

文章编号: 1006-9941(1999)01-0001-04

六硝基六氮杂异伍兹烷的合成研究

于永忠, 管晓培

(北京理工大学化学与工程材料学院, 北京 100081)

摘要: 用 $\text{Pd}(\text{OH})_2$ 对六苄基六氮杂异伍兹烷(III)催化氢解, 同时进行乙酰化, 可获得稳定的产物四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(IV)。IV 经亚硝化、硝化得到四乙酰基二硝基六氮杂异伍兹烷(VI), 硝化VI可得目的物。

关键词: 高能量密度材料; 合成; 六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)

中图分类号: TQ564

文献标识码: A

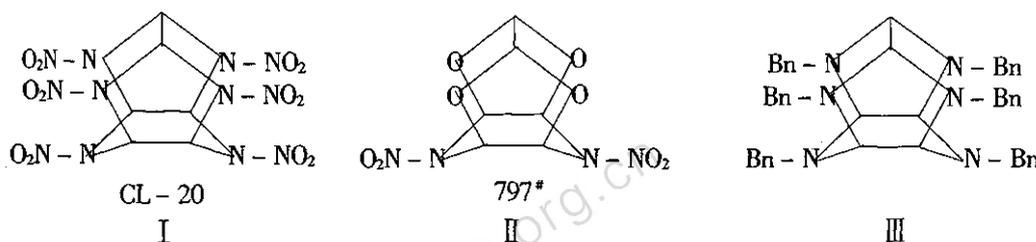
1 引言

笼形化合物因其具有高能量、高张力的特点而引起人们的极大关注。1987年美国合成出六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)^[1,2], 它的密度比 HMX 高 4%, 爆速高 5%, 爆压高 10%, 能量密度高 9%, 同时具有很好的热稳定性。

早在 1979 年, 作者于永忠就与其合作者合成出化合物 4,10-二硝基-4,10-二氮杂-2,6,8,12-四氧杂四环

[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]十二烷(II, 代号 797[#])^[3], 提出以四个硝胺基团代替 797[#] 分子中的四个氧原子, 所得化合物的综合性能超过奥克托今而成为新一代高能量密度材料(HEDM)。这与美国人在 80 年代初期提出的以 HNIW 为新一代 HEDM 研究的设想不谋而合。当我们得知 Nielsen^[2] 合成出 HNIW 后, 即着手该化合物的合成研究, 并于 1994 年 6 月合成成功^[4]。此后, 我校赵信歧、欧育湘和陈博仁等也相继合成出 HNIW^[5,6]。

化合物 I、II、III 的结构如下所示。



2 研究过程

从逆合成的角度看, 通向目标化合物的途径有两条: ① 从小分子特别是四羟基哌嗪和四胺基乙烷衍生物直接缩合得到目标化合物; ② 直接将具有相同骨架的六苄基六氮杂异伍兹烷(III)^[7] 转化成目标化合物。本文着重介绍了研究过程中遇到的问题及处理方法。

四羟基哌嗪和四胺基乙烷的一系列衍生物在多种条件下缩合不是回收原料就是原料在反应条件下分解。其中, 四羟基哌嗪作为反应原料之一时, 若缩合反

应在浓硫酸中进行, 然后加入发烟硝酸, 则能得到 797[#]。单独用四羟基哌嗪在相同条件下反应得相同结果。

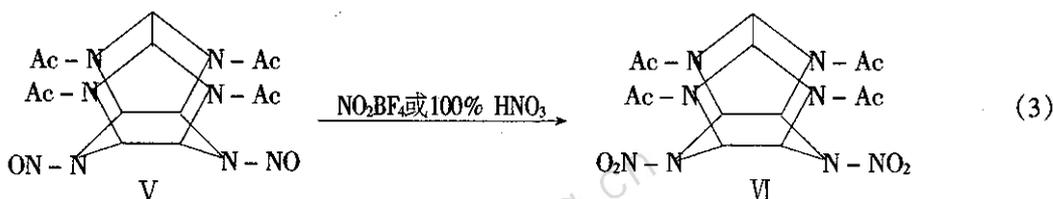
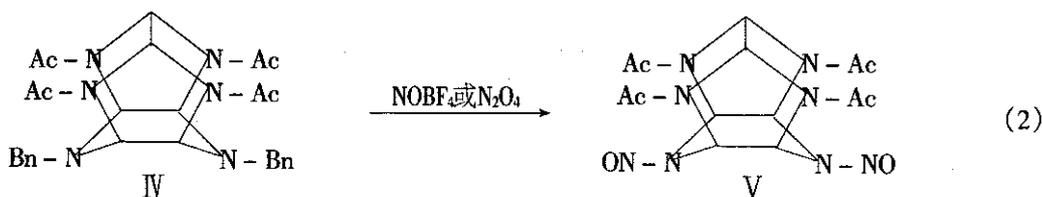
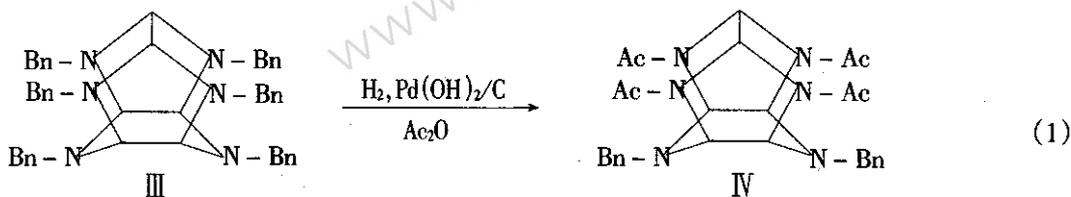
另外, 乙二醛在①硫酸②发烟硝酸条件下分别与 RCO_2NH_2 ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{OEt}$), 在醋酸中分别与四乙酰胺基乙烷和苄胺, 在硫酸中与四乙酰胺基乙烷的缩合反应都不成功。在甲酸乙腈中与 1,2-二甲酰氨基乙二醇不反应, 而在①硫酸②发烟硝酸条件下生成 797[#], 可以说这条缩合途径基本上是行不通的。

化合物 I 直接从乙二醛与苄胺缩合而得, 产率很高^[7], 且具有与目标化合物相同的骨架, 但需将苄基转化成硝基或易于转化成硝基的基团。在各种条件下直接硝解导致母体骨架分解, 产物复杂, 采用氯甲酸酯脱苄, 或亚硝解等其他脱苄方法, 也导致母体骨架分解。

收稿日期: 1998-01-16 修回日期: 1998-06-30

基金来源: 国家高科技“八六三”计划及北方化学工业公司资助

脱去 N-苄基的传统方法是 Pd/C 催化氢解^[8]。用 20% Pd(OH)₂/C 催化氢解 N-苄基,具有反应温和(常温常压)及选择性好的特点^[9]。用 20% Pd(OH)₂/C 做催化剂,在多种溶剂中氢解 III 都未获成功,因为 III 在氢解过程中发生了分解。我们分析,只有在氢解过程中,同时进行乙酰化,以乙酰胺形式将氢解脱苄产物捕获,它才能稳定。这一设想[式(1)]果然成功,这是本合成路线的关键所在。



看来这类反应是硝解而不是氧化,采用硝剂 NO₂BF₄,顺利得到预期产物 VI,得率大于 80%。

VI 的合成成功为最终合成六硝基六氮杂异伍兹烷扫清了障碍。采用 NO₂BF₄,顺利地以高收率得到了 HNIW。

3 实验部分

3.1 4,10-二苄基-2,6,8,12-四乙酰基-2,4,6,8,10,12-

六氮杂四环[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]十二烷(IV)的合成将 1.009g(1.423mmol) III 溶于 50ml Ac₂O 中,加入 225mg 20% Pd(OH)₂/C,室温氢解 24h 后,再补加 150mg 催化剂,仍在室温下氢解 48h。滤出催化剂,蒸去溶剂,用甲酰胺重结晶,得 435mg 白色针状晶体 IV,

我们发现 IV 与 NOBF₄ 反应,可顺利得到预期的亚硝解产物 V,产率约为 50%。同时还可以分离出苯甲醛。于是,我们先将易于转化的亚硝基氧化或硝解为硝基,然后再硝化四个乙酰基[式(2)]。

采用过三氟乙酸,30% H₂O₂/AcOH 或 CPBA 氧化 V,都导致原料分解。用 O₃ 氧化 V,只回收得到原料。

采用 100% HNO₃ 硝解 V,成功地得到 VI [式(3)],得率约 50%,但反应不易控制。

得率 59.2%。m. p. 高于 300℃。

IR(KBr, cm⁻¹): 1688 (sh), 1653, 1410。¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): 7.37(m, 10H), 6.50(m, 2H), 5.40(m, 4H), 5.07(m, 4H), 2.07(m, 12H)。MS(FD), m/z (relative intensity): 517 (M⁺, 1.87%), 516 (M⁺, 100%)。HRMS(EI), C₂₈H₃₂N₆O₄: 计算值 516.2480; 实测值 516.2471。

3.2 4,10-二亚硝基-2,6,8,12-四乙酰基-2,4,6,8,10,

12-六氮杂四环[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]十二烷(V)的合成

方法一

将 50mg(0.097mmol) IV 悬浮于 5ml MeCN 中,在冰浴及搅拌下加入 50mg(0.43mmol) NOBF₄,自然升至

室温, 搅拌 8h, EtOAc 萃取, 分别用水、 NaHCO_3 (aq.) 和水洗, 用无水 MgSO_4 干燥。蒸干溶剂, 用乙腈重结晶, 得 21mg 无色粒状晶体 V, 得率 55%。m. p. 为 254 ~ 256 $^{\circ}\text{C}$ 。

IR (KBr, cm^{-1}): 1675, 1507, 1393。 ^1H NMR (DMSO- d_6 , ppm): 7.37(m, 4H), 6.78(m, 2H), 2.10(m, 12H)。MS (FD), m/z (relative intensity): 394(M^+ , 100%), 262(96)。元素分析 $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_6$: 计算值 C 42.64, H 4.60, N 28.42; 实测值 C 42.72, H 4.68, N 28.15。

方法二

冰浴及搅拌下, 将 49mg (0.095mmol) IV 加到 5ml N_2O_4 的 CCl_4 溶液 (2.30mmol N_4O_2) 中, 自然升至室温, 搅拌 24h。蒸去溶剂, 粗品用无水乙醇洗涤, 得 19mg 乳白色粉末, 得率 51%。

3.3 4,10-二硝基-2,6,8,12-四乙酰基-2,4,6,8,10,12-六氮杂四环[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]十二烷(VI)的合成方法一

在冰浴及搅拌下, 将 14mg (0.036mmol) V 和 5ml 乙腈加入 96mg (0.72mmol) NO_2BF_4 中, 自然升至室温, 搅拌 4h, 将反应液倒入冰水中, 用 CHCl_3 萃取, 分别用水、 NaHCO_3 (aq.)、水洗涤, 用无水 MgSO_4 干燥, 蒸去 CHCl_3 , 所得粗品用少量无水乙醇洗, 得 13mg 乳白色粉末 VI, 得率 86%。m. p. 高于 300 $^{\circ}\text{C}$ (颜色已逐渐变黑)。

IR (KBr, cm^{-1}): 1697 (sh), 1675, 1565, 1402, 1300。 ^1H NMR (DMSO- d_6 , ppm): 7.35(s, 4H), 6.73(m, 2H), 2.12(s, 12H)。MS (Cl/Cl₄), m/z (relative intensity): 427(M^+ + 1, 100%)。元素分析 $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_8$: 计算值 C 39.44, H 4.26, N 26.28; 实测值 C 39.65, H 4.43, N 26.06。

方法二

搅拌下, 将 81mg (0.021mmol) V、890mg (6.7mmol) NO_2BF_4 和 100ml CH_2Cl_2 回流 24h, 冷却至室温, 用水、 NaHCO_3 (aq.) 和水洗涤, 无水 MgSO_4 干燥, 蒸去 CH_2Cl_2 , 所得粗品用少量无水乙醇洗, 得 60mg 乳白色粉末 VI, 得率 69%。

方法三

将 19mg (0.048mmol) V 加入已冷至 30 $^{\circ}\text{C}$ 的 500 μl 无水硝酸中, 然后在冰浴中搅拌 1h, 撤去冰浴, 再于室温下搅拌 30min 后, 倒入冰水中, 用 CHCl_3 萃取, 用水、 NaHCO_3 (aq.) 和水洗涤, 用无水 MgSO_4 干燥, 蒸去 CHCl_3 , 所得粗品用冷乙醇洗, 得 12mg 乳白色粉末 VI, 得率 58%。

3.4 六硝基六氮杂异伍兹烷(I)的合成

方法一

将 750mg VI、4g NO_2BF_4 和 20ml 环丁酮, 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 24h, 冷却至室温, 用乙酸乙酯萃取, 用 NaHCO_3 水溶液和水洗, 蒸干, 所得粗品经 CH_2Cl_2 洗涤, 得白色固体 650mg, 得率 83.5%

方法二

将 2g HNO_3 (99%) 滴加入 5ml $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 中 (冰浴下), 再加入 100mg VI, 在室温下搅拌 24h, 倒入冰水中, 析出 100mg 乳黄色固体, 得率 96.3%。

后来的研究表明, 直接硝化化合物 IV 就可得 HNIW, Bellamy^[10] 也曾提到这一点。

4 六硝基六氮杂异伍兹烷(I)的结构分析

IR 谱中乙酰基的吸收已完全消失, 只有硝胺的特征吸收, 这与美国发表的红外图谱^[10] 一致。合成直接得到的是 α 晶型 HNIW。

MS (EI) 的碎片峰及其相对强度也与美国发表的图谱^[11] 相符。IR (KBr, cm^{-1}): 3442, 3040, 3026, 1614, 1607, 1592, 1570, 1556, 1328, 1292, 1275, 1052, 960, 944, 883。 ^1H NMR (300MHz, aceto- d_6 , ppm): 8.21 (s, 2H), 8.35 (s, 4H), 2.12 (s, 12H); ^{13}C NMR (75MHz, aceto- d_6 , ppm): 72.14 (d), 75.12 (d); MS (Cl/CH₄) m/z 467 (M^+ + C_2H_5 , 48%), 439 (M^+ + H, 100), 423 (M^+ + H - O, 19), 347 (M^+ + H - 2 NO_2 , 38)。元素分析 $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$: 计算值 C 16.44, H 1.38, N 38; 实测值 C 16.60, H 1.39, N 38.22。 ^{13}C - ^1H 相关图谱见图 1。

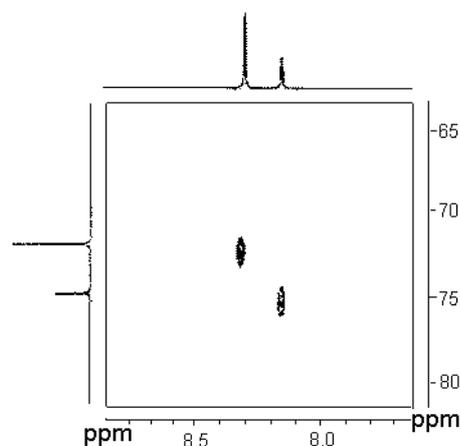


图 1 CL-20 的 ^{13}C - ^1H 相关图谱

Fig. 1 ^{13}C - ^1H NMR of CL-20

上述分析结果表明,我们合成产物的结构与 HNIW 完全相符。

5 结束语

Nielsen 发表的六苄基六氮杂异伍兹烷是合成 HNIW 的基础,氢解和脱苄同时进行是合成的关键,这为后来 Bellamy^[12] 发表的文章及最近美国^[13]、日本^[14,15] 公开的专利所证实。在此基础上必将会研究出更简便易行的工艺,从而推动 HNIW 更快地应用于实践。

参 考 文 献

- [1] Economy T et al. AD-A217 380,1990. 225.
- [2] Nielsen A T et al. NWC TP 7420,1989.
- [3] 陈福波,段宝如,于永忠. 兵器工业部 214 所研究报告汇编(1978 ~ 1980),1983:29
- [4] 北京理工大学 CL-20 合成课题组. 高能量密度材料 CL-20 合成成功[R]. 八六三计划高技术新材料快报,总第 167 期,1994,8,10.
- [5] 赵信歧,施倪承. 科学通报,1996,41(7):574 ~ 576.
- [6] 欧育湘,陈博仁等. 1995,3(3):1 ~ 7.
- [7] 管晓培. 笼形化合物的合成研究[D]. 北京理工大学,1993. 10.
- [8] Pearlman W M. Tetrahedron Letter,1967: 1663.
- [9] Yoshida K et al. Heterocycles,1988,27: 1167.
- [10] Russell T P, Miller P J. J. Phys. Chem.,1993,97(9): 1933.
- [11] Doyle R J. Org. Mass. Spect.,1991,26:723 ~ 726.
- [12] Bellamy A J. Tetrahedron,1995,51: 4711 ~ 4722.
- [13] WO 97/20785,1997.
- [14] JP 08-208655,1966.
- [15] WO 96/23792,1996.

Studies on the Synthesis of Hexanitrohexaazaisowurtzitane

YU Yong-zhong GUAN Xiao-pei

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

Abstract: Various methods have been tried to debenzulate hexabenzylhexaazaisowurtzitane (III), but only by using hydrogenolysis at the presence of Pd/C catalyst and combining with acetylation in situ, a stable dibenzyltetraacetylhexaazaisowurtzitane (IV) can be obtained. IV is converted to dinitrosotetraacetylhexaazaisowurtzitane (V), and then nitrated to dinitrotetraacetylhexaazaisowurtzitane (VI). VI is nitrated by different methods into the hexanitrohexaazaisowurtzitane with high yield. The structure of the product VI is identified by IR, MS (CI, EI), ¹H-NMR, ¹³C-NMR and elemental analysis.

Key words: hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW); high energy density material (HEDM); synthesis