

文章编号: 1006-9941(2002)01-0001-03

# 一乙酰基三苯甲酰基二苄基六氮杂异伍兹烷 亚硝化产物的分离和鉴定

庞思平, 于永忠, 赵信岐

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

**摘要:** 采用硝酸(65%)/亚硝酸钠体系对一乙酰基三苯甲酰基二苄基六氮杂异伍兹烷进行亚硝解, 将两个苄基转换为亚硝基, 得到了一乙酰基三苯甲酰基二亚硝基六氮杂异伍兹烷。采用薄层色谱(TLC)及柱色谱方法, 分离出产物中的两种副产物, 结构鉴定表明, 这两种副产物分别为一乙酰基四苯甲酰基一亚硝基六氮杂异伍兹烷和一乙酰基五苯甲酰基六氮杂异伍兹烷。

**关键词:** 脱苄; 亚硝化; 六氮杂异伍兹烷; 分离

**中图分类号:** O626.2

**文献标识码:** A

## 1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)是近年来含能材料领域备受瞩目的高能量密度化合物, 目前国内外正在开发的合成路线均从六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)出发, 经一次或两次氢解脱苄, 然后硝解为HNIW<sup>[1-3]</sup>。在氢解过程中须用传统的贵金属催化剂钯, 工业化时也有很大的缺陷<sup>[4]</sup>。为了探索新的无氢解制备HNIW路线以降低其生产成本, 我们采用高锰酸钾对HBIW进行氧化脱苄乙酰化, 得到了一乙酰基三苯甲酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(1)<sup>[5]</sup>。

为了脱去一乙酰基三苯甲酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(1)剩余的两个苄基, 我们采用65%硝酸/亚硝酸钠体系对(1)进行亚硝解脱苄, 得到了一乙酰基三苯甲酰基二亚硝基六氮杂异伍兹烷(2)。寻找合适的条件对其进行硝解, 就可以得到六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)。对(2)的亚硝解产物进行TLC分析显示,

除(2)外还有另外两个点。经柱色谱分离, 得到两种白色晶体, 结构鉴定表明, 这两种化合物分别为一乙酰基四苯甲酰基一亚硝基六氮杂异伍兹烷(3)和一乙酰基五苯甲酰基六氮杂异伍兹烷(4)。说明在亚硝化的同时发生了氧化反应, 苄基被氧化成为了苯甲酰基。

通过改善亚硝化反应条件, 可以抑制副反应的发生, 减少副产物(3)和(4)在产物中的含量。

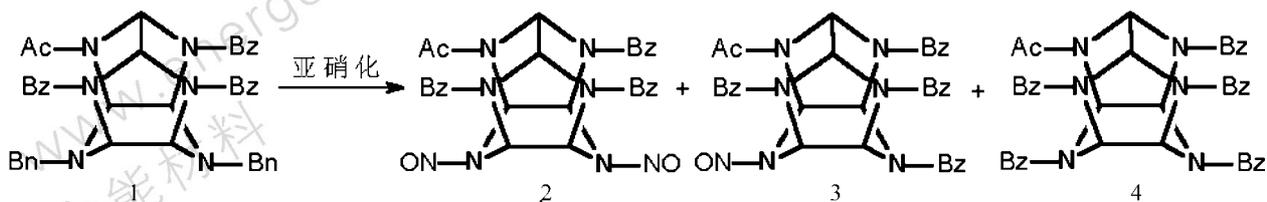
## 2 实验部分

### 2.1 试剂及仪器

试剂: 一乙酰基三苯甲酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(1)为自制。其它试剂皆为未经处理的市售商品, 纯度在化学纯以上。化合物的熔点均未经校正。

仪器: IR用ShimadzuIR-408; <sup>1</sup>HNMR用Brucker-ARX-400(400 MHz); MS(FAB)用VG zabspec VG-ZAB-HS。

### 2.2 合成路线



收稿日期: 2001-07-16; 修回日期: 2001-09-18

基金项目: 国防科工委预研基金资助课题(12060451867)

作者简介: 庞思平(1974-), 男, 博士研究生, 主要从事含能材料及有机合成方面的研究工作, 发表学术论文多篇。

### 2.3 实验和结果

1 g (1.42 mmol) 一乙酰基三苯甲酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(1) 加入到 20 mL 65% 硝酸中, 在 0 ~ 20 °C 下, 分批加入 2 g (29 mmol) 亚硝酸钠, 反应 24 h。将反应液倒入冰水中, 析出白色沉淀, 过滤, 干燥得浅黄色固体 785 mg, 经柱色谱分离(乙酸乙酯/正己烷, 体积比为 1 : 1) 可得化合物一乙酰基三苯甲酰基二亚硝基六氮杂异伍兹烷(2) 630 mg, 得率 80.3%。一乙酰基四苯甲酰基一亚硝基六氮杂异伍兹烷(3) 92 mg, 得率 11.7%, 一乙酰基五苯甲酰基六氮杂异伍兹烷(4) 63 mg, 得率 8%。

化合物(2) 为白色晶体, 熔点为 148 ~ 151 °C; 易溶于丙酮、乙酸乙酯、氯仿; 微溶于甲醇、乙醇; 不溶于正己烷、石油醚、乙醚等。IR (KBr): 1 677, 1 529 (亚硝胺), 1 382, 699  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (FAB): 581 (M + 1)。

化合物(3) 为白色晶体, 熔点为 185 ~ 187 °C; 易溶于丙酮、乙酸乙酯、氯仿; 微溶于甲醇、乙醇; 不溶于正己烷、石油醚、乙醚等。其红外光谱 IR (KBr): 1 669, 1 521 (亚硝胺), 1 382, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; 与化合物(2) 的红外光谱非常相似, 1 521  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰表明亚硝胺的存在, 说明它的结构与化合物(2) 也很相似。我们推断它是一个苄基被亚硝化的产物, TLC 分析显示其极性强于化合物(2), 由于亚硝化常伴有氧化的副反应, 我们推断其另一个苄基被氧化成了苯甲酰基, 质谱给出分子量为 665, 证实了我们的推断, MS (FAB): 666 (M + 1)。由 IR 图和 MS (FAB) 可以确定其结构为一乙酰基四苯甲酰基一亚硝基六氮杂异伍兹烷。

化合物(4) 为白色晶体, 熔点为 202 ~ 203 °C; 易溶于丙酮、乙酸乙酯、氯仿; 微溶于甲醇、乙醇; 不溶于正己烷、石油醚、乙醚等。其红外光谱 IR (KBr): 1 655, 1 375, 700  $\text{cm}^{-1}$ ; 没有亚硝胺的吸收峰表明没有被亚硝化, TLC 分析显示其极性强于化合物(3), 我们推断它的两个苄基都被氧化成苯甲酰基, 质谱给出分子量为 730, MS (FAB): 731 (M + 1), 证实了我们的推断, 其  $^1\text{H NMR}$  进一步证实了上面的推断,  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (400 MHz): 7.65 ~ 7.26 (m, 30 H), 6.87 ~

6.77 (m, 6 H) ppm。由 IR 图、MS (FAB) 和  $^1\text{H NMR}$  可以确定其结构为一乙酰基五苯甲酰基六氮杂异伍兹烷。

### 3 讨论

亚硝解过程其实也是一个氧化过程。硝酸水溶液本身就具有很强的氧化性, 亚硝酸钠的存在, 进一步增加了体系中氮氧化物的含量, 进而更增强了其氧化能力。我们在实验中发现, 当亚硝化体系中加入浓硫酸以加强其酸度时, 副产物(3) 和(4) 的含量明显增加, 而使用浓度较小的硝酸水溶液, 反应速度减慢, 副产物(3) 和(4) 减少, 但化合物(2) 的得率也下降, TLC 分析显示有其它副产物生成。反应温度过高 (> 30 °C), 副产物也增加; 由于亚硝酸极易分解, 采用分批加入亚硝酸钠较好, 这样可以保证亚硝酸在体系中长期存在, 更有利于反应进行, 可以抑制副反应的发生, 减少副产物(3) 和(4) 在产物中的含量。随着亚硝化工艺的不断改进, 化合物(2) 的得率可望不断提高。

#### 参考文献:

- [1] Nielsen A T, Chafin A P, Christian S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54: 11793.
- [2] Wardle R B, Edwards W W. Improved Hydrogenolysis of 2,4,6,8,10,12-Hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-Hexaazatetracyclo[5,5,0,0<sup>5,9</sup>,0<sup>3,11</sup>] Dodecane [P]. *PCT Int. appl. WO 97 20*, 785.
- [3] Braithwaite P C, Hatch R L, Lee K, et al. Development of high performance CL-20 explosives [A]. In *Annual ICT Conference on Energetic Materials* [C]. Karlsruhe, 1998. pp4 - 1.
- [4] Rao Surapaneni, Reddy Damavarapu, Rajagopal Daddu, et al. Process improvements in CL-20 manufacture [A]. In *Annual ICT Conference on Energetic Materials* [C]. Karlsruhe, 2000. pp108 - 1.
- [5] 陈树森, 邱文革, 于永忠. 六苄基六氮杂异伍兹烷的氧化脱苄乙酰化 [J]. *火炸药学报*, 2000(2): 11 - 15.

## Separation and Identification of the Nitrosation Products from Monoacetyltribenzoyldibenzylhexaazaisowutzitane

PANG Si-ping, YU Yong-zhong, ZHAO Xin-qi

(School of Chemical Engineering & Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The benzyl groups of monoacetyltribenzoyldibenzylhexaazaisowutzitane were removed successfully by the nitrosification of 65%  $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_2$ . And the corresponding nitrosamine product—monoacetyltribenzoyldinitrosohexaazaisowutzitane was obtained. Using thin-layer chromatography (TLC) and column chromatography (CC) methods, two kinds of by-products of the nitrosation products from monoacetyltribenzoyldibenzylhexaazaisowutzitane were isolated and identified as monoacetyltetrazobenzoylmononitrosohexaazaisowutzitane and monoacetylpentabenzoylhexaazaisowutzitane.

**Key words:** debenzylation; nitrosation; hexaazaisowutzitane; separation

### 《含能材料》(季刊)

- ◆ 中国学术期刊综合评价数据库来源期刊
- ◆ 中国科学引文数据库来源期刊
- ◆ 《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》、万方数据资源系统(ChinaInfo)数字化期刊群全文收录
- ◆ 美国《化学文摘》(CA)、《工程索引》(EI)收录期刊
- ◆ 中国化学文摘数据库、《兵工文摘》、《中国导弹与航天文摘》、《中文科技期刊数据库》收录期刊

**主要内容:**含能材料(包括火炸药、推进剂、烟火剂等)及各种相关材料的合成与应用、加工与制造、理化性能分析与测试、爆炸与其作用、安全与可靠性、废水处理、环境保护等方面的学术论文及课题研究报告,在含能材料研究与实践中提出的新理论与新技术、建议与争鸣等文章;与本刊学科专业相关的科研动态、会议简讯、获奖信息、书评或新书介绍等报道的短文。

**读者对象:**从事含能材料研究、教学、生产及应用的科技人员及有关院校师生。

国内统一刊号: CN51-1489/TK 国际出版物连续刊号: ISSN1006-9941

邮发代号: 62-31 全国各地邮局均可订阅。定价: 4.00 元/期, 全年 16.00 元。

漏订者可到编辑部补订, 4.50 元/期(包括邮费)。

通讯地址: 四川省绵阳市 919 信箱 301 分箱 邮编: 621900 E-mail: HNCL01@caep.ac.cn

电话: (0816)2485362 传真: (0816)2281339

感谢广大读者多年来给予的大力支持和良好合作, 欢迎订阅及投稿。