

文章编号: 1006-9941(2010)05-0538-03

3,3'-二氰基-4,4'-偶氮氧化呋咱合成与表征

罗义芬, 马玲, 王伯周, 周彦水, 霍欢, 贾思媛

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以丙二腈为原料, 经过亚硝化、脞化、氧化环化以及偶氮偶合四步反应合成了 3,3'-二氰基-4,4'-偶氮氧化呋咱, 上述四个反应过程收率分别为 79.0%、86.8%、61.3% 和 71.9%, 全程收率为 30.2%, 并采用红外光谱、核磁共振、元素分析等进行了结构表征; 初步探讨了氧化环化合成氧化呋咱的反应机理, 研究了其关键影响因素, 优化了反应条件, 最后确定适宜反应条件为: 料比 $n_{(\text{过氧化铅})} : n_{(1\text{-氨基-2-氰基二腈})}$ 为 4 : 1, 反应时间 4 h, 收率达到 61.3%。

关键词: 有机化学; 3,3'-二氰基-4,4'-偶氮氧化呋咱; 合成; 表征

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.013

1 引言

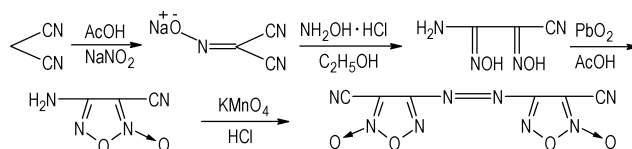
氧化呋咱具有配位氧原子的氮氧五元环结构, 环中含有“潜硝基”而成为爆炸基团^[1-4]。氧化呋咱基团代替硝基可显著提高炸药的能量密度, 改善氧平衡, 并赋予化合物环张力和高标准生成焓。因此, 氧化呋咱环是构建新型高能量密度材料的结构单元, 目前氧化呋咱类含能化合物已成为含能材料合成研究领域的热点^[5-7]。

3-氨基-4-氰基氧化呋咱具有典型氧化呋咱结构单元, 是一种重要的合成中间体, 1997 年 Andrianov^[8] 利用氨基的反应活性, 在酸性介质中通过高锰酸钾氧化可得到相应偶氮化合物 3,3'-二氰基-4,4'-偶氮氧化呋咱, 并完成了结构表征, 其熔点 175 °C, 收率为 50%。同时, 由于 3,3'-二氰基-4,4'-偶氮氧化呋咱分子中含有氰基, 可利用氰基的反应活性, 设计、合成四唑、四嗪类新型含能化合物, 丰富我国含能化合物新品种^[9-10]。

本实验以丙二腈为原料, 经过亚硝化、脞化、氧化环化以及偶氮化四步反应合成了 3,3'-二氰基-4,4'-偶氮氧化呋咱 (Scheme 1), 利用红外光谱、核磁共振、质谱, 元素分析等鉴定目标化合物与中间体的结构, 并对目标化合物的热性能进行了研究; 探讨了氧化环化合成氧化呋咱的反应机理, 研究了氧化环化反应的关键影响因素, 确定了适宜反应条件。

收稿日期: 2009-12-02; 修回日期: 2010-02-08

作者简介: 罗义芬(1981-), 女, 工程师, 硕士, 从事含能材料合成研究。e-mail: luoyiluyouyiuoyi204@163.com



Scheme 1

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

ZF-I 型三用紫外分析仪, 美国 PE-2400 元素分析仪, NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪, AV500 型 (500MHz) 超导核磁共振仪, 5989 型质谱分析仪, WRS-1B 型数字熔点仪。

丙二腈、冰醋酸、亚硝酸钠、盐酸羟胺、乙醇、过氧化铅、高锰酸钾等主要试剂均为化学纯。

2.2 实验步骤

2.2.1 丙二腈钠盐合成

将 3.0 g (45 mmol) 丙二腈、5 mL 水、3.7 g (54 mmol) 亚硝酸钠均匀混合并加热至 30 ~ 35 °C 使固体完全溶解。缓慢降温至 -5 ~ 0 °C, 搅拌下逐滴滴加 0.4 mL 冰乙酸, 随反应进行固体逐渐溶解, 最后反应液成桔黄色。10 ~ 20 °C 下反应 4 h 后停止, 用乙酸乙酯萃取数次, 合并萃取液, 无水 MgSO₄ 干燥, 减压蒸馏除去乙酸乙酯, 真空干燥得黄色固体 4.2 g, 收率 79.0%。

¹H NMR (CH₃COCH₃-d₆, 500 MHz), δ: 无 H;
¹³C NMR (CH₃COCH₃-d₆, 500 MHz), δ: 115.76, 110.59, 109.54; IR (KBr, cm⁻¹), ν: 2229 (C≡N), 1633 (—C=N—), 1347 (N—O); Anal. calcd for

C_3HON_3Na : C 30.77, H 0.00, N 35.90; found C 30.97, H 0.18, N 36.32; DSC ($10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$): 291.57 $^\circ\text{C}$ (m.p.), 331.79 $^\circ\text{C}$ (T_p).

2.2.2 1-氨基-2-氰基二脒的合成

室温下,将 2.0 g (17 mmol) 丙二脒钠盐溶于 80 mL 无水乙醇中,搅拌下分批加入 1.2 g (17 mmol) 盐酸羟胺,随盐酸羟胺加入反应液逐渐变浑。接着缓慢升温至回流,随温度升高反应液由淡黄变白,保持回流状态下继续反应 5 h。冷却至室温,过滤除去白色沉淀,滤液减压蒸馏除去乙醇,干燥得到白色固体 1.9 g, 收率 86.8%, m.p.: 99~100 $^\circ\text{C}$ (毛细管法)。

^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 13.764, 10.744, 5.791; ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 146.399, 126.720, 108.581; IR (KBr, cm^{-1}), ν : 3469 (OH), 3382 (NH_2), 2254 (CN), 1673 ($\text{C}=\text{N}$), 1347 (N—O); MS (EI) m/z (三甲基硅化法, %): 344 (M^+ , 10), 147 (100), 73 (60); Anal. calcd for $C_3H_4O_2N_4$: C 28.13, H 3.125, N 43.75; found C 28.02, H 3.168, N 43.51。

2.2.3 4-氨基-3-氰基氧化呋咱的合成

将 1-氨基-2-氰基二脒 1.0 g (78 mmol) 溶解于 25 mL 乙醚中,待完全溶解,缓慢滴加入 2.0 mL 乙酸,然后分批投入过氧化铅 7.0 g (29 mmol), 搅拌。室温下反应 4 h, 停止反应, 过滤, 滤液用 3% 的 Na_2CO_3 水溶液充分洗涤至中性。然后将乙醚蒸干最后得白色固体 0.6 g, 收率 61.3%, m.p.: 116~118 $^\circ\text{C}$ 。

^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 6.511 (s, 2H, NH_2); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 156.661, 106.906, 93.646; IR (KBr, cm^{-1}), ν : 3397, 3321 (NH_2), 2252 (CN); MS (EI) m/z (%): 126 (M^+ , 14), 96 (46), 66 (31), 39 (19), 30 (100), 28 (25); Anal. calcd for $C_3H_2O_2N_4$: C 28.57, H 1.587, N 44.44; found C 28.83, H 1.690, N 44.42。

2.2.4 3,3'-二氰基-4,4'-偶氮氧化呋咱的合成

向 22.4 mL 36% 的盐酸中加入 1.1 g (87 mmol) 4-氨基-3-氰基氧化呋咱, 溶解后慢慢滴加 1.4 g (89 mmol) 高锰酸钾水溶液, 反应轻微放热, 升温至 50 $^\circ\text{C}$ 保温 4 h, 冷却、过滤、水洗干燥得黄色固体 0.8 g, 收率 71.9%。

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 163.133, 106.782, 90.958; IR (KBr, cm^{-1}), ν : 2249 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1055 (呋咱环), 1646 (N=N); MS (EI) m/z (%): 248

(M^+ , 25), 218 (75), 211 (20), 191 (25), 155 (38); Anal. calcd for $C_6O_4N_8$: C 29.03, N 45.16; found C 29.08, N 44.15; DSC ($10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$): 178.41 $^\circ\text{C}$, 244.94 $^\circ\text{C}$ (T_p)。

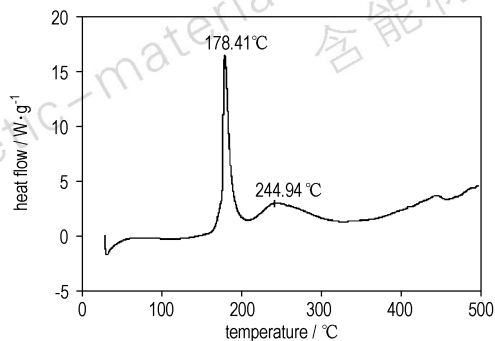


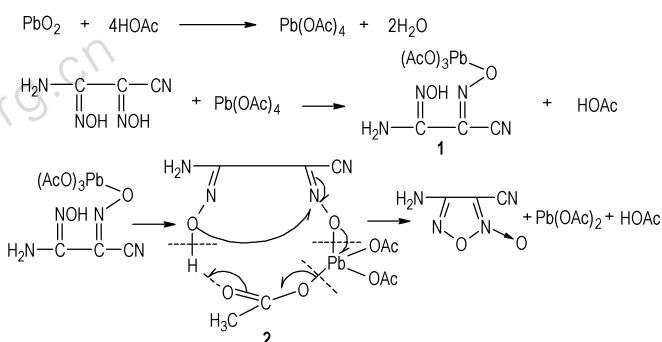
图1 3,3'-二氰基-4,4'-偶氮氧化呋咱的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curve of 3,3'-dicyano-4,4'-azofuroxan ($10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

3 结果与讨论

3.1 氧化反应机理的推测

在该反应中,首先是过氧化铅与乙酸反应得到四乙酸铅。然后四乙酸铅与 1-氨基-2-氰基二脒分子结构中的羟基作用得到中间体 1 和一分子的乙酸,而中间体 1 不稳定,由于氢键作用,发生分子内的耦合,得到中间体 2, 中间体 2 是一个大环化合物,十分不稳定,发生分子内电子云的转移,致使键断裂得到一分子的 4-氨基-3-氰基氧化呋咱、一分子的乙酸铅和一分子的乙酸。具体反应历程见 Scheme 2。



Scheme 2

3.2 氧化反应条件的研究

当原料 1-氨基-2-氰基二脒 (1.0 g, 7.8 mmol) 和乙酸 (2 mL) 固定时, $n_{(\text{过氧化铅})} : n_{(1\text{-氨基-2-氰基二脒})}$ 及反应时间对产物收率的影响, 分别见表 1 和表 2。从表 1 可以看出, 当反应时间 4 h, $n_{(\text{过氧化铅})} : n_{(1\text{-氨基-2-氰基二脒})}$ 为 2 : 1 时, 收率只有 40.6%, 当料比为 4 : 1 时, 收率达到

61.3%, 料比为 5 : 1 时, 收率不再提高, 说明料比为 4 : 1 比较合适。从表 2 看出, 当 $n_{(\text{过氧化铅})} : n_{(1\text{-氨基-2-氰基二脒})}$ 为 4 : 1, 反应时间 3 h, 收率只有 45.7%, 延长反应时间为 4 h, 收率提高到 61.3%, 很显然, 3 h 反应还没有进行完全, 而反应 5 h, 收率不再增加, 说明 4 h 为适宜反应时间。综上所述, 适宜氧化反应条件为 $n_{(\text{过氧化铅})} : n_{(1\text{-氨基-2-氰基二脒})} = 4 : 1$, 反应时间 4 h, 收率达到 61.3%。

表 1 料比对反应的影响

Table 1 Effect of mole ratio on reaction

No.	time/h	$n_{(\text{lead dioxide})} : n_{(1\text{-amino-2-nitrildioxime})}$	yield/%	purity/%
1	4	2 : 1	40.6	86.6
2	4	3 : 1	53.8	85.8
3	4	4 : 1	61.3	86.1
4	4	5 : 1	61.0	86.5

表 2 反应时间对反应的影响

Table 2 Effects of reaction time on reaction

No.	time/h	$n_{(\text{lead dioxide})} : n_{(1\text{-amino-2-nitrildioxime})}$	yield/%	purity/%
1	3	4 : 1	45.7	85.8
2	4	4 : 1	61.3	86.1
3	5	4 : 1	61.3	86.1

4 结 论

(1) 以丙二腈为起始原料, 经过 4 步反应合成 3,3'-二氰基-4,4'-偶氮氧化呋咱, 并采用红外光谱、核磁共振、质谱、元素分析等对中间体及产物进行结构表征; 其中高锰酸钾偶氮偶合反应收率为 71.9%, 较文献值^[8](50%) 有较大幅度提高。

(2) 研究了氧化反应料比、时间等工艺参数对反应收率的影响, 确定了适宜的氧化反应条件为 $n_{(\text{过氧化铅})} : n_{(1\text{-氨基-2-氰基二脒})} = 4 : 1$, 反应时间 4 h。

(3) 探讨了 1-氨基-2-氰基二脒氧化合环得到

4-氨基-3-氰基氧化呋咱的反应机理, 为进一步优化反应条件, 提高收率奠定了理论依据。

参考文献:

- [1] 李战雄, 唐松青. 氧化呋咱衍生物的合成研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(1): 77-79.
LI Zhan-xiong, TANG Song-qing. Review on the synthesis of furoxan derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(1): 77-79.
- [2] 李战雄. 呋咱与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.
- [3] Hiskey M, Chavez I. Insensitive high-nitrogen compounds: DE 2001776133[P]. 2001.
- [4] Olofson R A, Michelman J S. Furazan[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1965, 30(16): 1854-1859.
- [5] 周彦水, 李建康, 黄新萍, 等. 3,4-双(4'-氨基呋咱基-3')氧化呋咱的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 5456.
ZHOU Yan-shui, LI Jian-kang, HUANG Xin-ping, et al. Synthesis and properties of 3,4-bis(4'-aminofurazano-3') furoxan[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(1): 54-56.
- [6] 王军, 董海山, 黄奕刚, 等. 3,4-二氨基呋咱基氧化呋咱的制备及晶体结构研究[J]. 化学学报, 2006, 64(2): 158-162.
WANG Jun, DONG Hai-shan, HUANG Yi-gang, et al. Study on preparation and crystal structure of 3,4-diaminofurazanofuroxan[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2006, 64(2): 158-162.
- [7] 周彦水, 张志忠, 李建康, 等. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱的晶体结构[J]. 火炸药学报, 2005, 28(2): 43-46.
ZHOU Yan-shui, ZHANG Zhi-zhong, LI Jian-kang, et al. Crystal structure of 3,4-dinitrofurazanofuroxan[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(2): 43-46.
- [8] Andrianov V G. Synthesis and properties of 4-amino-furoxan-3-carboxylic acid[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1997, 33(8): 973-976.
- [9] Andrianov V G. Synthesis and properties of 4-amino-3-cyanofurazan[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1994, 30(5): 608-611.
- [10] Sheremeteev A B. 3,3-Bis(1-fluoro-1,1-dinitromethyl) difurazanyl Ether[C] // Proc. 29th International ICT Conference, June 30 - July 3, 1998, 58/1-6.

Synthesis and Characterization of 3,3'-Dicyano-4,4'-azofuroxan

LUO Yi-fen, MA Ling, WANG Bo-zhou, ZHOU Yan-shui, HUO Huan, JIA Si-yuan

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: 3,3'-Dicyano-4,4'-azofuroxan was synthesized from malononitrile via nitrosation, oximation, oxidization cyclization and azo-coupling. The yields of the above four steps could be 79.0%, 86.8%, 61.0% and 71.9% respectively, and its overall yield was up to 30.2%. The mechanism of oxidization cyclization was proposed and discussed, and the key factors, including the molar ratio (n) of lead dioxide/1-amino-2-nitrildioxime and reaction time (t), of this process were studied. When $n = 4/1$ and $t = 4$ h, the highest yield of 4-amino-3-nitrilfuroxan could be obtained. The structures of the aim compound and all of the intermediates were confirmed by spectroscopical and elemental analysis.

Key words: organic chemistry; 3,3'-dicyano-4,4'-azofuroxan; synthesis; characterization

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.013