

文章编号: 1006-9941(2007)05-0490-02

## 六烯丙基六氮杂异伍兹烷的合成

李新乐<sup>1</sup>, 孙成辉<sup>1</sup>, 赵信岐<sup>1</sup>, 宋建伟<sup>2</sup>

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081;

2. 辽宁庆阳特种化工有限公司, 辽宁 辽阳 111000)

**摘要:** 以烯丙胺与乙二醛在温和条件下缩和得到了六烯丙基六氮杂异伍兹烷, 用 FTIR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR 等方法对其结构进行了表征, 所用合成方法比文献方法简单, 收率达到 37.1%。以此缩合产物作为硝化前体, 采用硝-硫混酸为硝化剂试图合成出高能量密度化合物 CL-20。

**关键词:** 有机化学; 六烯丙基六氮杂异伍兹烷; 合成; CL-20

**中图分类号:** TJ55; O626

**文献标识码:** A

### 1 引言

自 1987 年美国 Nielsen 合成出 CL-20 以来, 为了使其制备由实验室走向工业化, 各国对其工艺方法进行了广泛的研究<sup>[1]</sup>。由于六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)对酸不稳定, 因此不能直接硝解制备 CL-20, 而必须使用贵金属钯为催化剂进行氢解把苄基转换成对酸稳定的基团(甲酰基, 乙酰基或胺基), 这就使得 CL-20 制备工艺复杂, 成本居高不下。如果能够另辟蹊径, 得到不带苄基而又易于硝解的六氮杂异伍兹烷笼子, 即实现新法搭笼子, 就可取消使用贵金属钯为催化剂的氢解工序, 必将会使 CL-20 合成工艺发生革命性的变化。为实现这一目的, 很多科学家进行了大量探索和实验, 但都没有取得进展<sup>[2-4]</sup>, 直到 2004 年法国 Cagnon 等申请专利才有所突破<sup>[5]</sup>。该专利提出合成 CL-20 分两步。第一步: 使用  $\alpha, \beta$ -二羰基衍生物与不同取代基的伯胺类反应制得六氮杂异伍兹烷笼子。这是新法合成笼子的重大的突破, 打破了只有苄胺才能成笼的局限。自 1987 年 Nielsen 首次用苄胺合成出六氮杂异伍兹烷笼子以来, 历时 17 年。第二步: 使用硝硫混酸直接硝化这种新方法搭起的笼子, 得到了少量的 CL-20 样品。专利作者认为此法非常简单, 成本低, 对七种非苄基取代的六氮杂异伍兹烷的合成作了详细报道。

两步法合成 CL-20 的关键是合成出非苄基取代的

六氮杂异伍兹烷。为此, 本试验采用不同于苄胺的烯丙胺与乙二醛缩和得到了 2,4,6,8,10,12-六烯丙基-2,4,6,8,10,12-六氮杂四环[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>]十二烷(六烯丙基六氮杂异伍兹烷), 并以此缩合产物为硝化前体采用硝-硫混酸进行硝解试图得到高能量密度材料 CL-20, 但试验发现烯丙基对于硝基取代反应而言却不是适合的离去基团。

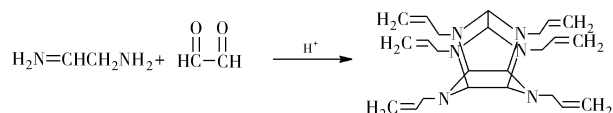
### 2 试验部分

#### 2.1 实验仪器及药品

XT-4 显微熔点仪, 温度计未经校正; 岛津 IRPres-tige-21 红外光谱仪; Bruker ARX400 核磁共振仪。烯丙胺、乙二醛为工业品, 乙腈、88% 甲酸均为分析纯试剂。

#### 2.2 实验步骤

在装有机械搅拌、温度计的三口烧瓶中加入 50 mL 乙腈, 24 mL 烯丙胺, 将 2 mL 88% 甲酸慢慢滴入烧瓶中, 冰水浴下在 60 min 内加入 12 mL 乙二醛, 0 °C 下反应 2 h。将反应混合物置于低温下过夜, 得白色固体 5.2 g, 得率 37.1% (以乙二醛计) (文献[5,6]收率 20%)。用乙腈重结晶, 重结晶得率 70%。熔点: 46.5 °C (温台法), 几乎溶于所有的有机溶剂, 但不溶于水。



#### 2.3 六烯丙基六氮杂异伍兹烷的结构表征

##### 2.3.1 FTIR 光谱

以 KBr 压片, 室温下样品的主要吸收峰及其归属如下: 3075, 2968 ( $=\text{C}-\text{H}$  伸缩震动), 2920, 2847 ( $-\text{CH}_2-$  伸缩震动), 1639 ( $\text{C}=\text{C}$  伸缩震动), 991, 916

收稿日期: 2006-12-07; 修回日期: 2007-04-27

基金项目: 北京理工大学校基础研究基金(20060442002)和火炸药局青年创新基金

作者简介: 李新乐(1982-), 男, 硕士, 从事有机合成研究。

通讯联系人: 孙成辉(1973-), 男, 博士, 从事含能材料合成研究,

e-mail: sunch@bit.edu.cn

(=CH 的面外弯曲震动)。

### 2.3.2 核磁共振谱

氢谱以重氢丙酮作溶剂,碳谱以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 为内标。六烯丙基六氮杂异伍兹烷具有六个可以自由旋转、摆动的烯丙基,因而造成了核磁共振谱图非常复杂。

#### (1) 核磁共振氢谱

六烯丙基六氮杂异伍兹烷的  $^1\text{H}$  NMR 中有典型的单取代乙烯,同时烯丙基又受到笼子的影响,峰形更复杂(见图1),但所有质子的积分关系都非常令人满意(见表1)。

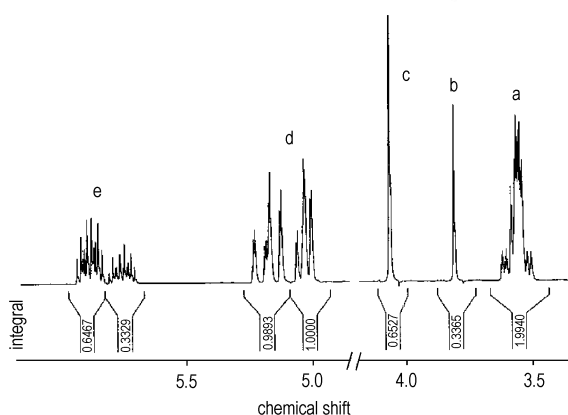


图1 六烯丙基六氮杂异伍兹烷的  $^1\text{H}$  NMR 谱图

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

表1 六烯丙基六氮杂异伍兹烷的  $^1\text{H}$  NMR 归属

Table 1  $^1\text{H}$  NMR spectral data of hexaallylhexaazaisowurtzitane

peak No.	chemical shift	mini ratio of proton	peak form	ascription
a	3.54 - 3.59	6	m	allylic $\text{CH}_2$
b	3.80 - 3.81	1	d	cage CH
c	4.06 - 4.07	2	d	cage CH
d	5.00 - 5.23	6	m	ethylenic $\text{CH}_2$
e	5.71 - 5.93	3	m	ethylenic CH

文献[5,6]中六烯丙基六氮杂异伍兹烷的  $^1\text{H}$  NMR 数据为 ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.55 - 3.70$  (m, 12H,  $6-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2$ ),  $3.85$  (s, 2H, 笼顶),  $4.16$  (s, 4H, 笼底),  $5.0 - 5.3$  (m, 12H,  $6=\text{CH}_2$ ),  $5.75 - 6.0$  (m, 6H,  $6-\text{CH}=\text{CH}_2$ )。表1的数据与此基本吻合。

#### (2) 核磁共振碳谱

六烯丙基六氮杂异伍兹烷的核磁共振碳谱谱图如图2所示。 $\delta = 76.67, 76.99$  和  $77.31$  为溶剂  $\text{CDCl}_3$  的峰,其余的峰指认如下:  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 55.65, 55.93$  (烯丙基的  $\text{CH}_2$ ),  $76.92, 79.89$  (笼上的

C),  $115.93, 116.92$  (双键的  $\text{CH}_2$ ),  $137.14, 137.68$  (双键的 CH)。

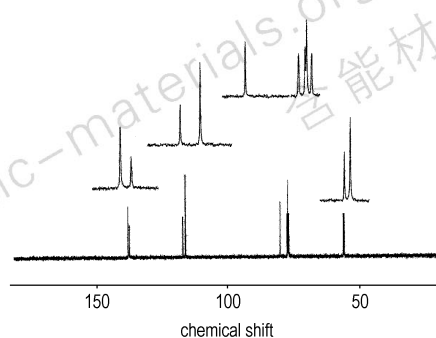


图2 六烯丙基六氮杂异伍兹烷的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图

Fig. 2  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of hexaallylhexaazaisowurtzitane

文献[5,6]报道值:  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 56.4, 56.7$  (烯丙基的  $\text{CH}_2$ ),  $77.7, 80.8$  (笼上的 C),  $116.6, 117.6$  (双键的  $\text{CH}_2$ ),  $137.9, 138.4$  (双键的 CH)。可见两者基本一致。

## 3 结果与讨论

用新的搭笼方法成功合成出了六烯丙基六氮杂异伍兹烷,不需要惰性气体保护,比文献方法更为简便,得率更高。用 FTIR、 $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 对六烯丙基六氮杂异伍兹烷进行了结构表征。

六烯丙基六氮杂异伍兹烷有望作为两步法合成 CL-20 的硝化前体。但对于下一步硝化来说,其较难发生硝解作用。文献[5]用  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  对六烯丙基六氮杂异伍兹烷进行硝化,仅仅是用 HPLC 检测到反应产物中含有 CL-20,并没有得到纯品;同样用硝磺混酸进行硝化时,据称得到了黄色固体,经  $^1\text{H}$  NMR 和 HPLC 检测含有 CL-20,未给出收率。

按照文献[5]所述方法,用硝-硫混酸为硝化剂,保持在  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ,当把极少量六烯丙基六氮杂异伍兹烷加入到混酸时,硝化基质立即燃烧产生火花。从传统的制备硝胺化学观点来看,烯丙基由于与笼上氮原子的共轭作用增加了叔胺的碱性,这就使得硝解作用更难进行。尚未在文献上找到文献[5]所使用的包括烯丙基在内的八种硝解离去基团的经典例证,即使能够对其实现硝化,产品纯度和产率也很难令人满意。下一步拟采用其他较温和的硝化剂在合适溶剂里对六烯丙基六氮杂异伍兹烷进行硝解试验。

鉴于炸药合成中应该确保硝化过程的安全性,应

(下转 514 页)

[7] 盛涤伦, 马凤娥, 孙飞龙, 等. BNCP 起爆药的合成及其主要性能[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 100-103.  
SHENG Di-lun, MA Feng-e, SUN Fei-long, et al. Study on synthesis and main properties of BNCP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*), 2000, 8(3): 100-103.

[8] Morosion B, Dunn R G, Assink R, et al. The secondary explosive tetraammine-cis-bis(5-nitro-2H-tetrazolato-N2) cobalt (III) perchlorate at 293 and 213 K[J]. *Acta Crystallographica Section C*, 1997, 53: 1609-1611.

## Crystal Structure of Initiating Explosive BNCP

SHENG Di-lun, MA Feng-e, ZHANG Yu-feng, ZHU Ya-hong, CHEN Li-kui, YANG Bin

(*Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China*)

**Abstract:** The single crystal of tetraamminebis(5-nitrotetrazolato) cobalt (III) perchlorate (BNCP) was prepared and characterized by elemental analysis and X-ray single crystal diffraction. The results prove that the crystal is monoclinic. Space group is  $P2(1)/n$  with crystal parameters of the unit cell dimensions:  $a = 10.0149(11) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $b = 10.5387(11) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.0140(10)^\circ$ ,  $c = 14.8241(16) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1479.2(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 2.050 \text{ mg} \cdot \text{mm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.421 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 928$ . The information is also provided about atomic coordinates, equivalent isotropic displacement parameters, bond lengths, bond angles and torsion angles of BNCP. On the basis of tested parameters, the structure characteristics and decomposed mechanism of BNCP were obtained.

**Key words:** physical chemistry; initiating explosive; tetraamminebis(5-nitrotetrazolato) cobalt (III) perchlorate (BNCP); crystal structure; monoclinic system

(上接 491 页)

积极探索其它的既能简便易行地搭成笼子又能兼顾在硝解中易于离去,使二者能够统一起来,这才是实现两步法合成成功的巨大挑战。

### 参考文献:

[1] 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.  
[2] Nielsen A T, Nissan R A, Vanderah D J. Polyazapolycyclics by condensation of aldehydes with amine. 2. Formation of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexabenzyl-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazatetracyclo[5. 5. 0. 0<sup>5,9</sup>. 0<sup>3,11</sup>] dodacanes from glyoxal and benzylamines[J]. *J Org Chem*, 1990, 55: 1459-1466.

[3] Surapaneni, Damavarapu. Energetic materials, analysis, diagnostics and testing, process improvements in CL-20 manufacture[A]. 31st Annual International Conference of the ICT[C], Jun. 27-30, 2000. Karlsruhe (Germany), 108-1-108-4.  
[4] Klapotke T M, Krumm B, Piotrowski H, et al. Synthesis and structures of trifluoromethyl-, fluoro-, and azido-substituted hexabenzylhexaazaisowurtzitane and isolation of a novel hexaazaisowurtzitane-based polycycle[J]. *Chem Eur J*, 2003, 9: 687-694.  
[5] Guy Cagnon, Genevieve Eck, Gregoire Herve, et al. Process for the 2-stage synthesis of hexanitrohexaazaisowurtzitane starting from a primary amine[P]. US20040260086A1. 2004. 12. 23.  
[6] Gregoire Herve, Guy Jacob, Roger Gallo. Preparation and structure of novel hexaazaisowurtzitane cages[J]. *Chem Eur J*, 2006, 12: 3339-3344.

## Synthesis of Hexaallylhexaazaisowurtzitane

LI Xin-le<sup>1</sup>, SUN Cheng-hui<sup>1</sup>, ZHAO Xin-qi<sup>1</sup>, SONG Jian-wei<sup>2</sup>

(1. *School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;*

2. *Liaoning Qingyang Chemical Industry Corporation, Liaoyang 111000, China*)

**Abstract:** In order to explore a new route for the synthesis of CL-20, hexaallylhexaazaisowurtzitane was synthesized by condensation reaction of allylamine with aqueous glyoxal without inert gases protection. Its structure was characterized by FTIR, <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR. This route has higher yield of 37.1% and easier way than the literature. Hexaallylhexaazaisowurtzitane without benzyl group in the molecule would be a potential nitrolyzable precursor to CL-20.

**Key words:** organic chemistry; hexaallylhexaazaisowurtzitane; synthesis; CL-20