

## ·研究简报·

## 3,4-二氨基呋咱的乙酰化反应

李战雄\* 唐松青 刘金涛

(中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

**摘要** 研究了 3,4-二氨基呋咱(DAF)的乙酰化反应,以 DAF 和溴乙酰溴缩合时成功地得到了取代乙酰化呋咱衍生物,而和氯乙酰氯缩合时则发生呋咱环重排反应,两种反应产物经叠氮化可得到不同的高氮含量含能化合物.文中分析了两种缩合反应中呋咱环表现不同的原因.

**关键词** 3,4-二氨基呋咱,乙酰化,含能化合物

## Acetylation of 3,4-Diaminofurazan

LI, Zhan-Xiong\* TANG, Song-Qing LIU, Jin-Tao

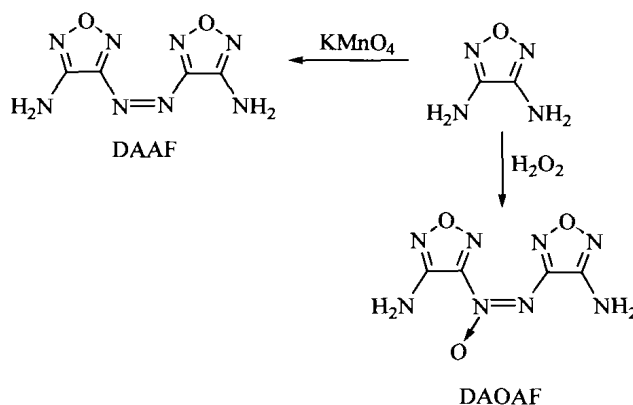
(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

**Abstract** Acetylation of 3,4-diaminofurazan (DAF) with bromoacetyl bromide gave substituted acetyl furazano derivatives. However the furazano ring of DAF rearranged when using chloroacetyl chloride as the acylation agent. Two different furazano energetic derivatives with high nitrogen content were obtained. The possible reasons for the difference are discussed.

**Keywords** 3,4-diaminofurazan, acetylation, energetic compound

俄罗斯科学院 Zelinsky 有机化学研究所对呋咱含能化合物进行的二十多年的研究表明,对于设计含 C, H, N, O 原子的高能量密度化合物,呋咱环是一个非常有效的结构单元.而 3,4-二氨基呋咱(1,2,5-噁二唑,代号 DAF)是合成呋咱含能化合物的前体化合物.对二氨基呋咱(DAF)研究最多的是它的氧化反应.如利用单电子氧化剂可将 DAF 氧化成偶氮桥连接的 3,3'-二氨基偶氮呋咱(DAAF)<sup>[1]</sup>,利用双电子氧化剂可将 DAF 氧化成氧化偶氮桥连接的 3,3'-二氨基氧化偶氮呋咱(DAOAF) (Scheme 1).

早在 30 多年前, Coburn<sup>[2]</sup>发现 DAF 不能与苦基氯(Picryl chloride, 1-氯-2,4,6-三硝基苯)或苦基氟(Picryl fluoride, 1-氟-2,4,6-三硝基苯)缩合直接制得相应的二苦基衍生物,而只能制得单苦基衍生物,这是由于呋咱环吸电性影响使得呋咱环 3,4-位上伯氨基的碱性很小.



Scheme 1

首次研究了 DAF 的乙酰化反应,发现 DAF 的 3-位伯氨基氯乙酰化时呋咱环发生重排反应,而溴乙酰化时则呋咱环稳定.由此得到的取代乙酰化呋咱

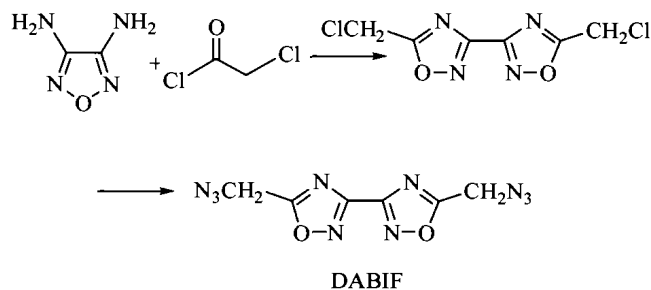
\* E-mail: Lizhanxiang@yahoo.com

Received February 4, 2002; revised April 16, 2002; accepted May 8, 2002.

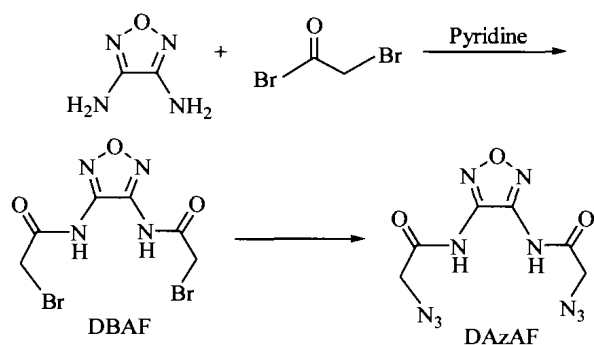
含能衍生物具有氮含量高、对热稳定的优点,有关其应用研究正在进行。

## 1 合成

利用 DAF 分别和氯乙酰氯、溴乙酰溴缩合,发现 DAF 和氯乙酰氯缩合时呋咱环发生重排反应,得到含有联异呋咱结构的衍生物,进一步叠氮化得到了氮含量高达 56% 的含能化合物(代号 DABIF, Scheme 2); DAF 和溴乙酰溴缩合时直接在 DAF 的 3,4-位上溴乙酰化,进一步叠氮化得到了 3,4-双(叠氮乙酰基)呋咱(代号 DAzAF, Scheme 3)。



Scheme 2



Scheme 3

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

IR 由美国 BIO-RAD 生产的 FT-185 型傅立叶红外光谱仪测定;<sup>1</sup>H NMR 以瑞士 BRUKER 产 DPX-400 核磁仪记录, TMS 为内标;质谱由 HP5989A 测定;化合物元素分析由德国 HERAEUS 产 1106 型元素分析仪测定;熔点由 CDR-1 型差热分析仪测定。

### 1.2 5,5'-二(氯甲基)-3,3'-联异呋咱(DCBIF)合成

曾试图由 DAF 与氯乙酰氯缩合得到双氯乙酰

化产物,但即便是将反应温度降低为 -10 ℃,得到的产物仍为环重排产物 5,5'-二(氯甲基)-3,3'-联异呋咱。

将 1.2 g DAF 溶于 10 mL DMF 中,滴加 5 mL 氯乙酰氯;在常温下反应 1 h 后升温至 40 ℃继续反应 2 h。将反应液倾入 60 mL 冷水中,沉析出固体。过滤收集产物后,以 15 mL 丙酮:水(1:1, V:V)于 55 ℃下重结晶得产物 1.99 g,得率 67.7%,熔点 100 ℃。<sup>1</sup>H NMR (丙酮-*d*<sub>6</sub>) δ: 5.06 (s, 4H, CH<sub>2</sub>); IR (KBr) ν: 3010, 2940, 1580, 1470, 1020 cm<sup>-1</sup>; MS *m/z* (%): 234 (M<sup>+</sup> - 1, 24.0)。Anal. calcd for C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: C 30.64, H 1.70, N 23.83; found C 30.66, H 1.49, N 23.80。

### 1.3 5,5'-二(叠氮甲基)-3,3'-联异呋咱(DABIF)合成

将 1.2 g DCBIF 溶于 30 mL 丙酮中,升温至 58 ℃后分批滴加 0.58 g 叠氮化钠溶于 4 mL 水的溶液;恒温反应 4 h 后将反应液倾入 5 倍体积的冷水中,沉析出白色固体。以 12 mL 丙酮:水(1:1, V:V)于 50 ℃下重结晶得产物 0.71 g,得率 56.3%,熔点 67 ℃,悬浮法测得其密度为 1.70 g·cm<sup>-3</sup>。<sup>1</sup>H NMR (丙酮-*d*<sub>6</sub>) δ: 5.05 (s, 4H, CH<sub>2</sub>); IR (KBr) ν: 3010 (CH<sub>2</sub>), 2160, 2090 (N<sub>3</sub>), 1580, 1100, 1085 (C=N-O) cm<sup>-1</sup>; MS (FAB) *m/z* (%): 249 (M<sup>+</sup> + 1, 28); MS (EI): *m/z* (%): 248 (M<sup>+</sup>, 20), 220 ([M - N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 3.9)。Anal. calcd for C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>10</sub>O<sub>2</sub>: C 29.03, H 1.61, N 56.45; found C 29.35, H 1.68, N 56.15。

### 1.4 3,4-双(溴乙酰氨基)呋咱合成

将 1.5 g DAF 溶于 75 mL 二氧六环,滴加 6.66 g 溴乙酰溴。滴加 1.5 mL 吡啶,在常温下反应 3 h。将反应液倾入 200 mL 冷水中,沉析出固体。以 100 mL 丙酮:水(1:1)于 55 ℃下重结晶得产物 3.13 g,得率 61.4%,熔点 168.5 ℃。<sup>1</sup>H NMR (丙酮-*d*<sub>6</sub>) δ: 4.19 (s, 2H, NH), 3.51 (s, 4H, CH<sub>2</sub>); IR (KBr) ν: 3273, 3197 (NH), 3059 (CH<sub>2</sub>), 1694 (—C=O) cm<sup>-1</sup>。Anal. calcd for C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>: C 21.05, H 1.75, N 16.37; found C 21.36, H 1.99, N 16.67。

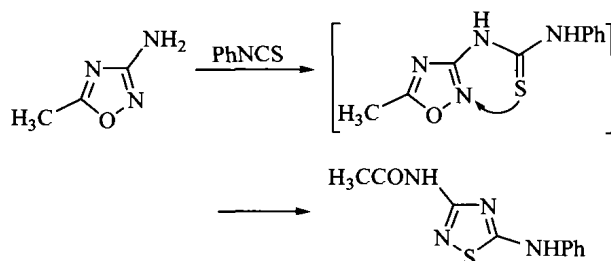
### 1.5 3,4-双(叠氮乙酰氨基)呋咱(DAzAF)合成

将 0.68 g DBAF 溶于 20 mL 丙酮中,常温滴加 0.26 g 叠氮化钠溶于 4 mL 水的溶液,反应 2 h 后将反应液倾入 5 倍体积的冷水中,沉析出白色固体。以 12 mL 丙酮:水(1:1, V:V)于 50 ℃下重结晶得 0.44 g DAzAF,得率 84.9%,熔点 169 ℃。<sup>1</sup>H NMR (丙酮-

$d_6$ )  $\delta$ : 4.26 (s, 2H, NH), 3.55 (s, 4H, CH<sub>2</sub>); IR (KBr)  $\nu$ : 3236, 3170 (NH), 2987 (CH<sub>2</sub>), 2118 (N<sub>3</sub>), 1707, 1681 (—C=O) cm<sup>-1</sup>; MS (CI)  $m/z$ : 267 [M + 1]<sup>+</sup>, 210 [M - N<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 69 (呋咱环). Anal. calcd for C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>10</sub>O<sub>3</sub>: C 27.07, H 2.26, N 52.63; found C 27.17, H 2.26, N 52.15.

## 2 结果与讨论

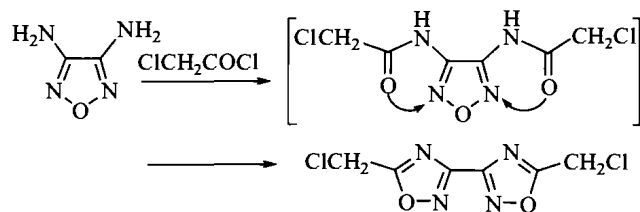
DAF 的 3-位上引入氯乙酰胺基后发生呋咱环的重排反应,这一反应类似于 1,2,4-噁二唑(异呋咱)杂环侧链上引入—NH—C=S 后的重排反应(Scheme 4),后者归因于 S 原子的亲核性,其进攻异呋咱环上带部分正电荷的 N 原子而重排,生成新的 1,2,4-噁二唑杂环<sup>[3]</sup>.



Scheme 4

质谱分析表明,在呋咱环中 N—O 键合相对较弱, Saegebrath<sup>[4]</sup>计算的呋咱环共振形式亦表明环上 N 原子带部分正电荷,其易而受亲核进攻. DAF 3-位

上引入氯乙酰胺基后,羰基氧原子亲核进攻呋咱环 2-位氮原子而形成新的异呋咱环(Scheme 5),降低缩合反应温度得到的仍为重排产物.



Scheme 5

以溴乙酰胺和 DAF 缩合时,溴原子引起的空间位阻大,生成的溴乙酰胺基中羰基氧原子不易进攻呋咱环,得到的是乙酰化产物.实验表明,即便是将反应温度提高至 60 °C 和(或)改用极性反应介质,得到的仍为乙酰化产物.

## References

- 1 Sheremeteev, A. B.; Kulagina, V. O.; Aleksandrov, N. S.; Novikova, T. S.; Khmel'nitskii, L. I. *Proc. of the Third Beijing International Symposium on Pyrotechnics and Explosives*, Beijing, 1995, p. 249.
- 2 Coburn, M. D. *J. Heterocycl. Chem.* 1968, 5, 83.
- 3 Vivona, B. N.; Cusmano, G.; Macaloso, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* 1977, 1616.
- 4 Saegebarth, E.; Coxt, A. P. *J. Chem. Phys.* 1965, 43, 166.

(Y0202043 QIN, X. Q.; LING, J.)