

六硝基六氮杂异伍兹烷的研究进展(2)

——N,N-二取代苄胺的脱苄反应

贾会平 欧育湘 陈博仁 徐永江 陈江涛

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要 讨论了 N,N-二取代苄胺脱苄反应的各种方法, 这些方法包括: 催化氢解、催化氢转移氢解、催化氧化、亚硝解、氯甲酸酯(包括偶氮二羧酸酯)甲酰化、酸酐催化酰化、光化学反应等。分析了这些方法的特点, 阐述了反应机理, 并给出了典型的反应实例。

关键词 六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW) N,N-二取代苄胺 脱苄反应

中图分类号 O621.255

1 引言

由六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)^[1]出发, 可合成出高能量密度化合物六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW), 但 HBIW 在多种溶剂(包括强酸)中都非常不稳定, 易发生笼状结构的破裂而降解为小分子产物; 另外, 苄基中苯环的硝化反应会与 N-苄基的硝解反应发生竞争, 因此, 它一般不能直接用于硝解反应, 而必须用能使笼状结构稳定且在硝化反应条件下易于离去的基团来取代 N-苄基。从 HBIW 的结构可以看出, 这是一个笼状三级苄胺。所以, 合成 HNIW 的关键是如何实现该三级苄胺的脱苄反应。本文讨论了 N,N-二取代苄胺脱苄反应的各种方法, 分析了这些方法的特点, 阐述了反应机理, 并给出了典型的反应实例。

2 N,N-二取代苄胺脱苄反应的各种方法

2.1 氢解脱苄反应

氢解是 N,N-二取代苄胺脱苄反应中应用最广泛的一种方法, 反应系在催化剂存在下进行。常用的氢解催化剂有 Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Pd、Re、Os、Zr、Pt 等, 这些金属在催化剂中可以是单质、氧化物、碱及盐等, 实际使用的催化剂则是它们与载体一起构成的复合材料。N,N-二取代苄胺的脱苄反应使用最广泛的催化剂活性组分是 Pd, 载体一般为活性炭。两种典型的催化剂是 5% ~ 10% Pd/C 和 5% ~ 20% Pd(OH)₂/C (Pearman's catalyst), 这两种催化剂的制备方法参见文献[2] ~ [4]。

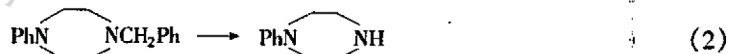
表2 使用 $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ 催化的三级胺的氢解脱苄反应Table 2 Debenzylations of tertiary amines with $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ catalyst

底物	产物	反应时间/h	得率/%
		10	86
		6	82
		3	85
		3.5	96

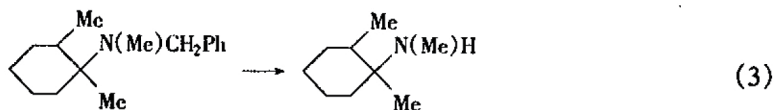
注:底物与催化剂用量比为 10:2,氢气压力为 350 ~ 385kPa,反应介质为乙醇。

b. 以 Pd/C 为催化剂

当以 Pd/C 为催化剂时,在 75% 乙醇中,于 60℃ 及 147kPa 氢气压力下,可将 1-苄基-4-苄基哌嗪以 90% 得率氢解脱苄,催化剂用量为底物的 20% 时,反应(式(2))仅用 1h。

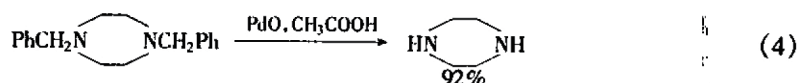


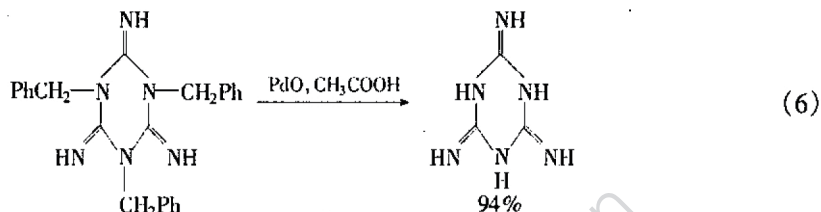
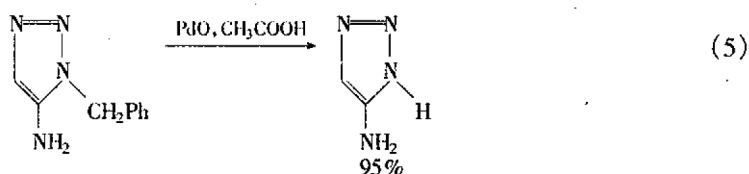
如果苄基氮原子上有较大的基团,空间位阻有可能使氢解反应速率降低,此时需延长反应时间,必要时需补加新的催化剂,如 N-苄基-1,2,3-三甲基环己烷的脱苄,需在反应进行 18h 后再补加 15% 新的催化剂并继续氢解一定时间才能完成(式(3))。



c. 以 PdO 为催化剂

此外,环状三级苄胺在 PdO 催化下,在乙醇或乙酸中可高得率地氢解为仲胺(式(4)~(6))。





2.2 催化氢转移氢解(catalytic transfer hydrogenolysis)脱苄反应

2.2.1 催化氢转移氢解脱苄反应的特点

某些有机化合物在催化剂存在下可成为氢的给予体而释放出氢,以这样的氢为氢源所进行的催化氢解称为氢转移氢解。

氢转移氢解虽不象使用氢气为氢源所进行的催化氢解反应那样应用广泛,但仍是一重要的有机合成方法。氢转移氢解反应可分为三类:① 氢的迁移发生在同一分子内;② 在同种给予体和接受体之间,氢重新分配(迁移);③ 在不同给予体和接受体之间,发生氢的迁移,即发生脱氢的氢解反应。

氢给予体是一类氧化势能很低的有机化合物,在温和条件下可进行氢的转移,而在较高温度下(一般为溶剂的回流温度或给予体的回流温度),氢给予体发生催化裂解而释放出氢。

甲酸是一个有代表性的氢给予体,在 Pd/C 催化剂作用下,能分解放出氢和二氧化碳。环己烯、萘满、1,2,3,4-四氢化萘、单萜、萜二烯-(1,8)、萜品油烯、 α -非篮烯、蒾等也是比较常用的氢给予体,可根据具体情况加以选择。

在催化氢转移氢解反应中,催化剂起着重要作用,许多催化剂可用于该类反应,常用的有 Pd 黑、Pd/C、Pd/Al₂O₃、Ni/硅藻土、拉尼镍、三苯磷氯化铈等,其中最常用的是 Pd 黑。

2.2.2 催化氢转移氢解在三级胺脱苄反应中的应用

苄基在有机合成中是一个非常重要的氨基保护基,虽然催化氢转移氢解还原其它基团的例子很多,但用于氨基脱苄反应的很少,用于三级胺脱苄反应的就更少^[7]。Overman 和 Sugai^[8]用与底物等量的 10% Pd/C 作催化剂对 N-(α -甲基苄基)吡咯烷进行了脱苄反应,Adger^[7]等用不同的氢给予体和 10% Pd/C 作催化剂进行了三级胺的脱苄反应(见表 3)。Pruchase F Claude^[9]也曾采用该方法氢解 N,N-二苄基脂肪酸胺,所使用的催化剂为 10% Pd/C,用量为 50mg/mmol 底物,氢给予体为草酸铵,介质为甲醇,回流 2h 可得到理论量的伯胺(如底物是 (PhCH₂)₂(OH)C(CH₂)₃N(CH₂Ph)₂, CH₃(CH₂)₇N(CH₂Ph)₂, CH₃CH₂CH(CH₂CH₃)CH₂N(CH₂Ph)₂, PhCH₂CH₂CH₂N(CH₂Ph)₂, PhCH₂CH₂N(CH₂Ph)₂, m-CH₃C₆H₄OCH₂C(CH₂OH)HN(CH₂Ph)₂ 的得率都为 100%)。Ram Siya 和 Spicer D

Leonard^[10,11]也利用类似的方法进行了 N-苄基的氢解反应,所用催化剂为 Pd/C 与底物等量,氢给予体为草酸铵(五倍底物量),溶剂为无水甲醇,回流 10min,产率可达 92%。

表 3 N-苄基衍生物的催化氢转移氢解脱苄反应

Table 3 Catalytic transfer hydrogenolysis of N-benzyl derivatives

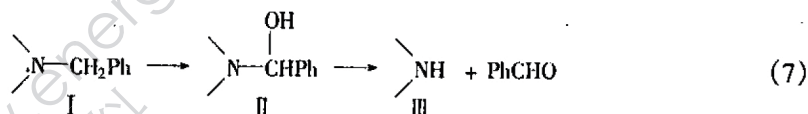
底物	氢给予体, 介质						产物
	甲酸铵, 甲醇		水合肼, 乙醇		磷酸二氢钠, 乙醇		
	得率/	用量/	得率/	用量/	得率/	用量/	
	%	mg·mmol ⁻¹	%	mg·mmol ⁻¹	%	mg·mmol ⁻¹	
$\text{Ph}-\overset{\text{CH}_2\text{Ph}}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{C}_2\text{H}_5$	91	18	82	8	64	21	$\text{Ph}-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{C}_2\text{H}_5$
$\text{HOH}_2\text{C}_2-\overset{\text{CH}_2\text{Ph}}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{CH}_3$	-	14	42	16	-	16	$\text{HOH}_2\text{C}_2-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{CH}_3$

2.3 氧化脱苄反应

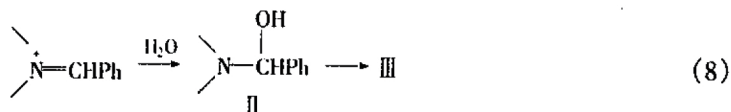
氧化脱苄反应是在催化剂存在下,用氧化剂氧化三级胺氮原子的 α -C 原子而形成 α -羟苄基胺,后者再进一步分解生成仲胺及醛,达到脱苄的目的。

氧化脱苄反应的催化剂可分为两种,一种是过渡元素及其盐以及它们的配合物,另一种为烷基锂(包括醇钾)。所用的氧化剂有氧气(空气),过氧化物以及亚碘酰苯等。

三级胺的氧化脱苄反应过程可用反应式(7)表述。



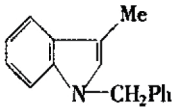
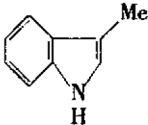
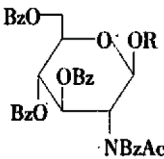
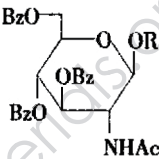
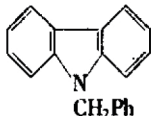
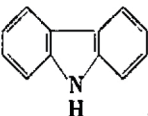
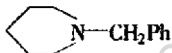
即三级胺氧化生成 α -羟基,进一步分解生成仲胺及苯甲醛,但不同的催化氧化体系从 I $\rightarrow$ II 的过程是不同的。对于四苯吡啶氯化铁(亚铁)或锰-亚碘酰苯或过氧化叔丁醇和 Helminthosporium-O₂ 催化体系,II 的生成是通过亚胺正离子的水解而实现的^[12,13](见式(8))。



一些典型的三级胺氧化脱苄反应的实例列于表 4。

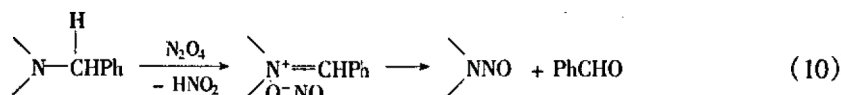
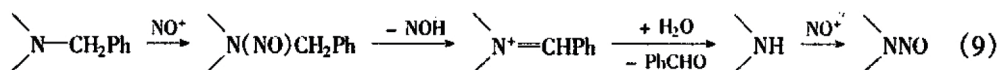
表4 三级胺氧化脱苄反应

Table 4 Oxidative debenzylatation of tertiary amines

底物	产物	得率/%
$\text{PhCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{HN}(\text{CH}_3)_2$	93 (PhCHO)
$\text{XPhCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{HN}(\text{CH}_3)_2$	37 ~ 61
	$\text{HN}(\text{CH}_3)_2$	30 ~ 39
		10
		—
$(\text{Me})_3\text{CCON}(\text{Me})\text{Bz}$	$(\text{Me})_3\text{CCON}(\text{Me})\text{H}$	59
		35 ~ 74
	PhCHO	67
$(\text{PhCH}_2)_3\text{N} \rightarrow \text{O}$	$(\text{PhCH}_2)_2\text{NH}$	88

2.4 亚硝解脱苄反应

亚硝解是一种常用的三级胺脱烷基反应,但亚硝解脱苄基反应却很少^[13-16]。亚硝解脱苄基反应所用的亚硝解试剂有亚硝酸、四氧化二氮以及其它氮的氧化物。三级胺亚硝解脱苄基反应的机理类似于氧化脱苄反应,也是以亚胺正离子 $\text{R}_1\text{R}_2\text{N}^+=\text{CHR}_3$ 为中间体。式(9)为以亚硝酸为亚硝解试剂的反应历程,式(10)为以四氧化二氮为亚硝解试剂的反应历程^[13-15]。



一些三级胺亚硝解脱苄基反应的实例列于表5。

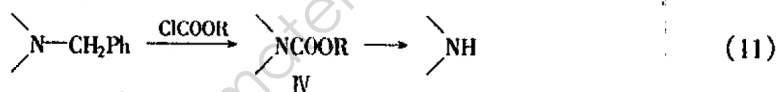
表5 三级胺亚硝解脱苄基反应^[13-16]

Table 5 Nitrosolysis debenzylation of tertiary amines

亚硝解体系	反应条件	底物	产物	得率/%
Ac ₂ O-N ₂ O ₄	25℃, 14h	(PhCH ₂) ₂ NMe	PhCH ₂ N(Me)NO; PhCHO	28, 58
HOAc-AcONa -NaNO ₂	pH = 3.8, 80℃, 8h	(PhCH ₂) ₃ N	(PhCH ₂) ₂ NNO	-
	pH = 4~5, 90℃, 2h	(PhCH ₂) ₃ N	(PhCH ₂) ₂ NNO	38
		(PhCH ₂) ₂ NArCl	(PhCH ₂) ₂ (ArCl)NNO	60
		PhCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	PhCHO	16
		PhCH(CH ₃)N(C ₂ H ₅) ₂	PhCOCH ₃	3
		PhCH(COOC ₂ H ₅)N(C ₂ H ₅) ₂	PhCOCOOC ₂ H ₅	16.4

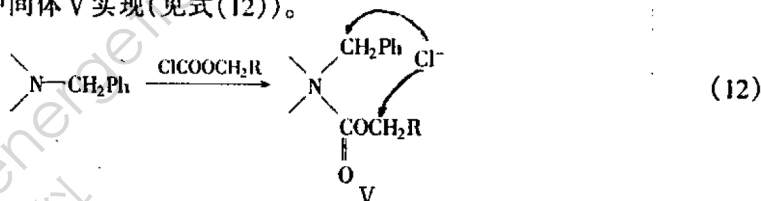
2.5 氯甲酸酯脱苄反应

氯甲酸酯也是一种常用的三级胺脱苄试剂^[17], 其特点是反应条件温和, 仲胺得率高, 其反应过程如反应式(11)所示。



所用氯甲酸酯可为甲酯、乙酯、苯酯或乙烯酯。苯酯的脱苄率高于甲酯和乙酯。

IV的生成可能通过中间体V实现(见式(12))。

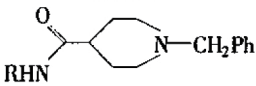
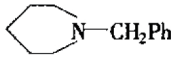
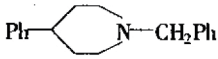
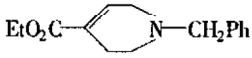
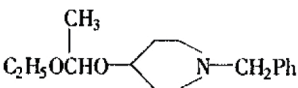
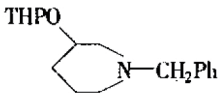


V中的氯离子可能进攻两个亲电中心, 一个是苄基亚甲基上的C原子, 另一个是氯甲酸酯的α-C。前者是脱苄基反应, 而后者则使V重新生成底物。增加氯甲酸酯α-C的电子云密度, 加大氯甲酸酯取代基的空间位阻都能促使反应倾向于脱苄, 例如氯甲酸乙烯酯的脱苄基反应得率远高于氯甲酸甲酯、乙酯、三氯乙酯等。

当三级胺的取代基中有苄基时, 则脱苄反应是主要的反应途径。1983年Kapnang和Charles^[18]利用氯甲酸乙酯、三氯乙酯、乙烯酯对不同取代基的三级胺的脱苄基反应进行了研究, 结果发现取代基的脱除反应活性次序为PhCH₂ > CH₂CH=CH₂ > 环己基 > R > CH₃。

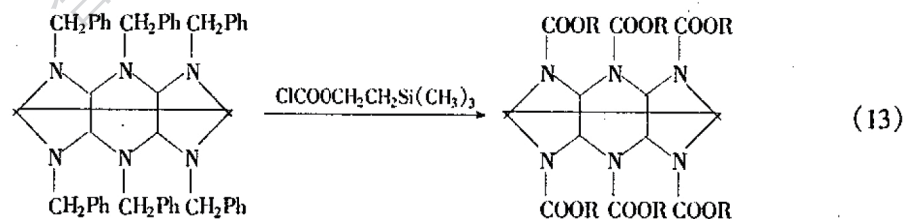
1987年Campbell^[19]等用β-三甲基硅基乙基氯甲酸酯研究了三级胺的脱苄反应。反应在25℃进行, 条件温和且具选择性, 不会影响到其它酯基或醚基的C-O键。虽然β-三甲基硅基乙基氯甲酸酯中的三甲基硅基增加了α-C的亲电性, 但三级胺中有苄基存在时, 脱苄反应仍为主要反应。利用四丁基氟化铵(Tetrabutylammoniumfluoride)处理所得氨基甲酸酯可高得率地得到仲胺(见表6)。

表 6 用 β -三甲基硅基乙基氯甲酸酯脱三级胺的苄基Table 6 Debenzyltion of tertiary amines with β -trimethyl sily ethyl chloroformate

三级胺底物	氨基甲酸酯得率/%	仲胺得率/%
	78	91
	88	98
	85	99
	85	97
	87	95
	91	93
	78	—

注：氨基甲酸酯为 $\text{N}-\text{COOR}_1$ ； R_1 为 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ；THP 为 tetrahydropyranyl；仲胺为 $\text{N}-\text{H}$ 。

1994 年,日本旭化成工业株式会社的儿玉保^[20]发明了用氯甲酸三甲基硅基乙酯对 HBIW 进行取代脱苄反应(式(13))。反应在四氢呋喃、乙醚等有机溶剂中进行,氯甲酸酯与苄基的摩尔比在 1~5 之间,在 $-80 \sim 20^\circ\text{C}$ 温度下,将氯甲酸酯滴入反应液中,而后温度升至 $10 \sim 40^\circ\text{C}$,反应时间 20~200h,反应在氮气或氩气气氛保护下进行。反应完毕减压蒸馏,过滤得到白色固体,即为氯甲酸酯取代的六氮杂异伍兹烷。该化合物在测定熔点时在 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 时发生分解。



1994 年, Kanth 等^[21]用氯甲酸乙酯对三级苄胺进行了脱苄反应研究。反应在二氯乙烷回流温度下进行,所得氨基甲酸酯用三碘化硼-N,N-二乙基苯胺复合物在 25°C 处理,很容易地得到仲胺(见式(14)及表 7)。该反应所用氯甲酸乙酯和三碘化硼-N,N-二乙基苯胺复合物均比上述的 β -三甲基硅基乙基氯甲酸酯和氟化四丁基季胺盐便宜易得。

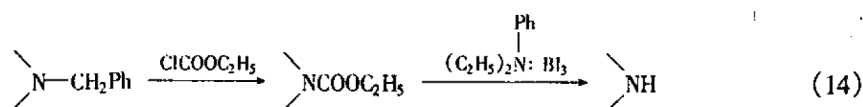
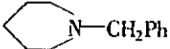
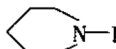
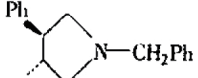
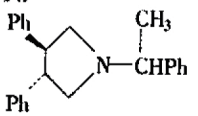
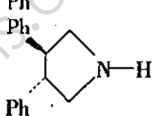
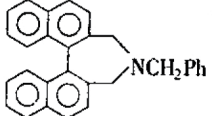
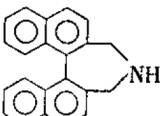
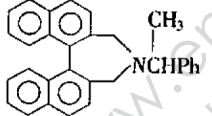
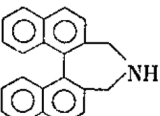


表7 三级胺的氯甲酸乙酯脱苄反应

Table 7 Debenzylation of tertiary amines with ethyl chloroformate

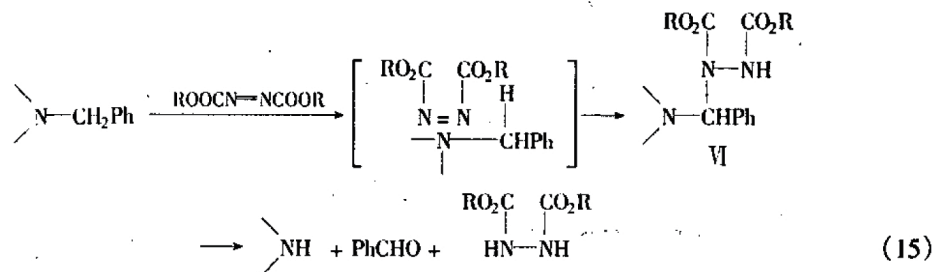
底物	反应时间/h		产物	得率/%
	第一步	第二步		
	12	8		80
	4	8		89
	4	8		88
$(\text{PhCH}_2)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$	20	8	$(\text{PhCH}_2)_2\text{NH}$	87
	8	8		85
	8	8		87

2.6 其它脱苄反应方法

除了上述的三级胺脱苄反应方法外,还有几种脱苄反应方法,这些方法虽然实例较少,但都是比较有效的方法。

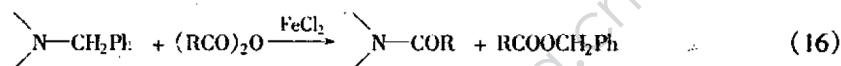
2.6.1 偶氮二羧酸酯脱苄反应^[22]

偶氮二羧酸酯($\text{ROOCN}=\text{NCOOR}$)与三级胺的反应可用式(15)来说明。该反应的初始步骤为碱性的三级胺氮原子向偶氮的亲电进攻,而后胺的 α -H加成到偶氮基团上生成VI。该化合物吸水性强,非常不稳定,一经水解便生成仲胺、苯甲醛和二羧酸酯基胂。胺的碱性越大,反应速率越高。以对位取代的N,N-二乙基苄胺为例,其反应速率次序为 $-\text{OCH}_3 > -\text{CH}_3 > -\text{H} > -\text{Cl} > -\text{NO}_2$ 。N,N-二烷基苄胺中烷基基团越大,脱苄反应速率越小,即 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 < -(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{CH}_3 < -\text{CH}_3$ 。



2.6.2 酸酐酰化脱苄反应^[23]

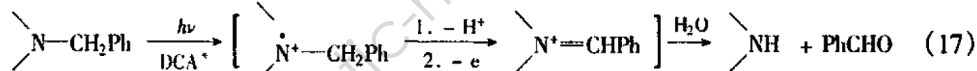
在金属离子催化下,酸酐可将三级胺脱苄生成酰胺(式(16))。



所用的催化剂包括 FeCl_2 、 NiCl_2 、 ZnCl_2 、 RuCl_3 、 RhCl_3 、 PdCl_2 、 CoCl_2 以及它们和 Ph_3P 的复合物。酸酐可用乙酸酐或苯甲酸酐。反应在氮气保护下进行。该方法简便易行,对某些三级胺如二丁基苄胺和二丁基乙酰胺的得率高达 99%。

2.6.3 光敏单电子转移(photosensitized single electron transfer, SET)脱苄反应

该反应是利用 9,10-二氰蒽(9,10-dicyano anthracene, DCA)作电子受体,通过光敏单电子转移来实现脱苄反应,反应过程如式(17)所示^[24]。



该反应的机理类似于氧化脱苄反应(见式(3)),都是经过质子电子转移而生成亚胺正离子,而后水解生成仲胺和苯甲醛,区别是该反应系由光敏单电子转移引发,而氧化脱苄反应则是由金属离子与胺的氧化还原过程引发。

在乙腈/水(7/3)溶液中,用波长 405nm 的光线照射,该方法对 $\text{N-CH}_2\text{Ph}$ 脱苄得率可达 90%。

3 结 论

本文讨论了各种 N,N-二取代苄胺的脱苄反应方法,它们体现了在有机合成发展道路上化学家们为寻找更方便、更温和、高得率、高选择性的脱苄反应试剂而做出的不懈努力。毫无疑问,一些经典的方法(如氢解)仍然是有效的脱苄反应方法,其广泛应用的关键是提高催化剂的效能,使反应在高得率和温和条件下进行。氧化脱苄反应是一种应用很多的反应,但一些氧化剂与催化剂的效能有待提高。而且,有些反应的氧化剂是过氧化物,反应操作有所不便。亚硝化是一种古老而有效的脱苄方法,但得率不高。氯甲酸酯是一种优良的三级胺脱苄反应试剂,其反应条件温和,得率很高,且可针对不同的三级胺结构,采用不同的氯甲酸酯,具有高的选择性。

其它一些试剂,如 BrCN (Von Braun 反应)、 COCl_2 、 $\text{PhN}=\text{Cl}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeOH}$ 等也曾用于三级胺的脱苄反应,但能否用于 N,N-二取代苄胺的脱苄反应,还有待深入研究^[16,23,25]。

参 考 文 献

- 1 Nielsen A T, et al. Polyazapolycyclics by Condensation of Aldehydes with Amines. 2. Formation of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl 2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,1}]dodecanes from Glyoxal and Benzylamines. *J. Org.*, 1990, 55: 1466 ~ 1477
- 2 姜麟忠. 催化氢化在有机合成中的应用. 北京: 化学工业出版社, 1987.
- 3 William M P. Noble Metal Hydroxide on Carbon Nonpyrophoric Dry Catalysts. *Tetrahedron Letters*, 1967, 17: 1663 ~ 1664
- 4 Kiyoshi Y, et al. General Procedure for the Catalytic Hydrogenolysis of N-Bz under Extremely Mild Conditions. *Heterocycles*, 1988, 27(5): 1167 ~ 1168
- 5 凯布默 A P G, 范兰登威克 F [荷兰]. 合成有机化学中的氢化与氢解. 李惕川译. 北京: 科学出版社, 1981.
- 6 Ronald C Bernotas, Rowena V Cube. The Use of Pearman's Catalyst for Selective N-debenzylation in the Presence of Benzyl Ethers. *Synthetic Communications*. 1990, 20(8): 1209 ~ 1212
- 7 Adger B M, Farrell C O, Lewis N J, Mitchell M B. Catalytic Transfer Hydrogenolysis of N-benzyl Protecting Group. *Synthesis*, 1987, 1: 53 ~ 55
- 8 Overman L E, Sugai S. Hydrogenolysis Method. *Helv. Chim. Acta.*, 1985, 68: 745 ~ 753
- 9 Purchase F Claude II, Coel O P. A New Synthesis of Primary Aliphatic Amines by N, N-didebenzylation. Synthesis of A Pinnerol (CI-845) Metabolite. *J. Org. Chem.*, 1991, 56: 457 ~ 459
- 10 Ram Siya, Spicer D Leonard. Debenzylation of N-benzylamine Derivatives by Catalytic Transfer Hydrogenation with Ammonium Formate. *Synthesis Communications*, 1987, 17(4): 415 ~ 418
- 11 Ram Siya, Spicer D Leonard. Rapid Debenzylation of N-benzylamine Derivatives to Amino-derivatives Using Ammonium Formate as Catalytic Hydrogen Transfer Agent. *Tetrahedron Letter*, 1987, 28(5): 515 ~ 516
- 12 Cigg R, Conant R. Conversion of the N-benzylacetamido Group into the Acetamido Group by Autoxidation in Potassium t-Butoxide-Dimethyl Sulphoxide. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983: 465 ~ 466
- 13 Boyer H Joseph, Pillai T Perumal. Nitrosoamines from Tertiary Amines and Dinitrogen Tetraoxide. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1985: 1061 ~ 1064
- 14 Grownlock G Brian, et al. Nitrosative Dealkylation of Some Symmetrical Tertiary Amines. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1979: 1110 ~ 1114
- 15 Sabdler R Stanley, Karo Wolf. *Organic Functional Group Preparations*, 2nd Edition, Vol. II. San Diego: Academic Press, Inc., 1986.
- 16 Boyer H J, et al. Nitrosolysis of Tertiary Amines. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1986: 1751 ~ 1754
- 17 Cooley J H, Evein E J. Amine Dealkylation with Acyl Chlorides. *Synthesis*, 1989: 1 ~ 7
- 18 Kapnang H, Charles C. Reaction des Chloroformates sur les Amines Tertiaires Competition Entre N-demethylation, Desamination, N-debenzylation et N-desallylation. *Tetrahedron Letters*, 1983, 24(31): 3233 ~ 3236
- 19 Campbell L A, et al. The Mild and Selective N-Debenzylation of Tertiary Amines Using β -trimethylallylethyl Chloroformate. *Tetrahedron Letters*, 1987, 28(21): 2331 ~ 2334
- 20 儿玉保. 公开特许公报, 特开平 6-321 962, 1994.
- 21 Kanth J V Bhaskar, Reddy Ch Kishan, Periasamy. Convenient Method for N-debenzylation of Tertiary Amines. *Synthetic Communications*, 1994, 24(3): 313 ~ 319

- 22 Smissman E, Edwardel, Makriyannis Alexandros. Azodicarboxylic Acid Esters as Dealkylation Agent. *J. Org. Chem.*, 1973, 38(9): 1652 ~ 1657
- 23 Khai The Bui, Arcelli Antonio. Homogeneous Transition-metal Catalysis. Cleavage of the C-N Bond of Tertiary Amine by Acid Anhydrides in the Presence of Transition Metal Ions. *J. Organometallic Chemistry*, 1983, 252: C13-C19
- 24 Pandey G, Rani K, Sudha. Photosensitized Single Electron Transfer Initiated N-debenzylation. A Convenient and Mild Approach. *Tetrahedron letters*, 1988, 29(33): 4175 ~ 4158
- 25 Reich H J, Cohen M L. Dealkylation of Amines by Benzeneselenol. *J. Org. Chem.*, 1979, 44: 1979 ~ 1980

RESEARCH PROGRESS OF HEXANITROHEXAAZAISOWURTZITANE(2) DEBENZYLATION OF N,N-DISUBSTITUTED BENZYLAMINES

Jia Huiping Ou Yuxiang Chen Boren Xu Yongjiang Chen Jiangtao

(College of Chemical Engineering and Material Sciences, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

ABSTRACT The debenzylation methods of N,N-disubstituted benzylamines are reviewed. Based on analyzing, the characteristics of these methods, the debenzylation mechanism and process are discussed with the typical reaction examples. The debenzylation methods consist of catalytic hydrogenolysis, catalytic transfer hydrogenolysis, catalytic oxidation, nitrosolysis, formylation by chloroformate (including azodicarboxylic acid esters), catalytic carbonylation by acid anhydride and photochemical reactions et al.

KEYWORDS debenzylation, hexanitrohexaazaisowurtzitane, N,N-disubstituted benzylamine.

* 研究动态 *

一种新型含铝炸药的研究进展

通常,含铝炸药的爆轰过程为非理想爆轰。为了获得高性能的含铝炸药,中国工程物理研究院化工材料研究所黄辉等人在以 RDX/AP 为主体的粘结炸药中,加入 20% 粒径为 50nm 的超细铝粉,得到一种新型含铝炸药。炸药驱动金属平板(铜板,1mm 厚)实验的结果表明:这种含 50nm 铝粉炸药的作功能力明显高于含 5 μ m,50 μ m 铝粉的炸药,对铜板的加速时间分别缩短 14% 和 58.3%。

(黄 辉 李尚斌 陈 朗 供稿)