

3-氨基-4-偕羟胺肟基呋咱合成、歧化与水解反应研究

翟连杰 王伯周* 霍欢 李辉
李亚南 黄新萍 刘宁 樊学忠

(西安近代化学研究所 西安 710065)

摘要 以 3-氨基-4-偕羟胺肟基呋咱(DAOF)为原料,经重氮化、肟化等反应合成了未见文献报道的含能中间体——3-氨基-4-偕羟胺肟基呋咱(DOAF),总收率为 61.8%,采用核磁共振、红外光谱、质谱和元素分析进行了结构表征。重点研究了肟化合成 3-氨基-4-偕羟胺肟基呋咱的主要因素,确定了适宜反应条件为:反应温度 30 °C,反应时间 2 h, $n(\text{ACOF}) : n(\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}) : n(\text{CH}_3\text{ONa})$ 为 1 : 2 : 3,收率为 86.5%。发现了 3-氨基-4-偕羟胺肟基呋咱在碱性条件下可发生歧化反应,歧化产物为 3-氨基-4-偕二亚硝基呋咱钾盐[K(DNOF)]和原料 DAOF;在酸性水溶液中发生水解反应,水解产物为 3-氨基-4-(*N*-羟基酰胺)呋咱。培养并获得了 K(DNOF)·H₂O 单晶,结构分析表明, K(DNOF)·H₂O 为单斜晶系,空间群为 $P2(1)/c$,晶体学参数为: $a=0.7639(19)$ nm, $b=0.7034(17)$ nm, $c=1.436(4)$ nm, $\alpha=90^\circ$, $\beta=101.025(3)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=0.7573(3)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.870$ g·cm⁻³, $\mu=0.695$ mm⁻¹, $F(000)=432$, $R_1=0.0349$, $wR_2=0.1027$ 。

关键词 3-氨基-4-偕羟胺肟基呋咱; 含能中间体; 合成; 歧化反应; 水解反应; 晶体结构

Synthesis, Disproportionation and Hydrolysis Reactions of 3-Amino-4-hydroxyaminooximinofurazan

Zhai, Lianjie Wang, Bozhou* Huo, Huan Li, Hui Li, Yanan
Huang, Xinping Liu, Ning Fan, Xuezhong
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

Abstract A novel energetic intermediate 3-amino-4-hydroxyaminooximinofurazan (DOAF) was synthesized from 3-amino-4-amidoximinofurazan (DAOF) via diazotisation and oximation reactions with a total yield of 61.8%, and its structure was characterized by NMR, IR, MS and elemental analysis. The main factors for the oximation reaction were thoroughly studied, and the optimum reaction conditions were found to be as follows: the materials ratio $n(\text{ACOF}) : n(\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}) : n(\text{CH}_3\text{ONa})$ was 1 : 2 : 3, reaction temperature 30 °C, and reaction time 2 h with a yield of 86.5%. It was found that 3-amino-4-hydroxyaminooximinofurazan (DOAF) was disproportionated to obtain two compounds under alkaline condition, which were identified as 3-amino-4-nitrosoximinofurazan potassium salt and DAOF. Moreover, DOAF was hydrolyzed to give a new product in acidic aqueous solution, which was identified as 3-amino-4-(*N*-hydroxyamido)furazan. The single crystal of K(DNOF)·H₂O was obtained and its crystal belong to monoclinic system, space group is $P2(1)/c$, cell parameters are $a=0.7639(19)$ nm, $b=0.7034(17)$ nm, $c=1.436(4)$ nm, $\alpha=90^\circ$, $\beta=101.025(3)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=0.7573(3)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.870$ g·cm⁻³, $\mu=0.695$ mm⁻¹, $F(000)=432$, $R_1=0.0349$ and $wR_2=0.1027$.

Keywords 3-amino-4-hydroxyaminooximinofurazan; energetic intermediate; synthesis; disproportionation; hydrolysis; crystal structure

呋咱环是构建含能化合物的结构单元,分子结构中含有大量的 C—N, C=N 和 N—O 键,因而具有能量密度高、标准生成焓大、氮含量高等优点。目前,呋咱含

能化合物已成为国内外含能材料领域研究的热点之一^[1~7]。3,3'-二(氟二硝基甲基)二呋咱基醚(简称 FOF-13)是俄罗斯科学院有机化学研究所在 29th ICT 上报道的

* E-mail: wbz600@163.com

Received February 1, 2013; revised April 1, 2013; published online April 12, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21243007) and the National Defense Fundamental Scientific Research (No. B09201100051).

国家自然科学基金(No. 21243007)和国防科研基础计划(No. B09201100051)资助项目。

性能优异的呋咱类高能量密度化合物, 其分子结构见 Chart 1, 熔点为 48 °C, 密度为 1.97 g/cm³, 氧化系数 k_o 为 100%, 标准生成焓 ΔH_f° 为 -146.3 kJ/mol, 分解点 > 270 °C, 具有高能量密度、低感度及良好的热稳定性^[8]. FOF-13 与常用火炸药组分相容性较好, 可应用于混合炸药、固体火箭推进剂中, 特别是作为一种性能优良的含能增塑剂, 其综合性能优于二(2-氟代-2,2-二硝基乙基)甲缩醛(简称 FEFO). 国外虽然报道了 FOF-13 的合成路线, 但由于保密原因, 至今仍未披露具体合成实验条件及结构表征数据. 探究 FOF-13 合成路线, 发现呋化反应条件难以控制, 合成技术难度较大, 是合成 FOF-13 的关键步骤. 为了突破 FOF-13 呋化反应技术, 设计了呋化模拟反应: 以 3-氨基-4-偕氨基呋基呋咱为原料, 设计了 3-氨基-4-偕羟胺基呋基呋咱的呋化反应合成路线, 期望通过该呋化反应研究, 突破呋化合成反应的关键技术, 掌握其关键因素影响规律, 为设计、合成 FOF-13 等含有氟代偕二硝基官能团的含能化合物奠定技术基础. 同时, 3-氨基-4-偕羟胺基呋基呋咱含有典型的双呋结构, 可发生氧化、歧化及水解等反应, 利用其反应特性, 有望设计、合成一系列新型含能化合物, 提高我国含能材料合成领域自主创新能力^[9,10].

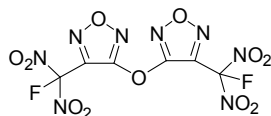


Chart 1

本工作以 3-氨基-4-偕氨基呋基呋咱(DAOF)为原料, 经过重氮化、呋化反应合成了未见文献报道的新化合物 3-氨基-4-偕羟胺基呋基呋咱(DOAF) (Scheme 1); 考察了碱用量、反应温度、反应时间等关键因素对呋化反应的影响规律; 开展了 3-氨基-4-偕羟胺基呋基呋咱(DOAF)

歧化与水解反应性研究, 采用红外光谱、核磁共振及元素分析等表征了歧化与水解产物——3-氨基-4-偕二亚硝基呋基呋咱钾盐[K(DNOF)]与 3-氨基-4-(*N*-羟基酰胺)呋咱. 培养了 K(DNOF)·H₂O 单晶, 经 X 射线单晶衍射仪测试了其晶体结构, 进行了晶体结构解析, 解释了 3-氨基-4-偕二亚硝基呋基呋咱钾盐[K(DNOF)]能够稳定存在而其酸化产物 3-氨基-4-偕亚硝基呋基呋咱不能稳定存在的原因.

1 结果与讨论

1.1 3-氨基-4-偕羟胺基呋基呋咱(DOAF)合成条件优化

1.1.1 甲醇钠用量的影响

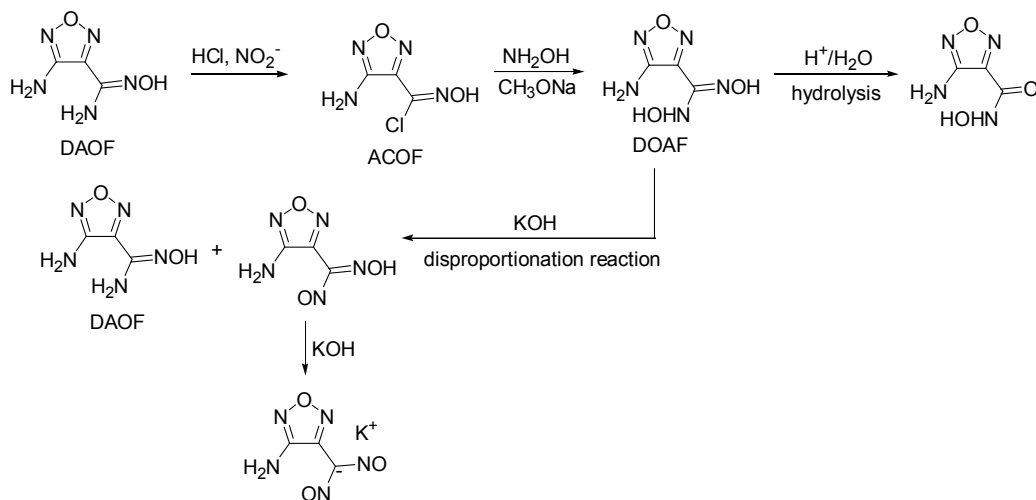
3-氨基-4-偕氨基呋基呋咱(ACOF)与 NH₂OH·HCl 的物质的量之比为 1 : 2, 反应时间为 2 h, 反应温度为 25 °C, 研究了 ACOF 与 CH₃ONa 投料比与 DOAF 收率影响, 实验结果见表 1.

表 1 ACOF 与 CH₃ONa 的物质的量之比的影响

Table 1 Effect of molar ratio of ACOF and sodium methoxide

$n(\text{ACOF}) : n(\text{CH}_3\text{ONa})$	Yield/%	Purity/%
1 : 1.0	90.5	49.6
1 : 2.0	83.8	75.8
1 : 3.0	81.4	90.8
1 : 4.0	77.3	86.0
1 : 5.0	66.0	81.4

由表 1 可看出, 随着甲醇钠量的增多, 产品的纯度先增大后降低, 当 $n(\text{ACOF}) : n(\text{CH}_3\text{ONa}) = 1 : 3.0$ 时, DOAF 的纯度达到最高. 究其原因, 甲醇钠首先和盐酸羟胺进行中和反应, 生成游离的羟胺, 然后与 ACOF 发生亲核反应; 其次作为缚酸剂吸收反应过程产生的氯化氢. 当 $n(\text{ACOF}) : n(\text{CH}_3\text{ONa}) = 1 : 1.0$ 时, 甲醇钠用量不足, 反应不能完全进行, 产物中含有大量原料, 纯度仅



Scheme 1

为 49.6%; 当 $n(\text{ACOF}) : n(\text{CH}_3\text{ONa})$ 为 1 : 3.0 时, 产物纯度最高达到 90.8%; 继续增加甲醇钠用量, 产物收率与纯度均有明显下降, 可能是 DOAF 在碱性条件下不稳定所致. 综合考虑, 最佳 ACOF 与 CH_3ONa 的物质的量之比为 1 : 3.0.

1.1.2 反应温度的影响

ACOF 与 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, CH_3ONa 的物质的量之比为 1 : 2 : 3, 反应时间 2 h, 研究了不同反应温度对 DOAF 收率的影响, 实验结果见表 2.

表 2 反应温度的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on the yield of DOAF

Temperature/°C	Yield/%	Purity/%
0	83.0	73.9
10	81.8	81.0
20	83.6	82.2
30	86.5	90.6
40	74.2	86.9
50	69.9	81.5
60	55.9	66.0

在较低温度下, 由液相色谱、薄层色谱(TLC)跟踪反应发现反应不完全, 可能是由于亲核反应需要一定的活化能, 低温下分子间有效碰撞几率小, 导致反应不能完全进行. 而在 50 与 60 °C 条件下, 反应虽然进行的完全, 但副产物增多, 可能发生歧化反应、分子间聚合生成偶氮化合物等, 产物收率和纯度都会降低. 故最佳反应温度为 30 °C.

1.1.3 反应时间的影响

ACOF 与 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, CH_3ONa 的物质的量之比为 1 : 2 : 3, 反应温度 30 °C, 研究了不同反应时间对 DOAF 收率的影响, 结果见表 3.

表 3 反应时间的影响

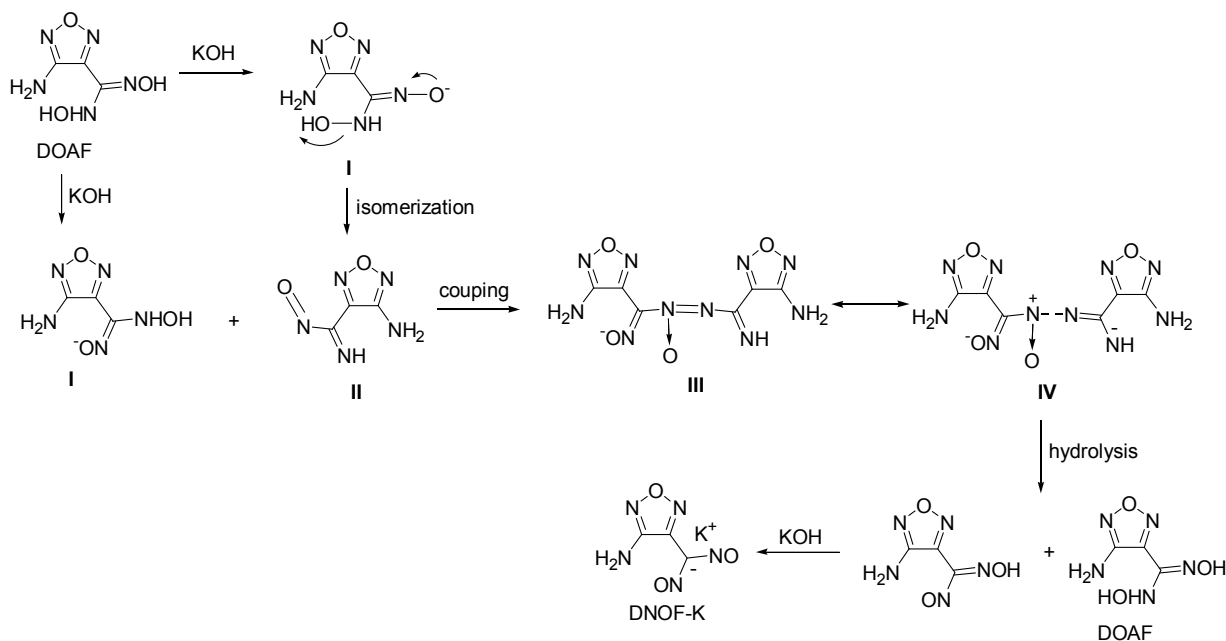
Table 3 Effect of reaction time on the yield of DOAF

Time/h	Yield/%	Purity/%
1.0	73.6	86.2
2.0	87.4	90.2
3.0	83.6	91.9
4.0	16.4	7.1

从表 3 中可以看出, 随着反应时间的延长, 收率和纯度都先增加后降低, 当反应时间为 2 h 时, 收率达到最好(收率 87.4%); 反应 3 h 时, 纯度最好(纯度 91.9%); 综合考虑, 反应 2~3 h 均可.

1.2 3-氨基-4-偕羟胺肟基呋咱(DOAF)的歧化反应机理探讨

由于 3-氨基-4-偕羟胺肟基呋咱(DOAF)结构中肟基具有一定的酸性, 在氢氧化钾存在下, 肟基首先与氢氧化钾进行中和反应得到氧负离子中间态 **I**, 然后通过电荷转移, 失去 OH^- 得到 3-氨基-4-偕亚胺亚硝基呋咱 **II**^[15], **II** 中羟胺基和 **I** 偶合失水转化成 **III**; **III** 通过电荷转移互变为 **IV**, 由于 **IV** 中氮氮键易断裂, 水解成原料 DAOF 和 3-氨基-4-偕亚硝肟基呋咱. 在氢氧化钾存在下, 3-氨基-4-偕亚硝肟基呋咱迅速转化成钾盐 **K** (DNOF), 推测的歧化反应机理见 Scheme 2.

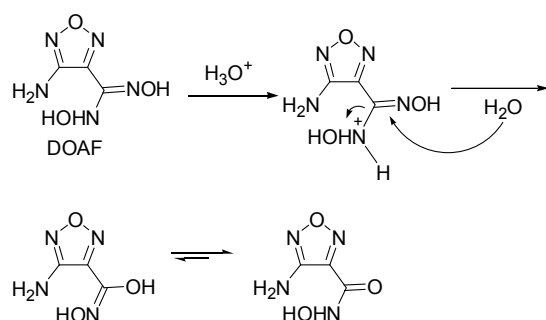


Scheme 2

实验中, 试图通过酸化 3-氨基-4-偕二亚硝基呋唑钾盐得到 3-氨基-4-偕亚硝酰基呋唑, 但并没有成功; 采用 TLC 跟踪手段可以证明 3-氨基-4-偕亚硝酰基呋唑即使在低温下也很容易分解, 说明 3-氨基-4-偕亚硝酰基呋唑很不稳定。

1.3 3-氨基-4-偕羟基胍基呋唑(DOAF)的水解反应机理探讨

用水重结晶 DOAF 时, 发现 DOAF 在加热 60 °C 后, 发生了水解反应得到了 3-氨基-4-(*N*-羟基胍)呋唑; 首先质子与胍基中氮上一对电子结合, 随后水分子中氧上一对电子进攻胍基中的碳原子, 同时羟基得到一对电子离去, 生成 3-氨基-4-偕羟基胍基呋唑, 然后异构化为水解产物 3-氨基-4-(*N*-羟基胍)呋唑, 推测水解反应机理如 Scheme 3。



Scheme 3

基于以上反应机理, 设计了酸性条件下的水解反应, 实验获得收率高、纯度好的 3-氨基-4-(*N*-羟基胍)呋唑, 从侧面验证了反应机理的合理性。

1.4 K(DNOF)·H₂O 的晶体结构分析

K(DNOF)·H₂O 晶体的分子结构见图 1, 晶体结构数据及精修参数、主要键长及二面角列于表 4, 5 中。

分析图 1 及晶体数据知^[11], K(DNOF)·H₂O 晶体中钾离子的配位数为 10, 钾离子周围配位有 6 个氧原子和 4 个氮原子; 这 6 个氧原子分别来自: 2 个水、2 个胍基、

呋唑环和亚硝基, 4 个氮原子中有两个来自胍基, 两个来自呋唑环; 除了亚硝基的氮原子外, 分子中所有的氮、氧原子均与钾离子配位。部分键长及二面角见表 5。由表 5 可知, K—O 键的键长在 0.27619(14)~0.34045(15) nm 之间, 平均键长为 0.29406 nm。其中胍基 O(3)与钾

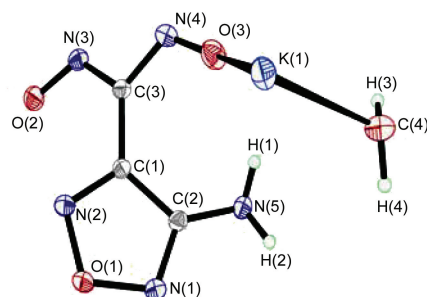


图 1 K(DNOF)·H₂O 的分子结构

Figure 1 Molecular structure of K(DNOF)·H₂O

表 4 K(DNOF)·H₂O 晶体结构数据及精修参数

Table 4 Crystal data and structure refinement parameters for K(DNOF)·H₂O

Empirical formula	C ₃ H ₄ N ₅ O ₄ K
Color	Black
Formula weight	213.21
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>
<i>a</i> /nm	0.7639(19)
<i>b</i> /nm	0.7034(17)
<i>c</i> /nm	1.436(4)
<i>α</i> (°)	90
<i>β</i> (°)	101.025(3)
<i>γ</i> (°)	90
<i>V</i> /nm ³	0.7573(3)
<i>Z</i>	4
<i>D_c</i> /(g·cm ⁻³)	1.870
<i>μ</i> /mm ⁻¹	0.695
<i>F</i> (000)	432
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.057
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.0349, <i>wR</i> ₂ =0.1027
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.0382, <i>wR</i> ₂ =0.1056

表 5 主要键长(Å)和二面角(°)^a

Table 5 Selected bond lengths (Å) and torsion angles (°)

C(3)—N(3)	1.350(2)	N(2)—C(1)—C(3)—N(3)	−40.2(2)
C(3)—N(4)	1.356(2)	N(2)—C(1)—C(3)—N(4)	137.37(16)
N(3)—O(2)	1.2626(19)	N(4)—C(3)—N(3)—O(2)	−175.61(14)
N(4)—O(3)	1.2625(19)	C(1)—C(3)—N(3)—O(2)	2.3(2)
O(3)—K(1)	2.7619(14)	C(1)—C(3)—N(4)—O(3)	−1.9(2)
O(3)—K(1)#3	3.4045(15)	C(3)—N(4)—O(3)—K(1)	−86.4(2)
O(4)—K(1)	2.8218(15)	N(4)—O(3)—K(1)—O(4)	178.7(2)
O(4)—K(1)#6	2.8579(15)	N(3)—C(3)—N(4)—O(3)	175.99(14)
K(1)—K(1)#6	4.4278(11)	K(1)#3—O(3)—K(1)—O(3)#3	0.0
K(1)—K(1)#3	4.5401(12)	K(1)#6—O(4)—K(1)—O(4)#6	0.0

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #3 $-x+1, -y+2, -z$; #4 $x, y-1, z$; #6 $-x+2, -y+2, -z$.

离子形成的两个 K—O 键 [O(3)—K(1), O(3)—K(1)#3] 分别是所有 K—O 键中的最短和最长的 K—O 键, 分别为 0.27619(14) 和 0.34045(15) nm, 这些键长均落在已报道 K—O 键长范围内. O(4)—K(1) 和 O(4)—K(1)#6 键长分别是 0.28218(15) 和 0.28579(15) nm, 表明 K(DNOF)·H₂O 晶体中的水是配位水, 两个水分子中的氧原子和两个临近的钾离子形成了四元螯合环: K(1)#6—O(4)—K(1)—O(4)#6, 两个钾离子通过两个氧桥相连接, 并且螯合环的 K—O 键键长非常接近, 其二面角 K(1)#6—O(4)—K(1)—O(4)#6 为 0.0°, 进一步表明两个水分子和两个钾离子形成了一个紧密的螯合环, 其对角线即为 K(1)—K(1)#6 键, 键长为 0.44278(11) nm. 同理, O(3)—K(1) 和 O(3)—K(1)#3 的键长分别为 0.27619(14) 和 0.34045(15) nm, 二面角 K(1)#3—O(3)—K(1)—O(3)#3 为 0.0°, 表明两分子胍基上的氧与两个钾离子也形成了一个四元螯合环, 其中 K(1)—K(1)#3 键长为 0.45401(12) nm; 这个螯合环外的氮原子与钾也形成配位键, 从而形成了一个大的六元螯合环. 由于晶体中存在诸多的共轭环和螯合环, 解释了 3-氨基-4-偕亚硝胍基咪唑不能稳定存在, 而其钾盐 K(DNOF)·H₂O 能够稳定存在的原因.

K(DNOF)·H₂O 晶体中 C(3)—N(3) 和 N(3)—O(2) 键长分别是 0.1350(2) 和 0.12626(19) nm, 而 C(3)—N(4) 和 N(4)—O(3) 键长分别是 0.1356(2) 和 0.12625(19) nm, 分别比 C—N 单键短, 比 N—O 双键长, 这说明键 C(3)—N(3) 和键 C(3)—N(4)、键 N(3)—O(2) 和键 N(4)—O(3) 的键长几乎相同, 表明分子中键 N(3)—O(2) 和 N(4)—O(3) 更趋以亚硝基形式存在; 二面角 N(4)—C(3)—N(3)—O(2) 和 N(3)—C(3)—N(4)—O(3) 分别为 -175.61(14)° 和 175.99(14)°, 说明键 N(3)—O(2) 和 N(4)—O(3) 和原子 C(3) 共平面, 是一个共轭结构, 键 N(3)—O(2) 和 N(4)—O(3) 均以亚硝基形式存在也能够给予说明. 二面角 N(2)—C(1)—C(3)—N(3) 和 N(2)—C(1)—C(3)—N(4) 分别为 -40.2(2)° 和 137.37(16)°, 即咪唑环所在平面和键 N(3)—O(2) 和 N(4)—O(3) 所在平面具有一定夹角, 说明亚硝基并不能很好的与咪唑环很好的共轭.

2 结论

以 DAOF 为原料, 经重氮化、胍化反应得到未见文献报道的含有双胍结构的化合物——3-氨基-4-偕羟胺胍基咪唑(DOAF), 通过红外、核磁、元素等分析手段对其结构进行了表征. 考察了胍化反应关键影响因素, 确定了适宜反应条件为 ACOF/NH₂OH·HCl/CH₃ONa 的物质的量之比为 1:2:3, 反应温度为 30 °C, 反应时间为 2 h, 收率为 87.4%. 系统研究了 DOAF 的反应性, 首次发现了 DOAF 在碱性条件下发生歧化反应, 分离鉴定

其产物为 K(DNOF) 和 DAOF, 并推测了其可能的反应机理. 开展了 DAOF 在酸性水溶液下的水解反应研究, 获得未见文献报道的咪唑化合物——3-氨基-4-(N-羟基酰胺)咪唑, 并进行了结构表征. 培养得到了 K(DNOF)·H₂O 单晶, 晶体结构分析表明, K(DNOF)·H₂O 为单斜晶系, 空间群为 P2(1)/c, 晶体密度 1.870 g·cm⁻³. 化合物 DOAF 为重要的含能中间体, 利用其反应活性, 有望设计合成出具有自主知识产权的新型含能化合物.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

ZF-I 型三用紫外分析仪; 瑞士 Bruker 公司 AV500 型(500 MHz)超导核磁共振谱仪; 美国 Nicolet 公司 Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱仪; 美国惠普公司 HP5989B 型质谱仪; 德国 Elementar 公司 Vario EL III 型自动微量有机元素分析仪; 美国 Varian 公司 Varian 5000 型高效液相色谱仪.

DAOF(自制)^[12], 浓盐酸(36%~38%)、亚硝酸钠、盐酸羟胺、甲醇钠、乙醇、氢氧化钾等均为分析纯.

3.2 3-氨基-4-偕羟胺胍基咪唑(DOAF)制备

3.2.1 3-氨基-4-偕氯胍基咪唑(ACOF)的制备

参考文献[13, 14]方法, 室温下, 将 100.0 g (0.7 mol) 3-氨基-4-偕氯胍基咪唑(DOAF)与 700.0 mL 水混合均匀, 分批加入 383.6 g 浓盐酸, 搅拌至澄清, 冰盐浴降温 -5 °C 后, 缓慢滴加 50.0 g (0.71 mol) NaNO₂ 饱和水溶液, 在 0~2 °C 下反应 3 h, 自然升温至 20 °C 反应 5 h, 过滤、水洗、烘干的粗品 91.4 g, 收率 79.1%. 用体积比 9:1 的乙醇和水重结晶得白色固体, 纯度 98.7%(液相色谱). m.p. 196~198 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 6.24 (s, 2H, NH₂), 13.39 (s, 1H, OH); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ: 154.44, 142.31(咪唑环), 126.93 (C=NOH); IR (KBr) ν: 3460, 3336 (NH₂), 3249, 3206 (OH), 1628, 1531, 1435, 1040(咪唑环) cm⁻¹. Anal. calcd for C₃H₃N₄O₂Cl: C 22.17, H 1.86, N 34.47; found C 22.34, H 1.82, N 34.11.

3.2.2 3-氨基-4-偕羟胺胍基咪唑(DOAF)的合成

参考文献[15, 16]方法, 室温下将 1.39 g (20 mmol) 盐酸羟胺和 1.08 g (20 mmol) 甲醇钠溶解于 30 mL 甲醇中, 分批加入 1.62 g (10 mmol) ACOF; 反应 1 h 后, 再加入 0.54 g (5 mmol) 甲醇钠, 随后升温 30 °C 保持 1 h. 过滤除去氯化钠沉淀, 滤液减压蒸馏后冰水洗, 烘干得白色粉末状固体 1.37 g, 收率 86.5%, 粗品纯度 90.3%, 乙醇重结晶得白色粉末状固体, 纯度 97.7%. m.p. 129~130 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 6.07 (s, 2H,

NH₂), 8.73 (s, 1H, OH), 8.81 (s, 1H, OH), 11.04 (s, 1H, NH); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 156.03, 148.12(呋咱环), 140.26 (C=NOH); IR (KBr) ν : 3437, 3394, 3328 (NH₂), 3206, 3219, 2926, 2849 (OH), 1636, 1576, 1017, 976 (呋咱环) cm⁻¹. Anal. calcd for C₃H₅N₃O₃: C 22.65, H 3.17, N 44.02; found C 22.05, H 3.05, N 43.92.

3.3 3-氨基-4-偕羟胺基呋咱(DOAF)反应性研究

3.3.1 3-氨基-4-偕羟胺基呋咱(DOAF)的歧化反应

冰浴下将 1.59 g (10 mmol) DOAF 加入到 30 mL 甲醇中, 搅拌均匀后加入 0.28 g (5 mmol) 氢氧化钾, 保持此温度反应 5 h. 过滤除去不溶物, 向滤液中加入 20 mL 乙醚, 充分静置后析出墨蓝色晶体——水合 3-氨基-4-偕二亚硝基呋咱钾盐[K(DNOF)•H₂O], 乙醚洗涤后得 0.48 g 紫黑色晶体, 收率 49.7%. 纯度 99.8%, m.p. 175~176 °C; 除去滤液中的溶剂后用大量水洗, 过滤得淡黄色固体 3-氨基-4-偕氨基基呋咱(DAOF) 0.64 g, 收率 60.8%, 粗品纯度 95.0%, 水重结晶得到纯品 99.5%. m.p. 189~190 °C.

[K(DNOF)•H₂O]: ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 3.37 (s, 2H, H₂O), 5.10 (s, 2H, NH₂); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 155.84, 138.60(呋咱环), 189.87 (C—NO); IR (KBr) ν : 3578 (H₂O), 3436, 3380, 3294, 3169 (NH₂), 1635, 1522, 1153, 997(呋咱环), 1587 (NO) cm⁻¹. Anal. calcd for C₃H₄N₅O₄K: C 16.90, N 32.86, H 1.87; found C 16.55, N 32.49, H 1.87.

3-氨基-4-偕氨基基呋咱(DAOF): ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 6.17 (s, 2H, NH₂), 6.27 (s, 2H, NH₂), 10.50 (s, 1H, N=OH); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 154.53, 144.06(呋咱环), 140.17 (C=NOH); IR (KBr) ν : 3442, 3338, 3336 (NH₂), 3205 (OH), 1670, 1620, 1533, 1007(呋咱环) cm⁻¹; MS (ESI) m/z : 142.02 [M—H]⁺. Anal. calcd for C₃H₅N₃O₂: C 25.18, H 3.52, N 48.94; found C 25.47, H 3.58, N 48.39.

3.3.2 3-氨基-4-偕羟胺基呋咱(DOAF)的水解反应

参考文献[17]方法, 35 °C下, 将 1.59 g (10.0 mmol) DOAF 加入到 30.0 mL 水中, 搅拌均匀后加入 1.3 g 浓硫酸, 保持此温度反应 3 h 后, 升温至 50 °C 保温 2 h, 趁热过滤, 除去滤渣. 将滤液置于冰水中缓慢降温, 待固体析出完全后过滤, 滤饼干燥得淡黄色固体 0.95 g, 收率 65.3%, 水重结晶得白色晶体 0.75 g, 纯度 99.2%. m.p. 190~192 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 6.330 (s, 2H, NH₂), 9.538 (s, 1H, OH), 11.801 (s, 1H, NH); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 156.112, 139.317(呋咱环), 155.303 (C=O); IR (KBr) ν : 3479, 3332 (NH₂), 3109,

3041 (OH), 1676 (C=O), 1639, 1616, 1589, 1013(呋咱环) cm⁻¹; MS (ESI) m/z : 143.00 [M—H]⁺. Anal. calcd for C₃H₄N₄O₃: C 25.01, H 2.80, N 38.88; found C 25.03, H 2.76, N 37.72.

3.4 K(DNOF)•H₂O 单晶培养与测定

3.4.1 K(DNOF)•H₂O 单晶培养

称取 1.2 g 纯度大于 99.8% 的 K(DNOF)•H₂O 自制样品, 加入到甲醇和水的混合溶液中, 待充分溶解后, 过滤出不溶物, 得到墨黑色溶液并置于干净的锥形瓶中, 10~15 °C 下放置 1 周后, 得到紫黑色晶体. 从中挑选适当大小的晶体颗粒进行结构测试及分析.

3.4.2 K(DNOF)•H₂O 单晶测定

选取尺寸为 0.36 mm×0.21 mm×0.14 mm 的单晶, 在 Siemens P4 型四圆衍射仪上, 用 Mo K α 射线(λ =0.071073 nm)、石墨单色器, 在 296(2) K 温度下, 以 ω 扫描方式扫描, 扫描范围: 2.72°≤ θ ≤28.31°, -10≤ h ≤10, -9≤ k ≤5, -18≤ l ≤18, 共收集衍射点 4418 个, 其中独立衍射点 1829 个[R(int)=0.0224], 选取 $I>2\sigma(I)$ 的 1829 个点用于结构的测定和修正, 结构参数经全矩阵最小二乘法修正, 所有计算工作均用 SHELXTL097 程序包完成^[18,19]. 该化合物的晶体数据已收录于剑桥晶体数据库, 编号为 CCDC 930527.

References

- [1] Coburn, M. D. *J. Heterocycl. Chem.* **1968**, 5, 83.
- [2] Wang, B.-Z.; Zhang, G.-F.; Huo, H.; Fan, Y.-J.; Fan, X.-Z. *Chin. J. Chem.* **2011**, 29, 919.
- [3] Zhou, Y.-S.; Wang, B.-Z.; Li, J.-K.; Zhou, C.; Hu, L.; Chen, Z.-Q.; Zhang, Z.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 1673 (in Chinese). (周彦水, 王伯周, 李建康, 周诚, 胡岚, 陈智群, 张志忠, 化学学报, **2011**, 69, 1673.)
- [4] Li, X.-Z.; Wang, B.-Z.; Li, H.; Li, Y.-N.; Bi, F.-Q.; Huo, H.; Fan, X.-Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 1975 (in Chinese). (李祥志, 王伯周, 李辉, 李亚南, 毕福强, 霍欢, 樊学忠, 有机化学, **2012**, 32, 1975.)
- [5] Huo, H.; Wang, B.-Z.; Zhou, C.; Zhou, Y.-S.; Luo, Y.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31, 701 (in Chinese). (霍欢, 王伯周, 周诚, 周彦水, 罗义芬, 有机化学, **2011**, 31, 701.)
- [6] Li, Y.-N.; Zhang, Z.-Z.; Zhou, Y.-S.; Wang, B.-Z.; Shang, Y. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 701 (in Chinese). (李亚南, 张志忠, 周彦水, 王伯周, 尚雁, 化学学报, **2011**, 69, 701.)
- [7] Wang, B.-Z.; Huo, H.; Li, J.-Z.; Fan, X.-Z.; Liu, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, 31, 132 (in Chinese). (王伯周, 霍欢, 李吉祯, 樊学忠, 刘愆, 有机化学, **2011**, 31, 132.)
- [8] Sheremetev, A. B. *29th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, **1998**, 58, 1.
- [9] Sheremetev, A. B.; Alksandrova, N. S.; Suponitsky, K. Y. *Mendeleev Commun.* **2010**, 20, 215.
- [10] Sheremetev, A. B.; Alksandrova, N. S.; Tukhatshin, T. R.; Penzin,

- S. V.; Belyakov, P. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2009**, 58, 487.
- [11] Chen, H.-Y.; Zhang, T.-L.; Zhang, J.-G.; Yang, L.; Qiao, X.-J. *Chin. J. Chem.* **2007**, 25, 59.
- [12] Zhou, Y.-S.; Zhou, C.; Wang, B.-Z.; Li, J.-K.; Huo, H.; Zhang, Y.-G.; Wang, X.-J.; Luo, Y.-F. *Chin. J. Energy Mater.* **2011**, 19, 509 (in Chinese).
(周彦水, 周诚, 王伯周, 李健康, 霍欢, 张叶高, 王锡杰, 罗义芬, 含能材料, **2011**, 19, 509.)
- [13] Lim, C. H.; Kim, T. K.; Kim, K. H.; Chung, K.-H.; Kim, J. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, 31, 1400.
- [14] Kotthaus, J.; Kotthaus, J.; Schade, D.; Schwring, U.; Hungeling, H.; Muller-Fielitz, H.; Raach, W.; Clement, B. *ChemMedChem* **2011**, 6, 2233.
- [15] Armand, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 1658.
- [16] Armand, J.; Minvielle, R.-M.; Champetier, M, G. *C. R. Acad. Sci. Paris* **1965**, 260, 2512.
- [17] Kulikov, A. S.; Ovchinnikov, I. V.; Molotov, S. I.; Makhova, N. N. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2003**, 52, 1822.
- [18] Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [19] Sheldrick, G. M. *SHELXTS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

(Zhao, C.)