

文章编号: 1006-9941(2013)04-0549-03

# 立方烷-1,4-二甲酸二甲酯的合成与表征

刘庆<sup>1</sup>, 刘玲<sup>2</sup>, 毕福强<sup>1</sup>, 苏海鹏<sup>1</sup>, 葛忠学<sup>1</sup>, 汪伟<sup>1</sup>, 刘愆<sup>1</sup>, 纪晓唐<sup>1</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 武警黄金部队第五支队, 陕西 西安 710100)

**摘要:** 以环戊烯酮为原料, 与 *N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)经取代反应得到 4-溴环戊-2-烯酮, 再经加成、消除、Diels-Alder 反应获得中间体 2-溴环戊-2,4-二烯酮的二聚体; 所得二聚体在酸性条件下经分子内环化加成反应、Favorskii 重排反应、酯化反应生成目标化合物立方烷-1,4-二甲酸二甲酯, 产物纯度为 99%, 合成总收率约 0.7%。酯化反应所用催化剂为强酸性阳离子交换树脂, 可重复使用 3 次。采用红外光谱、核磁共振氢谱及碳谱、元素分析、质谱等对中间体和立方烷-1,4-二甲酸二甲酯进行了结构表征。

**关键词:** 有机化学; 立方烷; 合成**中图分类号:** TJ55; O62**文献标识码:** A**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.028

## 1 引言

八硝基立方烷(ONC)被称为“超级炸药”, 是目前威力最大的常规炸药<sup>[1-2]</sup>。要合成硝基立方烷, 首先是构建立方烷结构, 并且立方烷本身具有紧密封闭的立方体笼状骨架(C—C 夹角为 90°), 具有如下优点<sup>[3-4]</sup>: (a) 密度大; (b) 较高的生成热和张力能; (c) 良好的动力学稳定性。这些优异的综合性能引起了含能材料领域研究者的广泛关注<sup>[5]</sup>。

关于立方烷结构化合物的合成研究报道较少, Eaton P E<sup>[6]</sup>等报道了立方烷-1,4-二甲酸二甲酯的合成路线, 但是未报道具体实验操作; 国内尚未见此化合物的合成报道。本研究以环戊烯酮为原料, 历经取代、加成、消除、Diels-Alder、环加成、Favorskii 重排、酯化等反应, 合成出立方烷-1,4-二甲酸二甲酯, 对目标物进行了结构表征。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

试剂: 环戊烯酮, 分析纯, 上海金穗生物科技有限公司, 使用前经减压蒸馏; 甲醇, *N*-溴代丁二酰亚胺

(NBS), 甲苯, 氢氧化钠, 乙酸乙酯, 无水硫酸镁, 均为分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 液溴, 工业级, 成都市科龙化工试剂厂; 对甲苯磺酸, 分析纯, 淄博利科精细化工技术有限公司; 离子交换树脂, 分析纯, 北京迪朗生化科技有限公司; 石油醚(60~90), 分析纯, 天津市津东天正精细化学试剂厂; 盐酸, 分析纯, 西安福晨化学试剂有限公司; 乙醚, 分析纯, 四川西陇化工有限公司; 二乙胺, 分析纯, 上海陵尔化工有限公司。

仪器: Nexus870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; ANANCE AV 500 型核磁共振仪, 德国 Bruker 公司; Vario EL 型元素分析仪, 德国 Anlysis 公司。

### 2.2 合成路线

立方烷-1,4-二甲酸二甲酯的合成路线如图 1 所示。首先以环戊烯酮为起始原料, 用 NBS 取代, 生成 4-溴环戊-2-烯酮(I), 再与 Br<sub>2</sub> 加成生成 2,3,4-三溴环戊酮(II), 经消除反应生成 2-溴环戊-2,4-二烯酮(III), 再经分子间环加成反应, 获得二聚体(IV), 通过分子内环加成(生成 V)、Favorskii 重排生成立方烷-1,4-二甲酸(VI), 最后经酯化反应, 获得目标物立方烷-1,4-二甲酸二甲酯(VII)。

### 2.3 中间体 IV 的合成

在配有磁力搅拌、温度计、回流冷凝管、干燥管的四口圆底烧瓶中, 分别加入 50 mL CCl<sub>4</sub>、4.1 g (0.05 mol) 环戊烯酮、8.9 g (0.05 mol) NBS, 搅拌下升温至回流。反应 2 h 后, 抽滤、取滤液, 为中间体 I 溶液, 低温冷藏备用。

在配有磁力搅拌、温度计、回流冷凝管、干燥管的

收稿日期: 2012-06-06; 修回日期: 2013-01-08

基金项目: 青年创新基金资助(HZY01100-3)

作者简介: 刘庆(1980-), 男, 副研, 主要从事含能材料合成研究。

e-mail: liuqing204@126.com

通讯联系人: 葛忠学(1966-), 男, 研究员, 主要从事含能材料研究。

e-mail: gzx204@yahoo.com.cn

100 mL 四口圆底烧瓶中, 加入中间体 I 的溶液, 将 4.5 g (0.028 mol)  $\text{Br}_2$  溶于 10 mL  $\text{CCl}_4$  中置于恒压漏斗, 冷却搅拌下缓慢滴加至上述溶液中。滴加完毕, 继续搅拌 30 min。经减压蒸馏除去溶剂, 得中间体 II 的粗品, 低温冷藏备用。

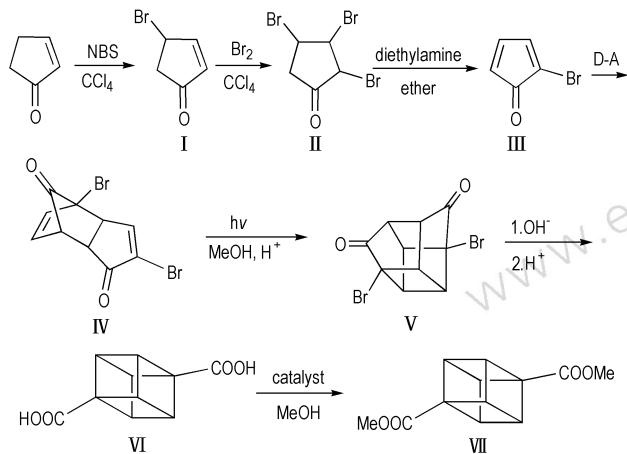


图1 立方烷-1,4-二甲酸二甲酯的合成路线

Fig.1 Synthetic route of dimethyl cubane-1,4-dicarboxylate

在配有磁力搅拌、温度计、干燥管的 250 mL 四口圆底烧瓶中, 分别加入 50 mL 乙醚、中间体 II 的粗品, 搅拌溶解, 降温至  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 。将 0.318 mol 二乙胺溶于 50 mL 乙醚中置于恒压漏斗, 冷却搅拌, 缓缓滴加至上述溶液中, 控制滴加速度使混合物温度不高于  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 。滴加完毕, 继续搅拌 30 min。经抽滤、洗涤、活性炭脱色、重结晶得白色固体得中间体 IV: 2-溴环戊二烯酮二聚物。以最初原料环戊烯酮的物质的量计, 四步总收率约 7%。m. p. :  $154.4\text{ }^\circ\text{C}$ 。HPLC 检测, 纯度为 99.9%。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3091 处为  $\text{C}-\text{H}$  的振动吸收峰; 1721 处为  $\text{O}=\text{C}$  的伸缩振动吸收峰; 1636 处为  $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动吸收峰; 689 处为  $\text{C}-\text{Br}$  的振动吸收峰。 $^1\text{H}$  NMR, (Acetone- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$ : 7.899 ~ 7.906 (1H, 为  $\alpha\text{-Br}-\text{C}-\text{H}$  上的 H), 6.369 ~ 6.471 (2H, 为  $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$  上的 H), 3.430 ~ 3.710 (3H, 叔碳上的 H)。由其峰面积计算得共 6H。

#### 2.4 立方烷-1,4-二甲酸二甲酯的合成

在配有温度计、回流冷凝管的三口石英烧瓶中, 加入 50 mL 溶剂甲醇、1.0 mL 稀盐酸、1.5 g 中间体 IV, 冷却搅拌下紫外光照。实验过程采用 TLC 检测, 反应完成后, 旋转蒸发回收甲醇, 然后将残余物溶于 30 mL 蒸馏水中, 加热回流 4 h, 冷却, 得含中间体 V 的水溶液。将此水溶液置于单口烧瓶中, 加入一定量固体 NaOH, 调溶液 pH 值为 9 ~ 10, 加热回流 4 h。慢慢加

入到 40 mL 的浓盐酸/冰混合物中, 该过程中保持温度不高于  $10\text{ }^\circ\text{C}$ , 有固体析出, 过滤, 滤饼用冰水 10 mL  $\times$  3 次冲洗, 晾干得固体产物。

将上述固体产物溶于 50 mL 甲醇中, 加入催化剂离子交换树脂, 回流 12 h, 除去催化剂, 回收溶剂, 得二羧酸立方烷二甲酯的粗品, 重结晶, 得灰白色固体。以中间体 IV 的物质的量计, 四步总收率约为 10%。m. p. :  $161.6\text{ }^\circ\text{C}$  ( $161\text{ }^\circ\text{C} \sim 162\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[6]</sup>)。HPLC 分析纯度为 99%。元素分析 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , %): 计算值 (实测值), C 65.45 (64.23), H 5.45 (5.40)。 $^1\text{H}$  NMR, ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 3.7 (6H, 为  $-\text{CH}_3$  上的 H), 4.2 (6H, 为立方烷环上的 H)。 $^{13}\text{C}$  NMR, ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$ : 47 (为立方烷 2,3,5,6,7,8 位上的 C), 51 (为立方烷 1,4 位上的 C), 55 (为  $-\text{CH}_3$  上的 C), 171 (为  $-\text{C}=\text{O}$  上的 C)。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3422, 3003 处为立方烷上  $\text{C}-\text{H}$  的振动吸收峰; 2955, 2852 处为甲基上  $\text{C}-\text{H}$  的振动吸收峰; 1722 处为  $\text{O}=\text{C}$  的伸缩振动吸收峰; 1441 处为立方烷上  $\text{C}-\text{C}$  的振动吸收峰; 1326 处为立方烷上  $\text{C}-\text{H}$  的振动吸收峰; 1220, 1199 处为酯基上  $\text{C}-\text{O}$  的振动吸收峰; 1093 处为  $\text{C}-\text{H}$  的振动吸收峰。

MS: 220 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ ), 219 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4$  离子), 205 ( $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4$  离子), 189 ( $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3$  离子), 161 ( $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2$  离子), 118 ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$  离子), 102 ( $\text{C}_8\text{H}_6$  离子), 59 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  离子), 31 ( $\text{CH}_3\text{O}$  离子)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 催化剂种类对产率的影响

为考察催化剂种类对反应产率的影响, 用硫酸、对甲苯磺酸、离子交换树脂为催化剂, 按实验步骤进行反应, 结果见表 1。强酸性阳离子交换树脂是一种性能稳定的固相酸性催化剂, 可用于含能材料的合成<sup>[7-8]</sup>, 优点是: 价廉易得、无腐蚀性、不污染环境、不引起副反应, 更重要的是这种催化剂能够回收并重复利用。考察了催化剂种类、用量及重复使用次数对收率的影响。由表 1 也可以看出, 离子交换树脂为催化剂对反应较为有利, 硫酸酸性最强反而收率低, 主要原因可能是硫酸的强酸性引起副反应所致<sup>[9]</sup>。

#### 3.2 催化剂用量对产率的影响

依照实验步骤, 改变离子交换树脂的用量进行实验, 结果见表 2。结果表明, 在该实验条件下, 随着催化剂的用量的增加, 产率明显增加。但催化剂的质量

分数达到 2.0%, 产率不再改变, 故可确定催化剂的最佳用量为反应原料质量分数的 2.0%。

### 3.3 催化剂重复使用对收率的影响

相同条件下对催化剂进行重复使用实验, 反应后, 计算收率, 实验结果见表 3。可见, 随着催化剂重复使用次数增多, 收率逐渐下降, 但经 3 次使用后, 收率仍达 9%, 说明该催化剂的重复使用性能良好。

表 1 催化剂种类对产率的影响

Table 1 Effects of catalyst categories on yield of product

catalyst	sulfuric acid	p-toluene sulphonic acid	cation exchange resin
yield/%	5.8	6.2	10.0

表 2 催化剂用量对产率的影响

Table 2 Effects of catalyst dosage on yield of product

catalyst dosage/%	0.5	1.0	1.5	2.0	2.2	2.5
yield/%	5.5	6.7	8.9	10.0	10.0	10.0

表 3 催化剂重复使用对收率的影响

Table 3 Effects of times of reuse of catalyst on yield of product

times of reuse	1	2	3	4	5
yield/%	10.0	9.6	9.0	8.8	8.6

## 4 结 论

(1) 环戊烯酮为原料, 历经取代、加成、消除、Diels-Alder、环加成、Favorskii 重排、酯化等反应, 合成出立方烷-1,4-二甲酸二甲酯, 借助红外光谱、核磁共振、元素分析对中间体 IV 及产物进行了表征, 表明为目标化合物, 总收率约 0.7%、纯度为 99%。

(2) 采用对环境友好的强酸性阳离子交换树脂为催化剂合成立方烷-1,4-二甲酸二甲酯, 该催化剂用量为反应原料总质量的 2.0% 时, 产达最大, 循环使用 3 次后, 收率仍达 9%。

### 参考文献:

- [1] Lukin K A, Li J, Eaton P E. Synthesis and chemistry of 1,3,5,7-tetra-nitrocubane including measurement of its acidity, formation of o-nitro anions, and the first preparations of pentanitrocubane and hexanitrocubane[J]. *J Am Chem Soc*, 1997, 19: 9591-9602.
- [2] 王振宇. 国外高能量密度化合物研究新进展[J]. 飞航导弹, 2003(2): 34-37. WANG Zhen-yu. Review on overseas research of high energy density compound[J]. *Winged Missiles Journal*, 2003(2): 34-37.
- [3] Eaton P E. For a review and references to the synthesis, properties and chemistry of the cubane[J]. *Angew Chem Int Ed*, 1992, 104: 1447-1462.
- [4] 郑剑. 硝基立方烷及其氮杂衍生物的能量特性计算研究[J]. 固体火箭技术, 1995, 18(1): 45-53. ZHENG Jian. The computational investigation of energetic performances of nitrocubanes and nitroazacubanes[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1995, 18(1): 45-53.
- [5] 邱玲, 许晓娟, 肖鹤鸣. 多硝基立方烷的合成、结构和性能研究进展[J]. 含能材料, 2005, 13(4): 262-268. QIU Ling, XU Xiao-juan, XIAO He-ming. Review on synthesis, structure and performance of polynitrocubanes[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 262-268.
- [6] Eaton P E, Cole T W. The cubane system[J]. *J Am Chem Soc*, 1964, 86: 962-964.
- [7] 余天祥, 杨发福, 杨海鸥, 等. 三氨基胍叠氮酸盐的非水相合成研究[J]. 含能材料, 2000, 8(2): 52-55. YU Tian-xiang, YANG Fa-fu, YANG Hai-ou, et al. Synthesis of triaminoguanidinium azide in non-aqueous medium[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(2): 52-55.
- [8] 张广林, 王胜平, 黄小红. 固体酸催化合成硝酸酯反应研究进展[J]. 化学试剂, 2010, 32(9): 811-816. ZHANG Guang-lin, WANG Sheng-ping, HANG Xiao-hong. Research progress in synthesis of nitrate esters over solid acid catalysts[J]. *Chemical Reagents*, 2010, 32(9): 811-816.
- [9] 廖安平, 左卫元, 蓝平, 等. 强酸性离子交换树脂催化合成乙酸正丁酯动力学[J]. 高校化学工程学报, 2012, 26(2): 254-258. LIAO An-ping, ZUO Wei-yuan, LAN Ping, et al. Kinetics of catalytic synthesis of n-butyl acetate using strong acid ion exchange resin as catalyst[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2012, 26(2): 254-258.

## Synthesis and Characterization of Dimethyl Cubane-1,4-dicarboxylate

LIU Qing<sup>1</sup>, LIU Ling<sup>2</sup>, BI Fu-qiang<sup>1</sup>, SU Hai-peng<sup>1</sup>, GE Zhong-xue<sup>1</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>, LIU Qian<sup>1</sup>, JI Xiao-tang<sup>1</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. NO.5 Gold Geological Party, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** By using cyclopent-2-enone as starting material, dimethyl cubane-1,4-dicarboxylate was synthesized with total yield of 0.7% and purity of 99% via substitution, addition, elimination, Diels-Alder reaction, cycloaddition, Favorskii rearrangement and esterification. The catalyst of esterification was strong acidic cation exchange resin. With the catalyst loading of 2%, it could be used repeatedly three times. The structure of dimethyl cubane-1,4-dicarboxylate and dicyclopentadienone were characterized by IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, MS, and elemental analysis.

**Key words:** organic chemistry; cubane; synthesis

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.028