

文章编号: 1006-9941(2010)04-0383-04

5-[4-硝基呋咱基]-5H-[1,2,3]三唑并[4,5-c][1,2,5]呋咱内盐(NOTO)合成与表征

张叶高, 王伯周, 刘 愆, 周彦水, 王锡杰

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以二氨基呋咱(DAF)为起始原料,经 Caro's acid 氧化、锌粉还原、环化和 Caro's acid 二次氧化四步反应得到 5-[4-硝基呋咱基]-5H-[1,2,3]三唑并[4,5-c][1,2,5]呋咱(NOTO)内盐,总收率为 17.5%(以 DAF 计),并利用元素分析、核磁共振、红外光谱等进行了结构表征;首次采用 Zn 粉还原二氨基偶氮氧化呋咱(DAAzF)合成关键中间体二氨基呋咱(DAAF),收率 92%;探讨了 5-[4-硝基呋咱基]-5H-[1,2,3]三唑并[4,5-c][1,2,5]呋咱(AMOTO)环化反应机理,确定 DAAF 和二乙酰氧基碘苯(IBM)的最佳料比为 1:1,重结晶后 AMOTO 纯度达到 99.4%。

关键词: 有机化学; 5-[4-硝基呋咱基]-5H-[1,2,3]三唑并[4,5-c][1,2,5]呋咱(NOTO)内盐; 合成; 表征

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.006

1 引言

1993 年, Gunasekaran 报道了以二氨基呋咱(DAF)为原料合成 5-[4-硝基呋咱基]-5H-[1,2,3]三唑并[4,5-c][1,2,5]呋咱(NOTO)内盐^[1]。NOTO 具有呋咱类含能化合物生成焓高、密度大、富含氮氧、具有芳香性的特点^[2-7],其综合性能较好。同时,NOTO 中三唑并呋咱结构新颖,有 10 个共轭 π 电子,符合休克尔定律,形成离子内盐后,分子热力学稳定性增加;并且由于含有大量的 N—O、N—N 和 C—N 键,所以正生成焓非常高,是其能量的主要来源,密度也得到提高。NOTO 液态密度为 $(1.658 \pm 0.007) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,固态密度为 $1.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。经计算,NOTO 爆速为 $9100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压为 36.6 GPa,与奥克托今(密度为 $1.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速为 $9100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)相当^[8]。目前,国内尚未见包括 NOTO 在内的三唑并呋咱内盐衍生

物的相关研究报道。

本实验参考文献[8-11],以 DAF 为原料,经 Caro's acid 氧化、锌粉还原、环化和二次氧化四步反应得到 NOTO。首次采用 Zn 粉还原二氨基偶氮氧化呋咱(DAAzF)合成关键中间体二氨基呋咱(DAAF);探讨了 DAAF 环化合成 AMOTO 的反应机理,并优化了反应条件,降低了 AMOTO 的合成成本。

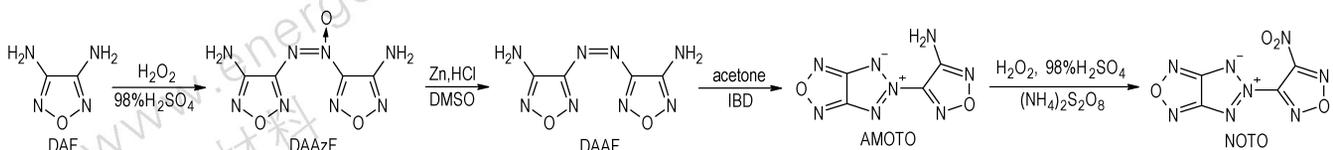
2 实验部分

2.1 合成路线

NOTO 合成路线见 Scheme 1。

2.2 所用仪器和试剂

美国 PE-2400 元素分析仪; NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪; AV500 型(500 MHz)超导核磁共振仪; 岛津 DSC-60 型差示扫描光谱仪; 5989 型质谱分析仪, LC-2010A ht 液相色谱仪。



Scheme 1 Synthetic routes of NOTO

收稿日期: 2009-07-27; 修回日期: 2009-12-23

作者简介: 张叶高(1985-),男,助工,从事含能材料合成研究。

e-mail: zhangxg03@lzu.cn

二乙酰氧基碘苯(IBM)、二甲基亚砷(DMSO)、浓盐酸、乙醚、丙酮、乙醇、过硫酸铵均为分析纯;浓 H_2SO_4 (98%)、双氧水(30%)为化学纯;二氨基呋咱为自制^[12]。

2.3 实验

2.3.1 二氨基氧化偶氮呋咱(DAAzF)的合成

将30% H_2O_2 (50.0 g, 0.44 mol) 降温至 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 搅拌, 缓慢滴加 23.0 mL 浓 H_2SO_4 , 10 min 后, 加热升温至 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 分批加入 DAF (5.0 g, 0.05 mol), 保温反应 20 h, 过滤, 水洗, 干燥得黄色固体 4.6 g, 收率 86.8%, m. p. : $259\sim 261\text{ }^\circ\text{C}$ (dec.)。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 6.65 (s, 2H), 6.93 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 148.3, 151.2, 152.6, 153.9; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3427, 3328 (N—H), 1590 (C=N—O), 1021 (呋咱环); EI-MS m/z (%): 212 (M^+ , 8), 112 (34), 94 (20), 54 (98), 30 (100); Anal. calcd for $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_3$ (%): C 22.65, N 52.82, H 1.90; found C 22.83, N 52.38, H 1.97。

2.3.2 二氨基偶氮呋咱(DAAF)的合成

5.2 mL DMSO 中加入 DAAF (1.00 g, 4.7 mmol)、Zn 粉 (0.42 g, 6.2 mmol), 升温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌下 40 min 内滴加 5% 盐酸 15 mL, 1 h 后趁热过滤, 用热水洗涤, 得黄色固体 0.85 g, 收率 92.2%, m. p. : $316\sim 318\text{ }^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 6.90 (s); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 155.7, 150.6; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3444, 3334 (N—H), 1579 (C=N—O), 1037 (呋咱环); EI-MS m/z (%): 196 (M^+ , 58), 112 (100), 54 (50); Anal. calcd for $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_2$ (%): C 24.50, N 57.13, H 2.06; found C 24.80, N 57.66, H 2.18。

2.3.3 5-[4-氨基呋咱基]-5H-[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋咱(AMOTO)的合成

$30\text{ }^\circ\text{C}$ 将 DAAF (2.3 g, 0.012 mol) 和二乙酰氧基碘苯 (4.4 g, 0.012 mol) 加入 110 mL 丙酮中, 搅拌, 反应 1 h, 蒸馏并回收丙酮 (可重复利用) 得粗产品, 粗产品用正戊烷洗涤, 再用乙醚溶解, 加入适量活性炭, 过滤, 蒸干回收乙醚, 用 55% (体积分数) 酒精重结晶,

得 2.0 g 黄色结晶, 收率 87.7%, m. p. : $132\sim 134\text{ }^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 7.18 (s); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 165.47, 151.44, 145.56; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3444, 3345 (N—H), 1588 (C=N—O), 1041 (呋咱环); EI-MS m/z (%): 194 (M^+ , 61), 112 (39), 54 (100), 53 (83), 42 (28); Anal. calcd for $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_2$ (%): C 25.30, N 57.03, H 1.16; found C 24.93, N 57.34, H 1.04。

2.3.4 5-[4-硝基呋咱基]-5H-[1,2,3]三唑并[4,5-c]呋咱(NOTO)的合成

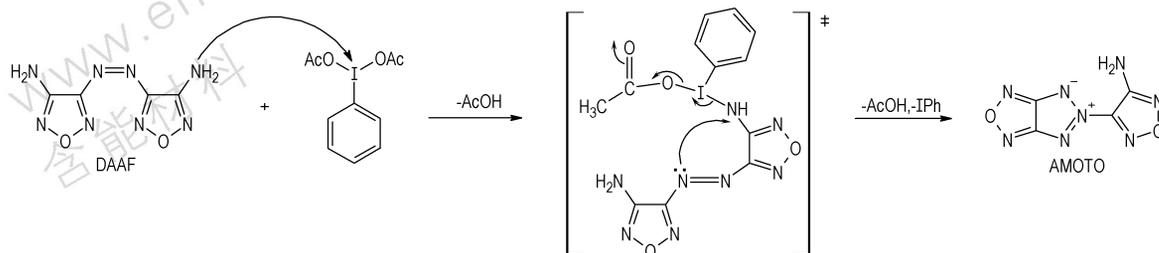
将过硫酸铵 (3.90 g) 加入 30% 双氧水 (4.80 g) 中, 于 $18\text{ }^\circ\text{C}$ 下滴加 AMOTO (0.60 g, 3.1 mmol) 的浓硫酸 (7.80 g) 溶液, 反应 2 h 后升温至 $33\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 h。倒入 50 g 冰水中, 用二氯甲烷 (40 mL $\times 3$) 萃取, 再用 10% 碳酸氢钠水溶液洗涤有机相 (15 mL $\times 3$), 无水硫酸镁干燥, 柱层析得固体 0.17 g, 收率 25.0%, m. p. : $31\sim 33\text{ }^\circ\text{C}$ 。

$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 166.04, 153.74, 146.35; $^{15}\text{N NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 428.35, 426.77, 424.72, 338.25, 312.83, 274.14; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1572, 1354 (— NO_2), 1526 (C=N—O), 1043 (呋咱环); EI-MS m/z (%): 224 (M^+ , 13), 68 (24), 52 (15), 46 (11), 30 (100); Anal. calcd for $\text{C}_4\text{N}_8\text{O}_4$ (%): C 21.50, N 50.01; found C 21.62, N 49.45。

3 结果与讨论

3.1 DAAF 环化机理

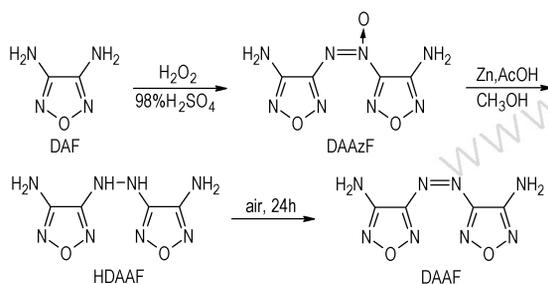
DAAF 分子中氨基的孤对电子进攻 IBD 正电性的碘, 发生亲核加成反应失去一分子醋酸得到过渡态 (Transition state), 过渡态自身发生氧化还原反应拉动偶氮上孤对电子进攻氨基, 失去一分子醋酸和一分子碘苯, 合环得到目标产物 AMOTO。其机理见 Scheme 2。



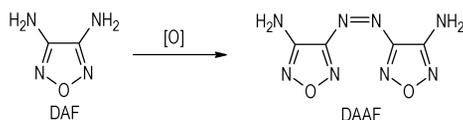
Scheme 2

3.2 DAAF 的合成

目前,报道的以 DAF 为原料合成 DAAF 有下列两种方法:方法一是专利[7]报道的先氧化 DAF 得到 DAAzF,再经还原得氢化偶氮二氨基呋咱(HDAAF),过滤后向母液通空气氧化制备(Scheme 3);方法二是用氧化剂如 H_2O_2 ^[8]、 KMnO_4 ^[10] 氧化 DAF 直接得到 DAAF(Scheme 4)。方法一反应时间长,操作复杂,方法二副产物较多,收率较低。



Scheme 3 The three-step synthetic route of DAAF



Scheme 4 The one-step synthetic route of DAAF

本实验先氧化 DAF 得到 DAAzF,再还原得 DAAF,操作较简单,产品收率和纯度也较高。该步反应的关键是利用活性氢的浓度控制还原的深度,使反应停留在 DAAF 这一阶段。缓慢匀速滴加盐酸,同时升高温度有利于反应进行。在温度分别为 55, 60, 70 °C 下用液相色谱(TLC)跟踪,除生成主产物 DAAF 外,还有少量原料未反应完全以及主要副产物氢化偶氮二氨基呋咱,不及 80 °C 时效果理想;其次,DMSO 用量要适宜。DMSO 溶解产物,用量太多会降低收率;用量太少不利于活性氢与 DAAzF 的传质,收率虽能有所增加,但是纯度会降低。极端情况如只用水作为溶剂,收率达到 98%,但纯度只有 86%,经实验后选取了折中的 DMSO 用量以保证产品纯度。

3.3 DAAF 环化反应条件优化

3.3.1 反应温度对收率的影响

在丙酮介质中, $n(\text{DAAF}) : n(\text{IBD}) = 1 : 1.2$,反应 4 h,考察了温度对反应收率的影响,结果见表 1。由表 1 可以看出,反应在 15 °C 时收率较低,达到 25 °C 后收率不再增加,所以较适宜的温度为 25 °C。

3.3.2 DAAF 与 IBD 料比对收率的影响

控制温度在 25 °C,在丙酮介质中反应 4 h,考察

了 DAAF(n_1) 与 IBD(n_2) 料比对反应收率的影响,结果见表 2。由表 2 可以看出,反应是等量反应,较优的 $n_1 : n_2$ 为 1 : 1。适宜反应温度为 25 °C, $n_1 : n_2 = 1 : 1$,展开剂为乙酸乙酯:石油醚(1 : 3),以 TLC 跟踪 DAAF 反应完全,确定反应时间为 50 min。

表 1 反应温度对收率的影响

Table 1 Effects of reaction temperature on yields in cyclic reaction

temperature/°C	15	25	35
yield/%	83.3	87.5	87.6
purity/%	99.1	99.4	99.3

表 2 DAAF 与 IBD 料比对收率的影响

Table 2 Effects of molar ratio of DAAF(n_1) to IBD(n_2) on yields

$n_1 : n_2$	1 : 0.9	1 : 1.0	1 : 1.1
yield/%	79.0	87.7	87.6
purity/%	99.2	99.4	99.3

4 结论

(1) 以 DAF 为起始原料,经 Caro's acid 氧化、锌粉还原、环化和二次氧化 4 步反应合成了 NOTO,总收率 17.5% (以 DAF 计),并利用红外、核磁和元素分析等手段表征了结构。

(2) 首次采用 Zn 粉还原 DAAzF 合成关键中间体 DAAF,其反应温度 80 °C,时间 2 h,收率 92%。

(3) 探讨了 AMOTO 环化反应机理,确定适宜反应条件为: $n(\text{DAAF}) : n(\text{IBD}) = 1 : 1$,反应温度 25 °C,时间 50 min,收率 87.7%。

参考文献:

- [1] Matsumoto A, Yoshida M, Simamura O. Preparation and properties of 5-phenyl-5H[1,2,3]-triazolo[4,5-c][1,2,5]-oxadiazole, -thiadiazole, and -selenadiazole [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1974, 47(6): 1493-1495.
- [2] Sheremeteev A, Kulagina V, Batog L. Aminofurazans as key synthons for construction of high energetic material [C] // Proceedings of 22nd International Pyrotechnics Seminar. Colorado:1996,377-388.
- [3] Pivina T, Sukhachev D, Evtushenko A, et al. Comparative characteristic of energy content calculating methods for the furazan series as an example of energetic materials [J]. *Propellants Explosive Pyrotechnics*, 1995, 20(1): 5-10.
- [4] Sheremeteev A, Kulagina V, Aleksandrova N. Furazan derivatives: High energetic materials from diaminofurazan [C] // Proceedings

- of 21th International Pyrotechnics Seminar. Beijing; 1995, 49 – 254.
- [5] 周彦水, 李建康, 黄新萍, 等. 3,4-双(4'-氨基呋唑基-3')氧化呋唑的合成及性能. [J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 54 – 56.
ZHOU Yan-shui, Li Jian-kang, HUANG Xing-ping, et al. Synthesis and properties of 3, 4-bis(4'-aminofurazano-3') furoxan [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2007, 30(1): 54 – 56.
- [6] 李洪珍, 黄明, 黄奕刚, 等. 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋唑及其氧化偶氮呋唑的研究进展[J]. 含能材料, 2005, 13(3): 193 – 195.
LI Hong-zhen, HUANG Ming, HUANG Yi-gang, et al. Progress in diaminoazofurazan and diaminoazoxyfurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 193 – 195.
- [7] 来蔚鹏, 葛忠学, 邱少君, 等. 苦基呋唑醚化合物的性能预估[J]. 火炸药学报, 2009, 32(3): 38 – 40.
LAI Wei-peng, GE Zhong-xue, QIU Shao-jun, et al. Properties prediction of picryl furazan ether compounds [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2009, 32(3): 38 – 40.
- [8] Gunasekaran A, Boyer J H. Dense energetic compounds of C, H, N and O atoms. III. 5-[4-Nitro-(1,2,5) oxadiazolyl]-5H-[1,2,3] triazolo[4,5-c][1,2,5] oxadiazole [J]. *Heteroatom Chem*, 1993, 31(4): 521 – 524.
- [9] Hiskey A, Chavez E, Bishop L, et al. Use of 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan and 3,3'-diamino-4,4'-aofurazan as insensitive high explosive materials. US 6358339, 2002.
- [10] 李洪珍, 黄明, 李金山, 等. 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋唑及其氧化偶氮呋唑的合成. 含能材料 [J]. 2004, 12 (Supplement): 79 – 81.
LI Hong-zhen, HUANG Ming, LI Jin-shan, et al. Synthesis of diaminoazofurazan and diaminoazoxyfurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12 (Supplement): 79 – 81.
- [11] Gunasekaran A, Boyer J H. A convenient synthesis of diaminooglyoxime and diaminoazofurazan-precursors for the synthesis of high density energetic materials [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1995, 32(4): 1405 – 1407.
- [12] 黄明, 李洪珍, 李金山. 3,4-二氨基呋唑的三种简便合成方法 [J]. 含能材料, 2006, 14(2): 114 – 115.
HUANG Ming, LI Hong-zhen, LI Jin-shan. Three methods of synthesizing 3,4-diaminofurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 114 – 115.

Synthesis of 5-(4-Nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-5H-[1,2,3] triazolo[4,5-c][1,2,5] oxadiazolium Inner Salt

ZHANG Ye-gao, WANG Bo-zhou, LIU Qian, ZHOU Yan-shui, WANG Xi-jie

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

Abstract: A four-step reaction synthesized 5-(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-5H-[1,2,3] triazolo[4,5-c][1,2,5] oxadiazolium inner salt (NOTO). The first step is the oxidation of diaminofurazan (DAF) with Caro's acid giving 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAAzF) in yield 88.8%. The second one is the reduction of DAAzF by Zn dust (this technology was firstly applied) to 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan (DAAF), the key intermediate, in yield 92.2%. The third one is the cyclization of DAAF in the presence of diacetoxy iodobenzene giving 5-(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-5H-[1,2,3] triazolo[4,5-c][1,2,5] oxadiazole (AMOTO) in yield 87.7%. The last one is the oxidation of AMOTO with Caro's acid resulting in NOTO in yield 25.0%. The total yield of NOTO (based on DAF) is 17.5%. The optimization of reaction conditions and the improvement of the post-treatment for the cyclization made the yield and purity of AMOTO up to 87.7% and 99.4% respectively. The structures of all intermediates and the product were confirmed by a number of analytical techniques. In addition, the cyclization mechanism was proposed and discussed.

Key words: organic chemistry; 5-(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-5H-[1,2,3] triazolo[4,5-c][1,2,5] oxadiazolium inner salt (NOTO); synthesis; characterization

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.006