

文章编号: 1006-9941(2006)01-0077-02

## 氧化呔咱衍生物的合成研究进展

李战雄, 唐松青

(苏州大学材料工程学院, 江苏 苏州 215021)

**摘要:** 综述了实验室构筑氧化呔咱环的常用方法。讨论了合成氧化呔咱衍生物的前体化合物——3-氨基-4-叠氮羰基氧化呔咱的各种制备方法及其优缺点。介绍了含苯环的氧化呔咱衍生物的合成方法, 如由苯环上邻位硝基和叠氮基热解脱氮或氧化邻硝基苯胺的氨基得到苯并氧化呔咱环, 以及氧化与苯环直接键合的碳碳双键生成氧化呔咱环等。

**关键词:** 有机化学; 氧化呔咱; 含能化合物

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

### 1 引言

氧化呔咱环(Furoxan)是具有一个配位氧原子的氮氧五元环, 由于环中含有“潜硝基”而成为爆炸基团。呔咱、氧化呔咱衍生物一直被视为很有希望的含能材料, 因为它们的氮含量高、具有“活性氧”和正的标准生成焓, 且密度较高。氧化呔咱与四唑、四嗪类等高氮化合物不同, 可形成一种“潜硝基”内侧环结构, 适于作高能材料的结构单元。

以氧化呔咱基为爆炸基团的含能衍生物有以下特点: (1) 氧化呔咱基可提供相对更高的能量密度; (2) 其有效氧含量高, 氧化呔咱衍生物作为含能添加剂可改善体系的氧平衡; (3) 氧化呔咱基可赋予其衍生物环张力和高标准生成焓<sup>[1]</sup>。

自 1896 年发现氧化呔咱环以来, 人们对于氧化呔咱衍生物的研究未曾间断, 近几年主要集中于这类化合物的性能和应用研究。就合成而言, 氧化呔咱衍生物中的氧化呔咱环可以由不同的方法得到, 如二肟脱氢、邻硝基肟脱水<sup>[2]</sup>、邻硝基叠氮脱氮、氧化氰环化等方法(见图 1)。本文介绍几种实验室常用的氧化呔咱环成环方法, 如邻硝基叠氮脱氮法和氧化呔咱环构件法。

### 2 3-氨基-4-叠氮羰基氧化呔咱的合成

3-氨基-4-叠氮羰基氧化呔咱(AAF)相对稳定, 可代替 3,4-二氨基氧化呔咱作为氧化呔咱衍生物的前体化合物, 以此为原料已经合成了多种氧化呔咱衍生物。制

备 3-氨基-4-叠氮羰基氧化呔咱的方法通常有两种。方法一是由  $N_2O_4$  氧化二(硝基)乙酸肟钾盐生成 3,4-二叠氮羰基氧化呔咱, 这一中间体的一个叠氮羰基经 Curtius 重排为氨基, 路线见反应式(1); 方法二是以 3-氨基-4-乙氧羰基氧化呔咱为原料, 以水合肟亲核取代乙氧羰基得到中间体 4-氨基-3-氧化呔咱甲酰肟, 再将甲酰肟基亚硝化成为叠氮羰基, 路线见反应式(2)。

方法一合成 3,4-二叠氮羰基氧化呔咱的得率很高, 但以相当危险的二(硝基)乙酰肟钾盐作为起始原料, 故不能用于大量制备 AAF; 方法二由于初始原料不易得到也不可取。

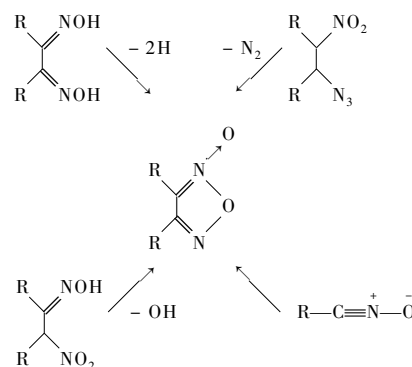
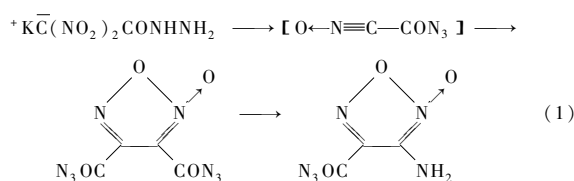


图 1 氧化呔咱环成环方法

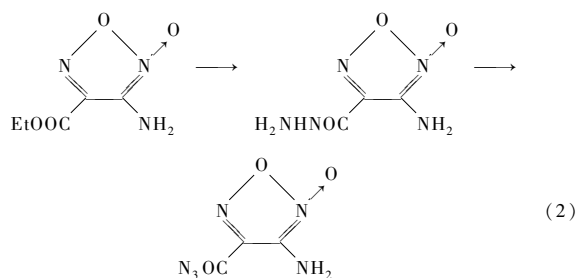
Fig. 1 Methods of constructing furoxan ring



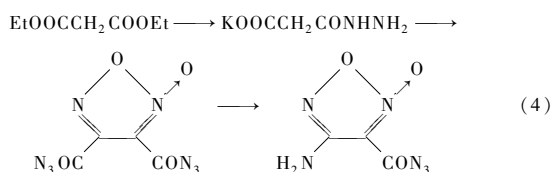
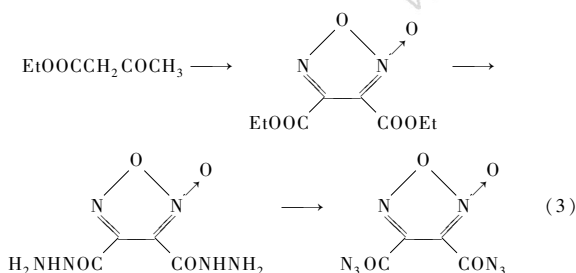
收稿日期: 2005-06-21; 修回日期: 2005-08-30

基金项目: 国防科委十五重点科研项目(编号: MKPT-2004-31ZD)

作者简介: 李战雄(1970-), 男, 博士, 副研, 从事含能材料化学合成研究。e-mail: lizhanxiong@suda.edu.cn



总结上述经验,此后人们寻求制备 AAF 的方法均经历 3,4-二叠氮羰基氧化呋咱,如反应式(3)和(4)所示。



在反应式(3)中,由中间体 3,4-二羰基肼氧化呋咱的两个肼基亚硝化成叠氮羰基从而得到 3,4-二叠氮羰基氧化呋咱;反应式(4)中则由稳定、危险性小的丙二酰肼单钾盐环化构筑氧化呋咱环,按照这一路线合成 3,4-二叠氮羰基氧化呋咱的得率达 35%。比较而言,由反应式(4)制备 AAF 具有工艺安全、得率高、原料易得且合成步骤少的优点。

以 AAF 作为前体化合物,利用其伯氨基和叠氮羰基的反应性可以制备多种氧化呋咱衍生物。如氨基可以被氧化成硝基、偶氮基、氧化偶氮基等,或者由氨基的烷基化、酰化、缩合等反应制备出具有不同取代基的氧化呋咱衍生物。另一方面,叠氮基也可由 Curtius 重排反应得到氨基,或者直接由亲核取代基(如 OH,  $-\text{NH}_2$ ,  $\text{NR}_2$  等)取代叠氮基,间接引入爆炸基团。由此可见 AAF 可以作为合成氧化呋咱衍生物的前体化合物。

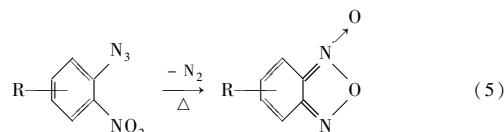
### 3 含苯并氧化呋咱衍生物的合成

#### 3.1 热解脱氮生成氧化呋咱环

7-氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱是由 2-硝基-3-

叠氨基-4,6-二硝基苯胺热解脱氮生成,其密度为  $1.901 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,爆速为  $7910 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $275 \text{ }^\circ\text{C}$  分解,撞击感度与 TNT 相当,是一种钝感炸药。与之相比,5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱(CL-14)是性能更好的苯并氧化呋咱系高能低感炸药。此外,苯类氧化呋咱<sup>[4]</sup>以及二氨基吡啶系氧化呋咱衍生物更是大大丰富了氧化呋咱化学<sup>[5,6]</sup>。

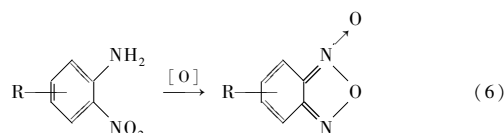
制备这些含苯并氧化呋咱的含能衍生物,引入苯并氧化呋咱基最方便的方法是由苯环上邻位硝基和叠氨基热解脱氮生成氧化呋咱环,如反应式(5)所示。



在含能材料领域,实验已经证明用一个氧化呋咱基代替一个硝基,可使化合物的密度提高  $0.06 \sim 0.08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,爆速提高  $300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  左右,而且能使化合物氢含量减少,氧平衡改善,爆压增大。此外,杂环体系的原子轨道的组合大大优于碳环体系,因为杂原子在最低分子轨道能级中起重要作用,而额外电荷密度带来的稳定化常可提高炸药的耐热性能和降低炸药的机械感度。因此,苯并氧化呋咱的硝基化合物及其衍生物已成为最受人们青睐的低感度高能量密度化合物之一。

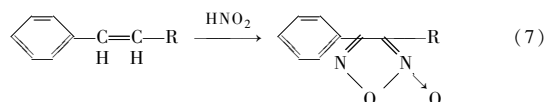
#### 3.2 氧化法生成氧化呋咱环

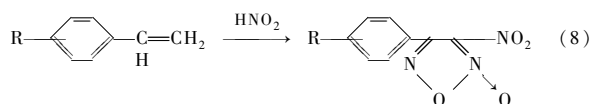
与热解脱氮法相比,以具有不同取代基的邻硝基苯胺为起始原料,在碱性条件下以次氯酸钠氧化苯环上的氨基可以更方便地制备苯并氧化呋咱衍生物<sup>[7]</sup>,由于这一工艺不必制备热稳定性相对较差的芳香叠氮化合物,且不必在较高的温度下进行热解脱氮反应而相对安全(见反应式(6))。



### 4 其它构筑氧化呋咱的方法

与苯环直接键合的  $\text{C}=\text{C}$  可以被亚硝酸( $\text{HNO}_2$ )氧化成氧化呋咱环<sup>[8,9]</sup>,这为构筑氧化呋咱含能衍生物提供了又一便捷途径,(见反应式(7)和反应式(8))。





## 5 结束语

在氧化呋咱含能衍生物合成领域,目前除了合成热稳定性能优良的取代苯并氧化呋咱衍生物外,重点应着手于以 AAF 作为前体化合物合成氧化呋咱衍生物,这类化合物具有高能量密度、高标准生成焓、高氮含量等优异性能,因此有望在今后得到广泛的应用。

### 参考文献:

- [1] 李战雄. 呋咱和氧化呋咱基含能衍生物的合成、结构及性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2001.
- LI Zhan-xiong. The synthesis, structure and property of furazan and furoxan energetic derivatives [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2001.
- [2] Curini M, Epifano F, Marcotullio M C, et al. Alumina promoted cyclization of  $\alpha$ -nitro-oximes: A new entry to the synthesis of 1,2,5-oxadiazoles *N*-oxides (furoxans) [J]. *Tetrahedron Lett*, 2000, 41 (45): 8817 - 8820.
- [3] 刘利华. 六硝基六氮杂异伍兹烷含能衍生物合成及性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2000.
- LIU Li-hua. The synthesis and property of hexanitrohexaazaisowurtzane energetic derivatives [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2000.
- [4] 廖支援. 硝基取代苯并氧化呋咱类化合物的合成、结构及性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 1988.
- LIAO Zhi-yuan. The synthesis, structure and property of nitrobenzofuroxan compounds [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 1988.
- [5] 欧育湘, 周智明. 炸药合成化学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1998.
- OU Yu-xiang, -ZHOU Zhi-ming. Chemistry of Explosives Synthesis [M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 1998.
- [6] WANG Nai-xing, CHEN Bo-ren, OU Yu-xiang. Synthesis of *N,N'*-bis(2-nitrobenzo-difuroxanyl)-3, 5-di-nitro-2, 6-diaminopyridine [J]. *J of Energetic Materials*, 1993, 11(1): 47 - 50.
- [7] 仇文升, 吴艳芬, 鲁伟. 中国药物化学杂志, 1995, (5)4: 242.
- NI Wen-sheng, WU Yan-fen, LU Wei. *Chinese Journal of Pharmic Chemistry*, 1995, 5(4): 242.
- [8] 李瑞文, 张奕华, 季晖, 等. 苯基呋咱氮氧化物与双氯芬酸偶联化合物的合成及其抗炎镇痛活性[J]. *药学报*, 2002, 37(1): 27 - 32.
- LI Rui-wen, ZHANG Yi-hua, JI-Hui, et al. Synthesis and anti-inflammatory analgesic activities of phenylfuroxan-coupled diclofenac [J]. *Chinese Journal of Pharmacy*, 2002, 37(1): 27 - 32.
- [9] Takayama H, Shirakawa S, Ktajima M, et al. Utilization of wiesland furoxan synthesis for preparation of 4-aryl-1, 2, 5-oxadiazole-3-yl carbamate derivatives having potent anti-HIV activity [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Lett*, 1996, 6(16): 1993 - 1996.

## Review on the Synthesis of Furoxan Derivatives

LI Zhan-xiong, TANG Song-qing

(School of Materials Engineering, Suzhou University, Suzhou 215021, China)

**Abstract:** The synthesis methods of furoxan derivatives were reviewed. The preparation methods of 3-amino-4-azidocarboxyl-furoxan as the precursor of furoxan derivatives, were summarized as well as the feasibility of all these methods. The synthesis ways of phenyl furoxan derivatives, i. e. pyrogenation of azido and *o*-nitro group in benzene ring, oxidation of substituted *o*-nitroaniline, oxidation of the C=C double bond bonding with phenyl directly were also described.

**Key words:** organic chemistry; furoxan; energetic derivative