

文章编号: 1006-9941(2003)02-0088-03

# 1,4,5,8-四氮杂氢化萘(2,3,-6,7)并双呋咱 衍生物的合成

李战雄, 唐松青, 刘金涛, 周海燕

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

摘要: 由 1,4,5,8-四氮杂氢化萘(2,3,-6,7)并双呋咱经羟甲基化、酰化、硝化和叠氮化等反应合成出一系列热稳定的呋咱含能衍生物,并以<sup>1</sup>HNMR、IR、MS、元素分析鉴定了其结构。

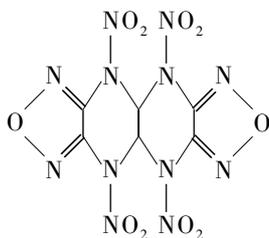
关键词: 呋咱; 酰化; 硝化; 叠氮化含能化合物

中图分类号: O626

文献标识码: A

## 1 引 言

呋咱环是芳香性的五员氮氧杂环,由其衍生出的稠环硝胺一般具有较高的能量和密度,但大多稳定性较差<sup>[1,2]</sup>。4,5,9,10-四硝基-1,4,5,8-四氮杂氢化萘(2,3,-6,7)并双呋咱(美国代号 CL-15)即为典型的呋咱稠环硝胺,结构式如下所示。



CL-15

国内 70 年代就合成出了 CL-15,并测试了其全部性能<sup>[3]</sup>,美国的 Willer<sup>[4]</sup>于 1985 年也报道了该化合物。

CL-15 的爆压甚至高于六硝基苯( $p_{Cl} = 40.6$  GPa),达 41.9 Gpa,爆速为  $9\ 430\ m \cdot s^{-1}$ 。但其热稳定性很差,在室温下放置就释放出红色气体,长时间放置即完全转化成凝胶状物。CL-15 热稳定性差可能是 1,4,5,8-四氮杂氢化萘(2,3,-6,7)并双呋咱(代号 FN)母体结构上引入了四个紧密排列的强吸电硝基所致。

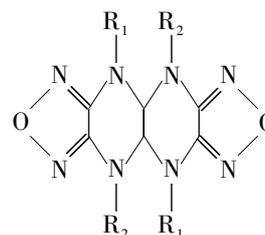
将 FN 含能化得到热稳定性好的呋咱含能衍生物。

## 2 合 成

FN 参照文献[1]合成,其仲胺基可被亲电进攻,这为 FN 的含能化提供了途径。

对 FN 的羟甲基化在碱性非均相反应体系中进行。由于 FN 为结构紧密的稠环结构,其四个仲胺基只有两个能被羟甲基化,本文通过提高反应温度和增加羟甲基化试剂用量试图得到 FN 的四羟甲基衍生物却未成功。

由 FN 酰化亦只能得到二酰化产物,提高反应温度导致 FN 分解。本文通过羟甲基化、酰化、硝化和叠氮化等反应合成出一系列热稳定的呋咱含能衍生物,结构式如下所示。



- |        |                   |              |
|--------|-------------------|--------------|
| I a:   | $R_1 = COCH_2Cl$  | $R_2 = H$    |
| I b:   | $R_1 = COCH_3$    | $R_2 = H$    |
| I c:   | $R_1 = COC_2H_5$  | $R_2 = H$    |
| I d:   | $R_1 = COCH_2Br$  | $R_2 = H$    |
| II :   | $R_1 = COCH_2N_3$ | $R_2 = H$    |
| III a: | $R_1 = COCH_2Cl$  | $R_2 = NO_2$ |
| III b: | $R_1 = COCH_3$    | $R_2 = NO_2$ |
| III c: | $R_1 = COC_2H_5$  | $R_2 = NO_2$ |
| III d: | $R_1 = COCH_2Br$  | $R_2 = NO_2$ |
| IV :   | $R_1 = CH_2OH$    | $R_2 = H$    |

收稿日期: 2002-10-09; 修回日期: 2002-12-27

作者简介: 李战雄(1970-),男,博士,现从事有机化学研究,发表论文 10 余篇。

## 2.1 仪器

IR 由美国 BIO-RAD 生产的 FT-185 型傅立叶红外光谱仪测定;  $^1\text{H}$ NMR 以瑞士 BRUKER 产 DPX-400 核磁仪测定, 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, 熔点未校正。

实验所用的 FN 为自己合成; 各种酰氯为化学纯试剂。

## 2.2 FN 的酰化

在 100 ml 单口瓶中加入 4 mmol FN 和 40 ml DMF, 溶解。搅拌下于室温慢速滴加 8.8 mmol 酰氯。反应 4 h 后将反应液倾入 200 ml 冷水中, 沉析、滤集、干燥即得产物。以 DMF/水(1:1, V:V) 重结晶可得纯度很高的产物。

I a: 白色固体, 分解温度为 169 ~ 170  $^{\circ}\text{C}$ , 得率为 53.1%。 $^1\text{H}$ NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 8.39 (2H, —NH), 6.22 (2H, —CH), 4.68 ~ 4.95 (4H, —CH<sub>2</sub>); IR (KBr 压片): 3 318 (m, —NH), 1 726, 1 709 (s, —C=O), 1 573 (s, —C=N)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS  $m/z$  (%): 374 ( $M^+ - 1$ , 1.02), 338 ( $M^+ - \text{Cl} - 1$ , 0.8); 元素分析 (%) 计算值 ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_4$ ): C 32.0, H 2.13, N 29.87; 实测值: C 32.44, H 2.29, N 29.68。

I b: 白色固体, 分解温度为 175 ~ 176  $^{\circ}\text{C}$ , 得率为 82.2%。 $^1\text{H}$ NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 8.23 ~ 8.28 (2H, —NH), 6.16 (2H, —CH), 3.36 (6H, —CH<sub>3</sub>); IR (KBr 压片): 3 234 (m, —NH), 2 963 (—CH), 2 931 (—CH<sub>2</sub>), 2 884 (—CH<sub>3</sub>), 1 682 (s, —C=O), 1 569 (s, —C=N)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS  $m/z$  (%): 242 (54.48), 227 (2.84), 135 (基峰); 元素分析 (%) 计算值 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_4$ ): C 39.22, H 3.27, N 36.6; 实测值: C 39.18, H 3.49, N 36.56。

I c: 白色固体, 分解温度为 183 ~ 184  $^{\circ}\text{C}$ , 得率为 88.6%。 $^1\text{H}$ NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 8.21 (2H, —NH), 6.18 (2H, —CH), 3.37 (4H, —CH<sub>2</sub>), 1.07 ~ 1.12 (6H, —CH<sub>3</sub>); IR (KBr 压片): 3 288 (m, —NH), 2 987 (—CH), 2 944 (—CH<sub>2</sub>), 1 687 (s, —C=O), 1 567 (s, —C=N)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS  $m/z$  (%): 334 ( $M^+$ , 0.65), 278 (M-丙酰基, 1.35), 248 (M-丙酰基-乙基, 19.68); 元素分析 (%) 计算值 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_4$ ): C 43.11, H 4.19, N 33.53; 实测值: C 42.83, H 4.35, N 33.53。

I d: 白色固体, 分解温度为 164 ~ 166  $^{\circ}\text{C}$ , 得率为 90.9%。 $^1\text{H}$ NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 8.41 (2H, —NH), 6.20 (2H, —CH), 4.66 ~ 4.76 (4H, —CH<sub>2</sub>); IR (KBr

压片): 3 296 (m, —NH), 1 711 (s, —C=O), 1 567 (s, —C=N)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS  $m/z$  (%): 335 (9.43), 294 (8.59); 元素分析 (%) 计算值 ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_8\text{O}_4$ ): C 25.86, H 1.72, N 24.14; 实测值: C 26.23, H 1.93, N 24.40。

## 2.3 叠氮化制备 II

以叠氮基取代 FN 的卤乙酰化产物中的卤原子, 可得到 FN 的叠氮乙酰基衍生物 II。

将 I a 0.375 g (1 mmol) 溶于 15 ml DMF, 滴加 0.14 g (2.2 mmol)  $\text{NaN}_3$  的 3 ml 水溶液。常温反应 2 h 后将反应液倾入 30 ml 冷水中, 沉析, 收集白色固体产物, 干燥得化合物 II (得率为 88.9%), 熔点为 176 ~ 178  $^{\circ}\text{C}$ 。 $^1\text{H}$ NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 8.39 (2H, —NH), 6.25 (2H, —CH), 4.34 ~ 4.68 (4H, —CH<sub>2</sub>); IR (KBr 压片): 3 299, 3 248 (m, —NH), 2 126, 2 108 (s, —N<sub>3</sub>), 1 718 (s, —C=O), 1 570 (s, —C=N)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS  $m/z$  (%): 388 ( $M^+$ , 1.51), 322 ( $M^+ - \text{CH}_2\text{N}_3$ , 2.15); 元素分析 (%) 计算值 ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_{14}\text{O}_4$ ): C 30.93, H 2.06, N 50.52; 实测值: C 31.20, H 2.44, N 50.13。

## 2.4 硝化合成 III

FN 酰化得到二取代产物后, 可进一步在酰基化产物中引入两个硝基。得到的二酰基二硝基四氮杂氢化萘并双呋喃为热稳定的含能化合物。

50 ml 三颈瓶外加水浴, 加入 8 ml 乙酸酐后, 搅拌下缓慢加入 8 ml 97% 硝酸 (控制温度不超过 30  $^{\circ}\text{C}$ ), 反应 20 min。将 2 mmol 化合物 I 分批加入配好的硝化液中, 室温硝化 1 h 后, 将反应液倾入 50 ml 冰水中, 沉析、滤集、干燥即得产物。以 DMF/水(1:1, V:V) 重结晶可得纯度很高的产物。

III a: 白色固体, 熔点为 157 ~ 158  $^{\circ}\text{C}$ , 得率为 89.9%。 $^1\text{H}$ NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.50 (2H, —CH), 5.04 ~ 5.11 (4H, —CH<sub>2</sub>); IR (KBr 压片): 3 005 (m, —CH), 2 943 (m, —CH<sub>2</sub>), 1 747, 1 732 (s, —C=O), 1 552, 1 326 (s, —NO<sub>2</sub>)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS  $m/z$  (%): 312 (4.99), 296 (M - 2NO<sub>2</sub> - 氯乙酰基 - 1, 1.00); 元素分析 (%) 计算值 ( $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_{10}\text{O}_8$ ): C 25.81, H 1.29, N 30.11; 实测值: C 26.18, H 1.66, N 29.72。

III b: 白色固体, 熔点为 149 ~ 150  $^{\circ}\text{C}$ , 得率为 73.4%。 $^1\text{H}$ NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.77 (2H, —CH), 2.45 (6H, —CH<sub>3</sub>); IR (KBr 压片): 3 014 (—CH), 1 750, 1 714 (s, —C=O), 1 548, 1 333 (s, —NO<sub>2</sub>)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS  $m/z$  (%): 289 (0.77), 239 (2.59), 43 (基峰); 元素

分析(%)计算值( $C_{10}H_8N_{10}O_8$ ): C 30.30, H 2.02, N 35.35; 实测值: C 30.19, H 2.46, N 34.97。

IIIc: 白色固体,熔点为 168~169 °C,得率为 63.0%。<sup>1</sup>HNMR(DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.43(2H, —CH), 2.83~2.97(4H, —CH<sub>2</sub>), 1.08~1.11(6H, —CH<sub>3</sub>); IR(KBr 压片): 2 997(—CH), 2 943(—CH<sub>2</sub>), 2 885(—CH<sub>3</sub>), 1 732(s, —C=O), 1 547(s, —C=N)  $cm^{-1}$ ; MS  $m/z$ (%): 276(2.08), 218(6.55), 188(6.74); 元素分析(%)计算值( $C_{12}H_{12}N_{10}O_8$ ): C 33.96, H 2.83, N 33.02; 实测值: C 33.71, H 3.00, N 32.87。

III d: 白色固体,熔点为 158~159 °C,得率为 60.3%。<sup>1</sup>HNMR(DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.46(2H, —CH), 4.63~4.77(4H, —CH<sub>2</sub>); IR(KBr 压片): 3 007(m, —CH), 2 947(—CH<sub>2</sub>), 1 741, 1 730(s, —C=O), 1 549, 1 331(s, —NO<sub>2</sub>)  $cm^{-1}$ ; MS  $m/z$ (%): 149(9.81), 44(基峰); 元素分析(%)计算值( $C_{10}H_6Br_2N_{10}O_8$ ): C 21.66, H 1.08, N 25.27; 实测值: C 21.35, H 1.43, N 24.92。

## 2.5 FN 羟甲基化

FN 的仲胺基可被羟甲基化得到二(羟甲基)衍生物。

50 ml 单口瓶中将三聚甲醛 1.5 mmol(0.145 g, 过量 10%)悬浮于 10 ml 水中,升温至 60 °C 溶解后以 30% NaOH(aq.) 调 pH = 10。加入 2 mmol(0.44 g) FN,升温至 90 °C 反应 45 min 后滤集得产物 IV。

IV: 白色固体,熔点为 218~220 °C,得率为 92.1%。<sup>1</sup>HNMR(DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 8.08(2H, —OH), 7.84~7.93(2H, —NH), 6.09(2H, —CH), 5.05(4H, —CH<sub>2</sub>); IR

(KBr 压片): 3 392(m, —OH), 3 303(m, —NH), 2 958(—CH), 1 585(s, —C=N)  $cm^{-1}$ ; MS(EI)  $m/z$ (%): 264( $M^+ - H_2O$ , 1.31), MS(CI)  $m/z$ (%): 283( $M^+ + 1$ , 1.0); 元素分析(%)计算值( $C_8H_{10}N_8O_4$ ): C 34.04, H 4.26, N 39.72; 实测值: C 33.87, H 3.89, N 39.96。

## 3 结果与讨论

FN 结构中的仲胺基反应活性较强,室温下即可以乙酰氯、丙酰氯等酰化,进而硝化、叠氮化得到的是热稳定性较好的呋咱含能衍生物。

FN 在酸性环境中稳定性差,这也是 Willer 在较为苛刻的硝化条件下(100% 硝酸: 三氟乙酸酐 = 1:1)硝化 FN 方能得到 CL-15 的原因。与之相比, FN 的酰化产物及进一步硝化得到的产物储存稳定性好。

对 FN 羟甲基化得到二取代产物,增加羟甲基化的条件强度亦不能得到四取代产物。酰化反应时情况相同,这可能与亲电反应过程中的空间位阻有关。

### 参考文献:

- [1] 李加荣. 呋咱系列含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报, 1998, 3(21): 56-59.
- [2] 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: 北京理工大学, 2001.
- [3] 第五机械工业部 204 研究所. 火炸药手册(第一分册). 1981. 6.
- [4] Willer R L, Moore D W. Synthesis and chemistry of some furazano- and furoxano[3,4-b]piperazines[J]. J. Org. Chem., 1985, 50, 5123.

## Synthesis of the Derivatives of 1,4,5,8-Tetraazanaphthano(2,3,-6,7)bisfuran

LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, LIU Jin-tao, ZHOU Hai-yan

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

**Abstract:** Some derivatives of 1,4,5,8-tetraazanaphthano(2,3,-6,7) bisfuran were synthesized by hydroxymethylation, acylation, nitration, azidation. The structures of these furazan energetic compounds were identified with <sup>1</sup>HNMR, IR, MS and elemental analysis.

**Key words:** furazan; acylation; nitration; azidation; energetic compound