反应条件也各异,如乙二醛与尿素在酸性水溶液中($\text{pH}=1$),合成甘脲。

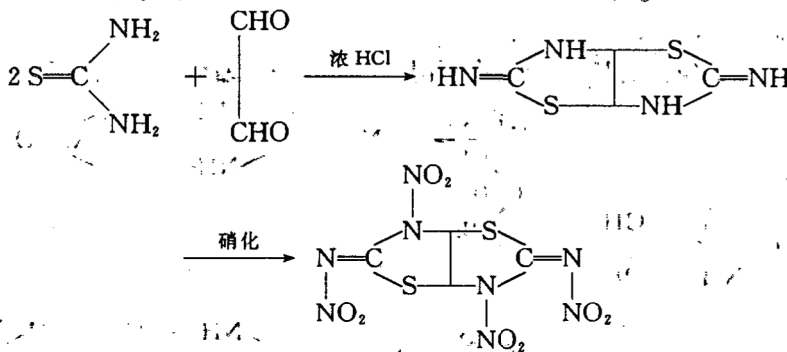


二氨基咪唑的碱性比尿素稍强,在稀酸中($\text{H}_2\text{O} : 36\% \text{HCl} = 2 : 1$)与乙二醛反应,同样可以得到对称缩合物^[3]。



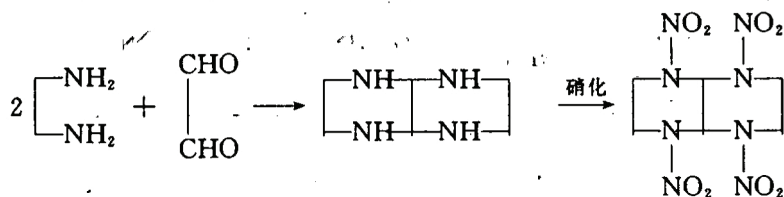
1982年美国也发表了此化合物代号 CL-15。

硫脲的碱性比脲弱,只有在浓酸中与乙二醛反应,得到异硫脲的双环衍生物。

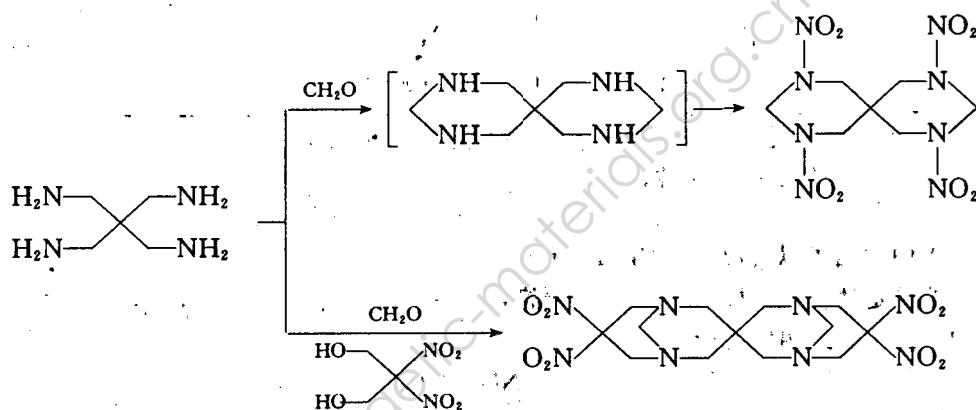


在硫脲分子中有两个反应中心,但作为亲核中心反应时,首先是 S 而不是 N。

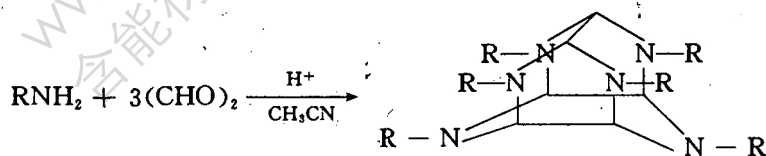
乙二胺碱性较强,在酸中易形成共轭酸,影响乙二醛缩合,但在无催化剂的情况下,可以反应生成双环化合物^[4]。



季戊四胺与甲醛及二硝基丙二醇对称缩合分别得到如下产物^[5]。



多硝基多环笼形化合物是 80 年代高能密度材料合成研究的重点之一,由于笼形分子具有高张力和高密度的特点,越来越引起人们的重视。据文献报道^[6],酸催化下,乙二醛与取代胺反应,脱水缩合合成取代异乎兹烷。



1.2 硝胺与醛缩合

伯硝胺是弱酸,但硝胺基氮上的氢原子比较活泼,能够与醛反应得到加成及脱水产物。

合成环硝胺所用的多元伯硝胺本身稳定性较差,所以反应介质的 pH 值非常重要,为此,我所对几种伯硝胺进行了稳定性研究(见表 1)^[7]。

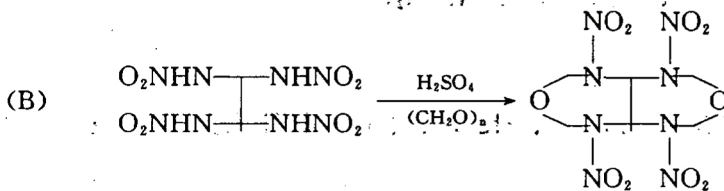
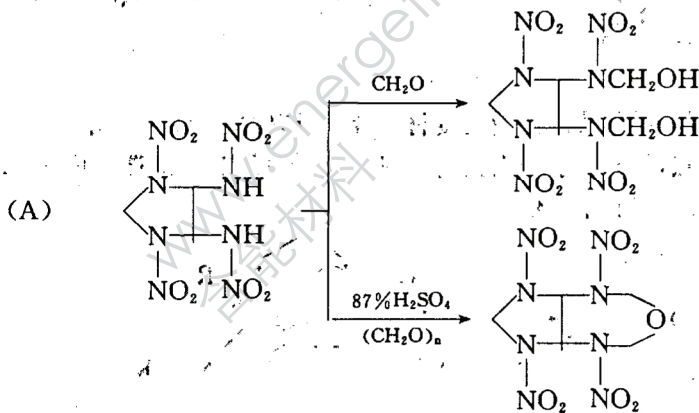
表1. 硝胺的半分解期与介质 pH 值关系^{1),2)}

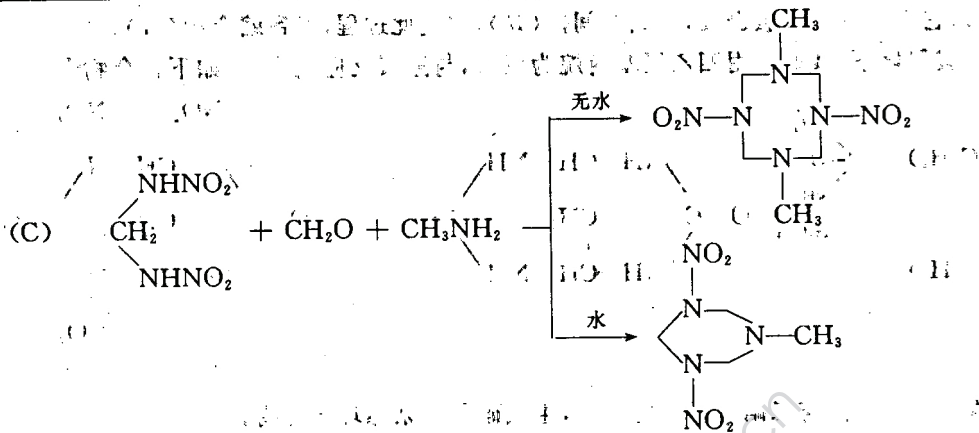
半分解期 pH 值	化合物 (分)	$\begin{array}{c} \text{NHNO}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{NHNO}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{NHN} - \text{NHNO}_2 \\ \\ \text{O}_2\text{NHN} - \text{NHNO}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{N} - \text{NHNO}_2 \\ \\ \text{N} - \text{NHNO}_2 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$
1.5		204	3.5	8
3.0		19	2.5	2.5
4.7		6	2	2
5.6		7.5	3	2
6.5		20	5	2
7.5		50	13	2
10		1025	3600	10

注:1) 70°C, 混合磷酸盐缓冲溶液浓度 1M, 硝胺浓度 0.02M.

2) 用气体体积法测定.

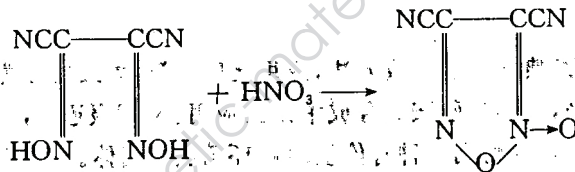
由表 1 中数据可以看出, 三种硝胺在 $\text{pH}=1.5$ 时稳定性较好, 当 $\text{pH}=10$ 时最稳定。由于硝胺的稳定性较差, 对反应条件要求严格, 我们进行过多种缩合研究, 都没有成功。仅在如下的反应中得到相应的产物。





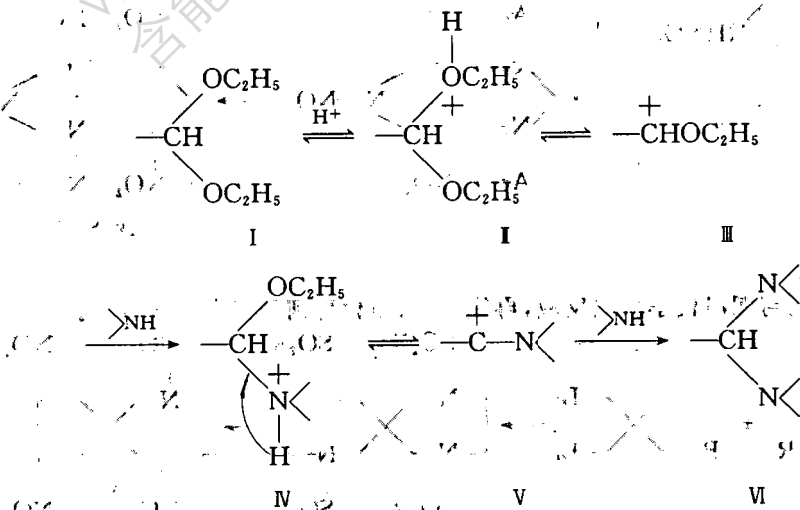
1.3 二肼脱水

二肼脱水是分子内缩合,在碱性介质中,二氨基二肼脱水,合成二氨基咪唑,它是合成咪唑类炸药的基本原料。二氨基乙二肼与硝酸作用,分子内环化脱水,合成二氨基氧化咪唑。



2 脱醇缩合

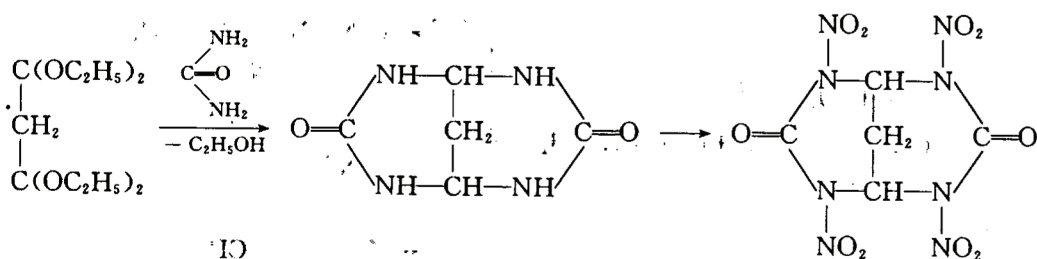
在酸催化下,缩醛与胺及其衍生物,可以进行脱醇缩合,生成胺的烷基化产物。其反应历程为:



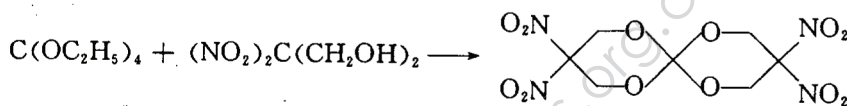
在酸催化下,缩醛(1)的一个氧首先质子化(12);接着脱去一分子乙醇,生成碳正离

子(III),它受亲核试剂胺进攻,得到中间体(IV),重复此过程,得到缩合物(VI)。

在酸催化下,我们选用四乙氧基丙烷为原料,与尿素反应,合成了如下化合物^[8]。

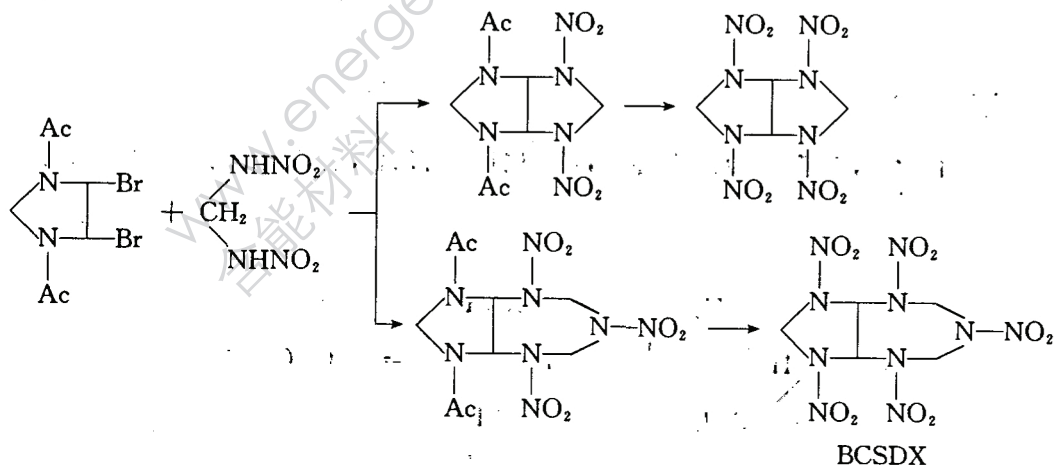


原碳酸四乙酯与二硝基丙二醇反应,生成硝基氧杂螺环化合物。

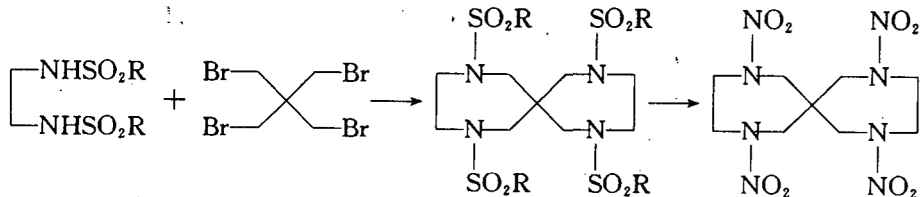


3 脱卤化物缩合

脱卤化物缩合是经典的有机合成方法,应用比较广泛,大致可分为脱卤化氢、脱卤素、脱卤盐等类型,近年来,在多环硝胺的合成中得到应用。文献报道^[6],二溴代咪唑烷衍生物与亚甲基二硝胺反应,可以得到两种有价值的双环硝胺中间体。

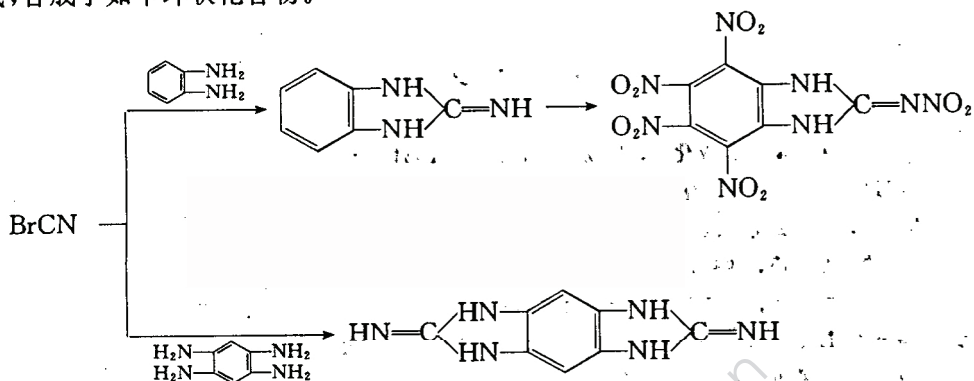


取代乙二胺与四溴代季戊烷反应,再经水解、硝化得到硝基螺环化合物。



BrCN 是比较活泼的试剂,为了合成环硝胺,我们研究了多元胺与溴化腈反应,脱溴

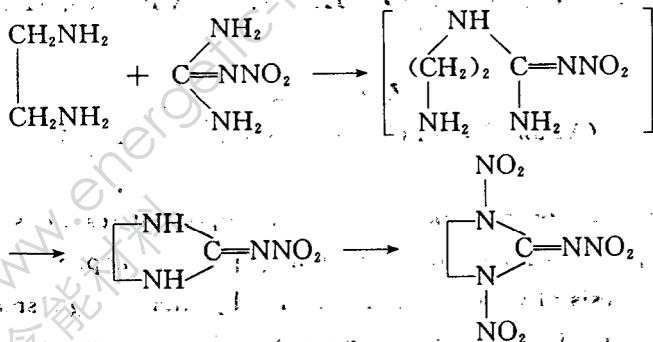
化氢,合成了如下环状化合物。



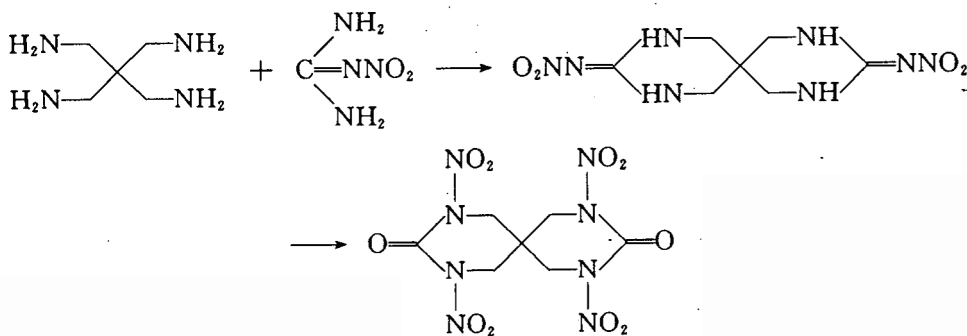
4 脱氨缩合

脱氨缩合可以分为分子间及分子内脱氨两种,有人曾用 ^{15}N 的方法,对芳胺进行机理研究^[9],认为是芳氨基取代另一胺组分的氨基,生成缩合物。我们曾研究过以下两种类型脱氨缩合及硝化。

硝基胍与乙二胺反应,由于硝基的吸电子作用,使得硝基胍中的碳显正性,有利于乙二胺的氨基向硝基胍的碳亲核进攻,经过两次脱氨,生成环硝胺。



季戊四胺与硝基胍脱氨缩合,得到螺环化合物,进一步硝化生成含羰基螺环硝胺。



参 考 文 献

- 1 周发歧主编. 炸药合成化学. 国防工业出版社, 1984.
- 2 施明达, 陈深坤, 朱春华. 单质炸药条编. 1976.
- 3 孙秋良, 付霞云等. 国际烟火技术与炸药学术会议论文集. 北京: 1987.
- 4 陈深坤. 火炸药, 1984, (3):25
- 5 符全军, 朱春华, 张子青. 博士论文. 1991.
- 6 Coon C L et al. 国际烟火技术与炸药学术会议文集. 北京: 1987.
- 7 宁安让, 王风山, 程永刚. 待发表. 1980.
- 8 洪关林, 朱春华等. 待发表. 1972.
- 9 Геллер Б А. Усп. Хим., 1987, 47(3):537

APPLICATION OF CONDENSATION REACTION IN THE SYNTHESIS OF EXPLOSIVE COMPOUNDS

Zhu Chunhua

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute)

ABSTRACT Condensation reaction is one of the important reactions for the synthesis of high energy explosive compounds. In present paper, the application of condensation reaction in the synthesis of various cyclonitramines by eliminating a small molecule such as water, alcohol, haloid, ammonia etc. was reported and the influential factors on condensation reactions were studied.

KEY WORDS condensation, high energetic explosive, cyclonitramine.