

## 亚磺化脱卤研究

## X. 全氟及多氟溴代烷的反应研究

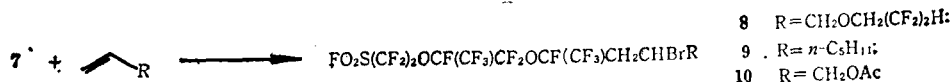
黄维垣\* 王 巍

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

本文报道溴代全氟烷和  $\alpha, \omega$ -二溴代全氟烷在亚磺化脱卤反应体系中与烯烃的反应及其与相应的碘代全氟烷的区别. 合成了全氟仲溴代烷  $\text{CF}_3\text{CFBrOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$  (**7**), 它与烯烃反应可得到 1:1 的加成物. **7** 的水解产物  $\text{CF}_3\text{CFBrOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$  (**11**) 与连二亚硫酸钠反应只得到氢化脱溴产物. 多氟溴化物  $\text{CF}_3\text{CBr}_2\text{X}$  (**13** X = F; **14** X = Cl; **15** X = Br) 经亚磺化脱溴可得到相应的亚磺酸钠盐  $\text{CF}_3\text{CBr}_2\text{XSO}_2\text{Na}$  (**16** X = F; **17** X = Cl; **18** X = Br), 其中间体多氟烷自由基可用烯烃捕集, 得到高产率的 1:1 加成产物.

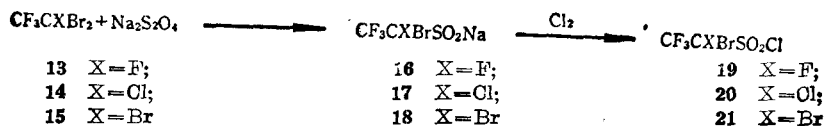
前文<sup>1,2</sup>报道碘代全氟烷在连二亚硫酸钠引发下与烯烃反应可得到相应的加成产物. 同样的反应也适用于溴代全氟烷及  $\alpha, \omega$ -二溴代全氟烷, 例如在 5-溴-3-氧杂-八氟戊磺酰氟(**1**)的亚磺化脱溴体系中, 加入烯烃  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$  (**2**). 除亚磺化产物外, 还得到粘稠的聚合物, 产物以  $^{19}\text{F}$  NMR 定性, 可推知聚合度为 2—3. 同法应用于二溴化合物 1, 6-二溴十二氟己烷(**3**)时, 却可分离到 77% 产率的 1:1 的加成物  $\text{Br}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$  (**4**), 而在相同的条件下, 1, 6-二碘十二氟己烷与上述烯烃反应中, 1, 6 位的碘均参与加成, 在以上反应中, 碳卤键的不同引起的差别较为明显.

为了进一步比较溴代全氟烷和相应的碘代烷性质的异同, 我们将  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  (**5**) 溴化, 得  $\text{CF}_2\text{BrCFBrOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  (**6**), 再从后者经  $\text{KF}/\text{DMF}$  氟化, 合成了仲溴代全氟烷  $\text{CF}_3\text{CFBrOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  (**7**). **7** 在连二亚硫酸钠的引发下与烯烃加成, 得到 1:1 的加成物 (**8, 9, 10**).



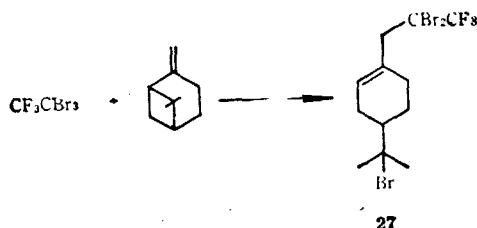
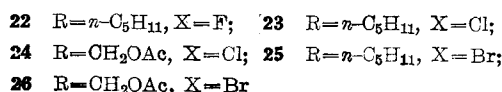
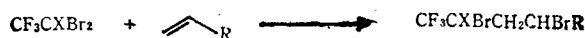
溴化物 **7** 的水解产物  $\text{CF}_3\text{CFBrOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$  (**11**) 与连二亚硫酸钠在水相中反应只得到还原脱溴产物  $\text{CF}_3\text{CFHOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$  (**12**), 其中  $\text{CHF}$  的  $^1\text{H}$  NMR 位移为  $\delta 6.3(\text{d})\text{ppm}$ ,  $J = 54\text{ Hz}$  的宽峰, 其  $^{19}\text{F}$  NMR 为  $\delta_{\text{F}} 146.8\text{ ppm}$  的多重峰.

我们曾报道三氟甲基化合物的亚磺化脱氟<sup>3</sup>, 与此相类似的有多溴化合物的亚磺化脱溴反应, 如溴化物 **13, 14, 15** 可以在极温和的条件下与连二亚硫酸钠在水-乙腈的共溶剂中反应, 生成相应的亚磺酸盐 **16, 17, 18**; 这些亚磺酸盐均可按常规的方法转化为相应的磺酰氯 **19, 20, 21**.



**21**, **16**, **17**, **18** 的红外光谱都具有波数为  $1000\text{ cm}^{-1}$  左右的吸收, 其三氟甲基的  $^{19}\text{F}$  NMR 为  $\delta_{\text{F}}$  66.0—73.0 ppm, **19**, **20**, **21** 的红外吸收值范围为  $1410 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ . 其三氟甲基的  $\delta_{\text{F}}$  为 65.6—74.0 ppm.

在多氟溴代烷的亚磺化脱溴反应体系中加入烯烃, 可以获得较好产率的溴代烷对烯烃的 1:1 的加成物, 说明这些溴化物的亚磺化同样经由自由基反应历程:



以上各化合物, 除 **1**, **3**, **5**, **13**, **14**, **15** 外均为新化合物, 其元素分析、IR、 $^1\text{H}$  NMR 及  $^{19}\text{F}$  NMR 均符合所指定的结构。

## 实 验

温度计和压力表均未经校正, IR 用 IR-440 型仪测定, 液膜或 KCl 压片,  $^1\text{H}$  NMR 及  $^{19}\text{F}$  NMR 用 EM-360L 及 EM-360A 型仪测定, 分别以 TMS 及 TFA 为外标, 所报道的化学位移值均为  $\delta_{\text{F}} = \delta_{\text{TFA}} + 76.8\text{ ppm}$ , 高场为正。MS 用 Finnigan GC-MS-4021 型仪测定。连二亚硫酸钠系未经纯化的化学纯商品。

**2** 10 g (0.076 mol)  $\text{H}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$  置入反应器, 3.0 g (0.075 mol) NaOH 研细后投入, 搅拌下 1 h 内滴加 8.0 g (0.066 mol) 烯丙基溴, 继续搅拌 4 h。分别用稀盐酸及水洗涤,  $\text{MgSO}_4$  干燥, 蒸馏得 12.2 g 无色透明液体 (**2**), 产率 93%, b. p.  $115^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{F}_4\text{O}$  (计算值: C, 41.86; H, 4.65; F, 44.19。实测值: C, 41.27; H, 4.68; F, 43.79)。  $\nu_{\text{max}}$ :  $1460(\text{m}, \text{C}=\text{O})\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ : 3.2—3.7 (4H, m,  $2 \times \text{CH}_2\text{O}$ ), 4.7—5.3 (3H, m,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 5.5 (1H, m,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) ppm.  $\delta_{\text{F}}$ : 126.1 (2F, m,  $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ), 141.0 (2F, d,  $J_{\text{FH}} = 56\text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) ppm.

**4** 3.0 g (4.3 mmol) 二溴代烷 **3**, 0.75 g (6.5 mmol) **2**, 1.13 g (6.5 mmol)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , 5 mL MeCN 及 10 mL 水,  $80^\circ\text{C}$  下搅拌 10 h。水洗, 分出有机层,  $\text{MgSO}_4$  干燥, 蒸馏得 2.13 g 无色透明液体 **4**, 产率 77%, b. p.  $103^\circ\text{C}/0.3\text{ mmHg}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Br}_2\text{F}_{16}\text{O}$  (计算值: C, 22.78; H, 1.27。实测值: C, 22.23; H, 1.15)。  $\nu_{\text{max}}$ : 2920, 2870 (w, CH)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{H}}$ : 2.7 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 3.7—4.2 (5H, m,  $2 \times \text{CH}_2\text{O}$ , CHBr), 5.8 (1H, m,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) ppm.  $\delta_{\text{F}}$ : 62.8 (2F, s,  $\text{CF}_2\text{Br}$ ), 112.9 (2F, m,  $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ), 116.6 (2F, m,  $\text{CF}_2\text{CFBr}$ ), 120.5 [4F, m,  $(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ ], 122.9 (2F, m,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ ), 124.4 (2F, s,  $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ), 139.1 (2F, d,  $J_{\text{FH}} = 56\text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_2\text{H}$ ) ppm.

**6** 反应器中置入 200 g (0.45 mol) 全氟烯烃 **5**, 冰水浴冷却, 搅拌下滴加 25 mL 溴, 至溴不褪色后再搅拌 0.5 h。亚硫酸氢钠水溶液洗至无色, 氯化钙干燥, 蒸馏得 255 g 无色透明液体

**6**, 产率 94%, b. p. 104°C/48 mmHg,  $C_7Br_2F_{14}O_4S$  (计算值: C, 13.86; F, 43.89. 实测值: C, 13.83; F, 43.09).  $\nu_{\max}$ : 1460(s,  $SO_2F$ )  $cm^{-1}$ .  $\delta_F$ : -45.4(1F, s,  $SO_2F$ ), 62.6(2F, d,  $CF_2Br$ ), 70.8(1F, m,  $CFBr$ ), 78.8(2F, d,  $CF_2OCF_2O$ ), 79.1(3F, s,  $CF_3$ ), 83.2(2F, AB,  $J_{AB}=150Hz$ ,  $CF_2O$ ), 111.8(2F, s,  $CF_2SO_2F$ ), 144.8(1F, t,  $CFO$ ) ppm.

**7** 50g(0.082 mol)**6**、10g(0.17 mol)KF 及 20 mL DMF, 120°C 下搅拌 7h, 亚硫酸氢钠水溶液洗至无色,  $MgSO_4$  干燥, 蒸馏得 28g 无色透明液体 **7**, 产率 62%, b. p. 91°C/100 mmHg,  $C_7BrF_{15}O_4S$  (计算值: C, 15.41; F, 52.29; S, 5.87. 实测值: C, 15.42; F, 52.04; S, 5.49).  $\nu_{\max}$ : 1460(s,  $SO_2F$ )  $cm^{-1}$ .  $\delta_F$ : -45.2(1F, s,  $SO_2F$ ), 77.0(1F, m,  $CFBr$ ), 78.8(2F, d,  $CF_2O$ ), 80.3(3F, s,  $CF_3CFBr$ ), 83.2(2F, AB,  $J_{AB}=156Hz$ ,  $CF_2OCFBr$ ), 84.7(3F, s,  $CF_3$ ), 111.8(2F, s,  $CF_2SO_2F$ ), 144.6(1F, t,  $CFO$ ) ppm.

**8** 1.0g(1.8 mmol)**7**、0.5g(2.9 mmol)**2**、0.5g(2.9 mmol)  $Na_2S_2O_4$ 、0.25g(3.0 mmol)  $NaHCO_3$ 、3 mL MeCN 及 7 mL 水, 60°C 下搅拌 2h. 水洗, 分出有机层,  $MgSO_4$  干燥, 蒸馏得 0.63g 无色透明液体 **8**, 产率 48%, b. p. 82°C/0.2 mmHg,  $C_{13}BrF_{19}O_5S$  (计算值: C, 21.76; H, 1.12; F, 50.35. 实测值: C, 21.58; H, 1.06; F, 50.24).  $\nu_{\max}$ : 2940, 2880(w, CH), 1460(s,  $SO_2F$ )  $cm^{-1}$ .  $\delta_H$ : 1.52—2.43(3H, m,  $CH_2F$ ,  $CHBr$ ), 3.38—4.10(4H, m,  $2 \times CH_2O$ ) ppm.  $\delta_F$ : -47.7(1F, s,  $SO_2F$ ), 78.9(7F, m,  $CF_3CFCH_2$ ,  $2 \times CF_2O$ ), 81.6(3F, s,  $CF_3$ ), 110.4(2F, s,  $CF_2SO_2F$ ), 122.9(2F, m,  $CF_2CH_2$ ), 127.1(1F, m,  $CH_2CFOCH_2$ ), 137.8(2F, d,  $CF_2H$ ), 143.1(1F, t,  $CFO$ ) ppm.

**9** 1.0g(1.8 mmol)**7**、0.2g(2.0 mmol)1-庚烯、0.4g(2.3 mmol)  $Na_2S_2O_4$ 、3 mL MeCN 及 10 mL 水, 60°C 反应 2h. 同上处理, 蒸馏得 0.71g 无色透明液体 **9**, 产率 60%, b. p. 67°C/0.2 mmHg,  $C_{14}BrF_{15}O_4S$  (计算值: C, 26.13; H, 2.18; F, 44.32; S, 4.98. 实测值: C, 26.06; H, 2.21; F, 43.73; S, 4.76).  $\nu_{\max}$ : 2940, 2900, 2820(w, CH), 1460(s,  $SO_2F$ )  $cm^{-1}$ .  $\delta_H$ : 0.79(3H, t,  $CH_3$ ), 1.12(8H, m,  $4 \times CH_2$ ), 1.47—2.02(3H, m,  $CHBr$ ,  $CH_2CF$ ) ppm.  $\delta_F$ : -46.9(1F, s,  $SO_2F$ ), 78.4(7F, m,  $CF_3CFCH_2$ ,  $2 \times CF_2O$ ), 81.8(3F, s,  $CF_3$ ), 110.1(2F, s,  $CF_2SO_2F$ ), 131.4(2F, m,  $CF_2OCH_2$ ), 143.3(1F, t,  $CFO$ ) ppm.

**10** 1.0g(1.8 mmol)**7**、0.2g(2.0 mmol)乙酸烯丙酯、0.4g(2.3 mmol)  $Na_2S_2O_4$ 、3 mL MeCN 及 10 mL 水, 60°C 反应 2h. 同上处理, 得 0.63g 无色透明液体 **10**, 产率 53%, b. p. 75°C/0.2 mmHg,  $C_{12}H_8BrF_{15}O_6S$  (计算值: C, 22.33; H, 1.24; F, 44.19. 实测值: C, 22.14; H, 1.31; F, 44.52).  $\nu_{\max}$ : 1760(s,  $C=O$ ), 1475(s,  $SO_2F$ )  $cm^{-1}$ .  $\delta_H$ : 1.81—2.28(3H, m,  $CHBr$ ,  $CH_2CF$ ), 2.0(3H, s,  $CH_3$ ), 4.0(2H, m,  $CH_2O$ ) ppm.  $\delta_F$ : -47.5(1F, s,  $SO_2F$ ), 78.0(7F, m,  $CF_3CFCH_2$ ,  $2 \times CF_2O$ ), 81.4(3F, s,  $CF_3$ ), 110.5(2F, s,  $CF_2SO_2F$ ), 130.4(2F, m,  $CF_2OCH_2$ ), 143.3(1F, t,  $CFO$ ) ppm.

**11** 2.0g(3.7 mmol)**7**、0.3g(7.5 mmol)NaOH 及 2 mL 水, 室温下搅拌 1h. 冷却后抽滤得固体, 用水结晶, 得 1.9g 无色片晶, 产率 92%, m. p. 150°C(分解),  $C_7BrF_{14}NaO_5S$  (计算值: C, 14.87; F, 47.08; S, 5.66. 实测值: C, 15.01; F, 46.85; S, 5.41).  $\nu_{\max}$  (KCl): 1060(s,  $SO_3Na$ )  $cm^{-1}$ .  $\delta_F$  (乙酸乙酯): 78.1(1F, m,  $CFBr$ ), 78.8(2F, m,  $CF_2O$ ), 79.2(3F, s,  $CF_3CFBr$ ), 83.7(2F, AB,  $J_{AB}=150Hz$ ,  $CF_2OCFBr$ ), 84.7(3F, s,  $CF_3$ ), 117.3(2F, s,  $CF_2SO_3Na$ ), 145.3(1F, t,  $CFO$ ) ppm.

**12** 1.0g(1.8 mmol)**11**、0.5g(2.9 mmol)  $Na_2S_2O_4$  及 5 mL 水, 60°C 下搅拌反应 8h. 减压抽干溶剂, 用乙酸乙酯提取残留固体数次, 过滤. 滤液抽干溶剂得固体, 用水重结晶, 得

0.74 g 无色片晶 **12**, 产率 86%, m. p.  $>360^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_7\text{HF}_{14}\text{NaO}_3\text{S}$  (计算值: C, 17.28; H, 0.20; F, 54.73; S, 6.58. 实测值: C, 17.16; H, 0.28; F, 55.07; S, 6.23).  $\nu_{\max}(\text{KCl})$ : 1060(s,  $\text{SO}_3\text{Na}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{F}}$ (乙酸乙酯): 79.6(5F, m,  $\text{OF}_3\text{CFH}$ ,  $\text{CF}_2\text{O}$ ), 83.5(2F, AB,  $J_{\text{AB}}=160\text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_2\text{OCFH}$ ), 84.0(3F, s,  $\text{CF}_3$ ); 117.7(2F, s,  $\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ), 144.8(1F, s, CFO), 146.8(1F, m, CFH) ppm.

**16** 及 **19** 7.0 g (27 mmol) **13**, 4.7 g (27 mmol)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , 5 mL 乙腈及 10 mL 水,  $45^{\circ}\text{C}$  下反应 0.5 h. 得 **16**, 反应液蒸出乙腈后, 在冰水浴冷却下通氯气 1 h, 分出有机相,  $\text{MgSO}_4$  干燥后蒸馏得 5.3 g 微黄色透明液体 **19**, 产率 70%, b. p.  $80^{\circ}\text{C}/170\text{ mmHg}$ ,  $\text{C}_2\text{BrClF}_4\text{O}_2\text{S}$  (计算值: C, 8.60; F, 27.24; S, 11.47. 实测值: C, 8.66; F, 26.88; S, 11.64).  $\nu_{\max}$ : 1420(s,  $\text{SO}_2\text{Cl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{F}}$ : 71.3—74.0(3F, m,  $\text{CF}_3$ ), 115.0, 116.9(1F, m, CFBr) ppm.  $m/z$ : 279, 281 [ $\text{M}+1$ ] $^+$ , 179.181 ([ $\text{M}-\text{SO}_2\text{Cl}$ ] $^+$ , 基峰), 129, 131 [ $\text{CF}_2\text{Br}$ ] $^+$ .

**17** 及 **20** 同上法, 由 **14**  $40^{\circ}\text{C}$  下反应 0.5 h, 得亚磺酸钠 **17**, 通氯气 1 h, 有非水溶性固体析出, 干燥后减压升华, 得无色片晶 **20**, 产率 78%, m. p.  $92^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_2\text{BrCl}_2\text{F}_3\text{O}_2\text{S}$  (计算值: C, 8.13; F, 19.32; S, 10.85. 实测值: C, 7.95; F, 19.54; S, 10.40).  $\nu_{\max}(\text{KCl})$ : 1400(s,  $\text{SO}_2\text{Cl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{F}}$ (二氯甲烷): 68.3(s,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

**18** 及 **21** 同上法, 由 **15**  $40^{\circ}\text{C}$  反应 15 h, 得亚磺酸钠 **18**, 通氯气 1 h, 加入二氯甲烷溶解固体, 亚硫酸钠水溶液洗涤,  $\text{MgSO}_4$  干燥后蒸出二氯甲烷并减压升华, 得无色片晶 **21**, 产率 61%, m. p.  $120^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{C}_2\text{Br}_2\text{ClF}_3\text{O}_2\text{S}$  (计算值: C, 7.06; F, 16.76; S, 9.41. 实测值: C, 7.15; F, 17.09; S, 9.69).  $\nu_{\max}(\text{KCl})$ : 1410(s,  $\text{SO}_2\text{Cl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{F}}$ (二氯甲烷): 65.6(s,  $\text{CF}_3$ ) ppm.  $m/z$ : 339, 341 [ $\text{M}+1$ ] $^+$ , 239, 241, 243 ([ $\text{M}-\text{SO}_2\text{Cl}$ ] $^+$ , 基峰).

**22** 5.0 g (19 mmol) **13**, 2.0 g (20 mmol) 1-庚烯, 2.0 g (11 mmol)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , 5 mL MeCN 及 10 mL 水,  $40^{\circ}\text{C}$  下搅拌反应 2 h, 水洗, 分出有机相,  $\text{MgSO}_4$  干燥, 蒸馏得 4.2 g 微黄色透明液体 **22**, 产率 61%, b. p.  $45^{\circ}\text{C}/0.7\text{ mmHg}$ ,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{F}_4$  (计算值: C, 30.86; H, 3.91; Br, 44.70; F, 21.23. 实测值: C, 30.81; H, 4.12; Br, 44.87; F, 21.35).  $\nu_{\max}$ : 2950, 2860(m, CH)  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 0.87(3H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1.41—1.80(8H, m,  $4\times\text{CH}_2$ ), 2.77(2H, m,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 4.34(1H, m, CHBr) ppm.  $\delta_{\text{F}}$ : 80.1(3F, m,  $\text{CF}_3$ ), 123.8(1F, m, CFBr) ppm.  $m/z$ : 356, 358, 360 [ $\text{M}$ ] $^+$ , 277, 279 ([ $\text{M}-\text{Br}$ ] $^+$ , 基峰), 57 [ $\text{C}_4\text{H}_9$ ] $^+$ , 43 [ $\text{C}_3\text{H}_7$ ] $^+$ .

**23** 8.5 g (31 mmol) **14**, 3.1 g (32 mmol) 1-庚烯, 5.0 g (28 mmol)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , 10 mL MeCN 及 10 mL 水,  $40^{\circ}\text{C}$  反应 0.5 h. 同上处理, 蒸馏得 6.9 g 无色透明液体 **23**, 产率 60%, b. p.  $98^{\circ}\text{C}/6\text{ mmHg}$ ,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{ClF}_3$  (计算值: C, 28.87; H, 3.74; F, 15.24. 实测值: C, 29.22; H, 3.81; F, 15.37).  $\nu_{\max}$ : 2920, 2900, 2810(m, CH), 1460, 1420(w, OH)  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 0.87(3H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1.40—1.87(8H, m,  $4\times\text{CH}_2$ ), 2.91(2H, m,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ), 4.3(1H, m, CHBr) ppm.  $\delta_{\text{F}}$ : 76.5(s,  $\text{CF}_3$ ) ppm.  $m/z$ : 373, 375 [ $\text{M}$ ] $^+$ , 339, 341 [ $\text{M}-\text{Cl}$ ] $^+$ , 293, 295, 297 ([ $\text{M}-\text{Br}$ ] $^+$ , 基峰), 175, 177 [ $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}$ ] $^+$ , 135, 137 [ $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ ] $^+$ , 57 [ $\text{C}_4\text{H}_9$ ] $^+$ .

**24** 5.0 g (18 mmol) **14**, 3.6 g (36 mmol) 乙酸烯丙酯, 3.1 g (18 mmol)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , 5 mL MeCN 及 8 mL 水,  $40^{\circ}\text{C}$  下反应 2 h. 同上处理, 蒸馏得 3.8 g 无色透明液体 **24**, 产率 56%, b. p.  $48^{\circ}\text{C}/2\text{ mmHg}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Br}_2\text{ClF}_3\text{O}_2$  (计算值: C, 22.34; H, 2.13; F, 15.16. 实测值: C, 22.49; H, 2.17; F, 15.79).  $\nu_{\max}$ : 1760(s, CO)  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{H}}$ : 2.08(3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 2.99(2H, m,  $\text{CH}_2\text{CBrCl}$ ), 4.37—4.58(3H, m,  $\text{CH}_2\text{O}$ , CHBr) ppm.  $\delta_{\text{F}}$ : 66.8(s,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

**25** 11.2 g (35 mmol) **15**, 3.4 g (37 mmol) 1-庚烯, 6.1 g (34 mmol)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , 10 mL MeCN

及 10 mL 水, 40 °C 下反应 1 h. 同上处理, 蒸馏得 6.2 g 微黄色透明液体 **25**, 产率 52%, b. p. 113 °C/5 mmHg,  $C_9H_{14}Br_3F_3$  (计算值: C, 25.77; H, 3.34; Br, 57.28; F, 13.60. 实测值: C, 26.25; H, 3.29; Br, 57.31; F, 13.54).  $\nu_{\max}$ : 2950, 2820 (m, CH)  $cm^{-1}$ .  $\delta_H$ : 0.96 (3H, t,  $CH_3$ ), 1.52—2.10 (8H, m,  $4 \times CH_2$ ), 3.19 (2H, t,  $CH_2CF_3$ ), 4.41 (1H, m, CHBr) ppm.  $\delta_F$ : 74.5 (s,  $CF_3$ ) ppm.

**26** 9.0 g (28 mmol) **15**、2.8 g (28 mmol) 乙酸烯丙酯、4.9 g (28 mmol)  $Na_2S_2O_4$ 、5 mL MeCN 及 10 mL 水, 40 °C 下反应 1 h. 同上处理, 蒸馏得 6.2 g 微黄色透明液体 **26**, 产率 52%, b. p. 77 °C/0.2 mmHg,  $C_7H_8Br_3F_3O_2$  (计算值: C, 19.95; H, 1.90; F, 13.54. 实测值: C, 20.19; H, 2.08; F, 13.28).  $\nu_{\max}$ : 1760 (s, CO)  $cm^{-1}$ .  $\delta_H$ : 2.12 (3H, s,  $CH_3$ ), 3.02 (2H, m,  $CH_2CBr_2$ ), 4.17—4.43 (3H, m,  $CH_2O$ , CHBr) ppm.  $\delta_F$ : 74.3 (s,  $CF_3$ ) ppm.

**27** 5.0 g (15.6 mmol) **15**、2.5 g (18 mmol)  $\beta$ -萘烯、3.0 g (17 mmol)  $Na_2S_2O_4$ 、1.5 g (18 mmol)  $NaHCO_3$ 、5 mL MeCN 及 10 mL 水, 40 °C 下反应 2 h. 静置过夜, 抽滤得固体, 石油醚结晶, 得 4.1 g 无色针晶 **27**, 产率 57%, m. p. 78 °C,  $C_{12}H_{16}Br_3F_3$  (计算值: C, 31.51; H, 3.50; F, 12.47. 实测值: C, 31.16; H, 3.57; F, 12.70).  $\nu_{\max}$ : 2910, 2900, 2890, 2820 (m, CH), 1420, 1370 (m,  $CH_3$ )  $cm^{-1}$ .  $\delta_H$  (氘代氯仿): 1.58 (6H, d,  $2 \times CH_3$ ), 2.22 (7H, m,  $7 \times CH$ ), 2.87 (2H, s,  $CH_2CBr_2$ ), 5.51 (1H, m, CH) ppm.  $\delta_F$  (氘代氯仿): 73.7 (s,  $CF_3$ ) ppm.  $m/z$ : 454, 456, 458, 460  $[M]^+$ , 375, 377, 379  $[M-Br]^+$ , 319, 321, 323  $[CF_3CBr_3]^+$ , 135  $[C_{10}H_{15}]^+$ , 基峰).

## 参 考 文 献

- [1] 黄维垣, 王 巍, 黄炳南, 化学学报, **1986**, *44*, 488.
- [2] 黄维垣, 王 巍, 化学学报, **1986**, *44*, 940.
- [3] 黄维垣, 黄炳南, 陈俭龙, 化学学报, **1986**, *44*, 45.

## Studies on Sulfinatodehalogenation

### X. The Reaction of Perfluoro- and Polyfluoroalkyl Bromides

Huang Wei-Yuan\* Wang Wei

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

#### Abstract

The reaction of perfluoroalkyl bromide and  $\alpha$ ,  $\omega$ -perfluoroalkylene dibromide in sulfinatodehalogenation system with olefins and the differences in behavior between perfluoroalkyl bromides and their corresponding iodides were reported. The secondary perfluoroalkyl bromide  $\text{CF}_3\text{CFBrOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$  (**7**) was synthesized and it reacted with olefins to give 1:1 adducts. However, the sulfonate  $\text{CF}_3\text{CFBrOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$  (**11**) reacted with sodium dithionite to give only the hydro debromination product **12**. The polyfluoroalkyl bromides  $\text{CF}_3\text{CBr}_2\text{X}$  (**13** X = F; **14** X = Cl; **15** X = Br) reacted normally to give the corresponding sodium sulfinates  $\text{CF}_3\text{CBr}_2\text{XSO}_2\text{Na}$  (**16** X = F; **17** X = Cl; **18** X = Br). The reaction intermediate polyfluoroalkyl radical can also be trapped by olefins to give good yields of 1:1 adducts.