

六硝基六氮杂异伍兹烷的研究进展(1)

——六硝基六氮杂异伍兹烷的合成

贾会平 欧育湘 陈博仁

(北京理工大学化工与材料学院,北京 100081)

摘要 本文分析了六硝基六氮杂异伍兹烷的合成途径,认为以六氮杂异伍兹烷的衍生物作合成前体,分三步走的路线(即六氮杂异伍兹烷的苯基衍生物的合成,将六氮杂异伍兹烷 N-苯基转化为 N-羧基衍生物和该转化物的硝化)是现实的。对三步反应的研究现状作了总结与讨论,最后,分析了各国六硝基六氮杂异伍兹烷的合成情况。

关键词 合成 六硝基六氮杂异伍兹烷 综述

1 引言

具有立体笼状结构的单质炸药一直是含能材料专家致力追寻的合成目标。这种结构的炸药具有高的密度和能量,这可以从单环烷烃和相应的由相同环单元组成的笼状烷烃的密度对比中看出(表1)。由表1可见后者的密度几乎是前者的一倍^[1]。




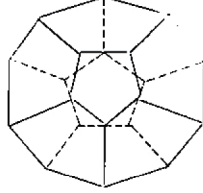


从能量和密度的角度看,具有 $(CH_{1.2}NO_2)_n$ 结构的单质炸药是最理想的。具有这种结构的有硝胺炸药 RDX 和 HMX,本文所讨论的笼状硝胺六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)(图1(I))亦属此结构。

笼状硝胺 HNIW 的合成可通过两种途径,一种是先合成具有所需结构的笼状胺或其衍生物,再用适当的方法将胺转化为相应的硝胺;另一种方法是用直链或单环硝胺以缩合得到相应的笼状硝胺。后一种方法在用于较复杂的结构(如 HNIW)时,往往不能得到预想的目标物,有很大的局限性^[1,2]。因此,作者认为对于 HNIW 的合成,三步走的策略的

表1 笼状碳氢化合物密度与环状化合物密度的对比

Table1 Comparison of density of cage hydrocarbons

and cycle compounds (g/cm³)

环状	密度	笼状	密度
	0.70		1.28
	0.74		1.45
	0.78		1.07

明智的。首先, N-取代的六氮杂异伍兹烷衍生物的合成, 其次, 该衍生物取代基的转化, 随后是该转化物的硝化。

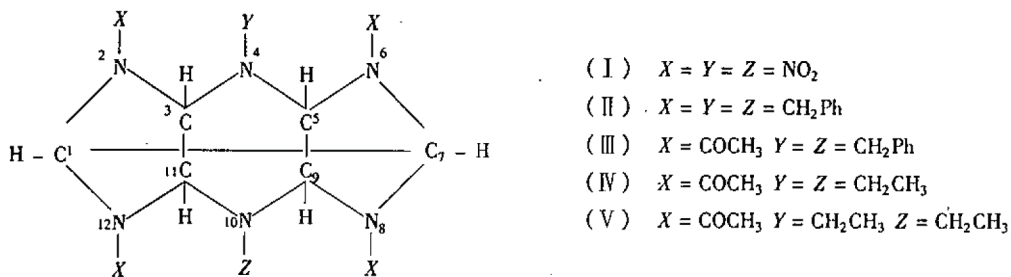
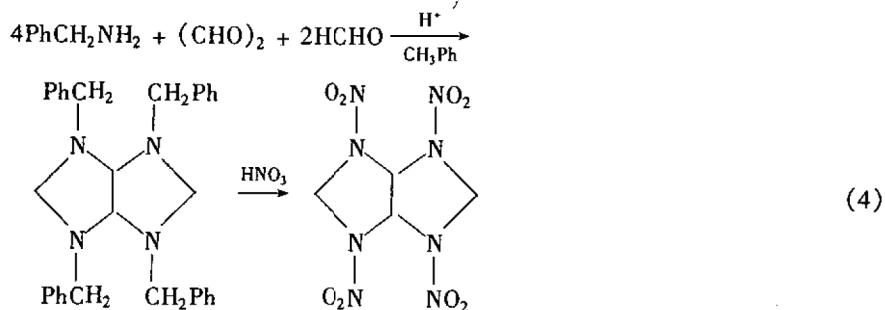
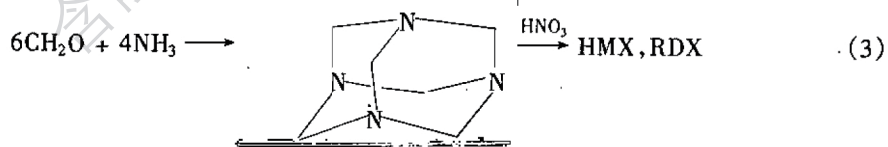
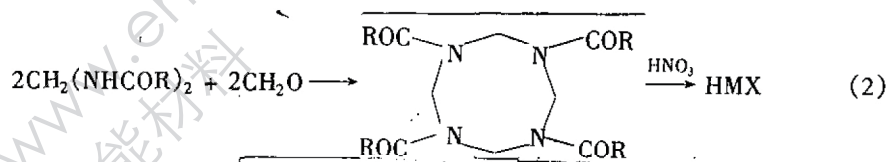
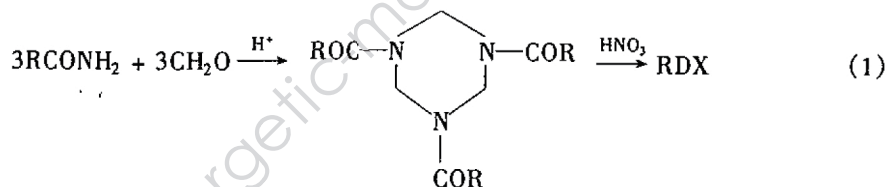


图1 六氮杂异伍兹烷衍生物的结构

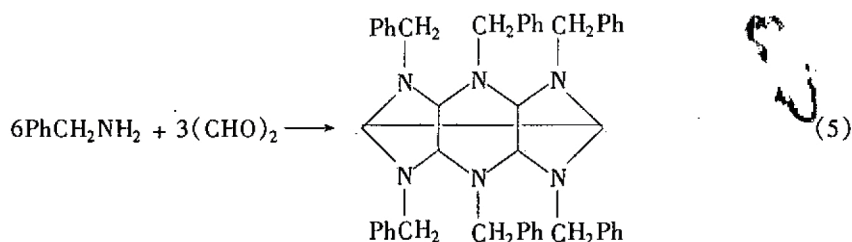
Fig.1 Structure of hexazaaisowurtzitane derivatives

2 笼状前体的合成

笼状胺(酰胺)前体的合成通常通过醛胺缩合反应来实现。缩合反应(包括曼尼希反应)在炸药合成化学中有很重要的应用, 许多与 HNIW 结构类似的硝胺, 如 RDX、HMX、双环 HMX 等的前体均可由缩合反应制得(见式 1~4)^[3,4]。

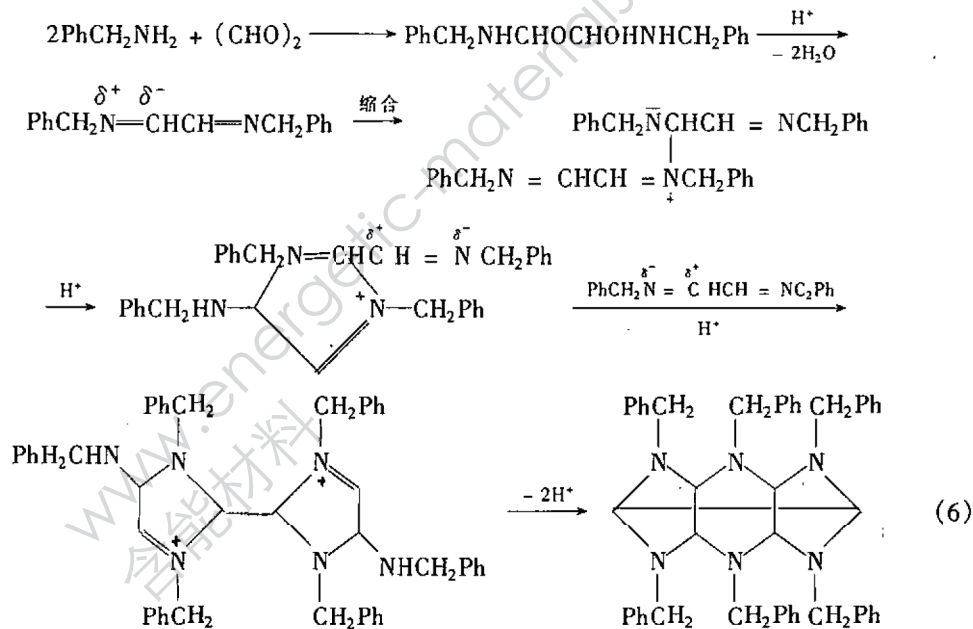


同样地, HNIW 的前体亦由醛胺缩合而成(式 5)^[2,5]。



(II)

反应在 25℃ 进行, 用乙腈、水做溶剂, 甲酸做催化剂, 苄胺和乙二醛(40% 水溶液)等摩尔加入。作者为了避免毒性较大的乙腈和甲醇, 在实验中, 改用 95% 乙醇替代它们作为反应介质合成出 HBIW, 但得率较低。该反应的机理仍是众所周知的醛胺缩合成亚胺, 亚胺进一步聚合生成笼状 HNIW 的前体六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)(见式 6)。



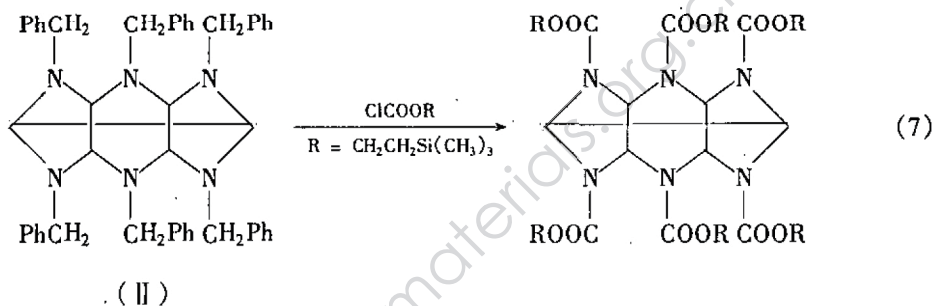
(II)

3 六苄基六氮杂异伍兹烷的脱苄-取代反应

六苄基六氮杂异伍兹烷由于其自身在酸性条件下特别是在硝化条件下的不稳定性, 以及苄基芳香基团有更强的硝化竞争力, 因而它不能直接用于硝解脱苄反应而制备六硝基六氮杂异伍兹烷^[1,2]。一个典型的例子是将 1,3-二苄基-5,5-二硝基-1,3-二氮杂环己烷与 90% 的硝酸进行硝解反应, 只得到开环产物 N-苄基-N,2,2-三硝基乙胺, 而不是预期的 1,3,5,5-四硝基-1,3-二氮杂环己烷^[6]。因此, 从 HBIW 向 HNIW 的过渡需要通过一步或几步反应, 将苄基部分或全部转化为在硝化条件下使笼状结构稳定且易被硝基取代的基团。

N,N-二取代苄胺的脱苄方法有很多种,如氢解、氯甲酸酯取代、亚硝化、氧化等^[7]。鉴于 HBIW 的不稳定性,所采用的脱苄反应条件应尽量温和。在上述脱苄方法中氢解,氯甲酸酯取代均可在常温常压下反应,且有很高的得率,可能是 HBIW 脱苄反应的理想方法。实际上也正在这二种方法上,HBIW 的脱苄反应取得了突破。

1994 年日本旭化成工业株式会社的见玉保发明了用氯甲酸三甲基硅基乙酯与 HBIW 的氯甲酸酯取代-脱苄反应(见式 7)^[8]。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 -80~20℃ 温度下,将氯甲酸酯滴入反应液中,而后温度升至 10~40℃,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 80~100℃ 发生分解。



显然,这种方法要求的低温和反应时间长使之仅限于实验室合成。而且,除非找到更简单更便宜的氯甲酸酯来取代苄基,否则该反应没有实用价值^[2]。

1995 年英国 Cranfield 大学 Bellamy 发表了 HBIW 氢解脱苄反应的论文^[2]。他认为,在 HBIW 的氢解脱苄反应中如下因素是重要的。

1) 虽然在许多情况下,如 2,4,10-三苄基-2,4,10-三氮杂金刚烷的氢解(Pd/C, EtOH)产物是以游离胺的形式存在^[1],但由于六氮杂异伍兹烷的不稳定性,在氢解过程中每一步都对胺基基团进行保护(取代)是至关重要的。

2) 苯环取代的 HBIW 的氢解反应均比未取代的慢,无论取代基是吸电子的还是供电子的。

3) HBIW 的氢解反应是逐步进行的,会产生一系列的中间产物,因此,反应必需要有足够的持续时间,否则,由于结构相近,分离将是一个大问题。

Bellamy 的上述观点大部分是非常正确的。

HBIW 的氢解反应在乙酸酐中进行,乙酸酐既是溶剂又是酰化剂,催化剂为 Degussa-type(10% Pd/C)和 Pearlman's(20% Pd(OH)₂/C), (II)的用量为 1mmol。反应结果见表 2 (HBIW 用量 1mmol)。

由表 2 可看出,HNIW 在乙酸酐中的氢解反应中最有效的催化剂为 Pearlman's,而湿的 Pearlman's 似乎比干的 Pearlman's 更好。随 Degussa-type 用量的增加,氢解得率增加,但得率对氢气压力的变化不敏感,反应的最终产物是四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(图 1(III))。

四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷的进一步氢解在乙酸酐/乙酸混合溶剂中进行,(III)的用

量 1mmol(见表3)。

表2 六苄基六氮杂异伍兹烷在乙酸酐中的氢解

Table 2 Hydrogenolysis of hexabenzyl hexaazaisowurtzitane in acetic anhydride

催化剂用量 (mg)	反应时间 (h)	氢气压力 (MPa)	反应温度 (°C)	甲苯产量 (mmol)	产物
140 ¹⁾	8	1.0	20	1.07	
360 ¹⁾	8	0.7	20	2.18	油状物(0.60g)
140 ¹⁾	8	0.0	100	1.75	油状物(0.67g)
360 ¹⁾	8	0.7	45	3.25	
360 ¹⁾	8	0.7	45	3.31	白色固体(0.07g, m. p. 290 ~ 305°C - 78% (III)) + 油状物(0.39g)
360 ¹⁾	8	5.0	45	3.14	油状物(0.54g)
720 ¹⁾	8	0.7	45	3.88	白色固体(0.19g, m. p. 290 ~ 305°C - 87% (III)) + 油状物(0.21g)
360 ²⁾	8	0.7	45	4.08	白色固体(0.17g, m. p. 300 ~ 312°C - 89% (III)) + 油状物(0.31g)
720 ³⁾	8	0.7	45	4.00	白色固体(0.18g, m. p. 306 ~ 317°C - 94% (III)) + 油状物(0.31g)
360 ^{2,4)}	25	0.7	45/20	4.12	58% (III), 21% (IV) + (V)(HPLC)
360 ^{2,4)}	8	0.7	45/20	3.60	37% (III), 13% (IV) + (V)(HPLC)
	17		20	3.63	53% (III), 28% (IV) + (V)(HPLC)
	39		20	3.73	52% (III), 37% (IV) + (V)(HPLC)
	63		20	3.87	51% (III), 47% (IV) + (V)(HPLC)

注: 1) 干燥 Degussa-type 催化剂(10% Pd/C)。

2) 干燥 Pd(OH)₂/C(Pearlman's) 催化剂(20% Pd)。3) 未干燥的 (< 50% H₂O) Pd(OH)₂/C(Pearlman's) 催化剂(20% Pd)。

4) 在 20°C 下加入 HOAc(10vol. %) 氢解 8h。

表3 四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷在乙酸酐、乙酸混合溶剂的进一步氢解

Table 3 The further hydrogenolysis of tetraacetyl dibenzyl-hexaazaisowurtzitane in the mixture of acetic anhydride and acetic acid

催化剂用量 (mg)	反应时间 (h)	氢气压力 (MPa)	反应温度 (°C)	甲苯产量 (mmol)	产物
360 ¹⁾	17	0.7	45	0.89	白色固体(0.23g, m. p. 312 ~ 318°C - 粗品(III)) + 油状物(0.32g)
360 ^{1,2)}	17	0.7	45	1.75	白色固体(0.38g, m. p. 258 ~ 261°C) + 油状物(0.18g)
360 ^{1,2)}	17	0.7	45	1.77	白色固体(0.39g, 99%, m. p. 255 ~ 259°C) - 纯(IV)
360 ^{1,2)}	18	0.7	0	1.80	白色固体(0.41g, 104%, m. p. 255 ~ 259°C) - 纯(IV)
360 ^{1,2)}	68	0.7	20	1.70	白色固体(0.38g, 97%) - 纯(IV)
360 ^{1,2)}	4	0.7	20	0.23	14% (IV), 26% (V), 59% (III)(HPLC)
	8			1.34	51% (IV), 27% (V), 17% (III)(HPLC)
	12			1.70	100% (IV)(HPLC)

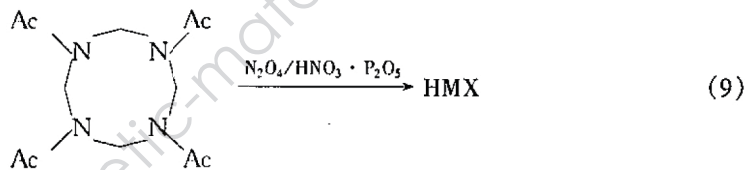
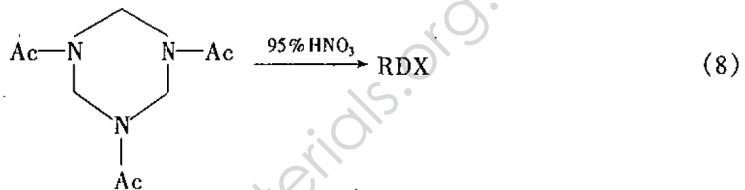
注: 1) 干燥 Pd(OH)₂/C(Pearlman's) 催化剂(20% Pd)。2) 10% HOAc/Ac₂O。3) 20% HOAc/Ac₂O。

氢解反应的结果是高得率地生成四乙酰基二乙基六氮杂异伍兹烷(图 1(IV))。不同反应时间的反应产物比例表明,反应时间不足将导致苄基的不完全取代,而且,反应的速控步骤是脱苄-乙酰化,而不是乙酰基被还原为乙基。4,10 位乙酰基之所以被还原为乙基是因为六元环上氮原子的三键更易于处于同一平面,使氮原子与羰基碳原子趋于形成双键,使氢化反应更易于在羰基碳上发生。

4、六苄基六氮杂异伍兹烷的脱苄-取代产物的硝化

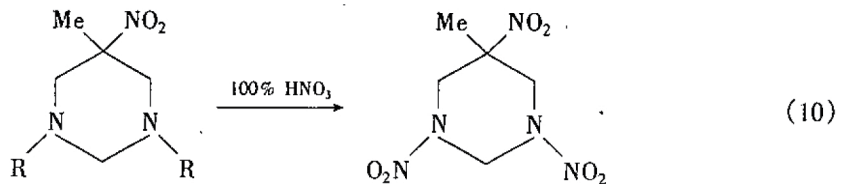
苄基基团经转化后六氮杂异伍兹烷骨架的稳定性大大增加,可以耐受较苛刻的反应条件,通过硝化反应有可能将其硝解为 HNIW。

一般来讲,N-酰胺类化合物的硝解可高得率地得到高纯度硝胺,如 RDX 和 HMX 可通过下述方法合成(见式 8,9)^[9]。

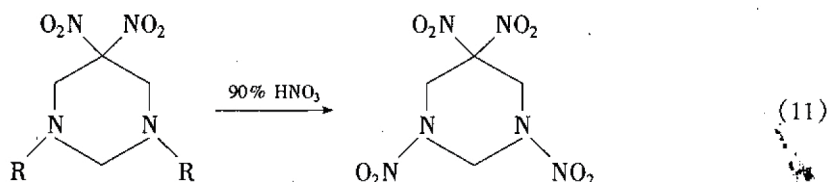


对于象 HBIW 氢解产物四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷和四乙酰基二乙基六氮杂异伍兹烷这样的化合物来说,除了 N-乙酰基外还有 N-苄基、N-乙基,硝化过程中这些基团能否被硝解脱去便成了关键问题。

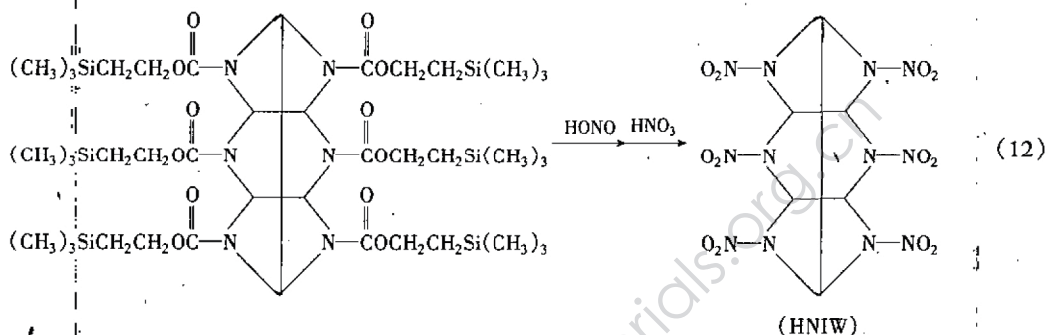
在硝化过程中,N-苄基存在着竞争硝化问题,很可能生成多硝基取代的 N-苄基衍生物,而不能生成 HNIW。Bellamy 认为,虽然四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷不是一个理想的硝化中间体,但事实上它可以以一锅煮的方法(one-pot-reaction)高得率地硝化为 HNIW,却未提供更详细的信息。Bellamy 认为对于四乙酰基二乙基六氮杂异伍兹烷,虽不能成功地硝化为 HNIW^[2],但仍有 N-烷基硝解为 N-硝基的例子(见式 10,11)^[3,6]。因此,N-乙基硝解成 N-硝基的研究是非常具有挑战性的,而且有很大的成功的可能性很大。



得率: R = t-Bt, 100%; R = Me, 85%。



见玉保认为,氯甲酸三甲基硅基乙酯与HBIW的氯甲酸酯取代-脱苄反应的产物可通过亚硝化-硝化而得到HNIW。但未给出具体的反应条件(见式12)^[8]。



虽然HBIW衍生物的硝化反应还没有更详细的报道,但HNIW的生产规模已在逐渐扩大,据称美国Thiokol公司的硝化反应釜的容积已达3800L,每釜可生产HNIW 225kg,法国的生产规模也已放大到50kg^[10],而其成本也将下降至每公斤不到400美元^[11]。

5 结 论

现已合成出HNIW的国家有英、美、法、日等国^[10-13],在国内,我院首先成功的合成出HNIW,并制得了在常温常压条件下已知的四种晶型的HNIW^[14]。合成方法和工艺参数正在不断改进之中。

参 考 文 献

- 1 Olah A G, Squire R D. Chemistry of Energetic Materials. San Diego: Academic Press, Inc., 1991.
- 2 Bellamy J A. Reductive Debenzylation of Hexabenzylhexaazaisowurtzitane, Tetrahedron, 1995, 51(16): 4711 ~ 4722
- 3 周发歧. 炸药合成化学. 北京: 国防工业出版社, 1984.
- 4 Nielsen T A, Nissan A R, Chafin P A, Gilardi D R, George F C. Polyazapolycyclics by Condensation of Aldehydes with Amines: 3. Formation of 2,4,6,8-tetrabenzyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octanes from Formaldehyde, Glyoxal, and Benzylamines. J. Org. Chem., 1992, 57: 6756 ~ 6759
- 5 Nielsen T A, Nissan A R, Vanderah J D, Coon L D, Gilardi D R, GEorge F C, Flippen A J. 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^{3,11}]dodecanes from Glyoxal and Benzylamines. J. Org. Chem., 1990, 55: 1466 ~ 1477
- 6 Levins D A, Bedford C D, Staats S J. Synthesis of 1,3,5,5-tetranitrohexahydro-pyrimidine. Propellants, Ex-

- plosives, Pyrotechnics, 1983, 8: 74 ~ 76
- 7 贾会平, 欧育湘, 陈博仁, 董树安. N,N-二取代苯胺的脱苯反应. 北京理工大学学报[待发表].
 - 8 见玉保. 公开特许公报, 特开平 6-321962, 1994.
 - 9 孙荣康, 任特生, 高怀琳. 猛炸药的化学与工艺学, 上册. 北京: 国防工业出版社, 1981.
 - 10 Wardle B R, Hinshaw C J, Braithwaite P, Rose M. Synthesis of the Caged Nitramine HNIW (CL-20). Proceedings of the 27th ICT Conference on Propellants, Explosives and Pyrotechnics. Karlsruhe, 1996.
 - 11 Bottaro C J. Recent Advances in Explosives and Solid Propellants. Chemistry and Industry, 1996, 4: 219 ~ 222
 - 12 Wang Y M. Theoretical study of the molecular structure of energetic material HNIW. Huoyao Jishu, 1992, 8 (4): 41 ~ 49
 - 13 Wang Y M. Theoretical Study of the Geometry and Heat of Formation of the N-nitro Derivatives of Hexaazaisowurtzitane. Huoyao Jishu, 1993, 9(2): 35 ~ 43
 - 14 欧育湘, 陈博仁, 贾会平, 潘则林, 徐永江. 六硝基六氮杂异伍兹烷的结构鉴定. 含能材料, 1995, 3(3): 1 ~ 8

RESEARCH PROGRESS OF HEXANITROHEXAAZAISOWURTZITANE (1) THE SYNTHESIS OF HEXANITROHEXAAZAISOWURTZITANE

Jia Huiping Ou Yuxiang Chen Boren

(College of chemical Engineering and Material Sciences, Beijing Institute of technology, Beijing 100081)

ABSTRACT By analyzing the possible synthetic routes of hexanitrohexaazaisowurtzitane(HNIW), it's concluded that a three-step strategy is practical, i. e., the first, synthesis of benzyl-derivative of hexaazaisowurtzitane, then, transformation of the N - benzyl substituents into intermediate with N - carboxyl groups and at last, nitration of the intermediate. The three-step synthetic states is reviewed and discussed, and the synthetic information about hexanitrohexaazaisowurtzitane in several countries is given.

KEYWORDS hexanitrohexaazaisowurtzitane(HNIW), review, synthesis.