

1,2,4-三唑酮-3 衍生物的制备

李加荣·陈博仁·欧育湘

(北京理工大学化工与材料学院,北京 100081)

摘要 研究了1,2,4-三唑酮-3(TO)衍生物的合成,结果表明 TO 在多种硝化条件下均可制得 3-硝基-1,2,4-三唑酮-5(NTO),同时还合成了 TO 的二取代硝基苯衍生物。

关键词 1,2,4-三唑酮 衍生物 制备

中图分类号 O626.26

1 引言

NTO 是近年来受到人们普遍重视的一种高能量密度化合物,其密度高达 $1.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆轰和感度等性能均优于黑索今^[1-3],但 NTO 的高酸性($pK_a = 3.67$)限制了其应用,为此国内外学者相继研究了它的一些衍生物^[4],特别是它的盐类^[5-10]。它的铅、汞、铜氨、银氨及二钾等盐在 1988 年我们已作过报道^[11],有机盐如 3-氨基-1,2,4-三唑、胍和氨基胍盐等已制备出来^[12-15],李福平等已系统地报道了 NTO 的许多金属盐的制备和热性能^[1-10,16,17]。这些盐可望在起爆药及推进剂等领域得到应用,值得指出的是这些有机金属盐大都具有高氮含量和高焓值的特点,可作为推进剂组分以提高气体排放量和推进剂比冲。

考虑到 NTO 的前体 TO 是一个偏碱性的化合物($pK_a = 7.62$ ^[18]),分子结构中含有活泼的环 NH 结构,若在适当的位置引入含能基团,得到的衍生物可能既具有 NTO 的高爆轰性能,又可克服 NTO 的高酸性。因此,我们对 TO 的 N-亚硝化、N-硝化及其与硝基卤代苯的亲核取代反应等进行了研究。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

氧化氮,自制;三氟醋酸(酐)为 Aldrich 进口产品;其它试剂均为国产品。

测定熔点的温度计未校正;红外光谱仪为岛津 IR-408 型;核磁共振仪为 Varian FT-80A 型;质谱仪为 MAT-731 型;元素分析仪为 Carlo Erba 1102 型。

2.2 TO 的制备及其 N-硝化

2.2.1 TO 的制备^[2]

在一个装有磁力搅拌器、温度计和回流冷凝管的 500ml 圆底烧瓶中加入 115ml 85%

的甲酸(2mol),用水浴加热至 70~75℃,按比例加入 111.5g(1mol)盐酸氨基脒,然后升温至 85~90℃,并在该温度下搅拌反应 6~8h。反应完毕后将回流装置改成减压装置,蒸出生成的水和多余的甲酸,得粗制品,收率 80%,用水重结晶,其 m. p. 234.0~234.5℃。

2.2.2 TO 的 N-硝化

2.2.2.1 混酸(盐)硝化

按照表 1 给出的各种混酸(盐)配制不同的硝化液,然后在 0~5℃ 范围内加入适量 TO,再缓慢升温直到 TO 全部溶解。反应完成后冷却,将硝化液倾入碎冰水中稀释,所得结果见表 1。

2.2.2.2 氧化氮硝化

在室温下将 TO 加入含氧化氮的有机溶剂中,然后升温至其全部溶解。反应完成后冷却,即可从硝化液中析出 NTO 白色固体,滤液经冰水稀释还可得到部分 NTO,结果见表 1。

表 1 TO 的硝化结果

Table 1 Nitration results of TO

硝化剂	温度/℃	时间/h	NTO 收率/%
100% HNO ₃ , Ac ₂ O	25	3.0	69.0
100% HNO ₃ , (F ₃ CCO) ₂ O	10	2.5	39.0
HNO ₃ , AcOH	35	2.0	28.0
HNO ₃ , F ₃ CCOOH	20	2.5	72.0
HNO ₃ , NH ₄ NO ₃	25	3.0	32.0
HNO ₃ , AcOH, NH ₄ NO ₃	40	2.5	48.7
HNO ₃ , Ac ₂ O, NH ₄ NO ₃	10	2.5	52.0
HNO ₃ , (F ₃ CCO) ₂ O, NH ₄ NO ₃	10	2.0	58.5
N ₂ O ₄ , CCl ₄	50	4.0	81.0
N ₂ O ₄ , ClCH ₂ CH ₂ Cl	50	4.0	76.8
N ₂ O ₅ , CH ₂ Cl ₂	50	3.0	76.0
N ₂ O ₅ , CCl ₄	50	3.0	68.0

2.2.3 2,4-二(2',4'-二硝基苯基)-1,2,4-三唑酮-3 的制备

将 0.85g(0.01mol)TO 和 3.72g(0.02mol)二硝基氟苯溶于 10ml N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,在室温下边搅拌边加入 0.85g(0.021mol)氢氧化钠,得到蓝紫色混合液。用水浴加热至 100℃,反应 5h 后冷却。反应液经水稀释,滤出黄色固体,水洗,烘干,得粗制品 2.0g,收率 95%。粗制品经丙酮和乙酸乙酯(1:1)精制,精制品 m. p. 242~243℃。

IR(KBr, cm⁻¹): 3060, 1710, 1600, 1530, 1340。¹H NMR(CD₃CCD₃, ppm): 8.9~8.5(多峰, 4H), 8.28(单峰, 2H), 8.0(单峰, 1H)。MS(Cl): M/e 446(M+29), 418(M+1), 388, 252, 210。元素分析(C₁₄H₇N₇O₉): 测定值 C, 39.92; H, 2.95; N, 23.16; 计算值 C, 40.29; H, 1.68; N, 23.50。

2.4 2,4-二(2',4',6'-三硝基苯基)-1,2,4-三唑酮-3 的制备

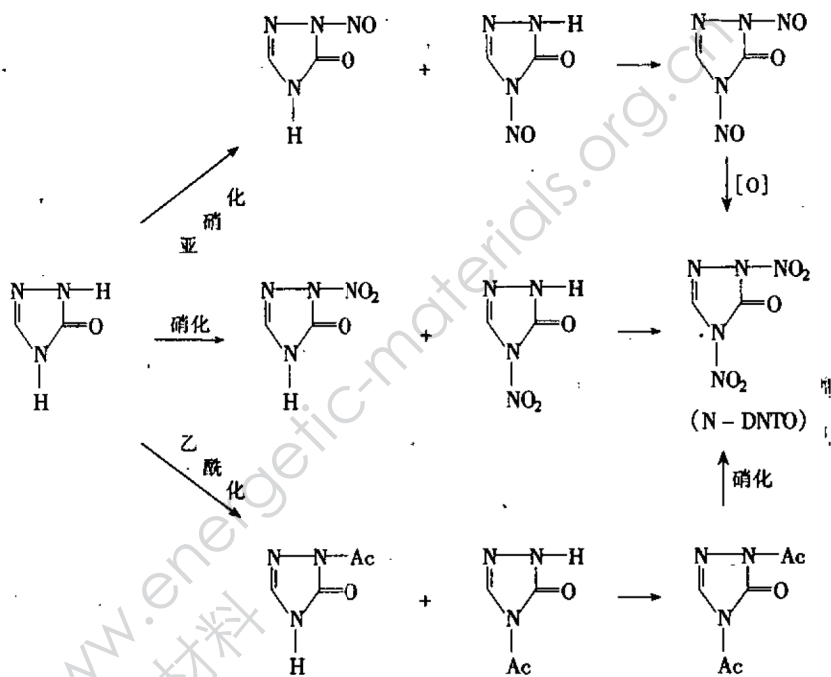
将 0.85g(0.01mol)TO 和 1.68g(0.02mol)碳酸氢钠溶于 10ml DMF 中,加热至 60℃时,滴加 4.62g(0.02mol)苦基氟溶于 10ml DMF 中,将得到的混合液升温到 100℃反应 4h,然后冷却至室温,冷水稀释,滤出褐色固体,水洗,干燥,得粗制品 4.36g,收率 86%。粗制品用丙酮和乙酸乙酯(2:1)精制,精制品 m. p. 216~217.5℃。

IR(KBr, cm⁻¹): 3100, 3000, 1725, 1550, 1370, 1315。¹H NMR(CDCl₃, ppm): 9.08(单, 2H), 8.98(单, 2H), 8.26(单, 1H)。MS(Cl): M/e 522(M+15), 508(M+1), 296, 210。元素分析(C₁₄H₅N₉O₁₃): 测定值 C, 32.86; H, 2.29; N, 24.41; 计算值 C, 33.14; H, 0.99; N, 24.85。

3 结果与讨论

3.1 TO 的 N-硝化

文献[1]的计算结果表明 NTO 的 N-硝基衍生物 1(4),3-二硝基-1,2,4-三唑酮-5 (DNTO)的爆轰性能($\rho = 1.97\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D = 8.8\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$, $p = 36.7\text{GPa}$)高于 NTO($\rho = 1.93\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D = 8.7\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$, $p = 34.9\text{GPa}$),特别是 TO 的二硝基衍生物 1,4-二硝基衍生物 (N-DNTO)不含活泼 NH 质子,可以克服 NTO 的高酸性,因此我们开展了这方面的工作。TO 相应的 N-硝化路线设计如下:



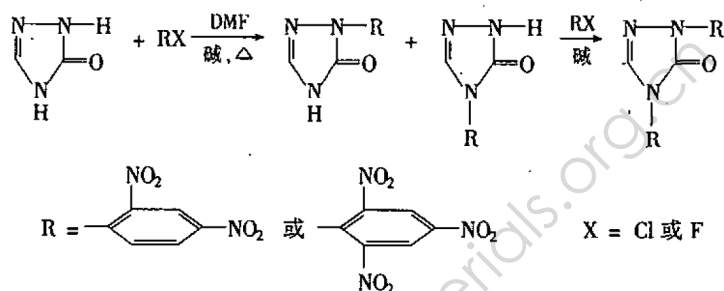
尽管环脲结构中的 NH 可以直接进行 N-硝化的成功例子已见诸文献^[19],但在采用不同的硝化试剂对 TO 进行 N-硝化时,得到的并非预期产物,均是 NTO(表 1),这已为分析测定所证实。对 TO 进行 N-亚硝化或乙酰化后再转化为预期目标物的努力及 NTO 的进一步 N-硝化均未成功。

TO 不能进行环氮亲电反应是由于 TO 不同于一般环脲结构中的酰胺,在 TO 分子中, C=O 与邻位的 NH 互变异构后形成的烯醇结构参与环结构的共振,即这种烯醇结构的形成降低了环 NH 结构中 N 原子上的电荷密度,使之变成与吡啶和 1,2,4-三唑等相似的缺电子体系,这种缺电子体系的硝化很难成功。TO 的环 N 电荷密度的降低已为量化结果所证实^[20]。同时,由于 TO 硝化时优先进行的是环 C-硝化,吸电子基团的引入更

降低了环 N 的电荷密度,因此 TO 和 NTO 的亲电反应很难进行。

3.2 TO 的硝基苯衍生物

TO 分子中具有活泼 NH, 这种亚胺呈碱性, 因此它很容易与硝基卤代苯反应制成相应的硝基苯衍生物。实验发现, TO 很难与硝基氟代苯缩合, 但能较好地与硝基氟代苯反应, 产物主要为二取代衍生物, 单取代衍生物的制备必须将硝基氟代苯缓慢滴加到 TO 的 DMF 或二甲基亚砷(DMSO)溶液中, 同时控制适当的缩合条件才可实现^[21]。TO 的硝基苯衍生物的制备路线如下:



4 结 论

TO 不能进行 N-亚硝化、硝化和乙酰化; TO 可用多种硝化剂制得 NTO, 较好的硝化剂为氧化氮; TO 可与多硝基氟苯缩合制得 TO 的硝基苯衍生物。

参 考 文 献

- 1 Lee K Y. LA-UR-84-2038, 1984.
- 2 Lee K Y, Coburn M D. LA-10302-MS, 1985.
- 3 Lee K Y, Chapman L B, Coburn M D. J. Energetic Materials, 1987, 5(1): 27 ~ 33
- 4 Coburn M D, Lee K Y. J. Heterocyclic Chem., 1990, 27: 575 ~ 578
- 5 Redman L D, Spear R J. AD-A220 339, 1990.
- 6 Lee K Y, Stinecipher M M. Prop., Explo., Pyrotech., 1989, 14: 241 ~ 244
- 7 Xie Y, Li F P, et al. Prop., Explo., Pyrotech., 1992, 17: 298 ~ 302
- 8 张同来, 胡荣祖, 李福平, 郁开北. 含能材料, 1993, 1(1): 37 ~ 41
- 9 张同来, 胡荣祖, 李福平, 郁开北. 科学通报, 1993, 38(6): 523-526
- 10 张同来, 胡荣祖, 李福平. 含能材料, 1993, 1(4): 1 ~ 12
- 11 李加荣, 陈博仁. 第三届全国精细有机化学会议, 南京, 1988.
- 12 Li J R, Chen B R and Ou Y X. Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun., 1992, C48: 1540 ~ 1542
- 13 Ritchie J P, Kober E M. LA-UR-89-459, 1989.
- 14 Rothesy E F, Migtiaro F W Jr. PCT. Int. Appl. WO9 322 294, 1993.
- 15 Dong S A, Chen B R and Ou Y X. Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun., 1996, C52: 2057

~ 2059

- 16 张同来, 胡荣祖, 李福平. 中国稀土学报, 1995, 13: 213 ~ 218
- 17 Zhang T L, Li F P, et al. Thermochim. Acta, 1996, 275: 159 ~ 172
- 18 Pevzner M S, et al. Khim. Geterotsikl Soedin, 1974(3): 1288 ~ 1295
- 19 Delpeyroux D, Blaive B, Gallo R, Lescop P. Prop., Explo., Pyrotech., 1994, 19: 70 ~ 75
- 20 Ritchie J P. J. Org. Chem., 1989, 54: 3553 ~ 3560
- 21 李加荣. 1,2,4-三唑及其高氮杂环含能化合物的合成、结构和性能研究[博士学位论文]. 北京: 北京理工大学, 1992.

SYNTHESIS OF 1,2,4-TRIAZOLE-3-ONE DERIVATIVES

Li Jiarong Chen Boren Ou Yuxiang

(College of Chemical Engineering and Material Science, BIT, Beijing 100081)

ABSTRACT 3-Nitro-1,2,4-triazole-5-one (NTO) can be obtained by nitrating 1,2,4-triazole-3-one (TO) under different conditions, and nitrobenzyl derivatives of TO are prepared as well.

KEYWORDS 1,2,4-triazole-3-one, derivative, synthesis.



作者简介 李加荣(Li Jiarong), 1961年5月生, 江苏金坛人, 1986年毕业于北京大学化学系, 同年考入北京理工大学化工与材料学院, 1992年获工学博士学位, 留校任教至今, 主要从事氮杂环含能材料、香料、阻燃和医药中间体等的合成研究。目前已在国内外学术刊物及会议上发表论文数十篇, 已申报中国专利三项, 并对三甲基吡嗪的生产工艺作了重大改进。