

文章编号: 1006-9941(2007)05-0560-01

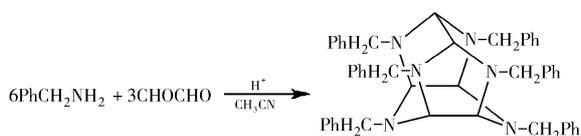
## 一锅法合成六苄基六氮杂异伍兹烷

王红平<sup>1</sup>, 孙成辉<sup>1</sup>, 宋建伟<sup>2</sup>, 赵信岐<sup>1</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)

六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)是合成 CL-20 的起始原料,它由苄胺和乙二醛在酸催化下缩合而得,合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1

美国在放大生产时 HBIW 粗品收率仅为 55% ~ 65%,粗品须用乙腈重结晶才能用于下一步反应,产品总收率不高。该法缺点是乙腈试剂价格较高、易挥发,对人影响较大。本课题组采用廉价无毒的酒精为溶剂,在工厂成功地进行了放大合成,粗产品收率为 58%,使用丙酮重结晶。该法虽然避免使用乙腈,但丙酮溶剂也很容易挥发,特别是夏季操作很不方便。最近本课题组在试验室研究了使用 95% 的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)水溶液为溶剂,待反应结束后,直接将反应混合物加热至所生成的固体产物全部溶解,再冷却至室温析出产物,一锅法可实现粗制和精制两步操作,取得了满意的结果。

缩合反应受酸量的影响如图 1 所示。

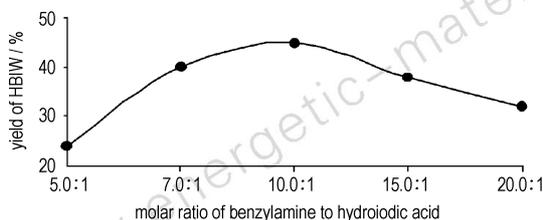


图 1 酸量对反应收率的影响

Fig. 1 Effect of acid consumption on the reaction

由图 1 可以看出,当苄胺:氢碘酸量摩尔比为 10:1 时,HBIW 的收率最高。

操作示例:

在 500 mL 三口瓶中,安装机械搅拌器、温度计和恒压加料漏斗,搅拌下加入 350 mL 体积分数为 95% DMF 水溶液,70.7 g 苄胺(0.66 mol),18.8 g 质量分数为 45% 的氢碘酸(0.066 mol),最后把 38.4 g 质量分数为 40% 的乙二醛(0.3 mol)在 2 h 左右加入到上述反应混合液中,加料温度控制在 10 °C 左右,加料不久便有白色产物开始析出来,加料完毕后反应混合物在室温下保持 3 天,再将反应混合物在水浴下加热至 85 °C 左右直至得到澄清溶液,停止加热,让溶液缓缓冷却至室温,过滤,滤饼用 DMF 水溶液淋洗,抽干,得到白色针状晶体,干燥后得 28.2 g(收率为 45.1%),熔点 156 ~ 157.5 °C,IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3070, 3020 ( $\nu_{\text{芳环C-H}}$ ); 2930, 2850 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ ); 1605, 1590, 1498, 1456 ( $\nu_{\text{芳环C=C}}$ ); 1355, 1304 ( $\delta_{\text{C-N}}$ ); 1170, 1125 ( $\nu_{\text{C-N}}$ )。

使用该法制得的 HBIW 可直接用于下一步在醋酐和 DMF 混合溶剂中使用钨负载催化剂用氢气进行氢解,氢解产品为四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADB),收率为 87.5%。

本方法与现有的工艺方法相比,在 DMF 水溶液中一锅法完成粗制和精制,得到满意的 HBIW 产品,省去了使用乙腈或丙酮溶剂再重结晶,简化了工艺,且 DMF 的沸点较高,不易挥发,有利于环保。缩合反应母液和一次氢解母液中都含有 DMF,经回收后校正又可以再用于缩合反应。

关键词: 有机化学; 六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW); 缩合; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF); 一锅法

中图分类号: TJ55; O621.25<sup>+</sup>6.9

收稿日期: 2007-05-11; 修回日期: 2007-00-00

基金项目: 北化总公司预研项目(40406020201)

作者简介: 孙成辉(1973-),男,博士,从事含能材料合成研究。