

文章编号: 1006-9941(2002)02-0053-03

# 2,4,7,9,11,14-六氮杂三环[8.4.0.0<sup>3,8</sup>]十四烷的合成研究

高荣, 陆明

(南京理工大学化工学院, 江苏南京 210094)

**摘要:** 以乙二胺和乙二醛为原料, 在碱性条件下缩合生成2,3-二羟基哌嗪, 2,3-二羟基哌嗪在浓盐酸中与甲酰胺反应合成了题称化合物。通过优化反应时间、温度、溶剂等条件使总收率达到51%。

**关键词:** 哌嗪; 曼尼希反应; 氮杂环; 合成

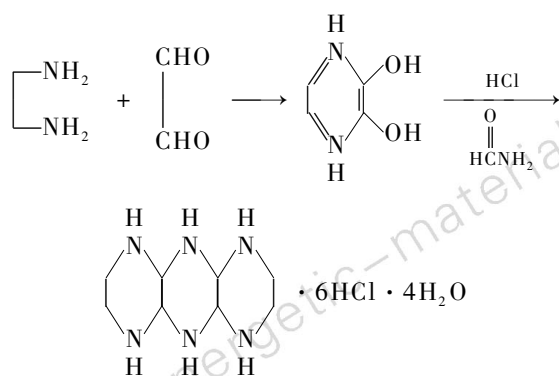
**中图分类号:** O621.25\*5

**文献标识码:** A

## 1 引言

多环硝胺是一类重要的高能量密度材料, 而氮杂环化合物是合成高能量密度材料的重要中间体, 2,4,7,9,11,14-六氮杂三环[8.4.0.0<sup>3,8</sup>]十四烷就是一个较为理想的炸药合成中间体<sup>[1]</sup>。但以往合成的得率不高, 只有45%左右。本实验对其合成工艺过程及工艺条件进行了改进, 通过改变投料顺序以及反应后添加无水乙醇, 提高了产物的得率。

反应的合成路线如下<sup>[2]</sup>:



## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

99%乙二胺, 40%乙二醛, 浓盐酸, 甲酰胺, 无水乙醇均为分析纯; 上海分析仪器厂7650型红外分光光度

收稿日期: 2001-12-15; 修回日期: 2002-03-04

作者简介: 高荣(1978-), 男, 江苏镇江, 硕士研究生在读, 主修精细化工专业。

计, 240元素分析仪, 熔点用毛细管法测定。

### 2.2 2,4,7,9,11,14-六氮杂三环[8.4.0.0<sup>3,8</sup>]十四烷的合成

取16 ml 30%乙二醛水溶液(0.1 mol)置于反应瓶中, 搅拌下滴加99%乙二胺水溶液10.5 ml(0.16 mol), 用冰水浴控制反应温度为30~32℃; 保温反应一定时间后, 将反应液冷至10℃以下, 慢慢滴加浓盐酸60 ml, 温度控制在15℃以下, 滴加完毕, 加入甲酰胺5.4 ml(0.14 mol)。反应完后, 溶液变浑浊, 加入一定量的无水乙醇, 静置, 过滤, 用乙醇洗涤3次后烘干得产物。

### 2.3 产物的结构分析

产物为白色粉末状固体, 溶于水, 难溶于乙醇、乙醚、丙酮等有机溶剂, 在无水乙醇中即使加热至沸腾也不溶解, 只是颜色加深。熔点为183~186℃。IR (cm<sup>-1</sup>): 3000, 2900, 2500, 1560, 1420, 1400, 1300; 元素分析(%): C<sub>8</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 实测值(理论值): C 19.78(19.75), H 6.63(6.58), N 17.10(17.28), O 12.54(12.56), Cl 43.95(43.83)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 时间对反应的影响

在反应过程中, 如果反应没有充分生成中间体希夫碱就加入甲酰胺和盐酸, 就得不到三并哌嗪或者得率很低。因为如果乙二胺还没有反应, 它在酸性介质里生成盐将导致反应不能进行。而且中间体二羟基哌嗪在盐酸里也有可能分解成乙二胺的盐。如果反应充分进行到生成中间体希夫碱再加入盐酸, 则希夫碱在

酸性介质里极易生成亚胺正离子活性中间体,从而更有利于反应的进行<sup>[3]</sup>。实验结果见表 1。

表 1 醛胺缩合时间对得率的影响

Table 1 Influence of time of aldehyde-amine condensation on the yield

序号	时间/min	得率/%
1	40	15.3
2	60	47.6
3	80	47.7

由表 1 可见,醛胺缩合的反应时间最好为 60 min,再增加反应时间,得率没有明显的提高。其中滴加乙二胺 20 min,保温 40 min。希夫碱与甲酰胺缩合一步的反应时间也直接影响到三并哌嗪的得率。实验结果见表 2。

表 2 希夫碱与甲酰胺缩合时间对得率的影响

Table 2 Influence of time of Schiff base-methanamide condensation on the yield

序号	时间/h	得率/%
1	3	28.4
2	4	40.7
3	5	47.6
4	6	47.6

实验结果表明,希夫碱与甲酰胺缩合反应时间以 5 h 为宜。

### 3.2 温度对反应的影响

温度对反应的影响也很大,尤其是对醛胺加成和希夫碱的形成速率以及曼尼希碱的稳定性的影响更大<sup>[4]</sup>。

中间体希夫碱与甲酰胺缩合成环的温度也很重要,因为它不仅影响到反应速率,还直接影响到产物曼尼希碱的稳定性。实验发现,在反应的第二阶段,如果反应温度超过 30 ℃,往往得不到三并哌嗪,而得到乙二胺的盐。根据这些情况,我们认为在反应的第二阶段即希夫碱与甲酰胺反应阶段的温度以控制在 15 ℃ 左右为宜,而且滴加盐酸时,要在剧烈搅拌下慢慢滴加,否则引起局部温度过高,从而影响三并哌嗪的生成<sup>[5]</sup>。

### 3.3 溶剂对反应的影响

醛胺缩合反应是在溶液中进行的,即在反应过程中,反应物是在溶剂分子紧密的包围中相互作用。因

此,在反应的取向和速度两方面,溶剂必然与溶质分子相互作用,对反应有一定的影响。醛胺缩合反应是离子反应,因而,溶质分子离解为离子的倾向随着溶剂介电常数的升高而提高。在质子溶剂中,由于羰基的质子化或溶剂与羰基之间形成氢键络合物,碳上的正电性也得到加强。所以,在某种程度上,质子溶剂有利于提高羰基碳的正电性。另一方面,胺基上带有活泼氢,又是氢键的给予体。所以,在反应过程中,溶剂对氮的亲核性也有一定的影响。

水作为一种溶剂,不但具有大的介电常数,而且它既能通过氧原子上的孤电子对偶极作用去溶剂化正离子,又可以通过形成氢键溶剂化负离子。因此,本反应采用水作为溶剂。实验结果见表 3。

表 3 溶剂对得率的影响

Table 3 Influence of solvent on the yield

序号	外加水量/ml	得率/%
1	0	47.6
2	4	35.5
3	8	21.3

实验结果表明,以乙二醛和乙二胺本身所含的水作为溶剂,产率较高。外加水,产率反而下降,可能是产物在水中有较大的溶解度,外加水量大时,产物损失大。

### 3.4 投料顺序对反应的影响

先加甲酰胺或者先加盐酸对反应得率都有一定影响。先加盐酸,反应在强酸性介质中进行;而先加甲酰胺,反应则在弱酸性的介质中进行。实验结果见表 4。

表 4 加料顺序对得率的影响

Table 4 Influence of addition order on the yield

序号	加料方式	得率/%
1	先加甲酰胺	42.6
2	先加盐酸	46.6

实验结果表明,先加盐酸后加甲酰胺,产物的得率会有一定的提高。

### 3.5 乙醇量对反应的影响

在反应结束后添加一定量的无水乙醇,得率会有所提高,因乙醇的加入,降低了产物在水中的溶解度,使产物在静置后更多地析出。但如果一开始就用无水乙醇作为溶剂,得率反而下降,因乙醇的加入,减慢了

反应速度,使反应进行得很不充分。实验结果见表5。

表5 乙醇对得率的影响

Table 5 Influence of ethanol on the yield

序号	加入量/ml	得率/%
1	80	49.2
2	100	51.0
3	120	51.0

实验结果表明:反应结束后加入100 ml的无水乙醇,反应得率会有一定的提高,再加入无水乙醇,得率无明显变化。

#### 4 结 论

合成工艺的最佳条件是:醛胺缩合保持反应1 h,温度控制在30 ℃,希夫碱与甲酰胺缩合阶段,先加盐酸后加甲酰胺,反应时间在5 h以上,反应温度控制在

15 ℃左右,并且每0.1 mol反应物加浓盐酸60 ml,反应结束后添加少量的乙醇,约每0.1 mol反应物加乙醇100 ml,按照上述的条件,最高得率可提高到51%。

#### 参考文献:

- [1] 周发歧. 炸药合成化学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1984: 390-407.
- [2] 杨春盛. 四硝基并哌嗪的研究[J]. 火炸药, 1984(5): 1-5.
- [3] 陆明, 吕春绪, 魏运洋. 2,3-二羟基哌嗪与几种氨基化合物的缩合反应研究[J]. 南京理工大学学报, 1998, 22(3): 236.
- [4] 沈薇, 陆明. 2,4,7,9-四氮杂双环[4,3,0]壬酮合成工艺的改进[J]. 含能材料, 2000, 8(4): 165-167.
- [5] 吕春绪. 炸药合成化学[D]. 南京: 华东化工学院, 1983.

## The Synthesis Study of 2,4,7,9,11,14-Hexazatricyclo[8.4.0.0<sup>3,8</sup>]tetradecane

GAO Rong, LU Ming

(Chemical Engineering School, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** 2,4,7,9,11,14-hexazatricyclo[8.4.0.0<sup>3,8</sup>]tetradecane is synthesized from formamide and 2,3-bishydroxylpiperazine that is the condensation product of ethylenediamine and glyoxal. The total yield of 2,4,7,9,11,14-hexazatricyclo[8.4.0.0<sup>3,8</sup>]tetradecane is 51% by optimizing the reaction conditions (time, temperature, solvent etc.).

**Key words:** piperazine; Mannich reaction; azacycle; synthesis