

文章编号: 1006-9941(2002)04-0145-03

四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷的氧化脱苄研究

刘江强, 陈树森, 于永忠, 赵信岐

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要: 采用高锰酸钾作为氧化剂, 乙酸酐作为反应介质, 在三氟化硼乙醚的催化下对四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW)进行氧化脱苄, 得到四乙酰基二苯甲酰基六氮杂异伍兹烷(1)和未见文献报道的四乙酰基一苯甲酰基一苄基六氮杂异伍兹烷(2), 并第一次通过氧化法得到六乙酰基六氮杂异伍兹烷(3)。

关键词: 四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷; 氧化; 脱苄; 高锰酸钾

中图分类号: O626.2

文献标识码: A

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)是当今性能优异的高能量密度化合物, 自从 Nielsen^[1]首先将其合成出后, 已引起世界范围内的广泛关注。目前对六氮杂异伍兹烷衍生物的研究都是围绕 HNIW 的合成而进行。本文涉及的四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW)是合成 HNIW 的重要中间体。但是合成 HNIW 中最重要的步骤是如何将 TADBIW 中的苄基转化成其它易脱去基团, 目前主要是以贵金属钯作催化剂用氢解的方法进行脱苄^[2,3], 成本较高。为了探索新的工艺路线, 我们采用廉价的原料高锰酸钾对 TADBIW 进行氧化, 得到了三种白色晶体, 它们分别为四乙酰基

二苯甲酰基六氮杂异伍兹烷(1)、四乙酰基一苯甲酰基一苄基六氮杂异伍兹烷(2)和六乙酰基六氮杂异伍兹烷(3), 并对其氧化机理进行了探讨。

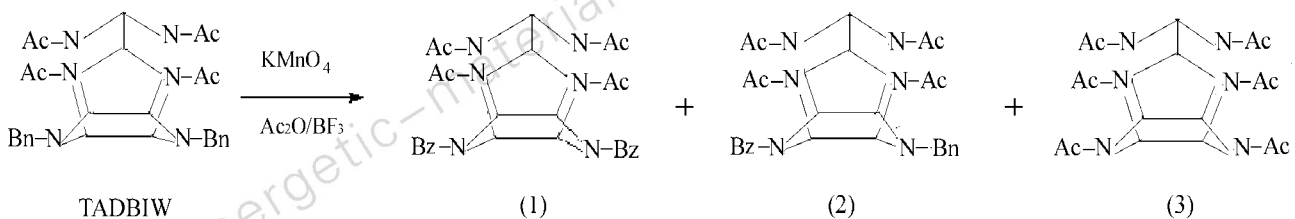
2 实验

2.1 试剂和仪器

试剂: TADBIW 为自制, 其它试剂皆为未经处理的市售商品, 纯度在化学纯以上。

仪器: IR 用 ShimadzuIR-408; ¹H-NMR 用 Bruker-ARX-400(400 MHz); MS(FAB)用 VG zabspec VG-ZAB-HS。

2.2 合成路线



2.3 实验和结果

在烧瓶中加入 2.58 g TADBIW、50 ml 乙酸酐、5 ml 三氟化硼乙醚溶液, 在搅拌下分批加入 3.5 g 高锰

酸钾, 1 h 后将温度升高到 50 °C 反应 8 h, 反应结束后加入亚硫酸氢钠溶液还原剩余的高锰酸钾, 用氯仿萃取三次 (30 ml × 3), 合并氯仿溶液。在减压条件下将其蒸干, 得浅黄色固体 2.45 g。经柱层析分离 (乙醇/正己烷 = 2 : 1) 可得化合物(1) 1.92 g, 得率 70.6%; 化合物(2) 115 mg, 得率 4.3%; 化合物(3) 98 mg, 得率 4.7%。

化合物(1)为白色晶体, 易溶于氯仿、二甲基甲酰

收稿日期: 2002-08-08; 修回日期: 2002-10-09

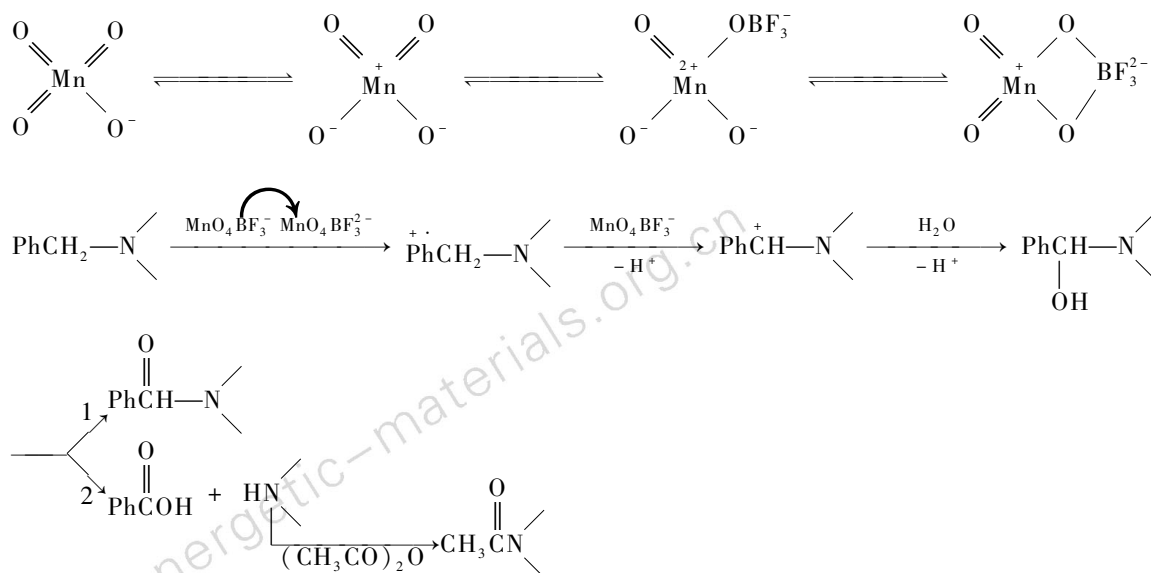
基金项目: 国防科工委预研基金资助课题(12060451867)

作者简介: 刘江强(1973-), 男, 博士, 主要从事含能材料、天然有机及有机合成方面的研究。

胺,微溶于乙酸乙酯、丙酮、乙醇,不溶于正己烷、乙醚等。其红外光谱 IR(KBr, cm^{-1}): 3 450, 1 668, 1 405, 1 324, 1 140, 955, 700。MS(FAB): 545(M + 1), 与文献[4]数据相同。

化合物(2)为白色晶体,易溶于氯仿、二甲基甲酰胺,微溶于乙酸乙酯、丙酮、乙醇,不溶于正己烷、乙醚等。其红外光谱 IR(KBr, cm^{-1}): 3 450, 1 655, 1 400, 1 335, 1 125, 970, 700。MS(FAB): 531(M + 1)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)(400 MHz): δ 7.26 ~ 7.81(m, 10H, Ph), 5.11 ~ 6.89(m, 6H, CH), 3.69 ~ 4.36(m, 2H, CH_2), 2.07 ~ 2.29(m, 12H, CH_3)。从谱图数据可以看出,化合物(2)和(1)的红外光谱非常相似,说明化合物(2)的结构与(1)也很相似。从 MS 可以知道化合物(2)的分子量比(1)小 14,正好是一个苄基取代苯甲酰基的质量差,我们推断其结构为四乙酰基一苯甲酰基一苄基六氮杂异伍兹烷, $^1\text{H-NMR}$ 证实了我们的推断。

化合物(3)为白色晶体,易溶于甲酸、乙酸、水,不溶于大多数有机溶剂。其红外光谱 IR(KBr, cm^{-1}): 3 450, 1 660, 1 410, 1 305, 1 170。MS(FAB): 421(M + 1)。



4 结论

通过大量实验,找到了一种氧化脱去 TADBIW 中两个苄基的新方法,即用高锰酸钾作为氧化剂,乙酸酐为介质,三氟化硼为催化剂对 TADBIW 进行氧化脱苄乙酰化。第一次通过氧化法合成出 HNIW。这说明六氮杂异伍兹烷母体上的苄基是通过氧化法脱去的。如果能将其用到六苄基六氮杂异伍兹烷的脱苄乙酰化

与文献[2]报道基本相同。

3 讨论

3.1 反应条件的影响

当反应温度低于 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时,反应的主产物为化合物(2),随着温度的升高,化合物(1)和(3)的产率逐渐升高,但当温度超过 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时得到的主要是笼体遭到破坏的产物。

本实验需加入三氟化硼乙醚作催化剂才能得到化合物(3),当反应无三氟化硼乙醚催化时无论反应时间多长,反应温度多高都无法获得化合物(3)。

3.2 反应机理

本实验存在着两个反应:(1)苄基氧化成苯甲酰基的反应;(2)TADBIW 的氧化脱苄乙酰化反应。当反应无三氟化硼催化时只发生前一个反应,这可能是 TADBIW 的氧化脱苄乙酰化反应发生了 C—N 键的断裂,反应需要更大的活化能,而三氟化硼的催化增强了体系的乙酰化能力和高锰酸钾的氧化性,促使反应(2)的进行。根据文献[5]和实验数据,我们推测可能的机理如下:

上,其意义将是巨大的。

参考文献:

- [1] Nielsen A T, Nissan R A, Vanderah D, et al. Polynitropropylazacaged explosives. Part 7 [A]. NWC TP 7200 [C]. China Lake: Navel Weapons Center, 1989.
- [2] 王才,欧育湘,陈博仁. 六乙酰基六氮杂异伍兹烷的合

- 成[J]. 化学世界, 2000, (9): 462 - 464.
- [3] 杨宗云. 笼形化合物的合成与表征[D]. 北京: 北京理工大学, 1996.
- [4] 邱文革. 多环多氮杂笼形化合物反应性研究[D]. 北京: 北京理工大学, 1998.
- [5] NING Xie, Robert A B, Eric B, et al. Reduction of permanganate by thioanisole: Lewis acid catalysis [J]. J. Org. Chem., 2000, 65: 1008 - 1015.

Study on Debenzylation of TADBIW by Oxidation

LIU Jiang-qiang, CHEN Shu-sen, YU Yong-zhong, ZHAO Xin-qi

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The oxidative debenzoylation of tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitane (TADBIW) by potassium permanganate as oxidation agent in acetic anhydride in the presence of boron fluoride ethyl etherate catalyst gives tetraacetyldibenzoylhexaazaisowurtzitane (1), a new compound tetraacetylbenzoylbenzylhexaazaisowurtzitane (2) and hexaacylhexaazaisowurtzitane (3) which is obtained by oxidation for the first time.

Key words: tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitane; oxidation; debenzoylation; potassium permanganate

《含能材料》(季刊)

- ◆ 中国学术期刊综合评价数据库来源期刊
- ◆ 中国科学引文数据库来源期刊
- ◆ 《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》、万方数据资源系统(ChinaInfo)数字化期刊群全文收录
- ◆ 美国《化学文摘》(CA)、《工程索引》(EI)收录期刊
- ◆ 中国化学文摘数据库、《兵工文摘》、《中国导弹与航天文摘》、《中文科技期刊数据库》收录期刊

主要内容: 含能材料(包括火炸药、推进剂、烟火剂等)及各种相关材料的合成与应用、加工与制造、理化性能分析与测试、爆炸与其作用、安全与可靠性、废水处理、环境保护等方面的学术论文及课题研究报告,在含能材料研究与实践中提出的新理论与新技术、建议与争鸣等文章;与本刊学科专业相关的科研动态、会议简讯、获奖信息、书评或新书介绍等报道的短文。

读者对象: 从事含能材料研究、教学、生产及应用的科技人员及有关院校师生。

国内统一刊号: CN51-1489/TK 国际出版物连续刊号: ISSN1006-9941

邮发代号: 62-31 全国各地邮局均可订阅。定价: 4.00元/期,全年16.00元。

漏订者可到编辑部补订,4.50元/期(包括邮费)。

通讯地址: 四川省绵阳市 919 信箱 310 分箱 邮编: 621900 E-mail: HNCL01@caep.ac.cn

电话: (0816)2485362 传真: (0816)2281339

感谢广大读者多年来给予的大力支持和良好合作,欢迎订阅及投稿。