

文章编号: 1006-9941(2016)08-0763-06

# 含能材料中间体 3,7,10-三氧代-2,4,6,8,9,11-六苄基-2,4,6,8,9,11-六氮杂[3,3,3]螺桨烷(HBPTO)的合成、表征及工艺改进

王锡杰, 毕福强, 肖川, 王伯周, 张俊林, 周诚, 胡银

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 3,7,10-三氧代-2,4,6,8,9,11-六苄基-2,4,6,8,9,11-六氮杂[3,3,3]螺桨烷(HBPTO)是合成高能量密度材料 2,4,6,8,9,11-六硝基-2,4,6,8,9,11-六氮杂[3,3,3]螺桨烷的关键中间体。以尿酸(UC)和铁氰化钾为起始原材料,经氧化-加成、缩合、取代反应等合成了目标化合物 HBPTO,总收率 8.58%。用<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, MS 及元素分析对其结构进行了表征。探讨了中间体二氨基甘脲(DAGU)的合成反应机理,揭示了其微观反应过程。优化了合成 DAGU 的工艺条件。改进了 3,7,10-三氧代-2,4,6,8,9,11-六氮杂[3,3,3]螺桨烷(PTO)的合成工艺。自行设计了经 DAGU 与 *N,N'*-羰基二咪唑的一步缩合反应合成 PTO 的新方法;优化合成 DAGU 的最佳工艺条件为:  $n(\text{UC}) : n(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_3) = 1 : 4.2$ , 反应温度为 25 °C, 反应时间为 0.5 h, 收率为 43.2%。

**关键词:** 3,7,10-三氧代-2,4,6,8,9,11-六苄基-2,4,6,8,9,11-六氮杂[3,3,3]螺桨烷(HBPTO); 合成; 表征; 工艺优化

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.08.007

## 1 引言

螺桨烷是一种特殊的稠合三环体系,三环共用一个 C—C 共价键,其空间张力很大,反应活性很强,具有重要的生物和药理活性,是构建许多天然产物的基本骨架结构<sup>[1-3]</sup>,在过去的 30 年里,因其独特的结构吸引了诸多化学工作者的兴趣<sup>[4-8]</sup>。而氮杂[3.3.3]螺桨烷由于具有较多的氮原子数、较好的对称性、紧凑的骨架,使其密度较高,同时其空间张力大有助于提高生成焓、爆速及作功能力,结构中的氮原子也为进一步引入含能基团提供了活性反应位点,适宜作为含能化合物的骨架结构。近年,含能材料科研工作者已将氮杂[3.3.3]螺桨烷结构应用于含能材料的设计与合成中<sup>[9]</sup>,理论研究结果表明<sup>[9-12]</sup>,硝基氮杂[3.3.3]螺桨烷可能突破传统 CHON 材料的能量阈值,同时保持一定的稳定性和安全性。3,7,10-三氧代-2,4,6,8,9,11-六苄基-2,4,6,8,9,11-六氮杂[3,3,3]螺桨烷

(HBPTO)是韩国国防局于 2013 年最新报道一种螺桨烷化合物<sup>[13]</sup>,其合成以尿酸(UC)为起始原材料,经氧化-取代反应合成二氨基甘脲(DAGU),DAGU 再经缩合、原位脱 BOC 保护第二步反应合成 3,7,10-三氧代-2,4,6,8,9,11-六氮杂[3,3,3]螺桨烷(PTO),再经取代反应共计四步合成目标化合物 HBPTO。在 HBPTO 的环上引入叠氨基、硝基及氨基等基团设计合成新型高能量密度材料,如 2,4,6,8,9,11-六硝基-2,4,6,8,9,11-六氮杂[3,3,3]螺桨烷(HNHAP),其理论密度为 2.01 g·cm<sup>-3</sup>,理论爆速 9665 m·s<sup>-1</sup>,理论爆压 45.0 GPa,氧平衡为-3.75%,综合性能优异,在武器装备中具有潜在的应用前景。

本研究参考文献[13],以尿酸为起始原材料,经氧化-加成、缩合、取代反应等在国内首次合成了 HBPTO(Scheme 1),并采用红外光谱、核磁共振、质谱以及元素分析对中间体和目标化合物的结构进行了表征。针对 PTO 两步合成方法存在工艺路线较长、工艺操作复杂等问题,对 PTO 的合成工艺进行了重大改进,自行设计了一步缩合反应合成 PTO 的新方法,缩短了反应步骤、简化了操作工艺,且收率较高。首次探讨了 DAGU 合成反应机理,优化了合成工艺条件,确定了最佳合成工艺参数。

收稿日期: 2015-11-14; 修回日期: 2015-12-31

基金项目: 青年科学基金(201503162)

作者简介: 王锡杰(1975-),女,副研,主要从事含能材料研究。

e-mail: wxj599@126.com

通信联系人: 毕福强(1982-),男,博士,主要从事含能材料研究。

e-mail: bifuqiang@msn.com

## 2 实验部分

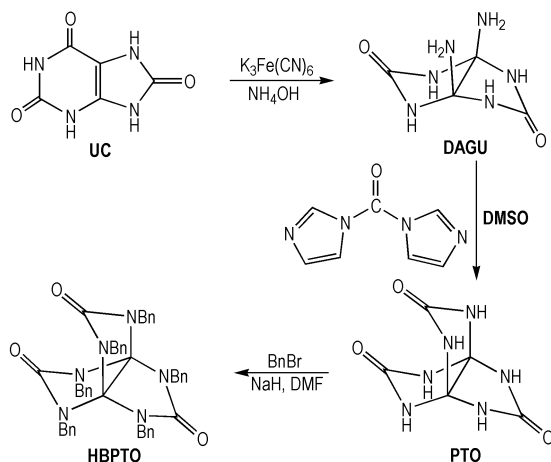
### 2.1 仪器与试剂

德国 Bruker 公司 TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪; 德国 Elementar 公司 Vario EL III 型自动微量有机元素分析仪; 瑞士 Bruker 公司 AV 500 型 (500 MHz) 超导核磁共振波谱仪; 美国 Waters 公司的 SYNAPT 型 UPLC-Q-TOFMS 液质联用仪; 日本岛津 GC-2010 型高效液相色谱仪。

尿酸 ( $\geq 98\%$ ), 分析纯, 东京化成工业株式会社; 铁氰化钾 ( $\geq 99.5\%$ ), 分析纯, 郑州派尼化学试剂厂; 氨水 (25%-28%), 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 羰基二咪唑 ( $\geq 97\%$ ), 分析纯, Aladdin Industrial Corporation; 苄溴, 化学纯; 二甲亚砜 (DMSO)、二甲基甲酰胺 (DMF)、氯化钠 ( $\geq 60\%$ ) 均为分析纯, 均为成都市新都区木兰镇工业开发区生产厂。

### 2.2 实验

#### 2.2.1 合成路线



Scheme 1 Synthetic route of HBPTO

#### 2.2.2 3a,6a-二氨基四氢咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5(1H,3H)-二酮 (DAGU) 的合成

室温下, 将 40.36 g (23.4 mmol) 尿酸与 153.6 mL 氨水、408 mL 水混合后, 冷却至 0 °C 后, 温度保持在 0 ~ 5 °C 分批加入 316.8 g (96.3 mmol) 铁氰化钾, 加料完毕后, 升温至 25 °C 反应 0.5 h, 过滤, 滤液放置 2 天后析出白色固体; 滤饼用冰水洗涤至水为无色, 然后将滤饼加入到 50 mL 的氨水中, 常温下搅拌反应 12 h, 过滤, 水洗, 乙醇、乙醚洗, 与滤液析出的白色固体合并干燥, 得 DAGU 固体 17.9 g, 收率 43.2%。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz),  $\delta$ : 2.35 (s, 4H),

7.04 (s, 4H); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz),  $\delta$ : 157.88, 87.28; IR (KBr,  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>), 3349, 3302, 1737, 1687, 1489, 1208, 927; MS (ESI) *m/z*(%): 173 (M+H)<sup>+</sup>; Anal. calcd for C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>: C 27.91, H 4.65, N 48.84; found C 27.89, H 4.67, N 48.38。

#### 2.2.3 3,7,10-三氧代-2,4,6,8,9,11-六氮杂[3,3,3]螺桨烷的合成 (PTO)

氮气保护下, 将二氨基甘脲 6 g (35.0 mmol) 与羰基二咪唑 6 g (37.0 mmol) 分别加入到 123 mL DMSO 中, 室温下反应 60 h, 反应完毕后, 将反应液倒入到 530 mL 丙酮中, 析出白色固体, 过滤, 甲醇洗涤, 干燥得 5.96 g PTO 产品, 收率 85.6%。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz),  $\delta$ : 8.04 (s); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz),  $\delta$ : 159.57, 85.25; MS (ACPI) *m/z*(%): 197 (M-H)<sup>-</sup>。

#### 2.2.4 3,7,10-三氧代-2,4,6,8,9,11-六苄基-2,4,6,8,9,11-六氮杂[3,3,3]螺桨烷 (HBPTO) 的合成

氮气保护下, 将 PTO 0.45 g (2.27 mmol) 加入到 5 mL DMF 和 2 mL DMSO 中, 冷却至 0 °C 后, 加入 NaH 0.85 g (21.27 mmol) 后, 0 °C 反应 1 h, 再加入苄溴 3.4 mL (28.28 mmol), 升至常温, 反应 12 h 后, 倒入水中, 乙酸乙酯萃取, 蒸馏, 柱分离后得 0.32 g HBPTO 产品, 收率 23.2%, 纯度 98.5% (HPLC)。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz),  $\delta$ : 7.29-7.23 (m, 18H), 7.11-7.09 (m, 12H), 4.32 (s, 12H); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz),  $\delta$ : 157.1, 136.7, 128.6, 127.6, 126.4, 89.3, 45.6; IR (KBr,  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>): 3088, 3062, 2967, 2929, 1718, 1471, 1452, 1425, 1333, 1142, 1075; MS (ACPI) *m/z*(%): 739.3394 (M+H)<sup>+</sup>; Anal. calcd for C<sub>47</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>: C 76.40, H 5.73, N 11.37; found C 76.01, H 5.63, N 10.92。

## 3 结果与讨论

### 3.1 谱学解析

#### 3.1.1 红外光谱解析

HBPTO 的红外光谱见图 1。图 1 中, 3088 cm<sup>-1</sup>, 3063 cm<sup>-1</sup> 为苯环上 CH 键的伸缩振动, 1355 cm<sup>-1</sup> 为苯环上 CH 键的弯曲振动, 2929 cm<sup>-1</sup> 为苄基 CH<sub>2</sub> 键伸缩振动, 1452 cm<sup>-1</sup> 苄基 CH<sub>2</sub> 的弯曲振动, 1718 cm<sup>-1</sup> 为羰基的伸缩振动。1496 cm<sup>-1</sup>, 1471 cm<sup>-1</sup> 为苯环骨架

振动,  $738, 699\text{ cm}^{-1}$  为苯环上 CH 面外弯曲振动, 红外光谱反映了 HBPTO 结构中的苯环、亚甲基、次甲基特征官能团的存在。

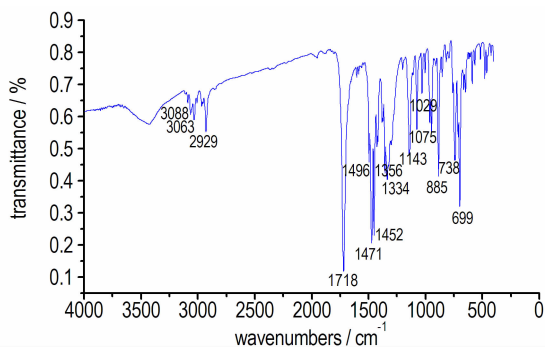


图1 HBPTO 的 FT-IR 图

Fig.1 FT-IR spectrum of HBPTO

### 3.1.2 质谱解析

HBPTO 的大气化学电离质谱 (APCI-MS) 如图 2 所示。采用液相色谱串联质谱, 选择正离子模式测定, 并通过已知内标物校正, 获得 HBPTO 的精确分子量, 谱图中  $m/z$  739.3394 恰好与 HBPTO 分子量相差 1, 判断  $m/z$  739.3394 为样品的准分子离子峰  $(M+H)^+$ ,  $m/z$  761.3216 恰好与 HBPTO 分子量相差 23, 判断  $m/z$  761.3216 为样品的  $(M+Na)^+$  峰, 碎片  $m/z$  563.2896 正好为  $m/z$  739.3394 失去一个 H, 三个 C=O, 一个 Bn 形成的碎片离子, 碎片  $m/z$  290.2875 正好为碎片  $m/z$  563.2896 失去三个 Bn 形成的碎片离子, 而碎片  $m/z$  91.0714 为 Bn 碎片离子。

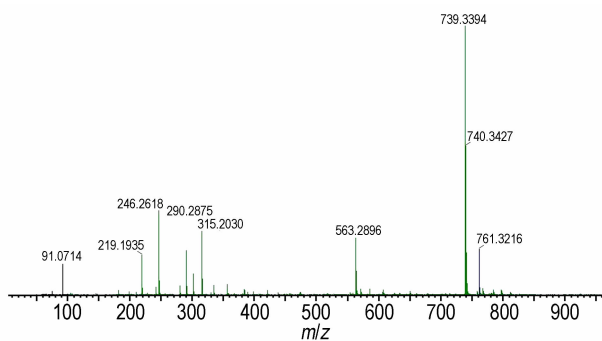


图2 HBPTO 的质谱图

Fig.2 Mass spectrum of HBPTO

### 3.1.3 核磁共振光谱

#### 3.1.3.1 $^1\text{H}$ NMR 谱

HBPTO 的质子结构及化学位移归属如图 3 ( $^1\text{H}$  NMR 谱图) 所示。由图 3 可见, 3 组氢共 42 个质子, 其积分比 (由高场到低) 约为 18 : 12 : 12。

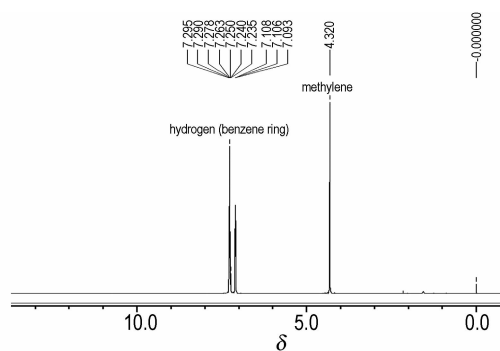


图3 HBPTO 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图

Fig.3  $^1\text{H}$  NMR spectrum of HBPTO

#### 3.1.3.2 $^{13}\text{C}$ NMR 谱

HBPTO 的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图如图 4 所示。图 4 显示, HBPTO 为对称结构, 共有 7 个吸收峰, 表明分子中有 7 种处于不同化学环境下的碳原子。 $\delta_c$  157.281 为螺桨烷上的  $-\text{C}=\text{O}$  碳,  $\delta_c$  136.831 为苯环上的季碳,  $\delta_c$  128.776 为苯环上的间位碳,  $\delta_c$  127.741 为苯环上邻位碳,  $\delta_c$  126.572 为苯环上的对位碳,  $\delta_c$  89.472 为螺桨烷上的季碳,  $\delta_c$  45.769 为苄基上的  $-\text{CH}_2-$  由以上分析表明, 其碳原子种类数及化学位移值与预定分子一致。

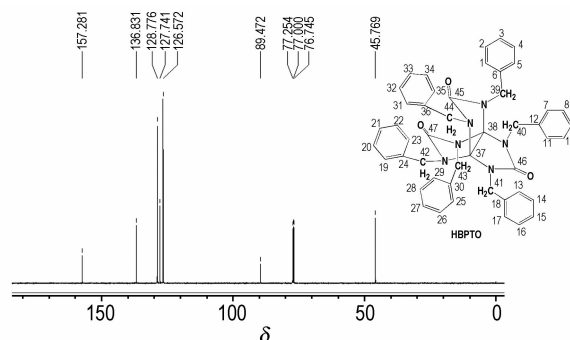
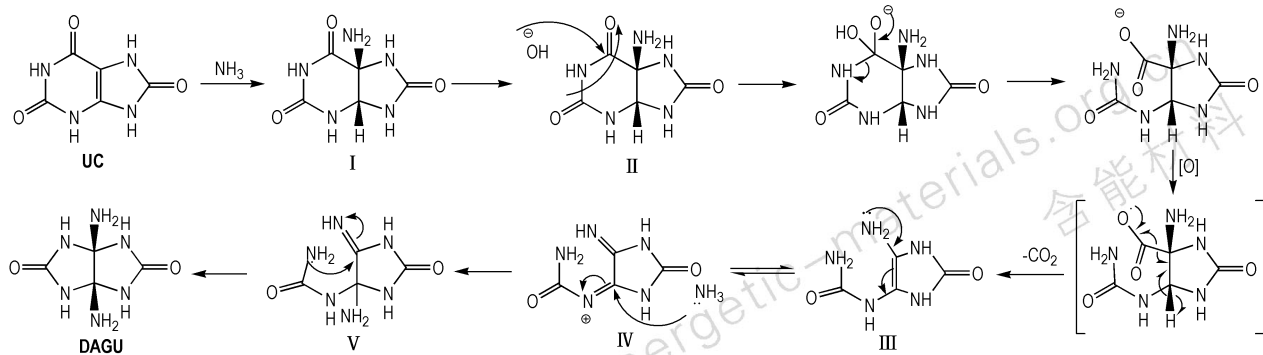


图4 HBPTO 的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图

Fig.4  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of HBPTO

### 3.2 DAGU 反应机理

尿酸环内双键结构在氨水体系中首先与一分子氨发生双键加成反应, 得到顺式 5,6-双环结构 I, 其中酰胺羰基较之脲羰基活性较高, 碱性环境下, 氢氧根负离子进攻酰胺羰基结构之后水解开环得到羧酸负离子, 在氧化剂存在条件下羰基负离子被氧化得到自由基, 继而诱导脱羧形成不饱和烯胺化合物 III, 其同分异构体 IV 与氨发生 1,4-加成反应得到化合物 V, V 分子内脲胺基发生 5-exo 的 1,2-加成得到 DAGU。推测其反应机理如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 Possible mechanism of synthesizing DAGU by uric acid

### 3.3 DAGU 工艺优化

#### 3.3.1 氧化剂使用量的影响

反应温度为 25 °C, 反应时间为 0.5 h 的条件下, 考察氧化剂  $K_3Fe(CN)_3$  加入量 ( $n(UC) : n(K_3Fe(CN)_3)$ ) 分别为 1 : 2, 1 : 3, 1 : 3.5, 1 : 4, 1 : 4.2, 1 : 5, 1 : 6) 对 DAGU 收率及纯度的影响, 实验结果见表 1。从表 1 可见,  $n(UC) : n(K_3Fe(CN)_3)$  为 1 : 4.2 时, 收率、纯度最高, 这是由于理论上铁氰化钾的摩尔量是 DAGU 的两倍, 且该反应为非均相反应, 在反应温度不高的情况下, 反应活性差, 因此铁氰化钾的用量较理论量高,  $n(UC) : n(K_3Fe(CN)_3) = 1 : 4.2$  为较佳用量, 进一步提高铁氰化钾使用量, 收率未见提高。

表 1  $n(UC) : n(K_3Fe(CN)_3)$  对 DAGU 收率的影响Table 1 Effect of  $n(UC) : n(K_3Fe(CN)_3)$  on the yield of HBPTO

$n(UC) : n(K_3Fe(CN)_3)$	yield/%	purity/%
1 : 2.0	/	/
1 : 3.0	17.5	92.6
1 : 3.5	20.2	93.2
1 : 4.0	42.4	98.2
1 : 4.2	43.2	98.5
1 : 4.5	43.2	98.6
1 : 6.0	43.1	98.2

#### 3.3.2 反应温度的影响

$n(UC) : n(K_3Fe(CN)_3) : 1 : 4.2$ , 反应时间为 0.5 h 的条件下, 考察温度对 DAGU 收率的影响, 结果见表 2。从表 2 可见, 当反应温度为 25 °C 时, 反应收率最高, 温度进一步提高时, 反应收率降低, 这是因为当温度提高时, 产物 DAGU 易水解, 造成收率与纯度的下降。故 25 °C 为适宜的反应温度。

表 2 反应温度对 DAGU 收率的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on the yield of DAGU

temperature/°C	10	25	30	40
yield/%	32.3	43.2	42.1	34.8
purity/%	98.7	99.2	98.6	97.4

#### 3.3.3 反应时间的影响

$n(UC) : n(K_3Fe(CN)_3)$  为 1 : 4.2, 反应温度为 25 °C 的条件下, 考察反应时间对 DAGU 收率的影响, 结果见表 3。从表 3 可见, 当反应时间为 0.5 h, 反应收率最高, 反应时间进一步延长, 收率没有明显提高, 当反应时间为 3 h, 收率反而有所降低, 这是因为反应时间过长, 产物 DAGU 溶解于水中可能会产生一定水解所致。因此, 最优反应时间为 0.5 h。

表 3 反应时间对 DAGU 收率的影响

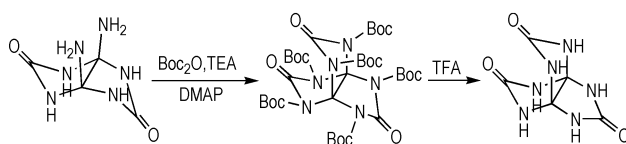
Table 3 Effect of reaction time on the yield of DAGU

time/h	0.5	1	3
yield/%	43.2	43.1	42.1
purity/%	99.2	99.2	99.0

### 3.4 PTO 工艺优化

#### 3.4.1 PTO 工艺改进

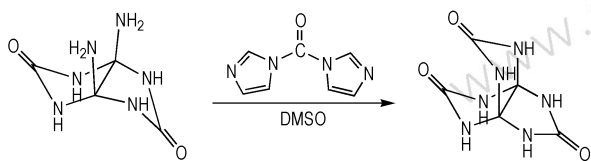
文献[13]在 2013 年公开了 3,7,10-三氧代-2,4,6,8,9,11-六氮杂[3,3,3]螺桨烷的合成方法, 其合成路线见 Scheme 3。



Scheme 3 Two-step synthetic route of PTO

该方法分为两步,第一步 DAGU 与二碳酸二叔丁酯发生缩合反应后,采用乙醚萃取,蒸馏后,色谱柱纯化后,得到化合物 2,4,6,8,9,11-六叔丁氧羰基-3,7,10-三氧代-2,4,6,8,9,11-六氮杂[3,3,3]螺桨烷(HBOCP);第二步 HBOCP 在三氟乙酸作用下脱掉保护基团叔丁氧羰基(BOC),减压蒸馏,过滤、洗涤,干燥后得到 PTO,两步反应总收率为 80.2%。

本文自行设计了 PTO 的合成路线及合成工艺,采用与羰基二咪唑一步合成 PTO,具体合成工艺见 2.2.3,合成路线见 Scheme 4。



Scheme 4 One-step synthetic route of PTO

两种方法相比,本研究采用的 PTO 的合成方法反应步骤较少,总反应步骤为一步,反应收率为 85.6%,比文献[13]两步总收率 80.2% 较高,相比参考文献[13]需要涉及萃取、蒸馏、色谱柱纯化、过滤、洗涤等操作过程,工艺复杂,而本方法仅需将反应液过滤、洗涤后即可得到 PTO,操作工艺简单。

### 3.4.2 PTO 纯化研究

PTO 仅在 DMSO 中有一定的溶解度,但在 DMSO 中易形成过饱和态,难于重结晶,造成 PTO 的纯化有一定难度。本研究将 PTO 溶解在 DMSO 中,然后滴加到丙酮中,固体析出,过滤,滤饼用甲醇煮洗,过滤,干燥后纯度仅能达到 93.5% (HPLC),故 PTO 的提纯尚需进一步研究。

### 3.5 中间体 PTO 纯度对合成 HBPTO 的影响

反应条件同 2.2.4,考察 PTO 纯度对 HBPTO 收率的影响,见结果见表 4。

表 4 PTO 纯度对 HBPTO 收率的影响

Table 4 Effect of purity of PTO on the yield of HBPTO

purity/%	75.3	80.6	86.4	93.5
yield/%	/	/	5	23.2
purity/%	/	/	98.2	98.5

中间体 PTO 的纯度对 HBPTO 的收率影响较大,但 PTO 在大多数的溶剂中不溶,造成其提纯较为困难,纯度为 75.3%、80.6% 的 PTO 样品均为前期获得的粗品纯度,没有提纯即投入下一步使用。86.4%、93.5% 为采用不同提纯方法获得的 PTO 样品纯度,均

为实测样品纯度。从表 4 可以看出,当 PTO 纯度小于 80.6%,不能合成出 HBPTO,这可能一方面是由于 PTO 的杂质中含有活泼氢,优先与 PTO 发生反应,随着纯度的提高,杂质对反应的影响降低,当 PTO 纯度为 93.5%,收率达到 23.2%。另一方面是由于 PTO 的 6 个 N 上的活泼 H 首先与 NaH 反应成盐后,原位进攻苄溴,发生烷基化反应,该反应具有反应位次较多,位阻较大的特点,因此造成该化合物的收率较低。

## 4 结论

(1)首次在国内合成了 3,7,10-三氧代-2,4,6,8,9,11-六苄基-2,4,6,8,9,11-六氮杂[3,3,3]螺桨烷(HBPTO),该化合物的合成以尿酸为起始原材料,经加成、氧化、缩合、取代反应等三步反应合成了含能材料中间体 HBPTO,采用红外光谱、核磁共振、质谱以及元素分析等进行了结构表征,总收率为 8.58%。

(2)探讨了尿酸合成 DAGU 反应机理,揭示了其氧化-加成微观反应过程。

(3)优化了氧化-加成反应合成 DAGU 条件,其最佳反应条件为:  $n(\text{UC}) : n(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_3) = 1 : 4.2$ ,反应温度为 25 °C,反应时间为 0.5 h。

(4)自行设计了二氨基甘脲与  $N,N'$ -羰基二咪唑一步缩合合成了 PTO 的新方法,与文献的两步法相比,具有反应步骤少、工艺简单的特点。

### 参考文献:

- [1] Ibuka T, Inubushi Y, Tanaka K. Total Synthesis of the alkaloid hasubanonine[J]. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 1974, 22(4): 782-796.
- [2] Zu L, Boal B W, Garg N K. Total synthesis of Aspidophylline A [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 8877-8879.
- [3] Jian M H, Ritsuko Y, Chun S Y. Solid phase synthesis of 1,3-disubstituted succinimides[J]. *Tetrahedron Letters*, 2000, 41: 6111-6114.
- [4] Sha C K, Wong D C. Intramolecular radical cyclization of silylacetylenic or olefinic  $\alpha$ -iodo ketones application to the total synthesis of modhephene [J]. *Tetrahedron Letters*, 1990, 31(26): 3745-3748.
- [5] Lee H Y, Kim S, Kim D I. Tandem radical cyclization reaction of N-aziridinyl imines to [3,3,3]propellanes: formal total synthesis of di-modhephene [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1996, 61: 1539-1540.
- [6] Nicolaou K C, Snyder S A, Montagnon T. The diels-alder reaction total synthesis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41: 1668-1698.
- [7] Trost B M, Shi Y. A Pd-Catalyzed zipper Reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1991, 113(2): 701-703.
- [8] Asahi K, Nishino H. Manganese(III)-based dioxapropellane syn-

- thesis using tricarbonyl compounds[J]. *Tetrahedron*, 2008, 64: 1620–1634.
- [9] ZHANG Qing-hua, ZHANG Jia-heng, QI Xiu-juan. Molecular design and property prediction of high density polynitro[3,3,3]-propellane-derivatized frameworks as potential high explosives[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2014, 118: 10857.
- [10] 王伯周, 李辉, 李亚南, 等. 呋喃醚含能化合物研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(4): 385–390.
- WANG Bo-zhou, LI Hui, LI Ya-nan, et al. Review on energetic compounds based on furoxanyl ether[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(4): 385–390.
- [11] 贾思媛, 张海昊, 王伯周, 等. 3,4-双(3'-氨基呋喃-4'-基)呋喃合成与表征[J]. 含能材料, 2013, 21(3): 289–293.
- JIA Si-yuan, ZHANG Hai-hao, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis and characterization 3,4-bis(3'-aminofurazol-4'-yl) furazan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(3): 289–293.
- [12] 王锡杰, 王伯周, 贾思媛, 等. 三呋喃并氧杂环庚三烯的合成研究(TFO)[J]. 含能材料, 2012, 20(2): 258–259.
- WANG Xi-jie, WANG Bo-zhou, JIA Si-yuan, et al. Trifurazanooxaheptatrien (TFO) synthesis[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 258–259.
- [13] Young G K, Kyo H C. Hexaaza[3,3,3]propellane compounds as key intermediates for new molecular explosives and a method for preparing the same: US 8609861[P]. 2013.

## An Energetic Intermediate 3,7,10-Trioxo-2,4,6,8,9,11-hexabenzyl-2,4,6,8,9,11-hexaaza[3,3,3]propellane (HBPTO): Synthesis, Characterization and Process Improvement

WANG Xi-jie, BI Fu-qiang, XIAO Chuan, WANG Bo-zhou, ZHANG Jun-lin, ZHOU Cheng, HU Yin

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** 3,7,10-Trioxo-2,4,6,8,9,11-hexabenzyl-2,4,6,8,9,11-hexaaza[3,3,3]propellane (HBPTO) is a key intermediate of synthesizing high energetic density material 2,4,6,8,9,11-hexanitro-2,4,6,8,9,11-hexaaza[3,3,3]propellane. Target compound HBPTO was synthesized via oxidation, addition, condensation and substitution using uric acid (UC) and potassium ferricyanide as initial materials with an overall yield of 8.58%. Its structure was characterized by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR, MS and elemental analysis. The reaction mechanism of synthesizing intermediate glycoluril diamine (DAGU) was discussed and its microscopic reaction process was revealed. The process conditions of synthesizing DAGU was optimized. The synthetic process of 3,7,10-trioxo-2,4,6,8,9,11-hexaaza[3,3,3]propellane(PTO) was improved. A new method of synthesizing PTO via an one-step condensation reaction of DAGU and *N,N'*-carbonyldiimidazole(CDI) was self-designed. Results show that the optimized process conditions of synthesizing DAGU are:  $n(\text{UC}) : n(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_3) = 1 : 4.2$ ; reaction temperature of 25 °C and reaction time of 0.5 h.

**Key words:** 3,7,10-trioxo-2,4,6,8,9,11-hexabenzyl-2,4,6,8,9,11-hexaaza[3,3,3]propellane(HBPTO); synthesis; characterization; process optimization

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.08.007