

文章编号: 1006-9941(2000)01-0001-04

三取代三氮杂伍兹烷及 三取代三氮杂金刚烷的合成综述

欧育湘

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要: 介绍了三取代三氮杂伍兹烷及三取代三氮杂金刚烷的合成方法。所涉及的取代基包括硝基、亚硝基、苄基、乙酰基、苯磺酰基及三烷基锡等。

关键词: 硝基化合物; 三氮杂伍兹烷; 三氮杂金刚烷; 合成

中图分类号: O621.255

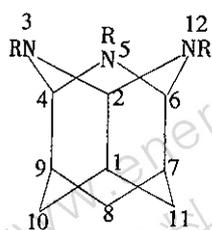
文献标识码: A

1 引言

六硝基六氮杂伍兹烷(HNHAW)及六硝基六氮杂金刚烷(HNHAA)是具有高能量密度的化合物,它们的物理性能及能量水平可与六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)媲美^[1,2]。本文叙述这两个化合物以及它们的前体,即带其他取代基(如亚硝基、苄基、乙酰基、三烷基锡、苯磺酰基)的三取代衍生物及三氮杂伍兹烷和三氮杂金刚烷母体的合成方法,并简述它们的主要性能。

2 3,5,12-三取代-3,5,12-三氮杂伍兹烷(I)

本文所述的三取代三氮杂伍兹烷,无论是氮原子还是取代基的位置,都是指3,5,12-位的。文中涉及的此类化合物有:三硝基、三亚硝基、三苄基、三乙酰基三氮杂伍兹烷及三氮杂伍兹烷母体,其结构式如下:



(I a) $R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

(I b) $R = \text{NO}$

(I c) $R = \text{NO}_2$

(I d) $R = \text{COCH}_3$

(I e) $R = \text{H}$

(I)

2.1 三苄基三氮杂伍兹烷(I a)的合成^[3]

以苯三甲酸为原料,经酯化(用正丙醇酯化,以盐醇为催化剂,生成芳酯)、加氢(以醋酸为介质,铂为催化剂,生成环己烷羧酸酯)、还原(以四氢呋喃为溶剂,氢化锂铝为还原剂,生成三醇)及 Swern 氧化四步,生成顺,顺-1,3,5-三甲酰基环己烷,后者与苄胺结合可生成化合物(I a)。反应见式(1)。

化合物 I a 可做为合成化合物 I c 或 I b 的前体,但 I a 在质子及非质子溶剂中(特别是酸性介质)的稳定性远低于六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)^[4], I a 在室温下的多种溶剂中与三亚胺成平衡,因而很难将其转变为其他三取代三氮杂伍兹烷。例如,将化合物 I a 乙酰化并不能得到化合物 I d。

三甲酰基环己烷与氨反应,可生成化合物 I e^[3],但 I e 在中性及酸性介质中均不稳定,也易平衡为可聚合的三亚胺,故很难得到 I e,它可能只存在于三甲酰基环己烷与氨反应液的萃取液中。

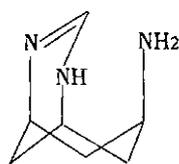
2.2 三亚硝基三氮杂伍兹烷(I b)的合成

将三甲酰基环己烷溶于甲醇中,与浓氢氧化铵溶液反应,反应液的萃取液用亚硝酸处理,未能得到化合物 I b^[5],但如将反应液再用甲醛水溶液处理(25 °C, 15 h; 70 °C, 5 h),可得到一白色固体,从其中可分离出粗品 3,5,7,9-四氮六环[9.3.1.1.3⁷.0^{2,9}.0^{4,13}.0^{5,10}]十六烷(II)^[6], II 的得率为 19%,熔点约 120 °C,其结构经¹H NMR 和 MS 鉴定。粗品 II 与醋酸及亚硝酸钠水溶液反应(0 °C, 16 h),可沉淀出一淡褐色固体,得率约 4%,熔点 135~140 °C,经 IR、¹H NMR 及 MS 鉴定为化合物 I b(粗品)。

收稿日期: 1999-07-05 修回日期: 2000-01-12

作者简介: 欧育湘(1936-),男,博导,该院首席教授,发表论文近 300 篇,参加编写中国现代科学全书、中国化工百科全书、军事百科全书。

(IV) 的碳酸氢盐^[5]。



(IV)

3.3 三苯磺酰基三氮杂金刚烷(III d)的合成

溶于氢氧化钠水溶液中的 III f 与苯磺酰氯反应(25 °C, 1 h; 回流, 0.5 h), 得熔点为 220 ~ 275 °C 的化合物, 得率 12.4%。用乙腈重结晶, 得到熔点为 288 ~ 290 °C 的棱柱状结晶, X 射线衍射证实产物为 III d。

3.4 三(三甲基锡)三氮杂金刚烷(III e)

将新合成的 III f 与二甲胺基三甲基锡的混合物在

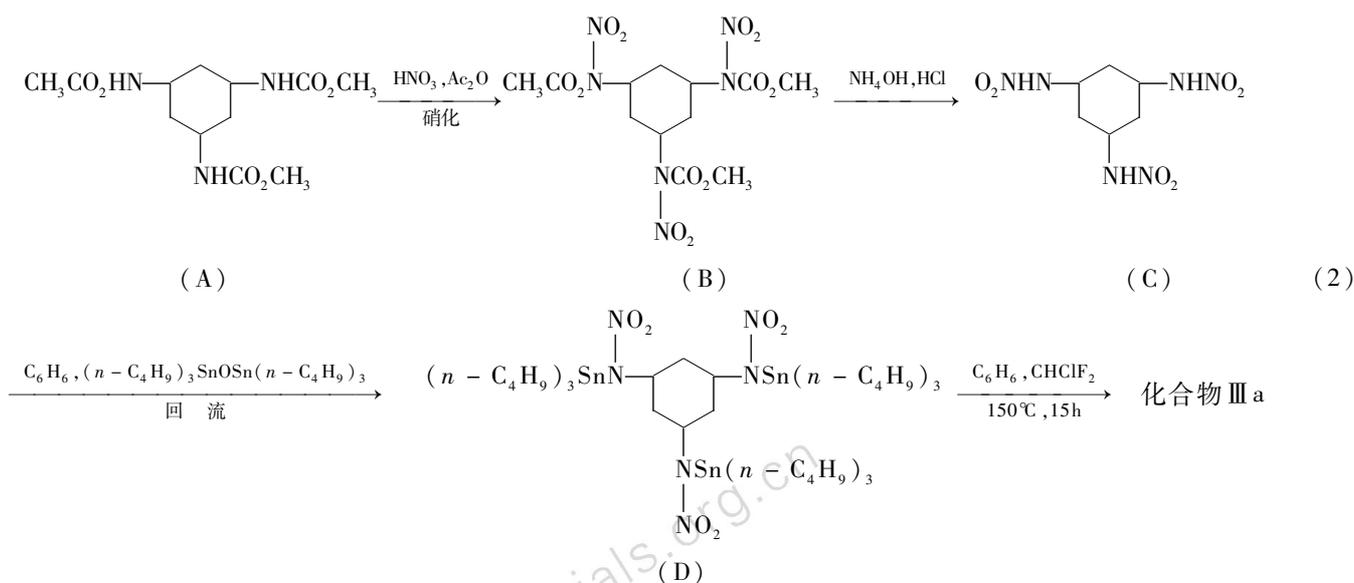
25 °C 下搅拌 16 h, 再在 50 °C 下加热 3 h, 得到无色、易吸湿的固体, 得率 67%。¹H NMR 和元素分析证实该化合物为 III e。

3.5 合成三亚硝基三氮杂金刚烷(III b)的尝试^[5]

在含三乙胺的乙腈中, 用 NOBF₄ 亚硝化化合物 III f, III g 开环, 未能得到化合物 III b。III f 在氢氧化钠水溶液中与二氧化氮反应, 生成不溶于水的油状物, 其中含少量化合物 III a 和 III f 的亚硝基衍生物, 但未能分离出化合物 III a 或 III b。化合物 III f 在氢氧化钠水溶液中与一氧化氮反应, 主要得到开环产物。

3.6 三硝基三氮杂金刚烷(III a)的合成^[5]

化合物(III a)可从顺, 顺-1, 3, 5-三(甲氧羰基胺基)环己烷出发, 通过下述反应合成, 反应见式(2)。



化合物 A(顺, 顺-1, 3, 5-三(甲氧羰基胺基)环己烷)系三氨基环己烷三盐酸盐与氯甲酸酯反应(20 °C, 3 h; 25 ~ 30 °C, 3 h)制得, 接近理论得率。粗品熔点 238 ~ 242 °C, 重结晶后熔点升至 244 ~ 246 °C。用 90% 硝酸及醋酸酐硝化化合物 A(10 ~ 20 °C, 2 h), 产物为一油状物(可能是化合物 B, 即顺, 顺-1, 3, 5-三(甲氧羰基硝胺基)环己烷), 不需分离和纯制, 将其先用浓氢氧化铵处理(25 °C, 30 min), 再用浓盐酸处理(0 °C, 24 h), 即得化合物 C(顺, 顺-1, 3, 5-三硝胺基环己烷), 得率 61% (以化合物 A 计)。化合物 C 的粗品熔点为 150 ~ 222 °C, 用乙醇重结晶后升至 220 ~ 222 °C。所得化合物 C 为棱形结晶, 系一水合物, 将其在

真空下于 110 °C 干燥, 可得无水化合物 C。将化合物 C (一水合物)与氧化二(三正丁基锡)在苯中回流 6 h, 得到化合物 D(顺, 顺-1, 3, 5-三(N-硝基-N-三正丁基锡胺基)环己烷), 它是一无色无定形固体, 熔点 190 ~ 195 °C, 得率 91%。粗品用苯重结晶后, 为棱形结晶, 熔点升至 205 ~ 206 °C。将化合物 D 在苯中于 150 °C 下与二氟一氯甲烷回流 15 h, 生成油状物, 用硅胶色谱柱将其分离, 可得部分结晶的油性固体, 熔点为 155 ~ 165 °C, 经¹H NMR 及 MS 鉴定, 其主要组成是三硝基三氮杂金刚烷(III a)。

如在化合物 D 中, 以 -Sn(n-C₃H₇)₃ 或 -Sn(CH₃)₃ 代替 -Sn(n-C₄H₉)₃, 则化合物 III a 的得

率很低,其原因可能是带 $-\text{Sn}(n-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 或 $-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ 的化合物 D 在反应溶剂中溶解度较低。

在化合物 D 转变为化合物 III a 的反应中,以 HCX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 代替 CHClF_2 , 化合物 III a 的得率也很低,在大多数反应中,化合物 D 被回收。

在乙腈中,以 NO_2BF_4 处理化合物 III e ($25 \sim 50\text{ }^\circ\text{C}$), 可得到熔点为 $65 \sim 85\text{ }^\circ\text{C}$ 的产物,它既不是化合物 III b,也不是化合物 III a,可能是由于硝解 III e 不完全而生成的 2-硝基-4-亚硝基三氮杂金刚烷,即使其中含有化合物 III a,也仅是少量的。在含三乙胺的乙腈中,用 NO_2BF_4 处理化合物 III f,未能得到化合物 III a,而是生成了二硝基和 1-硝基-3-亚硝基六氢嘧啶,它们是由六氢嘧啶衍生而成的。用 NO_2BF_4 在乙腈中处理化合物 III d,未能得到化合物 III a,而只分离出了硝基苯基型产物。

4 结 论

三硝基或三亚硝基三氮杂伍兹烷及三硝基或三亚硝基三氮杂金刚烷可由下述三条路线合成。

(1) 多氮多环笼形胺可硝解或亚硝解为结构相同的多氮多环笼形硝胺或亚硝胺,如由三苄基三氮杂伍兹烷(I a)硝解或亚硝解为三硝基或三亚硝基三氮杂伍兹烷(I b 或 I c)。

(2) 由结构与最终产物不同的多氮笼形化合物(但笼中包含了产物的结构单元)可转变为多氮多环笼形硝胺或亚硝胺,如由四氮六环化合物(II)转变为三亚硝基三氮杂伍兹烷(I b)。

(3) 非笼形多硝胺可环化为多氮多环笼形硝胺,

如由三硝胺基环己烷合成三硝基三氮杂金刚烷(III a)。

参考文献:

- [1] Olah G A, Squire D R. Chemistry of Energetic Materials [M]. San diego: Academic Press, Inc., 1991.
- [2] Dzyabchenko A V, Pivina T S, Arnautova E A. Prediction of structure and density of organic nitramines [J]. J. Mol. Struct., 1996, 378: 67.
- [3] Nielsen A T, Christian S L, Moore D W, et al. Synthesis of 3,5,12-triazawurtzitane [J]. J. Org. Chem., 1987, 52: 1656.
- [4] Nielsen A T, Nissan R A, Vanderah D T, et al. Polyazapoly cyclics by condensation of aldehydes with amines [J]. J. Org. Chem., 1990, 55: 1459.
- [5] Nielsen A T, Chafin A P, Christian S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines [J]. Tetrahedron, 1998, 54: 11793.
- [6] Nielsen A T, Moore D W. Paper Presented to Pacific Conference on Chemistry and Spectroscopy. Pasadena, CA, 1983.
- [7] Frank B, Conrad J, Misbach P. A simple synthesis of 1,2-dihydropetalene and its substitution products [J]. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1970, 9: 892.
- [8] Stetter H, Bremen J. Compounds with urotropin structure, cyclization starting from cis, cis-1,3,5-tris(alkylamino)cyclohexanes [J]. Chem. Ber., 1973, 106: 2523.
- [9] Nielsen A T, Christian S L, Moore D W. Paper Presented to Pacific Conference on Chemistry and Spectroscopy. San Francisco, CA, 1988.

A Review of the Synthesis of Trisubstituted Triazawurtzitane and Triazaadamantane

OU Yu-xiang

(College of Chemical Engineering and Material Sciences, BIT, Beijing 100081, China)

Abstract: The synthetic routes and procedures of trisubstituted triazawurtzitane and triazaadamantane are reviewed. The substituting groups involved include nitro, nitroso, benzyl, acetyl, benzenesulfonyl and trialkylstannyl etc.

Key words: nitrocompound; triazawurtzitane; triazaadamantane; synthesis