

## 3,3-二硝基氮杂环丁烷的 Mannich 反应研究

张教强 朱春华

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

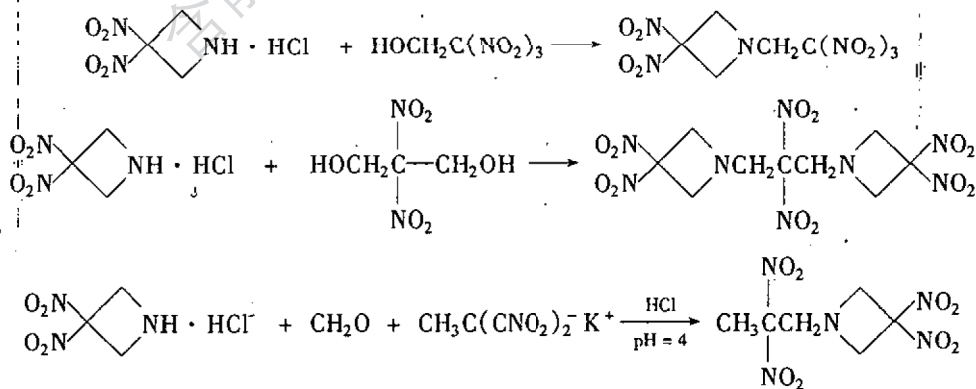
**摘要** 3,3-二硝基氮杂环丁烷分别与三硝基乙醇, 2,2-二硝基-1,3-丙二醇及 1,1-二硝基乙烷钾进行 Mannich 反应, 合成了 1-(2',2',2'-三硝基乙基)-3,3-二硝基氮杂环丁烷, 1,3-二(3',3'-二硝基氮杂环丁烷)-2,2-二硝基丙烷及 1-(3',3'-二硝基氮杂环丁烷)-2,2-二硝基丙烷。通过红外、核磁、元素分析对其结构进行了表征。

**关键词** 3,3-二硝基氮杂环丁烷 多硝基化合物 Mannich 反应

### 1 引言

我们在合成 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)的研究<sup>[1]</sup>中,曾合成了 3,3-二硝基氮杂环丁烷(DNAZ),该化合物的  $pK_b$  为 6.5,具有明显的碱性,与强酸及多硝基化合物生成盐<sup>[2]</sup>。但以 DNAZ 为胺组分的 Mannich 反应尚未见文献报道。本文研究了以 DNAZ 为碱组分,甲醛和多硝基烷分别为醛、酸组分的 Mannich 反应。三硝基甲烷和偕二硝基烷分子内存在活泼氢原子,又具有相当大的电离度,可以生成碳负离子参加反应,是合成多硝基胺的重要原料之一。通过 DNAZ 与三硝基乙醇、2,2-二硝基-1,3-丙二醇及甲醛、1,1-二硝基乙烷钾反应,成功地合成了三种新型多硝基化合物,同时对其反应特点进行了初步讨论。

### 2 合成反应



### 3 实验部分

#### 3.1 仪器及试剂

仪器: SP-100 红外分光光度仪, JNMC-90  $^1\text{H}$  核磁共振仪, PE-2400 元素分析仪。

试剂: DNAZ·HCl 自制, 三硝基乙醇, 2,2-二硝基-1,3-丙二醇 及 1,1-二硝基乙烷钾均按文献方法制备<sup>[3-5]</sup>, 其它试剂均为化学纯。

#### 3.2 实验

##### 3.2.1 1-(2',2',2'-三硝基乙基)-3,3-二硝基氮杂环丁烷的制备

0.4g(2.2mmol)三硝基乙醇溶于 20ml 水中, 搅拌下滴入由 0.4g(2.3mmol)DNAZ·HCl 溶于 10ml 水组成的溶液时, 溶液很快变浑浊, 析出沉淀, 滴加完后继续搅拌 30min, 冷却、静置、过滤, 冷水洗涤, 真空干燥得白色固体 0.4g(收率 60%), 用四氯化碳重结晶, 精制品 m.p.: 100 ~ 102℃。

IR(KBr 压片,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2949(w), 2899(w), 1602(s), 1581(s), 1441(m), 1416(m), 1334(s), 1305(s), 1243(m), 867(m), 806(m), 637(m), 545(m)。

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta$  4.54(4H, s),  $\delta$  4.92(2H, s)。

元素分析(% , 按  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_{10}$  计): 理论值 C, 19.36; H, 1.95; N, 27.10; 实测值 C, 19.57; H, 1.94; N, 27.23。

##### 3.2.2 1,3-二(3',3'-二硝基氮杂环丁烷)-2,2-二硝基丙烷的制备

0.3g(1.63mmol)DNAZ·HCl 溶于 10ml 水中, 在搅拌下分批加入 0.3g(1.58mmol)2,2-二硝基-1,3-丙二醇, 加完后于 40℃ 下搅拌 2h, 冷却静置, 用饱和的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液调至 pH 为 9, 析出沉淀, 过滤, 冷水洗涤, 真空干燥后得固体 0.4g(收率 60%)。m.p.: 84℃(分解)。

IR(KBr 压片,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2989(w), 2943(w), 1571(s), 1439(m), 1374(m), 1334(s), 1231(m), 866(m)。

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta$  4.40(4H, s),  $\delta$  4.22(4H, s),  $\delta$  3.91(2H, s),  $\delta$  3.54(2H, s)。

元素分析(% , 按  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_{12}$  计): 理论值 C, 25.48; H, 2.85; N, 26.41; 实测值 C, 25.70; H, 2.99; N, 26.40。

##### 3.2.3 1-(3',3'-二硝基氮杂环丁烷)-2,2-二硝基丙烷的制备

将 0.3g(2.00mmol)1,1-二硝基乙烷钾溶于 10ml 水中, 再用 1N 盐酸调至 pH 为 4, 滴入 0.2g 36% 甲醛溶液, 在室温下搅拌 30min 后, 向其中分批加入 0.4g(2.18mmol)DNAZ·HCl。于 40℃ 下继续搅拌 2h, 冷却, 用饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液调至 pH 为 9, 析出沉淀, 冰冷静置, 过滤, 冷水洗涤, 真空干燥, 得固体 0.3g(收率 50%)。m.p.: 58 ~ 60℃。

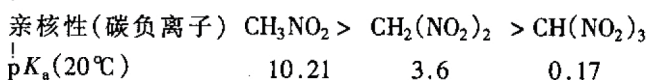
IR(KBr 压片,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2918(w), 1565(s), 1447(m), 1395(m), 1378(m), 1331(m), 1306(m), 1246(m), 1033(m), 864(m), 787(m), 669(m), 442(w)。

$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta$  4.43(4H, s),  $\delta$  3.88(2H, s),  $\delta$  2.12(3H, s)。

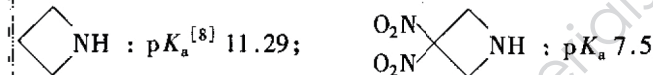
元素分析(% , 按  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_8$  计): 理论值 C, 25.82; H, 3.25; N, 25.09; 实测值 C, 25.83; H, 3.28; N, 25.01。

## 4 讨论

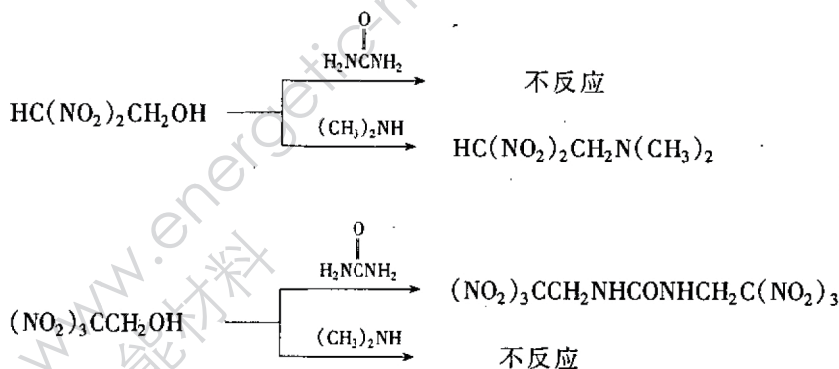
4.1 根据 Mannich 反应机理,当反应中碱组分的亲核性适当地大于酸组分的亲核性时,反应才能顺利进行,所得的 Mannich 碱才较为稳定<sup>[6]</sup>。在多硝基烷为酸组分的 Mannich 反应中<sup>[7]</sup>,常以酸组分和胺组分的酸碱性  $pK_a$  值近似地来度量亲核性的强弱,亲核性和酸碱性之间一般不存在严格的平行关系,两者并不等同。但是当亲核试剂含有相同的亲核原子,并且在亲核原子周围有近似的结构形式时,亲核性和酸碱性之间确实存在着密切的关系,例如:



在极性溶剂中,硝基烷的电离度较大,例如,三硝基甲烷可以电离生成  $(\text{NO}_2)_3\text{C}^-$  与亚胺正离子结合。DNAZ 为杂环胺,由于环上硝基的吸电子作用,使氮杂环丁烷的  $pK_a$  值有很大的变化。



在 Mannich 反应中,胺组分比酸组分的亲核性过大或过小都不能取得满意的结果,例如<sup>[7]</sup>



实际上,胺的  $pK_a$  值为:  $(\text{CH}_3)_2\text{NH} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{NCONH}_2$   
 $10.72 \quad 10.64 \quad 9.25 \quad 0.18$

因此,DNAZ 与三种硝基烷的 Mannich 反应是在合适的亲核性差值下顺利进行的。

4.2 由于多硝基烷酸性很强,DNAZ、甲醛、多硝基烷在介质中等当量反应时,首先生成 DNAZ 的硝基烷盐,而得不到正常的 Mannich 反应产物。为了使 Mannich 反应顺利进行,首先制成三硝基乙醇及 2,2-二硝基-1,3-丙二醇,这样可以避免 DNAZ 多硝基烷盐的生成而影响 Mannich 反应进行。

## 5 结论

5.1 合成了三种新型 Mannich 碱,并用元素分析、红外及核磁鉴定了结构。

5.2 讨论了 DNAZ 及多硝基烷的亲核性,说明了酸碱组分之间亲核性差值在反应中的重要性。

## 参 考 文 献

- 1 王伯周,朱春华,龙秋和. 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷的合成及性能初步研究. 含能材料, 1995, (1): 7
- 2 Hiskey M A, et al. J. Energetic Material, 1993, (11): 157 ~ 166
- 3 张教强等. 2',2',2'-三硝基乙醇的合成[待发表].
- 4 Feuer H, Bachman G B, et al. J. Am. Chem. Soc., 1951, 73: 1360
- 5 Zeldin I, Shechter H. J. Am. Chem. Soc., 1951, 73: 4708
- 6 周发岐. 炸药合成化学. 北京: 国防工业出版社, 1984.
- 7 周发岐, 陈博仁, 曾敏修. 多硝基烷的曼尼希反应. 北京工业学院学报, 1981, (1): 46 ~ 60
- 8 Perrin D D. Dissociation Constants of Org. Bases in Aqueous Solution. Pure and Applied Chemistry. London: Butterworths, 1965.

## STUDY ON MANNICH REACTION OF 3,3-DINITROAZETIDINE

Zhang Jiaoqiang Zhu Chunhua

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

**ABSTRACT** 1-(2',2',2'-trinitroethyl)-3,3-dinitroazetidine, 1,3-bis(3',3'-dinitroazetidine)-2,2-dinitropropane and 1-(3',3'-dinitroazetidine)-2,2-dinitropropane were synthesized by Mannich reaction of 3,3-dinitroazetidine. Their molecular structures have been determined by elemental analysis, IR and  $^1\text{H}$  NMR spectra.

**KEYWORDS** dinitroazetidine, Mannich reaction, polynitro-compounds.