

文章编号: 1006-9941(2006)01-0027-02

3-氨基-4-氨基肼基呋咱 500 克级合成

王 军, 董海山, 黄奕刚, 周小清, 李金山

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 以丙二腈为原料经四步连续反应一锅法合成出了新型含能材料化合物 3-氨基-4-氨基肼基呋咱(AAOF), 得率达 72.4%。用 IR、MS、¹H-NMR、¹³C-NMR、元素分析和紫外特征吸收波长(UV)对其分子结构进行了表征。在优化工艺的基础上实现了 AAOF 的 500 g 级合成。对 AAOF 的合成反应历程进行了理论推导和验证。

关键词: 有机化学; 3-氨基-4-氨基肼基呋咱; 合成; 含能化合物

中图分类号: TJ55; O626

文献标识码: A

1 引言

俄罗斯经过近 20 年的研究表明^[1-3]: 呋咱环和氧化呋咱环是构建新型高能量密度材料化合物的理想结构单元。3-氨基-4-氨基肼基呋咱(AAOF)是合成呋咱含能化合物的重要前躯体。从 3-氨基-4-氨基肼基呋咱出发经重氮化, 双分子键合反应可制备 3,4-二氨基呋咱基氧化呋咱(DAFF)及其异构体^[4]。其中, 由 DAFF 及其异构体可衍生出系列新型呋咱(氧化呋咱)类含能化合物, 包括新型高能量密度材料化合物 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNFF)及其异构体。大批量合成 AAOF 是制备新型呋咱(氧化呋咱)类含能化合物的前提。本文首次报道了 AAOF 的 500 g 级合成工艺。

2 合成

2.1 药品和仪器

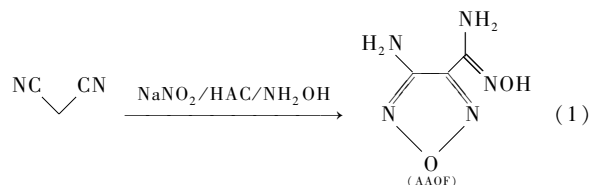
药品: 丙二腈, 亚硝酸钠, 冰醋酸, 盐酸羟胺, 氢氧化钠, 均为化学纯。

仪器: 大型 B-E 双聚焦有机磁质谱仪, Nicolet 800 红外光谱仪, Bruker AVANCE-300MHz 核磁共振仪, EA1108 元素分析仪, Mettler Toledo FP900 热系统, 恒温油槽。

2.2 合成路线

经历四个连续反应, 生成的中间体不需分离用一锅法合成 AAOF。所用起始原料为丙二腈, 首先用亚硝酸钠和冰醋酸亚硝化丙二腈生成 2-亚硝基丙二腈, 分子异构得 2-肼基丙二腈, 然后用羟胺与 2-肼基丙二

腈反应生成 1,3-二氨基-1,2,3-三肼基丙烷, 最后经高温分子内脱水得目标化合物 AAOF。总反应见式(1):



2.3 合成实验

在 0~10 °C、搅拌下, 将 400.0 g 丙二腈、420.0 g NaNO₂ 和 670.0 mL 水加入 5.0 L 反应器中, 缓慢加入 27.0 mL 冰醋酸, 此时温度上升(控制冰醋酸加入速度, 不能把温度升至 40 °C 以上, 否则反应物变暗, 产率大幅下降)。在室温搅拌反应 2.0 h。然后慢慢倒入羟胺溶液(该溶液由 890.0 g NH₂OH·HCl 在 2000.0 mL 水的溶液及 400.0 g NaOH 在 400.0 mL 水的溶液混合而成)。此时可发现温度上升, 控制羟胺溶液的加入速度以免反应过猛, 将反应温度控制在 30 °C 以下。然后把反应物煮沸 1.0 h, 水冷却至 30.0 °C (不能低于 30.0 °C, 否则未反应完的丙二腈会冷凝析出), 过滤, 少量水洗, 在空气中干燥。得黄色粉末状固体 0.627 kg, 得率为 72.4%。

取样于 80 °C 在水中重结晶得黄色颗粒状晶体, 熔点为 190~191.4 °C。元素分析(%) (C₃N₅O₂H₅) 计算值: C 25.17, H 3.50, N 48.95; 实测值: C 24.93, H 3.35, N 48.74。IR (KBr 压片, cm⁻¹): 3441, 3386, 3333 (—NH₂); 3200 (N—OH); 1669, 1006 (呋咱环)。MS(EI): m/z 143(75.0%, M⁺), 126(1.0%, M—OH), 111(2.0%, M—2NH₂), 68(25.0%, 呋咱环), 43(30.0%, C=N—O), 30(20.0%, NO)。¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ 5.49(2H, —NH₂); δ 5.98(2H, —NH₂); δ 7.55(1H, —OH)。¹³C-NMR (MeOH,

收稿日期: 2005-04-21; 修回日期: 2005-07-12

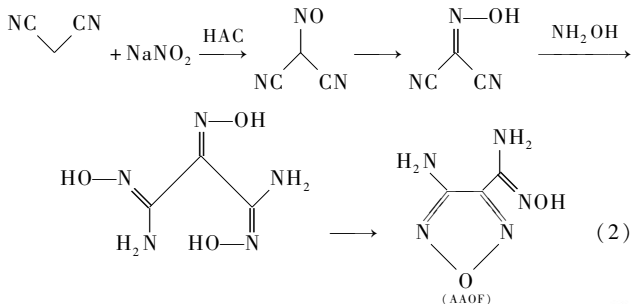
基金项目: 中国工程物理研究院重大基金(2002Z0501)资助项目

作者简介: 王军(1970-), 男, 助研, 硕士, 现主要从事含能材料的合成与性能研究。e-mail: icm@caep.ac.cn

300 MHz): δ 154.369, δ 144.147, δ 139.775。UV (λ_{\max}) (丙酮作溶剂, $V_{\text{CH}_3\text{CN}}/V_{\text{H}_2\text{O}} = 4.0/6.0$ 作流动相): 194 nm, 280 nm。

3 讨论

AAOF 的合成经历了四个连续反应。在醋酸作用下,亚硝酸钠与醋酸反应生成的亚硝酸与丙二腈先发生亚硝化反应生成 2-亚硝基丙二腈,由于分子异构,生成 2-肟基丙二腈。此反应为一放热反应,反应液温度上升很快,用外设冷却装置并用滴加的方式控制醋酸的加入速度可控制此反应温度于 40 °C 以下,若温度升至 40 °C 以上则得率会大幅减少,控制反应温度是该反应成功的关键。然后用氢氧化钠与盐酸羟胺反应生成的羟胺与 2-肟基丙二腈反应生成 1,3-二氨基-1,2,3-三肟基丙烷。此反应也是一放热反应,通过外设冷却装置并控制羟胺的加入速度可控制反应速度,防止反应过快。最后升温至 100 °C 进行分子内脱水关环反应 60 min 生成 AAOF。放大合成 AAOF,不必分离出中间产物 2-肟基丙二腈和 1,3-二氨基-1,2,3-三肟基丙烷,是一个可以在反应器中连续进行的反应。反应历程可用式(2)表示:



500 Gram-grade Synthesis of 3-Amino-4-aminoximinofurazan

WANG Jun, DONG Hai-shan, HUANG Yi-gang, ZHOU Xiao-qing, LI Jin-shan

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: A new energetic material compound 3-amino-4-aminoximinofurazan (AAOF) with yield of 72.4% was synthesized by using dicyanopropane as initial material through 4-step continuous reaction by one-pot method. Its molecular structure was characterized by IR, MS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, elemental analysis and UV. A 500 gram-grade synthesis procedure of 3-amino-4-aminoximinofurazan (AAOF) was realized on the basis of the optimized procedure. The synthesis reaction mechanism of AAOF was theoretically deduced and validated.

Key words: organic chemistry; 3-amino-4-aminoximinofurazan (AAOF); synthesis; energetic compound

4 结论

由丙二腈经亚硝化,分子异构,氨基肟基化,分子内脱水关环四个连续反应一锅合成 AAOF,并放大至 500 g 级,总得率 72.4%。这为新型呋咱系含能化合物的研制奠定了基础。丙二腈亚硝化时放热剧烈,加入羟胺时也为放热反应,温度的控制是合成 AAOF 成功的关键,在放大过程中须用外设冷却设备降温并控制物料的加入速度工艺控制反应放热速度。

参考文献:

- [1] 李战雄,唐松青,欧育湘,等. 呋咱含能衍生物合成研究进展[J]. 含能材料,2002,10(2): 72-73.
LI Zhan-xiong, TANG Shong-qing, OU Yu-xiang, et al. Synthesis status of furazano energetic derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 72-73.
- [2] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Aleksandrova N S, et al. Aminofurazans as key synthons for construction of high energetic material [A]. Proc. 21th International Pyrotechnics Seminar [C]. Beijing, 1995. 249-254.
- [3] Pivina T S, Sukhachev D V, Evtushenko A V, et al. Comparative characteristic of energy content calculating methods for the furazan series as an example of energetic materials [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1995, 20(1): 5-10.
- [4] 王军,董海山,黄奕刚,等. 3,4-二氨基呋咱基氧化呋咱的合成[J]. 含能材料,2004(增刊): 91-94.
WANG Jun, DONG Hai-shan, HUANG Yi-gang, et al. Synthesis of 3,4-diamino furazanofuroxan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004 (Supplement): 91-94.