

文章编号: 1006-9941(2006)02-0114-02

3,4-二氨基呋咱的三种简便合成方法

黄 明, 李洪珍, 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: 3,4-二氨基呋咱(DAF)是合成呋咱类含能材料的重要前体化合物。本文叙述了三种简便合成 DAF 的方法,表明由乙二醛经一步或两步胺化得到的 DAG 既可通过常压也可通过高压完成分子内脱水得到 DAF。使用一步法以乙二醛等为原料在常压下也得到了 DAF。一步法、两步法及三步法合成 DAF 得率分别为 43%、11%、39%。一步法合成 DAF 需要仔细控制反应条件且反应时间稍嫌过长。

关键词: 有机化学; 3,4-二氨基呋咱; 合成

中图分类号: TQ560.7; O626; TJ55

文献标识码: A

1 引 言

3,4-二氨基呋咱(DAF)是合成呋咱类含能材料的一个重要前体化合物^[1]。目前,合成 DAF 的过程中均经历 3,4-二氨基乙二肟(DAG)分子内脱水生成呋咱环的反应步骤。自 1968 年 Coburn 首次合成出 DAF 后的几十年间,DAF 的合成皆因所用试剂昂贵或使用危险原料(如 KCN、氰气等)而得不到推广,这使 DAF 及以 DAF 为基的呋咱含能化合物的研究进展也较为迟缓。直到 1995 年,美国新奥尔良大学 Gunasekaran 等人^[2]报道了一种以市售试剂合成 DAG,进而合成 DAF 的方法,使得大批量合成呋咱类化合物成为可能,此法合成工艺简单,得率高,成本低^[3]。2004 年,中俄含能材料交流会上俄罗斯学者提出一种新的 DAF 合成方法,即采用盐酸羟胺、尿素、乙二醛等为原料可以一步合成 DAF,但没有更多细节。为此,笔者对相关文献进行了综合分析,提出了三种低成本、简便合成 DAF 的方法。

2 合成方法

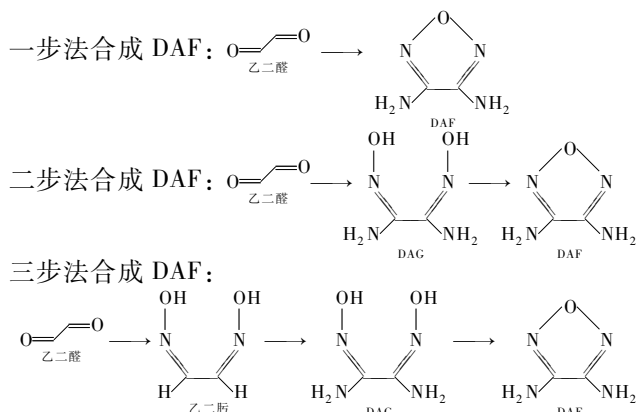
2.1 原料及设备

乙二醛(aq. 40%)、盐酸羟胺、尿素、氢氧化钠、氢氧化钾,AR 级。FYDX-2 高压反应釜, Nicolet-800 FT-IR 红外光谱仪, Varian INOVA-400MHz 核磁共振仪, Finnigan MAT-95S 质谱分析仪, Carlo Erba-1106 元素分析仪。

2.2 合成路线

按二步法采用乙二肟为原料合成 DAF 时,市售的乙二肟价格较为昂贵,实验室可以采用乙二醛为原料通过简单的一步反应得到乙二肟。因此,作者依据文

献将反应路线设计为一步法、二步法和三步法。



3 实 验

3.1 一步法合成 DAF(常压法)

装有强搅拌及强回流的 3000 mL 三口烧瓶置于油浴锅内。先将 140 mL 乙二醛(aq. 40%)加入到三口烧瓶中,开启搅拌,再加入 532 g 固体 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 420 g 固体尿素,再加入 511 mL 蒸馏水。将预先配制好的 NaOH 水溶液($\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O} = 336 \text{ g}/410 \text{ mL}$)滴加入三口烧瓶中, 25 ~ 30 min 加完。毕后升温至 95 °C,此时发生较剧烈的放热反应,体系温度最高达到 117 °C。放热反应缓和后,维持反应温度 102 ~ 108 °C,回流 15 h。结束反应,将反应液倾入烧杯中,置于冰箱中冷却(~ 0 °C),析出黄色针状晶体 46 g,粗品得率 43%。粗品于 90 °C 水中重结晶得淡黄色针状晶体, mp: 179 ~ 180 °C。MS: 100(M, 100)。IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3385, 3305 ($-\text{NH}_2$), 1654, 1570 ($\text{C}=\text{N}-\text{O}$)。¹H-NMR(DMSO): δ 5.8(4H, $-\text{NH}_2$)。

3.2 二步法合成 DAF

3.2.1 从乙二醛制备 DAG

将装有强搅拌及强回流的 2000 mL 三口烧瓶置于水浴锅内。先加入 400 mL 乙二醛(aq. 40%)到三口烧

收稿日期: 2005-10-27; 修回日期: 2006-02-16

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术基金资助(20050540)

作者简介: 黄明(1969-),男,副研究员,硕士,主要从事含能材料合成与性能研究工作,发表论文十余篇。e-mail: jy_hm@163.com

瓶中,开启搅拌,再加入 420 g 固体 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$,又加入 600 mL 蒸馏水。将预先配制的 NaOH 水溶液 ($\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O} = 242 \text{ g}/400\text{mL}$)滴加入三口烧瓶中,25 ~ 30 min 加完,反应 20 min。再将预先配制的 NaOH 水溶液 ($\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O} = 280 \text{ g}/400 \text{ mL}$)加入三口烧瓶中,3 ~ 5 min 加完,然后加入 420 g 固体 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$,加毕后升温至 70 °C 反应 2 h,再升温至 90 °C 反应 2 h。将反应液倾入烧杯中,置于冰水浴中冷却,析出淡黄色针状晶体 180 g,得率 50%,粗品可直接用于下一步合成。粗品于 100 °C 水中重结晶得白色针状晶体,mp: 202 ~ 204 °C。UV: 233 nm。MS: 118; 119 (M + 1); 88; 43。IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3470, 3369 ($-\text{NH}_2$), 1653, 1573 ($\text{C}=\text{N}-\text{O}$)。

3.2.2 从 DAG 制备 DAF (常压法)

将装有强搅拌及强回流的 250 mL 三口烧瓶置于油浴锅内。加入 20 g DAG, 20 g 尿素, 170 ml H_2O , 开启搅拌, 升温至 110 °C 反应 24 h。将反应液倾入烧杯中, 置于冰箱中冷却 (~0 °C), 析出淡黄色针状晶体 3.5 g, 得率 21%。从乙二醛计, 总得率 11%。取样于 90 °C 水中重结晶得白色针状晶体, mp: 179 ~ 180 °C。MS: 100 (M, 100)。IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3390, 3310 ($-\text{NH}_2$), 1651, 1580 ($\text{C}=\text{N}-\text{O}$)。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ 5.8 (4H, $-\text{NH}_2$)。

3.3 三步法合成 DAF

3.3.1 从乙二醛制备乙二肟

用水浴冷却, 将 250 mL 乙二醛 (aq. 40%) 加入到装有搅拌的三口烧瓶中, 再加入 250 mL 蒸馏水, 开启搅拌, 分批加入固体 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 投料量按乙二醛的两倍摩尔比, 加完后, 再滴加入预先配制成 40% 的 NaOH 水溶液, NaOH 投料量与 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 等摩尔, 滴加时保持反应温度 ≤ 40 °C, NaOH 水溶液加完后, 继续搅拌 2 h, 冷却反应液, 过滤, 水洗涤并滤干, 得白色固体产物乙二肟 150 g, 得率 95%。产物可直接用于下一步合成而不必纯制。

3.3.2 从乙二肟制备 DAG

装有强搅拌及强回流的 2000 mL 三口烧瓶中, 加入 200 g 乙二肟, 再加入 285 g NaOH 的 1 L 水溶液, 开

启搅拌, 分批加入 320 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, 加料完毕后加速搅拌并缓慢升温至 90 °C, 由于反应放热, 体系温度可达 105 °C。当放热反应趋于缓和时, 反应体系在 90 °C 回流 2 h, 结束反应。反应液在 0 ~ 2 °C 下冷却 2 h, 析出针状淡黄色晶体产物 140 g, 过滤, 水洗至中性, 产品得率 52%, mp: 202 ~ 204 °C。UV: 233 nm。MS: 118; 119 (M + 1); 88; 43。IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3470, 3369 ($-\text{NH}_2$), 1654, 1573 ($\text{C}=\text{N}-\text{O}$)。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ 9.05 (2H, $-\text{OH}$); δ 5.08 (4H, $-\text{NH}_2$)。

3.3.3 从 DAG 制备 DAF (高压法)

将 185 g KOH 的 1000 mL 水溶液和 140 g DAG 加入 2 L 高压釜中, 缓慢升温至 170 °C 反应 2 h, 反应期间压力最高升至 3.0 MPa。反应结束后倾出反应液, 析出白色针状晶体产物 40 g。蒸馏母液至 0.2 L, 冷却静置, 析出白色长片状晶体产物 70 g, 于 90 °C 水中重结晶得白色针状晶体 60 g, 合并产物共 100 g, 得率 85%。从乙二醛计, 总得率 39%, mp: 179 ~ 180 °C。MS: 100 (M, 100)。IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3385, 3305 ($-\text{NH}_2$), 1654, 1573 ($\text{C}=\text{N}-\text{O}$)。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ 5.8 (4H, $-\text{NH}_2$)。

4 结 论

由乙二醛经一步或两步胺化得到 DAG, DAG 可在常压或在高压釜内完成分子内脱水得到 DAF。使用一锅法以乙二醛等为原料在常压下也得到了 DAF。由于乙二肟胺化生成 DAG 及 DAG 的分子内脱水反应均是放热反应, 故用常压法合成 DAF 时, 需要仔细控制反应条件。一锅法合成 DAF 反应时间稍嫌过长。

参考文献:

- [1] Pagoria P. F. A review of energy materials synthesis [J]. *Thermo-chimica Acta*, 2002, 384: 187 - 204.
- [2] Gunasekaran A. A convenient synthesis of diaminoglyoxime and diaminofurazan- useful precursors for the synthesis of high density energetic materials [J]. *J. Heterocyclic Chem*, 1995, 32: 1405 - 1407.
- [3] 李战雄. 呋咱和氧化呋咱系含能化合物合成、结构及性能研究 [D]. 北京理工大学, 2001.

Three Methods of Synthesizing 3,4-Diaminofurazan

HUANG Ming, LI Hong-zhen, LI Jin-shan

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

Abstract: 3,4-Diaminofuraza (DAF) is an important precursor to synthesize furazan energetic materials. Three convenient methods for the preparation of DAF were described. The results indicated that DAF can be obtained not only at about 1 atm pressure but also at high pressure from the diaminoglyoxime (DAG) starting from the amination of glyoxal by one or two-step. The yield (43%) of DAF prepared from glyoxal with other raw materials by only one step is larger than those (11% and 39%) of the other two methods, but the reaction conditions must be controlled exactly and the reaction time is slightly longer.

Key words: organic chemistry; 3,4-diaminofuraza (DAF); synthesis