

文章编号: 1006-9941(2002)03-0112-02

3-氨基-4-(叠氮乙酰氨基)呋咱合成

李战雄, 唐松青, 刘金涛, 钱国兴

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

摘要: 以 3,4-二氨基呋咱(DAF)分别和氯乙酰氯、溴乙酰溴缩合得到了单取代乙酰化产物, 进一步叠氮化得到的 3-氨基-4-(叠氮乙酰氨基)呋咱为高氮含量的呋咱含能衍生物。

关键词: 3,4-二氨基呋咱(DAF); 乙酰化; 叠氮化

中图分类号: O626

文献标识码: A

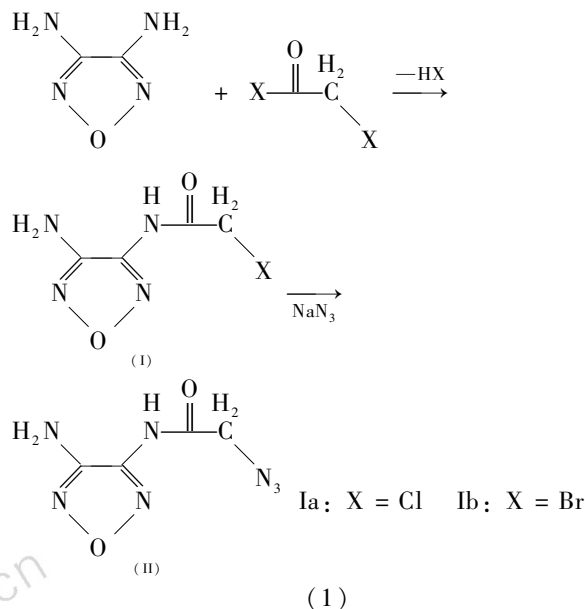
1 引 言

俄罗斯科学院 Zelinsky 有机化学研究所对呋咱含能化合物进行的二十多年的研究表明, 对于设计含 C、H、N、O 原子的高能量密度化合物, 呋咱环是一个非常有效的结构单元^[1,2]。而 3,4-二氨基呋咱(1,2,5-噁二唑, 代号 DAF)是合成呋咱含能化合物的前体化合物。以 DAF 为底物, 经氧化、重氮化、叠氮化等反应可直接制得多种呋咱含能衍生物。另外一种有效的合成方法是将可提高炸药耐热性能的酰胺基引入呋咱含能体系^[3,4]。在以 DAF 和氯乙酰氯 1:2 (摩尔比)进行缩合反应时, 呋咱环发生重排反应生成异呋咱环^[5], 归结原因有两点: 其一, 呋咱环中 N—O 键相对较弱, 容易断裂; 其二, 酰胺基中羰基氧原子亲核进攻呋咱环上氮原子形成新的氮氧杂环。

本文控制反应条件, 成功地将 DAF 的一个氨基叠氮乙酰化, 得到了叠氮乙酰氨基呋咱。目标产物为高氮含量、对热稳定的呋咱含能衍生物。

2 合 成

利用 DAF 分别和氯乙酰氯、溴乙酰溴缩合, 分别得到 3-氨基-4-(氯乙酰氨基)呋咱和 3-氨基-4-(溴乙酰氨基)呋咱, 所得到的中间体中的卤原子均可以用叠氮基取代而得到高氮含量的呋咱基叠氮化物(见式 1)。



2.1 仪 器

IR 由美国 BIO-RAD 生产的 FT-185 型傅立叶红外光谱仪测定; NMR 以瑞士 BRUKER 产 DPX-400 核磁仪记录, TMS 为内标; 质谱由 HP5989A 测定; 化合物元素分析由德国 HERAEUS 产 1106 型元素分析仪测定, 熔点为 CDR-1 型差热分析仪测定熔点。

2.2 3-氨基-4-(氯乙酰氨基)呋咱 (Ia)

将 DAF (1.5 g, 15 mmol) 溶于 30 ml 四氢呋喃 (THF) 中, 冷却至 0 ~ 5 °C, 滴加氯乙酰氯 (1.7 g, 15 mmol) 的 THF 溶液, 低温反应 3 h。将反应液加入 60 ml 正己烷中, 析出 2.60 g 淡黄色固体 (97.7%)。产物以丙酮/正己烷重结晶, 测得的熔点为 132.4 °C。¹H NMR (丙酮-d₆): δ 5.62 (1H, —NH—), 4.31 (2H, —NH₂—), 2.92 (2H, —CH₂—)。IR (KBr 压片, cm⁻¹): 3447, 3410 (—NH₂—); 3079 (—CH₂—);

收稿日期: 2002-04-17; 修回日期: 2002-06-06

作者简介: 李战雄 (1970 -), 男, 博士, 现从事有机化学研究, 发表论文 10 余篇。

1 696(—C=O)。元素分析(%) ($C_4H_5ClN_4O_2$) 计算值: C 27.12, H 2.82, N 31.64。实测值: C 27.40, H 3.18, N 31.80。

2.3 3-氨基-4-(溴乙酰胺基)呋唑(Ib)

将 DAF(2.1 g, 21 mmol) 溶于 40 ml 二氧六环中, 加入 1.6 g 吡啶, 冷却至 5 °C, 搅拌下滴加溴乙酰溴(2.04 g, 21 mmol) 的 20 ml 二氧六环溶液, 室温反应 3 h。反应结束后滤集固体作柱层析得到白色产物(R_f 为 0.75, 丙酮: 正己烷 = 1 : 1), 测得的熔点为 130.1 °C。¹HNMR(丙酮- d_6): δ 5.60(1H, —NH—), 4.21(2H, —NH₂—), 2.95(2H, —CH₂—)。IR(KBr 压片, cm^{-1}): 3 437, 3 404(—NH₂—); 3 076(—CH₂—); 1 685(—C=O)。元素分析(%) ($C_4H_5BrN_4O_2$) 计算值: C 21.72, H 2.26, N 25.34, 实测值: C 21.97, H 2.73, N 25.23。

2.4 3-氨基-4-(叠氮乙酰胺基)呋唑(II)

将 Ia(0.89 g, 5 mmol) (或 Ib 1.11 g, 5 mmol) 溶解于 30 ml 丙酮中, 室温滴加 0.33 g 叠氮化钠的 3 ml 水溶液。反应 3 h 后, 反应液以 30 ml \times 2 次乙酸乙酯萃取。萃取液以无水硫酸钠干燥后得到微黄色固体 0.72 g(得率 78.3%)。产物以丙酮/正己烷重结晶, 测得的熔点为 116.0 °C。¹HNMR(丙酮- d_6): δ 5.67(1H, —NH—), 4.33(2H, —NH₂—), 2.10(2H, —CH₂—)。IR(KBr 压片, cm^{-1}): 3 407, 3 315(—NH₂—), 2 111(—N₃), 1 706(—C=O)。MS(EI, %): m/z 183(M^+ , 41.58), 165($M^+ - H_2O$, 9.52), 153($M^+ - NO$, 44.93), 69(呋唑环, 32.08), 43(基峰)。元素分析(%) ($C_4H_5N_7O_2$) 计算值: C 26.23, H 2.73, N 53.55。实测值: C 26.51, H 2.47, N 53.18。

3 结果讨论

炸药分子中乙酰胺基的引入, 有利于耐热性能的提高。

本文通过控制投料比和加料顺序, 在低反应温度下, 成功地将 DAF 中的一个氨基氯乙酰化和溴乙酰化。研究发现, 如提高反应温度(高于 10 °C), 得不到乙酰化产物。

进一步将两种卤乙酰化产物叠氮化得到了相同的目标化合物——3-氨基-4-(叠氮乙酰胺基)呋唑(化合物 I)。化合物 I 系首次合成, 是一种高氮含量(53.18%)呋唑含能衍生物。

参考文献:

- [1] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Aleksandrov N S, et al. Aminofurazan as key synthons for construction of high energetic materials[A]. Proc. of the third Beijing international symposium on pyrotechnics and explosives [C], China: Beijing, Nov 6 - 9, 1995: 249 - 254.
- [2] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Batog L V, et al. Furazan derivatives; High energetic materials from diaminofurazan [A]. Proc. twenty-second international pyrotechnics seminar [C], USA: Colorado, July 15 - 19, 1996: 377 - 388.
- [3] 肖鹤鸣. 硝基化合物的分子轨道理论. [M]北京: 国防工业出版社, 1993.
- [4] 李战雄. 呋唑和氧化呋唑系含能化合物合成、结构及性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2001.
- [5] LI Zhan-xiong, OU Yü-xiang, CHEN Bo-ren. Synthesis and crystal structure of 5,5'-bis(azidomethyl)-3,3'-bis(1,2,4-oxadiazole)[J/OL]. Chemical Journal on Internet. 3(3), 2001. 13.

Synthesis of 3-Amino-4-(azidoacetamido)Furazan

LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, LIU Jin-tao, QIAN Guo-xing

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

Abstract: The acetylation of 3,4-diaminofurazan (DAF) was studied in this paper. By the reaction of DAF with chloroacetyl chloride and bromoacetyl bromide respectively, the substituted acetyl furazano derivatives were obtained. Then 3-amino-4-(azidoacetamido)furazan was obtained as an high nitrogen content furazano energetic derivative by treating these two intermediates with sodium azide.

Key words: 3,4-diaminofurazan; acetylation; azidation