

# 1,3,5,7,7-五硝基-1,3,5-三氮杂环辛烷 合成方法的改进

许同利

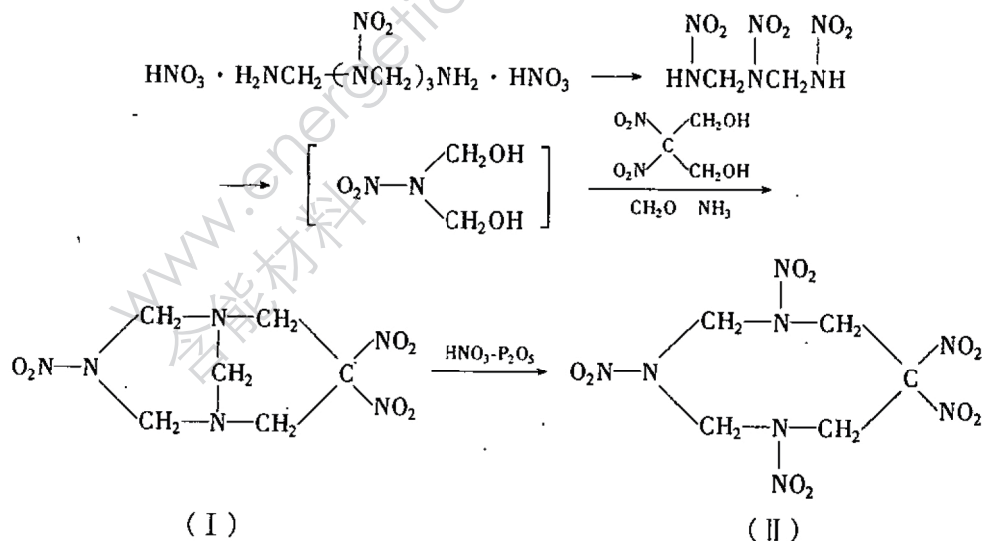
(西安近代化学研究所, 西安 710065)

**摘要** 改进了1,3,5,7,7-五硝基-1,3,5-三氮杂环辛烷及其中间体3,7,7-三硝基-1,3,5-三氮杂双环[3.3.1]壬烷的合成方法。对中间体成环机理进行了探讨。

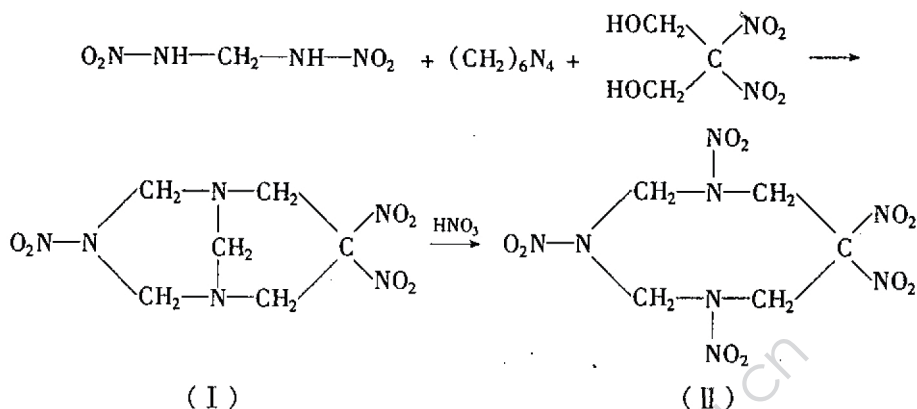
**关键词** 多硝基氮杂环硝胺 含能材料 合成 硝化

## 1 引言

1,3,5,7,7-五硝基-1,3,5-三氮杂环辛烷(II)是性能较好的多硝基氮杂环高能炸药,其中间体3,7,7-三硝基-1,3,5-三氮杂双环[3.3.1]壬烷(I)是由2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂-1,7庚二胺二硝酸盐和2,2-二硝基丙二醇-1,3反应得到的。也可以用1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂戊烷(另加甲醛和硝酸铵)和2,2-二硝基丙二醇-1,3反应制备。中间体I用硝酸和五氧化二磷硝化生成II。反应如下<sup>[1]</sup>:



本文根据亚甲基二硝胺和乌洛托品在酸性溶液中的解离以及DPT生成机理<sup>[2]</sup>,用亚甲基二硝胺、2,2-二硝基丙二醇-1,3和乌洛托品方便地合成出中间体3,7,7-三硝基-1,3,5-三氮杂双环[3.3.1]壬烷(I),再用浓硝酸硝化生成II。这就简化和改进了II的合成。反应过程如下:



## 2 实验部分

2.1 仪器: PE-180 型红外光谱仪; JNM-60H 核磁共振仪; MAT-312 质谱仪; PE-240 元素分析仪。

试剂: 亚甲基二硝酸胺按文献[3]方法制备; 2,2-二硝基丙二醇-1,3 按文献[4]方法制备; 乌洛托品, 化学纯。

### 2.2 3,7,7-三硝基-1,3,5-三氮杂双环[3.3.1]壬烷的合成

在装有机械搅拌器和温度计的 100ml 三口圆底烧瓶里加入 50ml 水、8.5g(0.05mol) 2,2-二硝基丙二醇-1,3、7.0g(0.05mol) 乌洛托品和 7.0g(0.05mol) 亚甲基二硝酸胺, 浓盐酸调 pH=1, 在室温下搅拌 1h 后出现沉淀, 继续搅拌 3h。过滤、水洗、干燥得白色粉末 8.0g, 收率 61% (以 2,2-二硝基丙二醇-1,3 计)。无水乙醇重结晶, m.p.: 160~161℃。

元素分析(% , 按  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_6$  计): 理论值 C, 27.30; H, 3.82; N, 31.90; 实测值 C, 27.54; H, 4.13; N, 32.16。

质谱(m/e): 262( $\text{M}^+$ )。

红外光谱(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1570, 1330 ( $\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ); 1570, 1290 ( $\text{NNO}_2$ ); 3000, 2900 ( $-\text{CH}_2-$ )。

### 2.3 1,3,5,7,7-五硝基-1,3,5-三氮杂环辛烷的制备

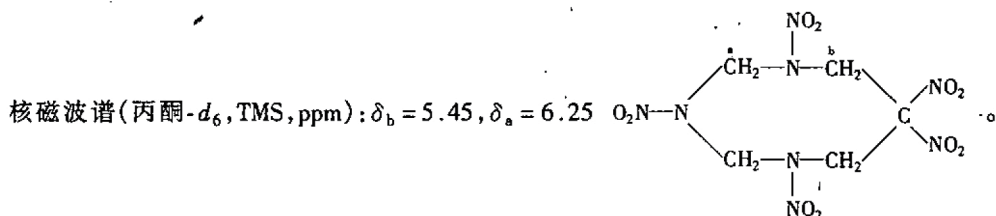
在装有机械搅拌器和温度计的 100ml 三口圆底烧瓶里加入 45ml 浓硝酸, 在室温、搅拌下加入 3g(0.011mol) 中间体 I。将硝化液缓慢升温至 50℃, 在该温度下继续搅拌 2h, 冷却后出现沉淀。过滤、水洗、干燥得 1.2g 产品, 收率 37%。65% 硝酸重结晶, m.p.: 225~226℃。

元素分析(% , 按  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_{10}$  计): 理论值 C, 17.65; H, 2.35; N, 32.94; 实测值 C, 17.57; H, 2.37; N, 32.84。

质谱(m/e): 340( $\text{M}^+$ )。

红外光谱(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1560, 1310 ( $\text{C}(\text{NO}_2)_2$ ); 1585, 1260 ( $\text{NNO}_2$ ); 3000, 2900

(-CH<sub>2</sub>-)。



### 3 结果与讨论

3.1 亚甲基二硝酸胺和2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂-1,7庚二胺二硝酸盐及1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂戊烷一样,均可解离出硝酰胺参与缩合反应。亚甲基二硝酸胺在水溶液中生成硝酰胺与甲醛反应生成二羟甲基硝酸胺,进而生成中间体。硝酰胺在溶液中不稳定,也会随即分解生成N<sub>2</sub>O而影响硝酰胺利用率。用亚甲基二硝酸胺代替文献[1]所用硝酸胺,乌洛托品代替甲醛和氮,大大改进中间体合成,方法简便,而且收率也有大幅度提高。

3.2 由本研究可以看出,于稀酸溶液中,在亚甲基二硝酸胺、2,2-硝基丙二醇-1,3和乌洛托品存在情况下,有竞争反应发生,生成3,7,7-三硝基-1,3,5-三氮杂双环[3,3,1]壬烷和DPT。在室温条件下主要生成II的中间体I,所以在缩合反应中控制反应条件是十分重要的。

### 4 结论

4.1 在稀酸溶液中,亚甲基二硝酸胺、2,2-硝基丙二醇-1,3和乌洛托品反应生成中间体I,再硝化即得II。该方法改进了文献[1]报道的合成方法。

4.2 在缩合反应中,调整物料量比,控制反应条件,避免了副反应发生,提高了中间体的收率。

### 参 考 文 献

- 1 徐文进. 1,3,5,7,7-五硝基-1,3,5-三氮杂环辛烷的合成及其性能[待发表].
- 2 Новиков С.С. и др. Усп. Хим. 1969,(38): 1448
- 3 Charman F, et al. J. Chem. Soc. 1949: 1634
- 4 Feuer H, et al. J. Amer. Chem. Soc. 1951,73: 1360