

文章编号: 1006-9941(2013)02-0273-03

一种合成 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱的新方法

吴敏杰, 陈树森, 金韶华, 李丽洁

(北京理工大学 材料学院, 北京 100081)

摘要: 以 3,4-二氨基呋咱为原料, 经过中间体 3-氨基-4-甲酰胺基呋咱或 3,4-二甲酰胺基呋咱, 以 1,4-二氧六环为溶剂, 30% 双氧水为氧化剂, 加热回流 4 h, 得到产物 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱(DAOAF), 产率分别为 97% 或 89%。并通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR 和 EI 对产物进行了表征。

关键词: 有机化学; 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱; 3-氨基-4-甲酰胺基呋咱; 3,4-二甲酰胺基呋咱; 合成

中图分类号: TJ55; O626.2

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.024

1 引言

3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱(DAOAF)是一种含能化合物, 其晶体密度为 $1.747\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 燃烧热为 $2501.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 由燃烧热计算的标准生成焓 (ΔH_0^\ddagger) 为 $443\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 在其密度为 $1.685\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时, 测得其爆速 $7930\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压 30.6 GPa 。其热分解温度较高 ($260\text{ }^\circ\text{C}$), 不仅具有耐热炸药六硝基芪(HNS)优良的耐热性, 而且爆轰性能优于 HNS; DAOAF 撞击感度大于 320 cm (2.5 kg 落锤)^[1], 对静电火花和摩擦的刺激不敏感^[2-3], 可望作为爆轰性能良好的耐热炸药使用^[4-5]。

本研究介绍了 DAOAF 的一种合成新方法。以 3,4-二氨基呋咱为原料, 经过中间体 3-氨基-4-甲酰胺基呋咱或 3,4-二甲酰胺基呋咱合成 DAOAF, 改进了以往的方法中存在的以 3,4-二氨基呋咱为反应物, 在浓硫酸或甲基硫酸中氧化的反应时间长, 温度控制严格, 得率低等缺点。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

原料和试剂: 3,4-二氨基呋咱自制, 甲酸(88%)、对甲苯磺酸(AR)、氨水(26%~28%)、双氧水(30%)、1,4-二氧六环(AR)均为市售试剂。

收稿日期: 2012-05-04; 修回日期: 2012-10-22

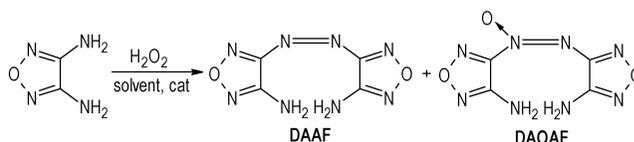
作者简介: 吴敏杰(1980-), 男, 博士, 主要从事含能化合物的合成与应用研究。e-mail: wminj@163.com

主要仪器: X-4 显微熔点测定仪, Buruke-400 MHz 核磁共振仪, Nicolet-380 傅里叶红外光谱仪, ZAB-HS 质谱仪, Elementar Vario EL 元素分析仪。

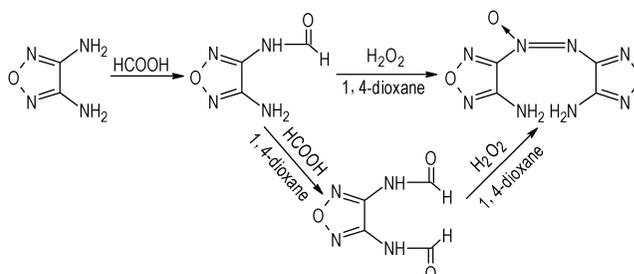
2.2 实验路线

目前, 文献报道的合成方法都是以 3,4-二氨基呋咱为反应物, 在浓硫酸或甲基硫酸中用 50% 双氧水氧化得到 DAOAF。反应温度控制较严格 ($18\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$), 反应时间比较长 ($> 20\text{ h}$), 得率较低 (在 10% 左右)^[6-7], 粗产物里还含有部分 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋咱(DAAF)^[2] (Scheme 1)。

本实验以 3,4-二氨基呋咱为原料, 以甲酸为反应物, 先合成中间体 3-氨基-4-甲酰胺基呋咱和 3,4-二甲酰胺基呋咱, 再以 3-氨基-4-甲酰胺基呋咱或 3,4-二甲酰胺基呋咱为反应物, 在 1,4-二氧六环中, 用 30% 的双氧水为氧化剂分别合成目标产物 DAOAF (Scheme 2)。



Scheme 1 Reaction route of DAOAF and DAAF by oxidating 3,4-diaminofurozan



Scheme 2 Synthetic route of DAOAF from 3,4-diaminofurozan

2.3 DAOAF的合成

2.3.1 3-氨基-4-甲酰胺基呋咱的合成

在 25 mL 的三口烧瓶中依次加入 3,4-二氨基呋咱 2.0 g (20 mmol), 对甲苯磺酸 1.72 g (10 mmol)、甲酸 3 mL (88%, 60 mmol)。在搅拌下, 将反应混合物加热回流 3 h, 冷却至室温, 用浓氨水中和至 pH = 7~8, 待温度降至室温后, 过滤, 用水洗涤滤饼, 干燥后得到淡黄色固体, 经四氢呋喃/水重结晶得产物。称重 2.43 g, 产率 95%, 熔点 170~171 °C (169~170 °C^[9])。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 20 °C) δ 6.06 & 6.13 (NH₂), 8.35 & 8.76 (O = CH), 10.42 & 10.88 (NH); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ 143.3 & 143.9 (C—NH₂), 150.3 & 151.8 (C—NH), 160.3 & 162.5 (C = O); IR (KBr) 3411, 3218, 3074, 1704, 1650, 1566, 1531, 1432, 1164, 612 cm⁻¹; EI *m/z* 128 [M]⁺; 元素分析 (%) C₃H₄N₄O₂, 计算值 (实测值): C 28.13 (28.17), H 3.15 (3.19), N 43.74 (43.68)。

2.3.2 3,4-二甲酰胺基呋咱的合成

在 25 mL 三口烧瓶中, 依次加入 1,4-二氧六环 2 mL, 3-氨基-4-甲酰胺基呋咱 0.256 g (2 mmol), 甲酸 1 mL (88%), 在搅拌下反应液回流 12 h, 蒸出溶剂得到产物, 四氢呋喃/水重结晶, 得到淡黄色固体 0.21 g, 产率 67%, 熔点 139~140 °C (140 °C^[9])。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 20 °C) δ 8.40 & 8.77 (s, COH), 10.71 (s, NH); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ 143.8, 144.9 & 146.2 (C—N), 160.2 & 162.0 (C = O); IR (KBr) 3210, 3171, 3105, 1696, 1596, 1558, 1541, 1410, 1376, 1165, 592 cm⁻¹; EI *m/z* 156 [M]⁺, 128 [M-COH + H]⁺; 元素分析 (%) C₄H₄N₄O₃, 计算值 (实测值): C 30.78 (30.82), H 2.58 (2.61), N 35.89 (35.84)。

2.3.3 DAOAF的合成

3-氨基-4-甲酰胺基呋咱 1.28 g (0.01 mol) 加入 24 mL 1,4-二氧六环中, 室温下, 滴加 H₂O₂ 15 mL, 搅拌 30 min, 然后加热回流 4 h, 减压蒸出溶剂, 得到油状物, 加入乙酸乙酯, 减压蒸馏, 除去残余溶剂, 再加入少量乙酸乙酯, 静置得到橙黄色固体, 乙酸乙酯/正己烷重结晶得产物 1.03 g, 产率 97%, 熔点 257~259 °C (261 °C^[2])。¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ 6.693 & 6.953 (—NH₂); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ 147.934, 150.761, 152.19, 153.634。IR (KBr) 3425, 3325, 1633, 1416, 1404, 1345, 1292, 1022, 772 cm⁻¹。EI *m/z* 212 [M]⁺, 196 [M-O]⁺, 182 [M-NO]⁺,

152 [M-2NO]⁺。元素分析 (%) C₄H₄N₈O₃, 计算值 (实测值): C 22.65 (22.73), H 1.90 (2.04), N 52.82 (52.72)。

采用同样的方法, 用 3,4-二甲酰胺基呋咱为反应物也可得到目标化合物 DAOAF, 得率 89%。

3 结论

采用新方法合成了 3-氨基-4-甲酰胺基呋咱和 3,4-二甲酰胺基呋咱, 并以之为反应物缩合氧化得到了 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱。反应条件简单, 反应时间短: 反应只需在二氧六环中回流反应 4 h 完成, 不需使用浓硫酸或甲基硫酸等难操作溶剂; 缩合氧化反应产率分别为 97% 和 89%。

参考文献:

- [1] Francoiz Elizabeth G, Chavez David E. The development of a new synthesis process for 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfuran (DAAF) [J]. *Propellants Explos. Pyrotech*, 2010, 35: 529-534.
- [2] 李洪珍, 黄明, 李金山. 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱的合成 [J]. *含能材料*, 2004 (增刊): 79-81.
LI Hong-zhen, HUANG Ming, LI Jin-shan. Synthesis of diaminoazofuran and diaminoazoxyfuran [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004 (suppl.): 79-81.
- [3] 李洪珍, 李金山, 黄明. 氨基呋咱氧化为氨基硝基呋咱的合成研究 [J]. *有机化学*, 2009, 29(5): 798-801.
LI Hong-zhen, LI Jin-shan, HUANG Ming. Synthesis of aminonitrofurazan by oxidizing aminofuran [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2009, 29(5): 798-801.
- [4] 李战雄. 几种呋咱含能衍生物的性能研究 [J]. *含能材料*, 2005, 13(2): 90-93.
LI Zhan-xiong. Properties of some furazan energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 90-93.
- [5] Hiskey Michael A, Alamos Los, Chavez David E. Use of 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfuran and 3,3'-di-amino-4,4'-azofurazana as insensitive high explosive materials: US 6,358,339 B1 [P], 2002.
- [6] 邓敏智, 王家坡. 高能量密度材料二硝基氧化偶氮呋咱的合成研究 [J]. *含能材料*, 2002, 10(2): 56-57.
DENG Min-zhi, WANG Jia-po. Studies on the synthesis of a high energy density material—dinitro-azoxyfuran [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 56-57.
- [7] Chavez David, Hill Larry, Hiskey Micheal. Preparation and explosive properties of azo- and azoxy-furazans [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2000(18): 219-236.
- [8] 葛忠学, 王锡杰, 姜俊. 3,4-二硝基呋咱的合成 [J]. *合成化学*, 2008, 16(3): 260-263.
GE Zhong-xue, WANG Xi-jie, JIANG Jun. Synthesis of 3,4-dinitrofurazan [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2008, 16(3): 260-263.
- [9] Vasil'chenko I S, Kochin S G, Anisimova V A. Reaction of 3,4-diaminofuran with carbonyl compounds and their metal complexes [J]. *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii*, 1986, 22(5): 666-669.

A New Method to Synthesize 3,3'-Diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAOAF)

WU Min-jie, CHEN Shu-sen, JIN Shao-hua, LI Li-jie

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A new method to synthesize 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAOAF) which used 3,4-diaminofurazan as raw material and 3-amino-4-formylaminofurazan or 3,4-diformylaminofurazan as intermediate was introduced. 3-amino-4-formylaminofurazan or 3,4-diformylaminofurazan was oxygenating by 30% H₂O₂ in solvent of 1,4-dioxane. After refluxing for 4 h, DAOAF was obtained with yield 97% or 89%. The product was characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, IR and EI.

Key words: organic chemistry; 3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan; 3-amino-4-formylaminofurazan; 3,4-diaminofurazan; synthesis

CLC number: TJ55; O626.2

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.024



中国航天科工集团固体推进剂安全技术研究中心 第二届学术会议征文通知(第一轮)

为了推动我国固体推进剂和导弹武器安全研究领域的创新与发展,促进科技合作与交流,"中国航天科工集团固体推进剂安全技术研究中心第二届学术会议"拟于2013年9月下旬在内蒙古阿拉善盟(酒泉卫星发射中心)召开,本届会议的主题是:固体发动机及推进剂安全技术。会议由中国航天科工集团固体推进剂安全技术研究中心主办,航天科工集团六院四十六所承办。

一、征文范围

- | | |
|-------------------------------|-------------------------|
| (1) 固体发动机、推进剂及火工品安全技术的现状及发展趋势 | (6) 弹药、固体推进剂的低易损技术和评价技术 |
| (2) 固体发动机及推进剂安全性表征与测试方法 | (7) 新型含能材料的安全性与应用技术 |
| (3) 固体推进剂危险机理及降感技术 | (8) 报废固体发动机安全销毁及再利用技术 |
| (4) 固体推进剂的安全性设计与数值仿真技术 | (9) 固体导弹总装、使用和试验安全性相关技术 |
| (5) 固体发动机、推进剂性能监测及寿命评估技术 | |

二、征文要求

- (1) 观点明确、数据可靠、图表清晰、文字简洁流畅,未在国内刊物和全国性学术会议上发表;
- (2) 每篇论文不超过6000字(含图表、摘要、主题词、参考文献),论文编写遵循正式出版物科技论文标准规范要求;
- (3) 文责自负,论文不应涉及他人知识产权,作者需提供所在单位保密审查证明;
- (4) 来稿请注明作者姓名、单位、详细通讯地址、联系电话、传真、电子邮箱等;
- (5) 来稿请寄纸质文稿和电子文档各一份,并与保密审查证明书一并投寄给联系人;
- (6) 录用稿件将统一编入《中国航天科工集团固体推进剂安全技术研究中心第二届学术会议论文集》。高质量论文将向专业核心期刊推荐。

三、征文截稿时间 2013年6月30日

四、联系方式 联系人: 杨威 0471-4944920(O) 13848199866 yw5005@sina.com
宋明纲 0471-4945314(O) 13734814869 smg3059@hotmail.com
陈秀丽 0471-4945314(O) 15947110721 xiuer_1999@163.com

通信地址: 内蒙古呼和浩特市4081信箱, 010010

中国航天科工集团固体推进剂安全技术研究中心
2013年3月12日