

文章编号: 1006-9941(2014)04-0447-07

2,2,4,4-四硝基金刚烷的合成与表征

孙露, 凌亦飞, 张萍萍, 罗军

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以金刚烷酮为原料, 经 Baeyer-Villiger 氧化、内酯重排、缩酮化、氧化和偕硝化等单元反应合成了 2,2,4,4-四硝基金刚烷。优化了重要中间体 4,4-乙撑二氧基金刚烷-2-酮的合成方法。使用绿色硝化剂五氧化二氮对酮肟进行偕硝化反应, 考察了溶剂、温度、反应时间、物料配比对第一步偕硝化反应的影响, 确定了最佳反应条件: 溶剂为二氯甲烷, $n(4,4\text{-乙撑二氧基-2-金刚烷酮}) : n(\text{五氧化二氮}) = 1 : 3$, 反应温度为 45 °C, 反应时间为 30 min, 收率为 52.3%。本路线总收率为 14.2%, 是文献报道的 2.9 倍。

关键词: 有机化学; 2,2,4,4-四硝基金刚烷; 金刚烷酮; 合成; 硝化; 五氧化二氮

中图分类号: TJ55; O624.11

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.004

1 引言

多硝基金刚烷(PNA)由于含有较高能量密度,且稳定性较好,是一类具有较大应用前景的耐热、钝感含能材料,其能量和爆轰性能随着所含硝基数目的增加而提高^[1]。计算表明,八个硝基金刚烷的输出能量与 HMX 相当。美国陆军武器研究发展和工程中心(ARDEC)从 20 世纪 80 年代开始就注意到多硝基金刚烷,并将之列入到 21 世纪发展战略中^[2]。多硝基金刚烷的合成多采用间接法合成,目前合成出的多硝基金刚烷有 1,3,5,7-四硝基金刚烷^[3]、2,2-二硝基金刚烷^[4]、2,2,6,6-四硝基金刚烷^[4]、2,2,4,4-四硝基金刚烷^[5]、2,2,4,4,6,6-六硝基金刚烷^[6]和 1,2,2-三硝基金刚烷^[7]。

金刚烷具有三维笼状碳骨架,结构紧密,具有较好的热安定性和起爆感度。2,2,4,4-四硝基金刚烷的密度为 1.65 g·cm⁻³,熔点为 138 °C^[5]。计算表明,它的生成热为 -123.65 kJ·mol⁻¹,爆速为 7350 m·s⁻¹,C-J 压力为 23.58 GPa^[8],可用于钝感炸药以及推进剂配方中。Dave^[5]报道了 2,2,4,4-四硝基金刚烷的唯一合成路线,总收率为 4.9%。此合成路线存在以下缺点:(1)关于重要的中间体 4,4-乙撑二氧基金刚烷-2-酮的合成,内酯重排和氧化反应产率低,并且内

酯重排反应产物和原料分离困难;(2)采用无水硝酸进行酮肟的偕硝化反应,产率较低。为解决上述问题,本研究采用新工艺合成了 2,2,4,4-四硝基金刚烷,优化了重要中间体 4,4-乙撑二氧基金刚烷-2-酮的合成方法,并使用绿色硝化剂五氧化二氮对酮肟进行偕硝化反应,提高了 2,2,4,4-四硝基金刚烷的总收率。

2 实验部分

2.1 合成路线

合成路线见 Scheme 1。

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 500 MHz 核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Vario EL-III 型元素分析仪(德国 Elementar 公司); WRS-1B 数字熔点仪(上海申光仪器仪表有限公司)。

五氧化二氮和邻碘苯磺酸钠分别参考文献[9]和[10]自制,其它试剂均为市售分析纯,使用前未经处理。

2.3 合成实验

2.3.1 4-氧杂三环[4.3.1.1^{3,8}]十一烷-5-酮(1)的合成

向 500 mL 三口烧瓶中加入 10 g(66 mmol)金刚烷酮、100 mL 二氯甲烷和 100 mL 饱和碳酸氢钠水溶液,常温条件下分三次滴加共 3 倍当量的 40% 过氧乙酸的乙酸溶液,每隔 6 h 滴加一次,每次 12.8 g,每次滴加前补加 5 g 碳酸氢钠,全部滴加完后反应 12 h,薄层色谱(TLC)显示反应结束。用二氯甲烷(2×100 mL)萃取,合并有机相,有机相用饱和碳酸氢

收稿日期: 2013-09-04; 修回日期: 2013-11-04

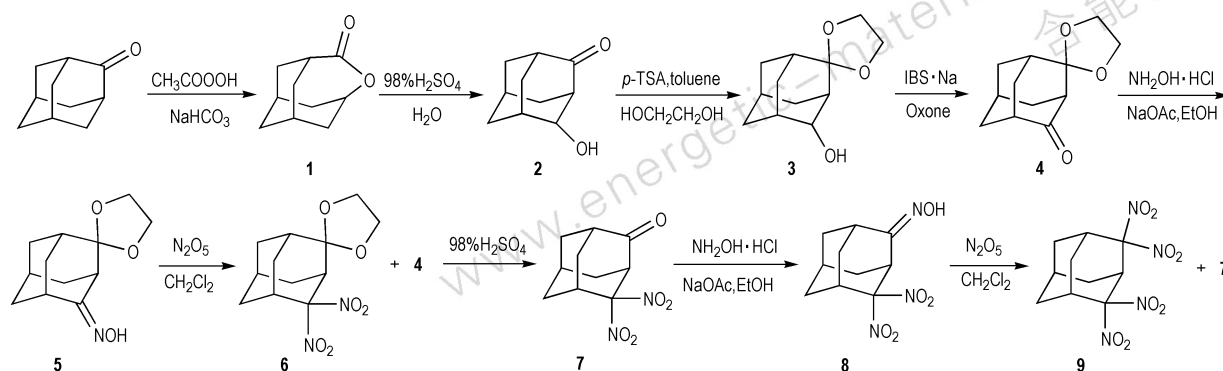
作者简介: 孙露(1989-),女,硕士研究生,主要从事精细合成研究。

e-mail: sunlu07@126.com

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

钠水溶液和饱和食盐水洗两次, 收集有机相, 无水硫酸钠干燥, 过滤后减压蒸馏除溶剂, 得白色固体 10.9 g, 收率 98.6%, m. p. 286.5 ~ 288 °C (文献值: 286 ~ 289 °C^[11])。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 4.37 ~ 4.51 (m, 1H), 3.02 (t, *J*=5.8 Hz, 1H), 1.64 ~ 2.06

(m, 12H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 179.00, 73.19, 41.24, 35.76, 33.78, 30.95, 25.83; FT-IR (ν/cm⁻¹): 2914, 2852, 1441 (C—H), 1708 (C=O), 1165 (C—O)。Anal. Calcd for C₁₀H₁₄O₂: C, 72.26; H, 8.49; Found: C, 72.47; H, 8.68。



Scheme 1

2.3.2 4-羟基金刚烷-2-酮(2)的合成

向 100 mL 单口烧瓶中加入 11 g (66 mmol) 化合物 **1** 和 50 mL 浓硫酸, 60 °C 反应 5 h, 反应结束后将反应液倒入 100 mL 冰水中, 过滤, 滤饼用水洗 2 次, 滤液先用二氯甲烷 (2×50 mL) 萃取, 回收 3.5 g 原料 **1**, 再加入 100 mL 水, 110 °C 回流 8 h。用二氯甲烷 (3×100 mL) 萃取, 合并有机相, 有机相用饱和碳酸氢钠水溶液洗两次, 无水硫酸钠干燥, 过滤后减压蒸馏除溶剂, 粗产品用二氯甲烷/正己烷重结晶, 得白色颗粒状晶体 5.8 g, 产率 77.3% (以反应的化合物 **1** 计), m. p. 317.2 ~ 319.4 °C (文献值: 316 ~ 320 °C^[11])。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 4.29 (dd, *J*=5.1, 3.1 Hz, 1H), 2.65 (s, 1H), 2.51 (s, 1H), 2.42 (d, *J*=13.0 Hz, 1H), 1.89 ~ 2.12 (m, 10H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 217.07, 78.19, 54.47, 46.59, 38.90, 37.70, 35.21, 33.71, 33.18, 26.29; FT-IR (ν/cm⁻¹): 3390 (O—H), 2916, 2856, 1450 (C—H), 1698 (C=O), 1046 (C—O)。Anal. Calcd for C₁₀H₁₄O₂: C, 72.26; H, 8.49; Found: C, 72.3; H, 8.69。

2.3.3 4,4-乙撑二氧基金刚烷-2-酮(4)的合成

向 250 mL 单口烧瓶中加入 5.7 g (34 mmol) 化合物 **2**、1.62 g (8.6 mmol) 对甲苯磺酸、2.83 mL (51 mmol) 乙二醇和 175 mL 甲苯, 加热至 125 °C 回流, 甲苯共沸除水, 反应 3 h, TLC 显示反应结束。减

压蒸馏除甲苯得深棕色油状液体, 油状液体用 100 mL 二氯甲烷溶解, 有机相用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和食盐水洗两次, 收集有机相, 无水硫酸钠干燥, 过滤后减压蒸馏除溶剂, 得 7.1 g 浅棕色油状液体, 待用。

向 250 mL 单口烧瓶中加入 16.63 g (27 mmol) 碾磨过的过硫酸氢钾复盐和 80 mL 乙酸乙酯, 常温搅拌 2 h, 再将 0.207 g (0.68 mmol) 邻碘苯磺酸钠、以上所得的 7.1 g 油状液体和 34 g 无水硫酸钠加入反应瓶中, 70 °C 反应 6 h。过滤, 滤饼用乙酸乙酯洗涤, 减压蒸馏除溶剂得 6.95 g 黄色油状液体, 采用柱层析分离得无色液体 6.5 g, 两步总收率为 92.9%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 3.81 ~ 4.04 (m, 4H), 2.53 (d, *J*=27.5 Hz, 2H), 2.34 ~ 2.09 (m, 2H), 1.76 ~ 2.05 (m, 8H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 214.07, 111.86, 64.85, 64.65, 56.14, 45.44, 38.85, 37.40, 36.26, 33.73, 32.06, 26.22; FT-IR (ν/cm⁻¹): 2931, 2860, 1451 (C—H), 1713 (C=O), 1119 (C—O)。Anal. Calcd for C₁₂H₁₆O₃: C, 69.21; H, 7.74; Found: C, 69.05; H, 7.82。

2.3.4 4,4-乙撑二氧基金刚烷-2-酮肟(5)的合成

向 250 mL 单口烧瓶中加入 5 g (24 mmol) 化合物 **4** 和 150 mL 乙醇, 搅拌至液体全部溶解, 再加入 3.35 g (48 mmol) 盐酸羟胺和 7.86 g (96 mmol) 乙酸钠, 常温反应 12 h。减压蒸馏除乙醇得固体, 固体用 75 mL 二氯甲烷溶解, 有机相用饱和碳酸氢钠水溶

液洗两次,收集有机相,无水硫酸钠干燥,过滤后减压蒸馏除溶剂,粗产品用乙醇重结晶,得白色颗粒状晶体 4.92 g,收率 91.8%, m. p. 115.2 ~ 117.8 °C (文献值: 116 ~ 120 °C^[5])。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.19 (s, 1H), 3.92 ~ 4.08 (m, 4H), 3.61 (s, 1H), 2.52 (s, 1H), 2.09 (ddd, *J*=14.5, 7.5, 2.6 Hz, 3H), 1.75 ~ 1.93 (m, 7H)。¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 164.65, 164.23, 111.09, 110.98, 64.66, 64.49, 44.91, 38.42, 37.57, 36.89, 36.81, 36.55, 36.51, 35.16, 35.03, 34.03, 34.00, 33.92, 32.81, 27.66, 26.66, 26.58。FT-IR (ν /cm⁻¹): 3209 (O—H), 2915, 2852, 1447 (C—H), 1666 (—C=N—), 1120 (C—O)。Anal. Calcd for C₁₂H₁₇NO₃: C, 64.55; H, 7.67; N, 6.27; Found: C, 64.62; H, 7.69; N, 6.22。

2.3.5 2,2-二硝基-4,4-乙撑二氧基金刚烷(6)的合成

向 250 mL 三口烧瓶中加入 3.65 g (16.4 mmol) 化合物 5 和 164 mL 干燥后的二氯甲烷,搅拌至固体溶解,再加入 5 g 无水硫酸钠和 2.94 g (49.2 mmol) 尿素,45 °C 回流,将 5.3 g (49.2 mmol) 五氧化二氮溶于 20 mL 干燥后的二氯甲烷,在氮气保护下慢慢滴加入反应瓶中,10 min 内滴加完,开始滴加到反应结束共 30 min。将反应液倒入冷的饱和碳酸氢钠水溶液中,用二氯甲烷(3×75 mL)萃取,收集有机相,无水硫酸钠干燥,过滤后减压蒸馏除溶剂,得黄色油状液体,采用柱层析分离得 2.43 g 白色固体,回收 0.76 g 4,4-乙撑二氧基金刚烷-2-酮(4),收率 52.4%, m. p. 232.6 ~ 233.9 °C。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 4.04 ~ 4.08 (m, 1H), 3.87 ~ 3.96 (m, 2H), 3.80 ~ 3.86 (m, 1H), 3.39 (s, 1H), 3.28 (d, *J*=2.8 Hz, 1H), 2.36-2.43 (m, 1H), 2.24 (dd, *J*=14.1, 2.9 Hz, 1H), 1.56 ~ 2.03 (m, 8H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 123.13, 109.69, 64.81, 64.34, 41.20, 35.53, 34.03, 33.99, 32.45, 32.23, 30.75, 24.31。FT-IR (ν /cm⁻¹): 2930, 2861, 1459 (C—H), 1572, 1314 (—NO₂), 1131 (C—O)。Anal. Calcd for C₁₂H₁₆N₂O₆: C, 50.70; H, 5.67; N, 9.85; Found: C, 50.76; H, 5.69; N, 9.81。

2.3.6 4,4-二硝基金刚烷-2-酮(7)的合成

向 100 mL 的单口烧瓶中加入 1.7 g (6 mmol) 化合物 6 和 60 mL 二氯甲烷,搅拌至固体溶解,再加入 21 mL 浓硫酸,常温反应 1 h。将反应液倒入冰水中,用二氯甲烷(3×50 mL)萃取,合并有机相,有机相用饱和碳酸氢钠水溶液洗两次,收集有机相,无水硫酸钠

干燥,过滤后减压蒸馏除溶剂,粗产品用二氯甲烷/正己烷重结晶,得白色颗粒状晶体 1.40 g,收率 97.4%, m. p. 245.6 ~ 247.2 °C (文献值: 246 ~ 247 °C^[5])。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 3.82 (s, 1H), 3.32 (dd, *J*=5.5, 2.7 Hz, 1H), 2.72 (s, 1H), 1.81 ~ 2.33 (m, 9H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 206.66, 123.36, 51.89, 43.87, 40.06, 38.03, 34.24, 33.87, 30.52, 25.62; FT-IR (ν /cm⁻¹): 2947, 2877, 1449 (C—H), 1727 (C=O), 1562, 1315 (—NO₂)。Anal. Calcd for C₁₀H₁₂N₂O₅: C, 50.02; H, 5.04; N, 11.66; Found: C, 50.14; H, 5.06; N, 11.62。

2.3.7 4,4-二硝基金刚烷-2-酮肟(8)的合成

向 100 mL 的单口烧瓶中加入 1.4 g (5.4 mmol) 化合物 7 和 75 mL 乙醇,搅拌至固体全部溶解,再加入 0.72 g (10.8 mmol) 盐酸羟胺和 2.88 g (21.6 mmol) 乙酸钠,常温反应 12 h。减压蒸馏除乙醇得固体,固体用 50 mL 二氯甲烷溶解,有机相用饱和碳酸氢钠水溶液洗两次,收集有机相,无水硫酸钠干燥,过滤后减压蒸馏除溶剂,粗产品用乙醇重结晶,得白色颗粒状晶体 1.24 g,收率 89.9%, m. p. 183.1 ~ 185.8 °C (文献值: 182 ~ 185 °C^[5])。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.74 (s, 2H), 4.99 (s, 1H), 4.01 (s, 1H), 3.62 (s, 1H), 3.42 (d, *J*=19.1 Hz, 2H), 2.69 (s, 1H), 2.00 ~ 2.16 (m, 12H), 1.92 (t, *J*=13.3 Hz, 4H), 1.81 (d, *J*=13.5 Hz, 2H)。¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 159.19, 158.30, 122.28, 122.20, 41.74, 39.09, 36.80, 36.31, 35.33, 34.81, 34.28, 33.96, 33.87, 33.81, 32.57, 32.33, 29.71, 26.84, 25.60, 25.40。FT-IR (ν /cm⁻¹): 3278 (O—H), 2932, 2862, 1457 (C—H), 1671 (—C=N—), 1589, 1312 (—NO₂)。Anal. Calcd for C₁₀H₁₃N₃O₅: C, 47.06; H, 5.13; N, 16.46; Found: C, 47.23; H, 5.14; N, 16.39。

2.3.8 2,2,4,4-四硝基金刚烷(9)的合成

向 250 mL 三口烧瓶中加入 1.1 g (4.3 mmol) 4,4-二硝基金刚烷-2-酮肟(8)和 43 mL 干燥的二氯甲烷,搅拌至固体全部溶解,再加入 2.5 g 无水硫酸钠和 0.77 g (12.9 mmol) 尿素,45 °C 回流,将 1.39 g (12.9 mmol) 五氧化二氮溶于 10 mL 干燥的二氯甲烷中,在氮气保护下慢慢滴加入反应瓶中,10 min 内滴加完,开始滴加到反应结束共 30 min。将反应液倒入冷的饱和碳酸氢钠溶液中,用二氯甲烷(3×50 mL)萃取,收集有机相,无水硫酸钠干燥,过滤后减压蒸馏

除溶剂,得黄色油状液体,采用柱层析分离得 0.65 g 白色固体,回收 0.36 g 4,4-二硝基金刚烷-2-酮(7),收率 48.1%, m. p. 138.4 ~ 139.5 °C (文献值: 138 ~ 140 °C^[5])。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 4.67 ~ 4.73 (m, 1H), 3.40 (d, *J*=2.5 Hz, 2H), 2.74 ~ 2.82 (m, 1H), 2.29 ~ 2.35 (m, 3H), 1.79 ~ 2.09 (m, 5H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ: 122.29, 39.13, 34.55, 32.06, 30.74, 23.34; FT-IR (ν /cm⁻¹): 2958, 1470 (C—H), 1577, 1305 (—NO₂)。Anal. Calcd for C₁₀H₁₂N₄O₈: C, 37.98; H, 3.82; N, 17.72; Found: C, 38.07; H, 3.75; N, 17.63。

3 结果与讨论

3.1 4,4-乙撑二氧基金刚烷-2-酮(4)的合成工艺

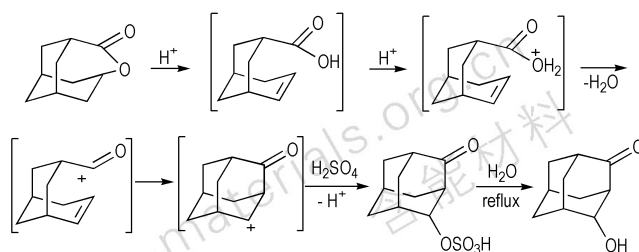
关于 4,4-乙撑二氧基金刚烷-2-酮的合成, Jean-Ho Chu^[12]等采用两步合成法,先将金刚烷酮直接氧化成金刚烷-2,4-二酮,再进行羰基的单保护,此法第一步的产率低,两步总收率为 31%; Faulkner^[11,13]等采用四步合成法,先通过两步合成化合物 2,再将化合物 2 保护后氧化合成了 4,4-乙撑二氧基金刚烷-2-酮,虽然此法比第一种方法多两步,但此法总收率比第一种方法要高,总收率为 55%。本研究采用第二种方法合成 4,4-乙撑二氧基-2-金刚烷酮,改进了化合物 1 和化合物 2 的合成方法,并采用了新的氧化方法将化合物 3 氧化成 4,4-乙撑二氧基金刚烷-2-酮,总收率提高到 70.2%。

3.1.1 4-氧杂三环[4.3.1.1^{3,8}]十一烷-5-酮(1)的合成工艺

金刚烷酮通过 Baeyer-Villiger 反应可以合成化合物 1。Faulkner^[11]等通过 SeO₂ 催化双氧水与金刚烷酮反应合成化合物 1,收率为 96%。Takayoshi Hara^[14]等通过 Sn/TN 催化双氧水与金刚烷酮反应合成化合物 1,收率为 81%。双氧水与金刚烷酮进行 Baeyer-Villiger 反应所需催化剂如二氧化硒、负载锡等都很昂贵。本研究采用过氧乙酸在碱性条件下与金刚烷酮反应合成化合物 1,此法不需用到昂贵的催化剂,后处理也简单,收率可达 98.6%。

3.1.2 4-羟基金刚烷-2-酮(2)的合成

金刚烷酮在催化剂存在下通过双氧水直接氧化可合成 4-羟基金刚烷-2-酮,但此法产率只有 40%^[15]。其中生成的内酯 1 在酸性条件下进行内酯的重排反应合成,其反应机理如 Scheme 2 所示:



Scheme 2 Reaction mechanism of acid catalyzed rearrangement to afford 4-hydroxyadamantan-2-one

Faulkner^[11]用 50% 的硫酸催化化合物 1 的重排反应合成 4-羟基金刚烷-2-酮,反应不能完全进行,造成了原料和产物分离较困难,产率为 70%。本研究参考 Gilbert^[16-17]等采用的方法,改用浓硫酸催化此反应。使用浓硫酸会生成金刚烷醇单硫酸酯,此化合物易溶于水,所以进行水解反应之前,可用二氯甲烷萃取回收原料 1。单硫酸酯在水中加热回流条件下就能进行水解反应生成化合物 2,用二氯甲烷萃取把化合物从水中分离出来,粗产品重结晶后可得纯品。此法产率有所提高,可达 77.3%。

3.1.3 羟基氧化反应

将金刚烷仲碳上羟基氧化成羰基,文献已报道了多种氧化方法。Kikukawa^[18]等以 TBA₈ [{ Zn(OH₂) (μ₃-OH) }₂ { Zn(OH₂)₂ }₂ { γ-HSiW₁₀O₃₆ }₂] · 9H₂O 催化双氧水氧化金刚烷醇合成金刚烷酮,产率 89%; Hara^[19]等以 [Pd(OH)₂]⁻ / PO₄³⁻ / NiZn 催化氧气氧化金刚烷醇合成金刚烷酮,产率 96%。由此可见,虽然在催化剂催化下双氧水和氧气的氧化产率很高,但这两种方法所需催化剂都难以制得。Numan^[13]等采用琼斯氧化法合成 4,4-乙撑二氧基金刚烷-2-酮,保护和氧化两步的总收率为 80%。

本研究参考 Uyanik^[20]等采用的氧化方法,用邻碘苯磺酸钠催化 Oxone 氧化合成 4,4-乙撑二氧基金刚烷-2-酮,邻碘苯磺酸钠用量为 2 mol (每 100 mol 化合物 3)。此法后处理简单,过滤除固体后将溶剂乙酸乙酯直接蒸除就可以得到产物;并且此法产率高,保护和氧化两步总收率可达 92.9%。

3.2 基于五氧化二氮绿色硝化剂的借硝化反应

金刚烷上借二硝基的引入主要有两种方法:第一种是酮脞直接与 98% 硝酸进行借硝化反应;第二种是酮脞经过次卤酸氧化卤化、还原和硝基取代反应生成借二硝基。Archibald^[4]等以 2-金刚烷酮脞为原料

合成 2,2-二硝基金刚烷,采用第一种偕硝化方法,收率为 21%,采用第二种方法三步总收率为 46%。Dave^[5]等采用的是以上第一种偕硝化的方法,第一步偕硝化产率为 35.3%,第二步偕硝化的产率为 29%。

本研究使用绿色硝化剂五氧化二氮进行偕硝化反应,第一步产率提高到 52.4%,第二步产率提高到 48.1%。以第一步偕硝化反应为模版,控制化合物 5 的加入量为 2 mmol,溶剂的加入量为 20 mL,考察反应介质、反应时间、反应温度及物料比对收率的影响。

3.2.1 物料配比的影响

在 45 °C 下,以二氯甲烷为溶剂,反应时间为 30 min,改变 N₂O₅ 加入量,考察化合物 5 与 N₂O₅ 物料比对收率的影响,结果见表 1。

表 1 物料比对收率的影响

Table 1 Effect of molar ratio of the materials on yield

$n(5) : n(N_2O_5)$	1 : 2	1 : 2.5	1 : 3	1 : 3.5	1 : 4
yield/%	44.6	46.2	52.4	48.7	45.3

由表 1 可见,随着 N₂O₅ 量的增加收率呈先升高后降低的趋势,物料比为 1 : 3 时,产率达最高。由于 N₂O₅ 在该反应中既作为硝化剂又作为氧化剂,因此至少加入两倍当量的 N₂O₅,底物才能反应完全。N₂O₅ 在回流条件下易分解,增加 N₂O₅ 的量可保证反应的顺利进行,收率会提高;当 N₂O₅ 的量继续增加时,体系酸性会越强,产物和原料都更易变成酮,收率有所降低。因此,适宜的物料比为 $n(5) : n(N_2O_5) = 1 : 3$ 。

3.2.2 反应介质的影响

在 45 °C 下, $n(5) : n(N_2O_5) = 1 : 3$,反应时间为 30 min,选取了硝基甲烷、二氯甲烷、乙腈、氯仿为反应介质,考察反应介质对收率的影响,结果见表 2。

表 2 反应介质对收率的影响

Table 2 Effect of solvent on yield

solvent	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CH ₃ NO ₂	CH ₃ CN
yield/%	52.4	51.3	33.7	36.8

由表 2 可见,二氯甲烷的和氯仿两种氯代烃对反应更有利,收率高于硝基甲烷和乙腈。这种结果可能是:酮肟和 N₂O₅ 在二氯甲烷和氯仿中溶解度更好,使得原料浓度更高,因此有利于反应进行。硝基甲烷和乙腈都与水互溶,后处理时反应液加入冰水淬灭后,造成产物分离更困难,损失较大。和二氯甲烷相比,氯

仿毒性更大,所以选择二氯甲烷为后续实验的溶剂。

3.2.3 反应时间的影响

在 45 °C 下,以二氯甲烷为溶剂, $n(5) : n(N_2O_5) = 1 : 3$,考察反应时间对收率的影响,具体结果见表 3。

表 3 反应时间对收率的影响

Table 3 Effect of reaction time on yield

time/min	10	20	30	40	50
yield/%	33.2	41.8	52.4	46.4	43.4

由表 3 可见,随着反应时间的增加,收率呈先升高后降低的趋势,30 min 时收率最高。由于此反应过程中会生成硝酸,而产物长期处于酸性条件下不稳定,会发生分解生成酮,因此反应时间过长就可能产物分解,收率降低。因此,适宜的反应时间为 30 min。

3.2.4 反应温度的影响

以二氯甲烷为溶剂, $n(5) : n(N_2O_5) = 1 : 3$,反应时间为 30 min,考察反应温度对收率的影响,结果见表 4。

表 4 反应温度对收率的影响

Table 4 Effect of reaction temperature on yield

temperature/°C	35	40	45	50	55
yield/%	26.1	45.6	52.4	48.3	42.2

由表 4 可见,反应温度低时,硝化体系硝化能力降低,反应速率慢,收率较低;随着温度的升高,硝化能力增强,收率逐渐提高;继续升高温度,N₂O₅ 分解加剧,参与反应的 N₂O₅ 量减少,收率有所下降。因此,适宜的反应温度为 45 °C。

3.2.5 正交实验

综合上述单因素试验,以二氯甲烷为溶剂,选取物料配比 A [$n(5) : n(N_2O_5)$]、反应时间 B (min)、反应温度 C (°C) 三因素,每个因素各取三水平(见表 5)。采用 L₉(3³) 正交表,结果见表 6。

表 5 因素水平表

Table 5 Table of factors and levels

level	A $n(5) : n(N_2O_5)$	B time/min	C temperature/°C
1	1 : 2.5	20	35
2	1 : 3	30	40
3	1 : 3.5	40	45

表6 正交试验结果

Table 6 Results of orthogonally designed tests

entry	A $n(5) : n(N_2O_5)$	B time/min	C temperature/°C	yield/%
1	1 : 2.5	20	35	22.3
2	1 : 2.5	30	40	44.2
3	1 : 2.5	40	45	46.1
4	1 : 3	20	40	39.4
5	1 : 3	30	45	52.4
6	1 : 3	40	35	41.6
7	1 : 3.5	20	45	47.8
8	1 : 3.5	30	35	38.2
9	1 : 3.5	40	40	46.1
K_1	112.6	109.5	102.1	
K_2	133.4	134.8	129.7	
K_3	132.1	133.8	146.3	
k_1	37.53	36.5	34.03	
k_2	44.47	44.93	43.23	
k_3	40.03	44.6	48.77	
R	6.94	8.43	14.74	

由表6可见,极值 $R_3 > R_2 > R_1$, 因此三个因素对收率影响的主次顺序为: B(反应温度) > C(反应时间) > A(物料配比), 即反应温度对收率影响最大, 反应时间次之, 物料配比影响最小。物料配比 A 因素列: $K_2 > K_3 > K_1$; 反应时间 B 因素列: $K_2 > K_3 > K_1$; 反应温度 C 因素列: $K_3 > K_2 > K_1$, 试验指标是收率, 指标越大越好, 所以挑选每个因素列中 K 值最大对应的水平, 因此, 最优水平组合为 $A_2B_2C_3$, 即物料配比 $n(5) : n(N_2O_5) = 1 : 3$, 反应时间 30 min, 反应温度 45 °C。

3.2.6 优化条件下稳定性实验

根据正交试验结果, 以二氯甲烷为溶剂, $n(5) : n(N_2O_5) = 1 : 3$, 反应时间为 30 min, 反应温度为 45 °C 优化条件下, 进行平行实验。结果列于表7。

由表7可见, 正交试验优化的条件下, 偕硝化反应的平均收率为 52.3%, 与以上正交试验结果保持一致。

表7 优化条件下稳定性实验

Table 7 Stability tests under optimized conditions

entry	1	2	3	4	average
yield/%	52.4	51.8	52.8	52.2	52.3

4 结论

(1) 以金刚烷酮为原料, 经过 Baeyer-Villiger 反应、内酯重排、缩酮化、氧化、脱保护、两步偕硝化等反

应合成了 2,2,4,4-四硝基金刚烷, 总收率为 14.2%, 是文献报道结果的 2.9 倍, 并利用核磁共振、红外、元素分析等对产物进行了表征。

(2) 改进了重要中间体 4,4-乙撑二氧基金刚烷-2-酮的合成方法, 总收率较文献提高了 15.2%。

(3) 改用绿色硝化剂五氧化二氮进行偕硝化反应, 并优化了偕硝化反应的工艺, 确定了适宜的反应条件: 溶剂为二氯甲烷, $n(5) : n(N_2O_5) = 1 : 3$, 反应温度为 45 °C, 反应时间为 30 min, 收率为 52.3%。

参考文献:

- [1] 许晓娟, 肖鹤鸣, 居学海, 等. 多硝基金刚烷红外光谱和热力学性质的理论研究[J]. 含能材料, 2005, 13(1): 40-44.
XU Xiao-juan, XIAO He-min, JU xue-hai, et al. Theoretical study on the vibrational spectra, thermodynamic properties for polynitroadamantanes[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(1): 40-44.
- [2] 盛涤伦. 新一代炸药——多硝基笼状化合物的研究综述[J]. 火工品, 1995(4): 34-38.
SHENG Di-lun. A novel class of explosives-the summarization of study of the polynitro cage compounds[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 1995(4): 34-38.
- [3] Sollott G P, Gilbert E E. A facile route to 1,3,5,7-tetraaminoadamantane: synthesis of 1,3,5,7-tetranitroadamantane[J]. *J Org Chem*, 1980, 45: 5405-5408.
- [4] Archibald T G, Baum K. Synthesis of polynitroadamantanes: oxidations of oximinoadamantanes[J]. *J Org Chem*, 1988, 53(20): 4646-4649.
- [5] Dave P R, Ferraro M. Synthesis of 2,2,4,4-tetranitroadamantane [J]. *J Org Chem*, 1990, 55: 4459-4461.
- [6] Dave P R, Ferraro L. Composition 2,2,4,4,6,6-hexanitroadamantane: US 5202508 [P], 1993.
- [7] Theodore A, Lida Q. Synthesis of 1,2,2-trinitroadamantane[J]. *J Org Chem*, 1995, 60: 1895-1896.
- [8] 许晓娟. 有机笼状高能密度材料(HEDM)的分子设计和配方设计初探[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
XU Xiao-juan. Primary investigations on the molecular and formulation design of organic cage high energy density materials (HEDM) [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006.
- [9] 何志勇, 罗军, 吕春绪, 等. N_2O_5 硝解 DPT 制备 HMX[J]. 火炸药学报, 2010, 33(2): 1-4.
HE Zhi-yong, LUO Jun, Lü Chun-xu, et al. Synthesis of HMX from DPT by green nitrolysis with dinitrogen[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2010, 33(2): 1-4.
- [10] Dolenc D, Plesnical B. Abstraction of iodine from aromatic iodides by alkyl radicals: steric and electronic effects[J]. *J Org Chem*, 2006, 71: 8028.
- [11] Faulkner D, McKervey M A. The π -route to substituted adamantanes[J]. *J Chem Soc*, 1971, 93(16): 3906-3910.
- [12] Jean-Ho Chu, Wan-Sheung Li, Ito Chao, et al. Face selectivity in the reactions of 2,4-disubstituted adamantanes and their modification by in β -Clusionin solutions[J]. *Tetrahedron*, 2004, 60: 9493-9501.
- [13] Numan H, Wynberg H. Deuterium and the octant rule for ke-

- tones; syntheses and circular dichroism data of chiral 4-deuterioadamantan-2-ones [J]. *J Org Chem*, 1978, 43 (11): 2232–2236.
- [14] Hara T, Hatakeyama M, Kim A, et al. Preparation of clay-supported Sn catalysts and application to Baeyer-Villiger oxidation [J]. *Green Chem*, 2012, 14: 771–777.
- [15] Tejada D C, Moreno A L, Bermejo F A. Non-hemeiron catalysis in C=C, C-C and CH₂ oxidation reactions; oxidative transformations on terpenoids catalyzed by Fe(bpmen)(OTf)₂ [J]. *Tetrahedron*, 2013, 69: 2977–2986.
- [16] Gilbert E E. The synthesis of adamantane-2,4-dione [J]. *Synth Commun*, 1985, 15(1): 53–56.
- [17] Shen D M, Langhorne P. Synthesis of adamantane-2,4-dione: US 5298666 [P], 1994.
- [18] Kikukawa Y, Yamaguchi K, Mizun N. Zinc(II) containing γ -keggin sandwich-type silicotungstate; synthesis in organic media and oxidation catalysis [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 6096–6100.
- [19] Hara T, Sawada J, Nakamura Y, et al. Anionic D-valine-palladium(II) complex supported on a hydroxy double salt with a Brønsted basic phosphate anion; application for a heterogeneous catalyst toward aerobic alcohol oxidation [J]. *Catal Sci Technol*, 2011 (1): 1376–1382.
- [20] Uyanik M, Akakura M, Ishihara K. 2-Iodoxybenzenesulfonic acid as an extremely active catalyst for the selective oxidation of alcohols to aldehydes, ketones, carboxylic acids and enones with oxone [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 251–262.

Synthesis and Characterization of 2,2,4,4-Tetranitroadamantane

SUN Lu, LING Yi-fei, ZHANG Ping-ping, LUO Jun

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: 2,2,4,4-Tetranitroadamantane was synthesized via Baeyer-Villiger oxidation, lactone rearrangement, ketalization, oxidation and gem-nitration etc unit reaction using adamantan-2-one as raw material. The synthesis condition of an important intermediate 4,4-(ethylenedioxy)adamantan-2-one was optimized. The gem-nitration reaction of 4,4-(ethylenedioxy)adamantan-2-one oxime was performed using green nitration agent dinitrogen pentoxide (N₂O₅). The effects of solvent, temperature, reaction time and ratio of material on the first-step gem-nitration reaction were investigated. Results show that the optimum reaction conditions of the reaction are determined as: methylene chloride as solvent, the molar ratio of 4,4-(ethylenedioxy)adamantan-2-one oxime to N₂O₅ is 1 : 3, reaction temperature 45 °C and reaction time 30 min with yield of 52.3%. The overall yield of 2,2,4,4-tetranitroadamantane is 14.2%, which is 1.9 times higher than that reported in reference.

Key words: organic chemistry; 2,2,4,4-tetranitroadamantane; adamantan-2-one; synthesis; nitration; dinitrogen pentoxide

CLC number: Tj55; O624.11

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.004