

文章编号: 1006-9941(2003)04-0222-02

相转移催化硝化四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷

庞思平¹, 于永忠², 赵信岐²

(1. 北京理工大学生命科学与技术学院, 北京 100081;

2. 北京理工大学材料科学与技术学院, 北京 100081)

摘要: 以相转移催化剂作为助溶剂, 采用硝酸铯铵(CAN)和亚硝酸钠在氯仿中氧化 TADBIW, 在 40 °C 下反应 8 小时, 以 66% 的得率得到四乙酰基二硝基六氮杂异伍兹烷(TADNIW)。讨论了 CAN 相转移催化硝化的反应机理。

关键词: 有机化学; 相转移; 催化; 硝化; 六氮杂异伍兹烷

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)是近年来含能材料领域备受瞩目的高能量密度化合物, 四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW)是其重要中间体, 目前国内外开发的多条合成路线均由六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)一次氢解得到 TADBIW, 再进一步反应得到 HNIW^[1,2]。

TADBIW 还有两个苄基, 在后续反应中需要转换为其它易被硝化的基团或直接转化为硝基。目前世界范围内常用的方法有亚硝化法和二次氢解法^[2], 但二者均有不足之处, 亚硝化法在放大时产生很多问题, 二次氢解法需消耗大量贵金属催化剂钯。本文报道一种新的 TDADBIW 脱苄方法。

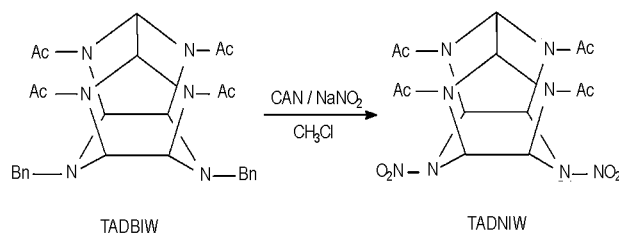
2 实验部分

2.1 试剂及仪器

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。化合物的熔点均未经校正。

仪器: 化合物的熔点由 XT-4A 型显微熔点测定仪测定(温度计未校正); IR 用 Shimadzu IR-408 测定; ¹H-NMR 用 Brucker ARX-400 (400 MHz) 测定。

2.2 合成路线



Ac = 乙酰基, Bn = 苄基

2.3 实验和结果

在反应器中加入 20 ml 氯仿, 加入 200 mg TADBIW, 200 mg 四乙基溴化胺, 400 mg CAN, 1 g 亚硝酸钠, 1 ml 乙酸。升温至 40 °C 在良好搅拌下反应 8 h。将反应液倒入 100 ml 水中, 氯仿萃取三次(20 ml × 3), 合并氯仿溶液, 水洗四次(25 ml × 4), 无水硫酸镁干燥, 蒸干, 得白色固体。色谱柱分离, 得化合物 TADNIW 132 mg, 得率 66%。化合物 TADNIW, m. p. > 300 °C (颜色逐渐变黑); IR (KBr): 3 050, 1 690, 1 670, 1 565, 1 400, 1 300 (cm⁻¹); ¹H-NMR (DMSO-d₆) (400 MHz): 7.39 ~ 7.23 (m, 4H), 6.83 (m, 2H), 2.11 (s, 12H) (ppm)。元素分析: C₁₄H₁₈N₈O₈, 计算值: C 39.44, H 4.26, N 26.28; 实测值: C 39.65, H 4.43, N 26.06。

3 讨论

CAN 是一种常用的单电子氧化剂, 它既有氧化性, 又有一定的硝化能力^[3,4]。邱文革博士曾采用 CAN 在醋酐中氧化 TADBIW, 以 8.8% 的得率得到 TADNIW^[5]。表明 CAN 可以把苄基硝化为硝基, 只是

收稿日期: 2003-05-09; 修回日期: 2003-07-21

基金项目: 国防科工委预研基金资助课题(12060451867)

作者简介: 庞思平(1973-), 男, 博士, 主要从事含能材料、药物合成方面的研究。

收率较低。J. R. Hwu 等^[6]曾采用 CAN 和亚硝酸钠于氯仿介质中在超声波振动下进行硝化反应, 反应需要添加少量的乙酸作为催化剂, 在 25 ~ 73 °C 下进行 2.5 ~ 4 小时即可完成。

超声波振动的作用是增加试剂的溶解度, 我们改用相转移催化剂作为助溶剂, 在多种条件下采用 CAN 对 TADBIW 进行硝化试验, 试验结果见表 1。结果发现采用 CAN 和亚硝酸钠在氯仿中硝化 TADBIW, 在 40 °C 下反应 8 小时, 以 66% 的得率得到 TADNIW。

表 1 CAN 硝化试验结果一览表

Table 1 Results from the nitration of TADBIW by CAN

编号	硝化试剂	溶剂	相转移催化剂	温度	时间	反应产物
1	CAN	乙酸		室温	24h	分解产物
2	CAN	乙腈/水		室温	24h	TADBIW
3	CAN	乙腈	四乙基溴化胺	40	24h	分解产物, 极少量 TADNIW
4	CAN	醋酐		室温	24h	TADNIW(8.8%)
5	CAN	醋酐	四乙基溴化胺	室温	24h	TADNIW(11%)
6	CAN 亚硝酸钠	醋酐	四乙基溴化胺	室温	24h	TADNIW(18%)
7	CAN 亚硝酸钠	氯仿	四乙基溴化胺 乙酸	40	8h	TADNIW(66%)

根据试验结果和有关文献报道, 我们推测反应机理如下, 亚硝酸钠本身就是一种氧化剂, 它和体系中的少量乙酸反应生成 NO_2^- , NO_2^- 和 CAN 先使 TADBIW 上的苄基发生氧化、亚硝化反应脱苄生成亚硝基, 再进一步发生氧化、硝化反应变成硝基, 亚硝酸钠的加入更有利于苄基的脱去, 使 CAN 的硝化能力更好地得到体

现, 通过对比 5、6 两组实验可以证明这一点。相转移催化剂的加入使反应更易进行, 提高收率, 这也可从 4、5 两组实验结果对比来证实。

4 结论

通过大量实验, 找到了一种温和、有效的硝化方法, 即采用 CAN 和亚硝酸钠在氯仿中相转移催化硝化 TADBIW, 以较高收率得到 TADNIW, 反应简单易行。本文采用的相转移催化硝化体系未见文献报道。

参考文献:

- [1] Nielsen A T, Chafin A P, Christian S L, et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines[J]. Tetrahedron. 1998, 54, 11793 - 11812.
- [2] Surapaneni R, Damavarapu R, Daddu R, et al. Process improvement on CL-20 manufacture[C]. In Annual ICT Conference on Energetic Materials: 2000, pp108 - 1.
- [3] Young L B. Oxidation of cyclopropanes by ceric ammonium Nitrate[J]. Tetra. Lett., 1968; 5105 - 07.
- [4] Bull S D, Davies S G, Mulvaney A W, et al. Chemoselective oxidative debenzoylation of tertiary N-benzyl amines[J]. Chemical Communications 2000, 5: 337.
- [5] a) 邱文革. 多环多氮杂笼型化合物反应性研究——六氮杂异伍兹烷衍生物的反应性[D]. 北京: 北京理工大学, 1998. b) Qiu W G, Chen S S, Yu Y Z. Oxidation of N-benzyl groups[J]. Chin. J. Chem., 2000, 18 (5) 756 - 758
- [6] Hwu J R, Chen K L, Ananthan S, et al. Ultrasonic nitration of allylsilanes by use of sodium nitrate and ceric ammonium nitrate[J]. Organometallics., 1996, 15, 499 - 505.

Nitration of Tetraacetyldibenzylhexaazaisowutzitane with Phase Transfer Catalysts

PANG Si-ping¹, Yü Yong-zhong², ZHAO Xin-qi²

(1. School of Life Science & Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. School of Material Science & Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The nitration of tetraacetyldibenzylhexaazaisowutzitane by CAN and NaNO_2 in chloroform in the presence of phase transfer catalysts was kept for 8 hours at 40 °C. The remained benzyl groups were nitrated successfully and the corresponding products-tetraacetyldinitrohexaazaisowutzitane was obtained with a yield of 66%. The mechanism of the nitration of N-benzyl group by CAN in the presence of phase transfer catalysts is discussed.

Key words: organic chemistry; phase transfer; catalyze; nitration; hexaazaisowutzitane