

文章编号: 1006-9941(2008)06-0669-03

四乙酰基六氮杂异伍兹烷的胺醛缩合反应

孙成辉, 赵信岐

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 四乙酰基六氮杂异伍兹烷是制备 CL-20 的硝化前体, 将其与甲醛、乙醛或氯乙醛反应, 分别得到 3,5,9,11-四乙酰基-14-氧杂-1,3,5,7,9,11-六氮杂五环[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{8,12}]十五烷、13,15-二甲基-3,5,9,11-四乙酰基-14-氧杂-1,3,5,7,9,11-六氮杂五环[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{8,12}]十五烷和 13,15-二氯甲基-3,5,9,11-四乙酰基-14-氧杂-1,3,5,7,9,11-六氮杂五环[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{8,12}]十五烷。用元素分析、FTIR、NMR 和 MS 等手段对其结构进行了表征。¹H NMR 谱中 $\delta = 6.2$ 和 5.4 附近积分面积比为 2 : 1 的两组峰是这类新的六氮杂异伍兹烷衍生物的特征。这三种化合物有望作为新型含能材料的前体。

关键词: 有机化学; 四乙酰基六氮杂异伍兹烷; 胺醛缩合; 表征

中图分类号: TJ55; O626.2

文献标识码: A

1 引言

四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)是由六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)完全氢解脱苄得到的一种中间体^[1], 是国内外实现 CL-20 工业化生产的最佳硝化前体^[2-4]。TAIW 分子中具有易于发生反应的酰基和仲氨基, 是异伍兹烷笼型结构上两个可以修饰的活性点, 对其进行修饰有望得到一系列新的有应用潜力的新型氮氧杂多环化合物。

本研究报道了 TAIW 与醛类发生胺醛缩合反应的研究结果。TAIW 与甲醛、乙醛和氯乙醛反应分别得到了 3,5,9,11-四乙酰基-14-氧杂-1,3,5,7,9,11-六氮杂五环[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{8,12}]十五烷(2a), 13,15-二甲基-3,5,9,11-四乙酰基-14-氧杂-1,3,5,7,9,11-六氮杂五环[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{8,12}]十五烷(2b)和 13,15-二氯甲基-3,5,9,11-四乙酰基-14-氧杂-1,3,5,7,9,11-六氮杂五环[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{8,12}]十五烷(2c)(Scheme 1)。此类环醚化合物作为硝化前体, 可望得到不同于 CL-20 的新型笼型含能化合物或成为其它精细化工产品的中间体。

2 实验部分

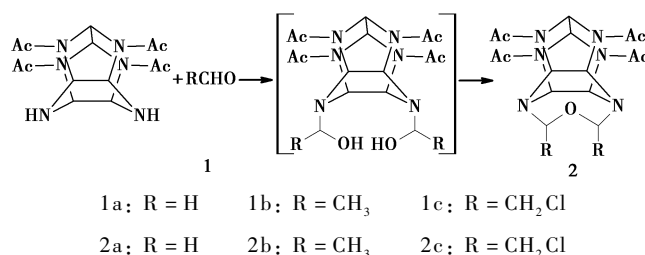
2.1 试剂及仪器

试验仪器为 Elementar Vario EL 型元素分析仪;

收稿日期: 2008-04-15; 修回日期: 2008-08-25

基金项目: 北京理工大学校基础研究基金(20060442002)

作者简介: 孙成辉(1973-), 男, 讲师, 博士, 从事含能材料合成研究。
e-mail: sunch@bit.edu.cn



Scheme 1

Nicolet Magna IR380 型红外光谱仪; Bruker ARX400 核磁共振仪; TSQ 452B 型质谱仪(以甲烷为载气, 电子能量 100eV), Bruker ESQUIRE_LC/MS 液相色谱-质谱联用仪, BIFLEX III 型 MALDI-TOF 质谱仪。

TAIW 为本实验室自制, 其余试剂为市售分析纯。

2.2 实验

2.2.1 TAIW 与甲醛的反应^[5-6]

在 50 mL 单口烧瓶中加入 2 g (5.95 mmol) TAIW, 然后加入 10 mL 乙腈, 37% 甲醛水溶液 3 mL。在常温下, 电磁搅拌, 反应混合物慢慢变澄清, 然后逐渐变浑浊。次日, 过滤, 用乙醇洗涤, 干燥得产品 1.4 g。产品得率 62.2%。亦可用文献[5]的方法, 产率略有提高(65%)。

¹H NMR(DMSO): δ , 2.00(5, 12H, 4 CH₃), 4.68(7, 4H, 2 CH₂ 醚链上), 5.53(6, 4H, 笼上), 6.26(7, 2H, 2 CH 笼上)。¹³C NMR(DMSO, 60°C): δ , 23.07 ~ 24.18(d, 4CH₃), 68.59 ~ 79.37(10, 笼上 6CH), 84.01 ~ 85.31(d, 2CH₂ 醚链上), 173.64 ~ 174.69(d, 4 C=O)。IR (KBr cm⁻¹): 3025.8 (C—H 笼上), 1685.5 (C=O 乙酰基), 1124.3 (C—O—C)。MS (CI), m/z : 379([M + 1]⁺, 64%), 349([M—CH₂O + 1]⁺,

46%)。元素分析(%): $C_{16}H_{22}N_6O_5$ 计算值(实验值): C 50.79(50.70), H 5.86(5.90), N 22.21(22.18)。

2.2.2 TAIW 与乙醛的反应

将 1 g (2.98 mmol) TAIW 和 5 mL 40% 乙醛溶液加入 50 mL 圆底烧瓶中, 常温下电磁搅拌, 反应混合物会慢慢变澄清, 然后又慢慢变浑浊(若一直澄清, 可以加入一粒产品, 则产物就会析出变浑浊)。次日, 过滤, 用丙酮洗涤, 干燥后得产品 0.7 g。得率 58.3%。

熔点: 样品加热到 262 °C, 开始熔化分解。微溶于: 氯仿、二氯甲烷、二氧六环、乙酸乙酯; 不溶于: 四氢呋喃、正己烷、丙酮; 易溶于: 水、乙酸、乙腈、甲醇、DMF、硝基甲烷、乙醇、正丙醇、DMSO 等。

1H NMR (DMSO, 60 °C): δ , 1.369 ~ 1.383 (d, 6H, 醚链上 2CH₃), 2.010 ~ 2.018 (d, 12H, 4CH₃), 4.756 ~ 4.769 (d, 2H, 2 CH 醚链上), 5.464 (s, 4H, 笼上), 6.262 ~ 6.279 (4, 2H, 2CH 笼上)。 ^{13}C NMR (DMSO, 60 °C): δ , 20.62 ~ 21.63 (d, 醚链上 2CH₃ 和乙酰基上 4CH₃), 64.78 ~ 74.43 (10, 笼上 6CH), 85.91 (s, 醚链上 2CH), 166.29 ~ 168.14 (t, 4C=O)。IR (KBr cm⁻¹): 3420 (C—H 笼上), 2980 (—CH₂—), 1678 (C=O 乙酰基), 1150 (C—O—C)。MS (ESI), m/z : 405.3 ([M - 1]⁻)。元素分析(%): $C_{18}H_{26}N_6O_5$ 计算值(实验值): C 53.19 (53.13), H 6.45 (6.53), N 20.68 (20.55)

2.2.3 TAIW 与氯乙醛的反应

将 2 g (5.95 mmol) TAIW 和 8 mL 40% 氯乙醛溶液加入 50 mL 圆底烧瓶中, 常温下电磁搅拌。次日, 过滤, 用丙酮洗涤, 干燥后得产品 2.1 g。得率 74.2%。

1H NMR (DMSO, 60 °C): δ , 2.006 ~ 2.069 (d, 12H, 4CH₃), 3.738 ~ 3.939 (3, 2CH₂Cl), 4.907 ~ 4.945 (d, 2 CH 醚链上), 5.542 ~ 5.681 (d, 4H, 笼上), 6.195 ~ 6.361 (4, 2CH 笼上)。 ^{13}C NMR (DMSO, 60 °C): δ , 20.67 ~ 21.55 (d, 乙酰基上 4CH₃), 43.10 ~ 43.57 (d, 2CH₂Cl), 65.48 ~ 74.86 (10, 笼上 6CH), 88.81 (s, 醚链上 2CH), 166.50 ~ 168.36 (d, 4C=O)。IR (KBr cm⁻¹): 3458 (C—H 笼上), 3003, 2903 (CH₃, —CH—), 1682 (C=O 乙酰基), 1397, 1158, 1120, 1050, 1012, 779。MS (MOLDI-TOF), m/z : 497.2 [M + Na - 1]⁺。元素分析(%): $C_{18}H_{24}N_6O_5Cl_2$ 计算值(实验值): C 45.58 (45.52), H 5.09 (5.11), N 17.68 (17.70)。

3 结果与讨论

TAIW 与甲醛发生亲核加成, 首先生成了双羟甲基胺化合物, 它非常不稳定, 迅速发生了分子内脱水得到一类新型环醚化合物 2a。其结构经 X-射线单晶衍射所证实(见图 1)^[6]。衍射数据表明笼型底部形成了一醚链。当 TAIW 与乙醛或氯乙醛反应时所生成的双羟甲基胺化合物也发生了分子内脱水反应得到环醚化合物 2b 和 2c, 并没有发生与 α -氢脱水得到烯胺化合物的反应(Scheme 2)。改变反应条件, 例如反应温度(常温 ~ 80 °C)、不同反应介质(水, 酒精或乙腈)、反应 pH 值(5, 7 或 9)等都未能得到烯胺化合物。这表明, 六氮杂异伍兹烷环醚衍生物比六氮杂异伍兹烷烯胺衍生物更稳定、更容易生成。

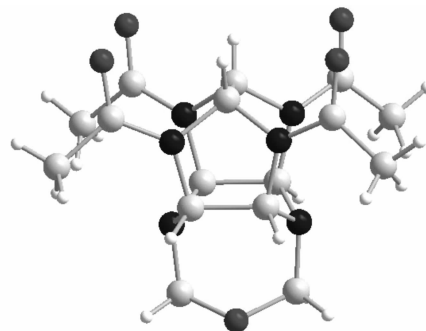
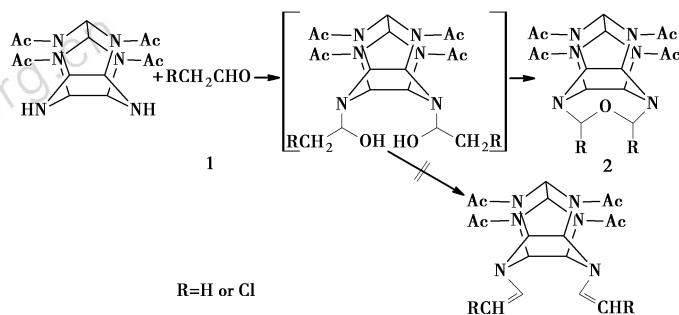


图 1 化合物 2a 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of compound 2a



Scheme 2

TAIW 分子及其它六氮杂异伍兹烷化合物由于分子具有对称性, 笼子底的四个 H 具有相似的化学环境, 而笼子顶部的两个 H 具有相似的化学环境(顶与底的相对方位按 Scheme 1 所示), 因此在核磁共振氢谱中笼子上的 H 表现为积分面积比为 1 : 2 的两组峰^[7-9]。化合物 2a, 2b 和 2c 分子中新形成的醚链由于距离较远并没有影响笼上的 CH, 因此其笼子上的 H

同样也表现为积分面积比为1:2的两组峰(见表1)。 $\delta = 6.2$ 和5.4附近积分面积比为2:1的两组峰可以看作是这类新的六氮杂异伍兹烷衍生物的特征。

从表1还可以看出:由于化合物2含4个乙酰胺,这些乙酰氨基上的羰基可与氮原子上的孤对电子形成 $p-\pi$ 共轭,使氮乙酰基具有部分双键性质,在常温条件下N—Ac键旋转缓慢,每一种构象都会对母环上的碳、氢产生影响,使得某些谱线变宽或重叠。另外,

笼底的醚键也可前后摆动,与两侧碳桥形成不同构象,这些都导致常温下核磁共振谱较复杂,不易解析。升高测试温度至60℃,N—Ac键旋转加快,将母环所受乙酰基影响平均化,从而谱图变得简单些。

TAIW与甲醛、乙醛和氯乙醛发生同样的反应,说明分子中的仲胺基氢在缩合反应中具有普通仲胺氢的性质,但其在硝化反应中的表现却不同于普通仲胺^[10]。这有助于我们理解TAIW的分子结构与反应性的联系。

表1 化合物2的¹H NMR数据
Table 1 ¹H NMR data of cage compounds 2

compound	T/°C	solvent	cage ring	ether chain	acetyl group
2a	25	<i>d</i> ₆ -DMSO	6.193–6.333(7,4H) 5.478–5.581(6,2H)	4.589–4.708(m,2CH ₂)	1.911–2.035(m,12H)
2b	25	<i>d</i> ₆ -DMSO	6.153–6.344(7,4H) 5.441–5.578(5,2H)	4.750–4.784(m,2CH) 1.305–1.380(m,2CH ₃)	1.958–2.034(m,12H)
2b	60	<i>d</i> ₆ -DMSO	6.262–6.279(4,4H) 5.464(s,2H)	4.756–4.769(d,2CH) 1.369–1.383(d,2CH ₃)	2.010–2.018(d,12H)
2c	50	<i>d</i> ₆ -DMSO	6.195–6.361(4,4H) 5.542–5.681(d,2H)	4.907–4.945(d,2CH) 3.738–3.939(3,2CH ₂ Cl)	2.006–2.069(d,12H)

4 结论

TAIW与不同醛类反应得到三种新的化合物3,5,9,11-四乙酰基-14-氧杂-1,3,5,7,9,11-六氮杂五环[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{8,12}]十五烷,13,15-二甲基-3,5,9,11-四乙酰基-14-氧杂-1,3,5,7,9,11-六氮杂五环[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{8,12}]十五烷和13,15-二氯甲基-3,5,9,11-四乙酰基-14-氧杂-1,3,5,7,9,11-六氮杂五环[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{8,12}]十五烷,这些化合物有望作为新型笼型含能材料的硝化前体;针对不同的反应,TAIW中的仲胺基与普通仲胺基既有相同之处也有不同之处。

参考文献:

- [1] 杨宗云. 高能量密度化合物的合成及表征[D]. 北京:北京理工大学化工与材料学院,1995.
YANG Zong-yun. Synthesis and characterization of high energy density compound [D]. Beijing: School of Chemical Engineering and Materials, Beijing Institute of Technology, 1995.
- [2] 赵信岐,方涛,孙成辉. 六硝基六氮杂异伍兹烷制备工艺研究开发新进展[J]. 兵工学报,2004,25(3): 354–358.
ZHAO Xin-qi, FANG Tao, SUN Cheng-hui. Research and development of HNIW synthesis[J]. *Acta Armamentarii*, 2004,25(3): 354–358.
- [3] Cannizzo L, Hamilton S, Sanderson A. Development of an alternate process for the synthesis of CL-20 [C] // Proc of 32nd International Annual Conference of ICT. 2001: 108-1–108-9.

- [4] Hamilton R S, Sanderson A J, Wardle R B. Studies of the synthesis and crystallization of CL-20 [C] // Proc of 31st International Annual Conference of ICT. 2000: 21-1–21-9.
- [5] 孙成辉,白军红,方涛,等. 一种新的六氮杂异伍兹烷衍生物合成与表征[J]. 北京理工大学学报,2004,24(3): 270–271.
SUN Cheng-hui, BAI Jun-hong, FANG Tao, et al. Synthesis and characterization of a new derivative of hexaazaisowurtzitane [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2004,24(3): 270–271.
- [6] SUN Cheng-hui, ZHAO Xin-qi. Syntheses and crystal structure of 3,5,9,11-tetraacetyl-14-oxo-1,3,5,7,9,11-hexaazapentaacyclo [5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}.0^{8,12}]-pentadecane [J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 2006,36(4): 255–258.
- [7] SUN Cheng-hui, FENG Ze-wang, FANG Tao, et al. Synthesis and crystal structure of 2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetraacyclo [5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] dodecane [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*,2005,24(2): 204–208.
- [8] Arnold T Nielsen, Robin A Nissan, David J Vanderah. Polyazapolycyclics by condensation of aldehydes with amines. 2. Formation of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetraacyclo [5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] dodecafenreosm glyoxal and benzylamines [J]. *J Org Chem*, 1990, 55: 1459–1466.
- [9] Grégoire Herve, Guy Jacob, Roger Gallo. Preparation and structure of novel hexaazaisowurtzitane cages [J]. *Chem Eur J*, 2006, 12: 3339–3344.
- [10] 赵信岐,孙成辉,方涛. 四乙酰基六氮杂异伍兹烷硝化反应机理研究 [C] // 2006年火炸药新技术研讨会论文集,2006: 1–5.

(下转 675 页)

Synthesis and Properties of 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide

CHENG Jian¹, YAO Qi-zheng², ZHOU Xin-li¹, DU Yang¹, FANG Dong¹, LIU Zu-liang¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

2. School of Pharmacy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210094, China)

Abstract: 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO) was synthesized using 2,6-diaminopyridine as the starting materials in two steps including nitration and *N*-oxidation. The yields of nitration reaction and *N*-oxidation reaction are 90% and 84%, the over-all yield of ANPyO is 75%, which indicate that it is a better method than the method Ritter-Licht reported (45%). The detonation velocity ($7000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $1.50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), exothermic peak ($365 \text{ }^\circ\text{C}$) on the DSC curve, 5 s delay explosion point ($>400 \text{ }^\circ\text{C}$), friction sensitivity ($>360 \text{ N}$) and impact sensitivity (250 cm) for ANPyO were studied. Results show that ANPyO and 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) are about equal in the detonation and safety property, so ANPyO will be a new promising insensitive explosives in the energetic materials field.

Key words: organic chemistry; 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO); 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB); synthesis; property

(上接 671 页)

Amine-Aldehyde Condensation Reaction of Tetraacetylhexaazaisowurtzitane

SUN Cheng-hui, ZHAO Xin-qi

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

Abstract: Tetraacetylhexaazaisowurtzitane (TAIW), the precursor to CL-20, was condensed with formaldehyde, acetaldehyde or chloroacetaldehyde, and three new isowurtzitane derivatives, 3,5,9,11-tetraacetyl-14-oxo-1,3,5,7,9,11-hexaazapentaacyclo-[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}0^{8,12}]pentadecane, 13,15-dimethyl-3,5,9,11-tetraacetyl-14-oxo-1,3,5,7,9,11-hexaazapentaacyclo-[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}0^{8,12}]pentadecane and 13,15-dichloromethyl-3,5,9,11-tetraacetyl-14-oxo-1,3,5,7,9,11-hexaazapentaacyclo-[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}0^{8,12}]pentadecane, were synthesized and structurally characterized by elemental analysis, IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and MS. The results show that characteristics of the proton spectra of this new type caged compound are two signals at $\delta = 6.2$ and 5.4 in a 2 : 1 ratio. The three new compounds may be used as potential precursors of new energetic materials.

Key words: organic chemistry; tetraacetylhexaazaisowurtzitane; amine-aldehyde condensation; characterization