

文章编号: 1006-9941 (2015)09-0887-05

## TKX-50 合成方法改进

居平文, 凌亦飞, 谷玉凡, 罗 军

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘 要:** 以乙二醛为原料, 经脲化合成了乙二脲, 后经氯化合成了二氯乙二脲, 后经叠氮化-环合反应合成 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合物, 最后经过中和反应合成了 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)。总收率为 63%, 并采用核磁共振、红外、质谱表征了其结构。优化并确定了反应最佳条件: 叠氮化-环合反应时, 以丙酮-水作为混合溶剂, 反应温度为 0 °C, 反应 1.5 h 后用乙醚萃取, 萃取液不经过任何处理直接通入氯化氢气体进行环合反应得到 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合物, 收率为 88%; 酸碱中和反应时, 以乙酸乙酯为溶剂, 反应温度为 50 °C, 反应 2 h, 抽滤并冰水水洗得到 TKX-50, 收率为 94%。

**关键词:** 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50); 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合物; 环合反应

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.09.010

### 1 引 言

近年来, 因四唑环类含能材料具有高密度、高生成焓、高气体生成量、低感度、热稳定性好以及爆轰产物多为洁净的  $N_2$  等一系列优点, 从而使得四唑类含能材料的研究成为高能钝感含能材料研究的热点<sup>[1-2]</sup>。2001 年 Tselinskii 等人<sup>[3]</sup> 合成了一种新型的联四唑化合物 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑 ( $H_2DHBT$ ), 随后毕福强等人<sup>[4]</sup> 也合成了该化合物并且对该化合物的结构和热稳定性进行了表征。随着离子液体研究的深入, 含能离子盐被引入到单质炸药的设计中<sup>[5-6]</sup>。2012 年德国慕尼黑大学报道了 5,5'-联四唑-1,1'-二氧羟胺盐(TKX-50)<sup>[7]</sup>, 经测试在 100 K 下其密度高达  $1.918 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 热分解温度为 221 °C, 撞击感度为 20 J, 摩擦感度为 120 N, 静电感度为 0.10 J; 经计算其爆速为  $9698 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 爆压为 42.4 GPa。说明 TKX-50 是一种高性能钝感炸药, 是黑索今的理想取代物。

目前 TKX-50 的合成方法主要有四种: (1) 直接用过硫酸钾氧化 5,5'-联四唑<sup>[7]</sup>, 但是氧化过程容易发生副反应, 难分离, 收率低。(2) “一锅法”二甲基甲酰胺(DMF)路线合成 TKX-50<sup>[7]</sup>: 将二氯乙二脲作为

起始原料溶于 DMF, 加入叠氮钠发生叠氮化反应, 反应结束后直接将反应液加入到乙醚中, 通入氯化氢气体直接发生环合反应, 经处理得到二甲胺盐, 最后在热水中与盐酸羟胺发生复分解反应, 合成出 TKX-50。朱周朔等人<sup>[8]</sup> 优化了该工艺, 实现了 73.2% 的收率。但是此法需要减压蒸馏除去水与 DMF, 而且操作复杂, 适用于实验室。(3) “一锅法”N-甲基吡咯烷酮(NMP)合成 TKX-50<sup>[7]</sup>: 将二氯乙二脲溶于 NMP, 加入叠氮化钠发生叠氮化反应, 之后转移到乙醚中, 通入氯化氢发生环合反应, 反应结束后挥发乙醚, 加氢氧化钠水溶解调节 pH, 回流冷却生成的 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑钠盐析出, 后与盐酸羟胺发生复分解反应得到 TKX-50。周智明等人<sup>[9]</sup> 探讨了溶剂对叠氮化反应的影响并确定了最佳工艺条件。但是该“一锅法”只有在 NMP 作为溶剂的时候收率比较高, 而 NMP 这种高沸点的有机溶剂处理成本偏高。(4) 毕福强等人<sup>[10]</sup> 以二氯乙二脲为起始原料, 在 DMF 溶剂中加入叠氮化钠发生叠氮化反应, 反应完全之后加水让二叠氮乙二脲析出后抽滤, 滤饼加入到乙醚溶剂中, 通入氯化氢气体发生环合反应生成 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合物, 然后加入氢氧化锂生成锂盐, 最后锂盐再与盐酸羟胺发生复分解反应得到 TKX-50。该方法生成的二叠氮基乙二脲需要在 DMF 中加水析出, 收率有所下降, 并且需要用到氢氧化锂与 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合物生成锂盐, 成本偏高。

为了克服上述合成方法的缺点, 本课题组改进了

收稿日期: 2014-09-04; 修回日期: 2015-01-31

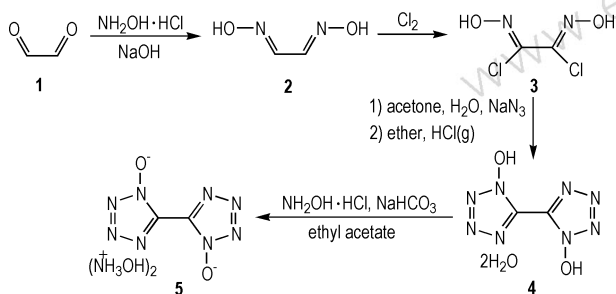
作者简介: 居平文(1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料合成研究。e-mail: a5961625@126.com

通信联系人: 罗军(1975-), 男, 教授, 主要从事有机合成化学研究。e-mail: luojun@njust.edu.cn

TKX-50 的合成方法: 二氯乙二肟在丙酮与水的混合溶剂中先叠氮化, 后环合得到了 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合物; 然后直接利用酸碱中和法成盐得到 TKX-50。并且优化了这两步反应使得由二氯乙二肟合成 TKX-50 的收率上升到 83%, 简化了反应流程, 提高了反应安全性。

## 2 实验部分

### 2.1 合成路线



Scheme 1 Synthetic route of TKX-50

### 2.2 仪器与试剂

Nicolet Impact 410 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Thermofisher 公司); Bruker Avance-III DRX 500MHz 核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); Vario EL-III 型元素分析仪 (德国 Elementar 公司); Finnigan TSQ Quantum ultra AM 型质谱仪 (美国 Finnigan 公司)。所有药品和试剂均为国产市售分析纯, 未经处理直接使用。

### 2.3 合成实验

#### 2.3.1 乙二肟(2)的合成

参考文献[7]方法以 91% 的收率制得乙二肟。

#### 2.3.2 二氯乙二肟(3)的合成

氯气直接氯化法<sup>[11]</sup>合成二氯乙二肟: 将乙二肟 17.6 g (0.2 mol) 加入 200 mL 无水乙醇加热搅拌至溶解后, 冷却到 -20 °C, 通氯气 (约 0.4 mol, 由高锰酸钾与浓盐酸制得) 50 min, 再反应 30 min, 慢慢升温至室温, 旋转蒸发到大量微黄色固体析出后抽滤, 滤饼用二氯甲烷洗涤后得到白色粉末二氯乙二肟 27 g (0.16 mol, 84%)。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 13.14 (s, 2H); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 126 MHz)  $\delta$ : 130.9; Anal. Calcd for C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C 15.65, H 1.25, N 17.49; found: C 15.19, H 1.31, N 17.49。

氧化氯化法<sup>[13]</sup>合成二氯乙二肟: 将乙二肟 4.4 g

(50 mmol)、10 mL 水、盐酸 11.1 mL (110 mmol) 加入到 100 mL 烧瓶中, 通过恒压滴液漏斗缓慢滴加双氧水 12.5 mL (110 mmol), 加入氯化钙 22.2 g (100 mmol) 搅拌溶解, 冰浴, 反应 2 h, 抽滤, 得到少量白色粉末二氯乙二肟 (1.4 g, 2%)。

#### 2.3.3 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合物(4)的合成

将二氯乙二肟 8 g (50 mmol) 溶于 100 mL 丙酮和 100 mL 水的混合溶剂中, 冷却至 0 °C 后分批次加入叠氮化钠 7.8 g (120 mmol), 搅拌反应 1.5 h, 用无水乙醚萃取 (3 × 100 mL), 萃取液不经过任何处理直接通入氯化氢气体 (过量), 薄层色谱 (乙酸乙酯: 石油醚体积比为 2:1) 监测反应进程, 挥发无水乙醚与氯化氢气体, 抽滤后用少量冰水洗涤得到微黄色的 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合物 9.1 g (44 mmol, 88%)。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 6.40 (s, 2H); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 126 MHz)  $\delta$ : 135.8; FT-IR ( $\nu$ /cm<sup>-1</sup>): 3299, 1665, 1411, 1375, 1302, 1028, 1144, 995, 714, 662; *m/z* (ESI<sup>-</sup>): 168.99 [C<sub>2</sub>HN<sub>8</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>]; Anal. Calcd for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>: C 12.01, H 2.81, N 54.04; found: C 11.65, H 2.93, N 54.36。

#### 2.3.4 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(5)的合成

将 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合物 10.3 g (50 mmol) 溶于 200 mL 的乙酸乙酯中, 加入碳酸氢钠 8.1 g (100 mmol) 和盐酸羟胺 7.0 g (100 mmol), 50 °C 条件下反应 2 h 后抽滤, 用 (0 ~ 5 °C) 冰水 30 mL 分三次水洗得到白色固体 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐 11.1 g (47 mmol, 94%)。

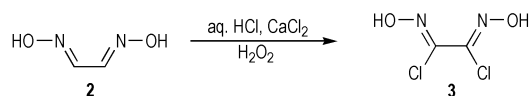
<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 9.89 (brs, 2H); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 126 MHz)  $\delta$ : 135.4; FT-IR ( $\nu$ /cm<sup>-1</sup>): 3415, 3219, 3081, 3050, 2936, 2689, 2513, 1599, 1577, 1527, 1426, 1413, 1389, 1352, 1338, 1316, 1236, 1174, 1145, 1095, 1046, 1029, 1011, 997, 800, 723, 676, 612; *m/z* (ESI<sup>-</sup>): 168.99 [C<sub>2</sub>HN<sub>8</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>]; Anal. Calcd for C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>: C 10.05, H 3.63, N 59.31; found: C 10.17, H 3.41, N 59.31。

## 3 结果与讨论

### 3.1 二氯乙二肟的合成方法选择

关于二氯乙二肟的合成, Peet 等人<sup>[12]</sup>用 *N*-氯代丁二酰亚胺氯化乙二肟得到二氯乙二肟, 收率高达 91% (第一种方法); 毕福强等人<sup>[11]</sup>直接用氯气氯化

乙二醇得到二氯乙二醇,收率也高达 91% (第二种方法); Innokent'evich 等人<sup>[13]</sup>采用双氧水与氯化钙氧化氯化乙二醇的方法合成出了二氯乙二醇,收率高达 93% (Scheme 2) (第三种方法)。



Scheme 2

第一种方法需要用到 *N*-氯代丁二酰亚胺,成本太高,不适合大规模工业生产;第三种方法本课题组尝试了多次发现,乙二醇的氧化氯化方法收率低,同时易生成一氯乙二醇副产物。

综合考虑选择第二种方法合成二氯乙二醇,该法具有成本低,收率高,适合工业化等特点。同时经过多次实验发现反应之前的预处理(加热使乙二醇完全溶于乙醇溶剂中)有利于提高该反应的收率。

### 3.2 叠氮化-环合反应

#### 3.2.1 反应溶剂对叠氮化-环合反应收率的影响

在 0 °C,  $n$ (二氯乙二醇) :  $n$ (叠氮化钠) = 1 : 2.4, 反应时间为 1.5 h 的条件下,考察了丙酮与水、乙醚与水、乙醇与水、DMF 与水(体积比均为 1 : 1)的混合溶剂对 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合物的收率的影响,具体结果见表 1。

表 1 混合溶剂对叠氮化-环合反应收率的影响

Table 1 Effect of mixed solvent on yield of azidation-cyclization

solvent	yield/%
acetone and water	88
ether and water	20
ethanol and water	33
DMF and water	63

由表 1 可知,当以乙醚与水作为混合溶剂时,由于水与乙醚不能混溶,从而使得叠氮化钠与二氯乙二醇不能完全接触,反应很难进行,收率仅为 20%;当以乙醇和水作为混合溶剂时,叠氮基乙二醇很难从乙醇和水的混合溶剂中萃取出来,收率也不高,仅为 33%。当以 DMF 与水作为混合溶剂时,DMF 沸点高,难处理,只能通过加水的方式让二叠氮基乙二醇析出,最终导致收率不高。当丙酮与水作为混合溶剂时,可以避免过滤二叠氮基乙二醇固体,也可以避免一些高沸点的溶剂如 DMF 与 NMP 等的使用;同时通过萃取的处理方式也可以将 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合

物的收率提高至 88%。因此,最适宜的混合溶剂为丙酮与水。

#### 3.2.2 反应温度对叠氮化-环合反应收率的影响

在丙酮与水作为混合溶剂,  $n$ (二氯乙二醇) :  $n$ (叠氮化钠) = 1 : 2.4, 反应时间为 1.5 h 的条件下,考察反应温度对 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合物的收率的影响,具体结果见表 2。

表 2 反应温度对叠氮化-环合反应收率的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on yield of azidation-cyclization

temperature / °C	-10	0	20	40	50
yield/%	73	88	84	80	73

由表 2 可见,反应温度低时收率较低;随着温度的升高,叠氮化收率逐渐提高;继续升高温度,产物的收率和纯度都有所降低,这可能是因为温度较低时,叠氮化反应速率慢,而温度太高,会生成副产物。因此,适宜的反应温度为 0 °C。

#### 3.2.3 反应时间对叠氮化-环合反应的收率的影响

在 0 °C, 丙酮与水作为混合溶剂,  $n$ (二氯乙二醇) :  $n$ (叠氮化钠) = 1 : 2.4 的条件下,考察反应时间对 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合物收率的影响,具体结果见表 3。

表 3 反应时间对叠氮化-环合反应收率的影响

Table 3 Effect of reaction time on yield of azidation-cyclization

time/h	0.5	1.5	2.5	3.5
yield/%	70	88	85	83

由表 3 可见,随着反应时间的增加,1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合物收率逐渐增高,当反应时间为 1.5 h 时收率最高,再延长反应时间,收率没有明显提高。因此,最佳反应时间为 1.5 h。

### 3.3 酸碱中和反应

#### 3.3.1 反应溶剂对酸碱中和收率的影响

在 50 °C,  $n$ (1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合物) :  $n$ (盐酸羟胺) :  $n$ (碳酸氢钠) = 1 : 2 : 2, 反应时间为 2 h 的条件下,选取了水、乙酸乙酯、甲醇、二氯甲烷为反应溶剂,考察反应溶剂对收率的影响,具体结果见表 4。由表 4 可知,当以乙酸乙酯为溶剂时,TKX-50 收率最高,为 94%,这可能是因为当以水作为溶剂时,由于产物 TKX-50 能部分溶于水,从而导致直接过滤

的处理方法收率不高, 浓缩溶剂也比较危险。同样, 当以甲醇作为反应溶剂时, 产物 TKX-50 能部分溶于甲醇, 从而导致收率不高。当以二氯甲烷作为溶剂时, 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合物不溶于二氯甲烷, 反应很难进行, 从而导致收率降低。由于原料 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二水合物易溶于乙酸乙酯而产物 TKX-50 难溶于乙酸乙酯, 可以通过简单的过滤后冰水洗涤的方法得到产物 TKX-50。因此, 酸碱中和反应的最佳溶剂是乙酸乙酯。

表 4 反应溶剂对酸碱中和反应的影响

Table 4 Effect of solvent on yield of neutralization

solvent	water	ethyl acetate	methyl dichloromethane
yield/%	50	94	70 30

### 3.3.2 反应温度对酸碱中和反应收率的影响

在乙酸乙酯作为溶剂,  $n(1,1'$ -二羟基-5,5'-联四唑二水合物) :  $n(\text{盐酸羟胺})$  :  $n(\text{碳酸氢钠}) = 1 : 2 : 2$ , 反应时间为 2 h 的条件下, 考察反应温度对 TKX-50 收率的影响, 具体结果见表 5。

表 5 反应温度对酸碱中和反应收率的影响

Table 5 Effect of reaction temperature on yield of neutralization

temperature/°C	20	30	40	50	55
yield/%	27	55	71	94	93

由表 5 可见, 随着反应温度的增加, TKX-50 收率增大, 当温度升至 50 °C 时, 收率最高, 达 94%, 之后再升高温度, 收率变化不大, 这可能是因为反应温度低时, 酸碱中和速率慢, 收率较低; 随着温度的升高, 酸碱中和反应速率变快, 收率逐渐提高。因此, 适宜的温度为 50 °C。

### 3.3.3 反应时间对酸碱中和反应收率的影响

在 50 °C, 乙酸乙酯作为溶剂,  $n(1,1'$ -二羟基-5,5'-联四唑二水合物) :  $n(\text{盐酸羟胺})$  :  $n(\text{碳酸氢钠}) = 1 : 2 : 2$  的条件下, 考察反应时间对 TKX-50 收率的影响, 具体结果见表 6。

表 6 反应时间对酸碱中和收率的影响

Table 6 Effect of reaction time on yield of neutralization

time/h	0.5	1	2	3
yield/%	30	77	94	94

由表 6 可见, 随着反应时间的增加, 收率增大, 2 h 时收率最大, 达 94%, 再延长反应时间收率不再增加。这可能是因为 2 h 时酸碱中和完全反应。因此, 适宜的反应时间为 2 h。

## 4 结 论

(1) 以乙二醛原料, 经过肟化、氯化、叠氮化-环合和酸碱中和等反应合成了 TKX-50。并利用核磁共振、红外、质谱、元素分析等对产物进行了表征。此法避免了敏感中间产物二叠氮基乙二肟的以固体形式存在, 使得该方法操作安全; 直接在萃取液中通氯气发生环合反应, 使得该方法操作简单; 利用酸碱中和直接合成 TKX-50, 使得该方法操作简单。因此, 该方法合成 TKX-50, 具有一定的工业化应用前景。

(2) 优化了叠氮化-环合反应条件: 以丙酮与水作为混合溶剂,  $n(\text{二氯乙二肟})$  :  $n(\text{叠氮化钠}) = 1 : 2.4$ , 反应温度为 0 °C, 反应时间为 1.5 h, 收率为 88%。

(3) 优化了酸碱中和反应条件: 溶剂为乙酸乙酯,  $n(1,1'$ -二羟基-5,5'-联四唑二水合物) :  $n(\text{盐酸羟胺})$  :  $n(\text{碳酸氢钠}) = 1 : 2 : 2$ , 反应时间为 2 h, 反应温度为 50 °C, 收率为 94%。

## 参考文献:

- [1] 彭蕾, 李玉川, 杨雨璋, 等. 双环和多环四唑含能化合物的合成研究进展[J]. 有机化学, 2012, 32: 667-676.  
PENG Lei, LI Yu-chun, YANG Yu-zhang, et al. Research progress in synthesis of energetic compounds of bicycle-and multiciclo-tetrazoles[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2012, 32: 667-676.
- [2] 居平文, 凌亦飞, 王桂香, 等. 一种新型高氮含能化合物 5-((5-硝基-2H-四唑-2-基)甲基)-1H-四唑-1-醇的合成与表征[J]. 有机化学, 2015, 35: 236-240.  
JU Ping-wen, LING Yi-fei, WANG Gui-xiang, et al. Synthesis and characterization of a novel high nitrogen energetic compound 5-((5-Nitro-2H-tetrazol-2-yl) methyl)-1H-tetrazol-1-ol [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2015, 35: 236-240.
- [3] Tselinskii I V, Mel'nikova S F, Romanova T V. Synthesis and reactivity of carbhydroximoyl azides: I. aliphatic and aromatic carbhydroximoyl azides and 5-Substituted 1-hydroxytetrazoles based thereon[J]. *Russia Journal of Organic Chemistry*, 2001, 37(3): 455-461.
- [4] 毕福强, 樊学忠, 许成, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑的合成及理论研究[J]. 火炸药学报, 2013, 36(4): 22-25.  
BI Fu-qiang, FAN Xue-zhong, XU Cheng, et al. Synthesis and theoretical study of 1,1'-dihydroxy-5,5'-bistetrazole [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(4): 22-25.
- [5] Gao H, Shreeve J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111: 7377-7436.
- [6] 黄海丰, 周智明. 基于有机阴离子的含能离子盐研究进展[J]. 火

- 炸药学报, 2012, 35(6): 1-10.
- HUANG Hai-feng, ZHOU Zhi-ming. Progress of study on organic anion based on energetic salts[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(6): 1-10.
- [7] Fischer N, Fischer D, Klapotke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials-the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 20418-20422.
- [8] 朱周朔, 姜振明, 王鹏程, 等. 5,5'-联四唑-1,1'-二氧羟胺的合成及其性能[J]. 含能材料, 2014, 22(3): 332-336.
- ZHU Zhou-shuo, JIANG Zheng-ming, WANG Peng-cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3): 332-336.
- [9] 周智明, 梁丽轩, 唐立伟, 等. 一种 5,5'-联四唑-1,1'-二氧羟胺盐(TKX-50)的合成方法. CN: 103524444[P], 2014.
- [10] 毕福强, 肖川, 许成, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐的合成与性能[J]. 含能材料, 2014, 22(2): 272-273.
- BI Fu-qiang, XIE Chuan, XU Cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 272-273.
- [11] 毕福强, 王伯周, 王锡杰, 等. 1,4-二硝基呋咱并[3,4-b]哌嗪(DNFP)的合成[J]. 含能材料, 2009, 17(5): 537-540.
- BI Fu-qiang, WANG Bo-zhou, XANG Xi-jie, et al. Synthesis of 1,4-dinitrofurazano[3,4-b] piperazine (DNFP)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(5): 537-540.
- [12] Peet P L, Connell T U, Gunawan G, et al. A click chemistry approach to 5,5'-disubstituted-3,3'-bisoxazoles from dichloroglyoxime and alkynes: luminescent organometallic rhenium bisoxazole complexes[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2013, 78: 7298-7304.
- [13] Innokent'evich V V, losifovna T S. Method for preparing dichloroglyoxime: RU. 2313517[P], 2006.

## Improved Synthesis of TKX-50

JU Ping-wen, LING Yi-fei, GU Yu-fan, LUO Jun

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** Dihydroxylammonium 1,1'-diolate-5,5'-bistetrazole (TKX-50) was synthesized with a total yield of 63% via the reactions of oximation, chloration, azidation-cyclization and neutralization using glyoxal as starting material, and its structure was characterized by NMR, MS, IR. The effects of solvent, temperature and reaction time of azidation-cyclization reaction to synthesize an important intermediate 5,5'-bistetrazole-1,1'-diol dihydrate were optimized, as well as the neutralization reaction from 5,5'-bistetrazole-1,1'-diol dehydrate to TKX-50. Results show that the optimal conditions for azidation-cyclization are determined as: mixed solvent of acetone-water at 0 °C for 1.5 h and then extracted by diethyl ether, and the extract liquor directly into hydrogen chloride gas with the yield up to 88%. And for the neutralization reaction, the optimal conditions are as following: solvent of acetic ether at 50 °C for 2 h, with the yield of 94%.

**Key words:** dihydroxylammonium 1,1'-diolate-5,5'-bistetrazole (TKX-50); 5,5'-bistetrazole-1,1'-diol dihydrate; cyclization

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.09.010