

全氟碘代烷的光溴化

黄炳南* 黄维垣

(中国科学院上海有机化学研究所)

全氟碘代烷(R_FI , 下同)曾应用为灭火剂^[1]和X射线造影剂^[2]。为了研究 R_FBr 进行脱溴亚磺化反应的可能性^[3], 促使我们探索 R_FBr 的新合成方法。经典的合成方法主要为Hunsdiecker反应^[4], 最近我们发展了从全氟亚磺酸盐合成 R_FBr 的方法^[5]。文献^[2,6]曾记载 R_FI 热溴化制取 R_FBr , 本文报道全氟碘代烷的光溴化反应用于合成 R_FBr 。

5-碘-3-氧杂八氟戊磺酰氟(1)或7-碘-3-氧杂十二氟庚磺酰氟(2)与溴常压加热只回收原料, 但在紫外线照射下常温常压光溴化可得对应的溴代产物: 5-溴-3-氧杂八氟戊磺酰氟(3)或7-溴-3-氧杂十二氟庚磺酰氟(4)。在同样条件下, 1-氢-8-碘-十六氟辛烷(5), 1-氯-4-碘-八氟丁烷(6), 1, 5-二碘-3-氧杂八氟戊烷(7)及7-碘-3-氧杂十氟庚酸(8)也分别转化为对应的溴化物: 1-溴-8-氢-十六氟辛烷(9), 1-溴-4-氯-八氟丁烷(10), 1, 5-二溴-3-氧杂八氟戊烷(11)及7-溴-3-氧杂十氟庚酸(12)。

光溴化反应产率较好(60~90%), 由于不用溶剂, 反应所产生的元素碘沉淀析出, 使反应产物容易分离。并且, 由于条件温和, 分子中存在的 SO_2F 和 CO_2H 基团、 $C-Cl$ 和 $C-H$ 键等均不受影响, 因此 R_FI 的光溴化反应将成为一种制备带有各种取代基的 R_FBr 的新方法。

实 验

熔点和沸点均未校正。高压汞灯为上海灯泡一厂 GG Z-500 型产品。IR 用 Carl Zeiss Specord-75 型仪测定, 液膜。 ^{19}F NMR 用 Varian-360L 型仪测定, 三氟乙酸为外标, 化学位移值均经换算为 δ_{CFCl_3} 值, $\delta_{CFCl_3} = \delta_{CF, CO_2H} + 76.8$, 高场为正。MS 用 Finnigan GC-MS-4021 型仪测定。

5-碘-3-氧杂八氟戊磺酰氟(1)的光溴化 50 g (0.12 mol) 1 与 20 g (0.13 mol) 元素溴置于 250 mL 充以氮气的石英瓶中, 外接回流冷凝器。高压汞灯置于离反应器 3~4 cm 处并水平照射, 在氮气保护下搅拌反应 35 h 后滤去固体碘, 滤液水洗数次, 然后用 $NaHSO_3$ 溶液洗至无色, 再用水洗两次, 加入 $MgSO_4$ 干燥过夜。过滤, 常压蒸馏得 40 g 5-溴-3-氧杂八氟戊磺酰氟(3), 无色液体, 产率 88%。b.p. 102~104°C。 $C_4F_8BrO_3S$, 计算值: C, 12.68; F, 45.12; S, 8.46。实测值: C, 12.69, 12.72; F, 45.01, 44.78; S, 8.44, 8.55。 ν_{max} : 1460(s, SO_2F), 1100~1300(vs, $C-F$) cm^{-1} 。 δ_F (neat): 70.8 (2 F, t, $BrCF_2$), 86.8, 83.5 (各 2 F, m, CF_2OCF_2), 112.8 (2 F, t, CF_2SO_2F), -41.7 (1 F, t, SO_2F) ppm。

7-碘-3-氧杂十二氟庚磺酰氟(2)的光溴化 10.6 g (20.2 mmol) 2 及 4.0 g (25.0 mmol)

1983 年 7 月 23 日收到。

* 通讯联系人。

溴置于带有水冷却夹套的管式石英反应器中,在氮气气氛中紫外照射搅拌反应 70 h. 同法处理得无色液体. 经 ^{19}F NMR 分析,含 7-溴-3-氧杂十二氟庚磺酰氟(**4**)和 **2**(**4**:**2**=2:1),减压蒸馏,收集 b. p. 82~84°C/260 mm 馏份,得 5.9 g **4**,无色液体,产率 61%. $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{BrO}_3\text{S}$, 计算值: O, 15.05; F, 51.56; S, 6.69. 实测值: O, 15.00, 14.92; F, 51.19, 50.31; S, 6.89, 7.14. ν_{\max} : 1460(s, SO_2F), 1100~1300(vs, C—F) cm^{-1} . δ_{F} (neat): 64.1(2F, t, BrCF_2), 83.0, 83.8(各 2F, m, CF_2OCF_2), 112.0(2F, m, $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$), 114.2, 124.6(各 2F, m, CF_2CF_2), -43.5(1F, t, SO_2F)ppm.

1-氢-8-碘-十六氟辛烷(5)的制备 340 g (0.787 mol) **1**, 1, 9-三氢十六氟壬醇和 500 mL 冰乙酸置于 1 L 三颈瓶中,分批加入 230 g (1.46 mol)高锰酸钾,小心升温至回流并搅拌反应 10 h. 通入二氧化硫,待反应液退色后蒸出乙酸,加入 600 mL 3.75 M H_2SO_4 , 反应产物分两相,取下层液体用 MgSO_4 干燥. 过滤,减压蒸馏,收集 b. p. 95~104°C/4 mm 的馏份,得 234 g 无色液体,其微溶于水,呈酸性反应,在室温下凝为蜡状固体.

取 233 g (约 0.52 mol)上述固体,加入 800 mL 水及 65 g (0.28 mol)氧化银,制得 271 g 银盐. 取 171 g 干燥银盐 (0.31 mol)与 110 g (0.43 mol)元素碘均匀混合,加热至 140°C 保持 2 h,同时整个反应系统用水泵减压并收集馏出液. 馏出液经水洗 NaHSO_3 水溶液洗至无色后再水洗两次, MgSO_4 干燥,减压蒸馏,得 100 g 无色液体 **5**, b. p. 108~110°C/230 mm (文献值^[7]: 162~163.5°C), 冷凝后成固体, m. p. 23~24°C. $\text{C}_8\text{HF}_{16}\text{I}$, 计算值 O, 18.20; F, 57.57. 实测值: O, 17.75, 17.64; F, 57.91, 58.20. ν_{\max} : 2990(w, C—H), 1100~1300(vs, C—F) cm^{-1} . δ_{F} (neat): 63.4(2F, t, CF_2I), 112.8(2F, m, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$), 137.2(2F, d-t, CF_2H , $^1J_{\text{HF}}=53\text{ Hz}$), 129.2(2F, m, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$), 120.5(2F, m, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$), 123.0(2F, m, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$), 121.8(m, 4F 其余氟原子)ppm.

5的光溴化反应 10.6 g (20.1 mmol) **5**与 4.0 g (25.0 mmol)溴置于管式石英反应器,紫外照射并搅拌 40 h,经分离得无色液体. ^{19}F NMR 分析表明,主要为 1-溴-8-氢-十六氟辛烷(**9**),并含有 5% 左右 **5**. 常压蒸馏后得 8.0 g **9**, 无色液体, b. p. 138~140°C, 产率 83%. $\text{C}_8\text{HF}_{16}\text{Br}$, 计算值: O, 19.98; H, 0.21; F, 63.20. 实测值: O, 19.48, 19.66; H, 0.14, 0.13; F, 64.00, 64.03. ν_{\max} : 2990(w, C—H), 1100~1300(vs, C—F) cm^{-1} . δ_{F} (neat): 64.6(2F, t, BrCF_2), 108.5(2F, m, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$), 138.9(2F, d-t, CF_2H , $^1J_{\text{HF}}=53\text{ Hz}$), 131.1(2F, m, HCF_2CF_2), 124.5(2F, m, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$), 122.5(m, 6F 其余氟原子)ppm.

1-氯-4-碘-八氟丁烷(6)的光溴化 11.0 g (30.4 mmol) **6**及 4.8 g (30.0 mmol)元素溴置于管式反应器中,紫外照射并搅拌 50 h,分离得无色液体. ^{19}F NMR 分析,为 1-溴-4-氯-八氟丁烷(**10**)及少量 **6**. 常压蒸馏后得 8.9 g **10**, 无色液体, b. p. 74~75°C, 产率 93%. $\text{C}_4\text{F}_8\text{BrCl}$, 计算值: O, 15.23; F, 48.19. 实测值: O, 15.67, 15.29; F, 48.29, 47.86. ν_{\max} : 1100~1300(vs, C—F) cm^{-1} . 1300 cm^{-1} 以上无明显吸收峰. δ_{F} (neat): 66.1(2F, t, BrCF_2), 69.8(2F, t, ClCF_2), 113.8, 119.8(各 2F, m, CF_2CF_2)ppm. m/z : 179, 181(BrCF_2CF_2), 129, 131(BrCF_2).

1, 5-二碘-3-氧杂八氟戊烷(7)的光溴化 4.5 g (9.6 mmol) **7**与 3.1 g (19.2 mmol)溴经紫外照射并搅拌 35 h 后按同法分离. 常压蒸馏,得 2.6 g **1**, 5-二溴-3-氧杂八氟戊烷(**11**), 无色液体, b. p. 96~98°C, 产率 72%. 其 b. p., IR 和 ^{19}F NMR 均与已知样品相同^[5].

7-碘-3-氧杂十氟庚酸(8)的光溴化 3.5 g (8.0 mmol) **8**及 1.3 g (8.1 mmol)溴经紫外照射并搅拌反应 45 h. 滤出固体,再分离去未反应的溴,减压蒸馏,得 2.0 g 7-溴-3-氧杂十

氟庚酸(12), 无色粘稠液体, b. p. 80~82°C/0.7 mm, 产率 64%. $C_6HF_{10}BrO_3$, 计算值: C, 18.43; H, 0.26; F, 48.59. 实测值: C, 18.51, 18.58; H, 0.26, 0.35; F, 48.97, 49.08. ν_{max} : 3450(br, OH), 1780(s, C=O), 1100~1300(vs, C—F) cm^{-1} . δ_F (neat): 63.6(2F, t, $BrCF_2$), 77.5(2F, t, CF_2CO_2H), 83.0(2F, m, CF_2O), 117.5, 124.6 (各 2F, m, CF_2CF_2) ppm.

参 考 文 献

- [1] Lovelace, A. M.; Rausch, D. A.; Postelnek, W., "Aliphatic Fluorine Compounds", New York, Reinhold, 1958, p. 32.
- [2] Long, D. M.; Higgins, C. B.; Mattrey, R. F.; Mitten, R. M.; Multer, F. K.; Sharts, G. M.; Shellhamer, D. F., "Preparations, Properties and Industrial Applications of Organofluorine Compounds" ed. by Banks, R. E., New York, Ellis Horwood, 1981, p. 139.
- [3] 黄维垣, 黄炳南, 王 巍, 化学学报, 1983, 41, 1169.
- [4] Hudlicky, M., "Chemistry of Organic Fluorine Compounds", Oxford, Pergamon Press, 1961, p. 183.
- [5] Huang, Wei-Yuan; Huang, Bing-Nan; Hu, Chang-Ming, J. Fluorine Chem., 1983, 23, 229.
- [6] Haszeldine, R. N.; Stelle, B. R., J. Chem. Soc., 1955, 3005.
- [7] Matsuo, K.; Stockmayer, W. H., J. Phys. Chem., 1961, 65, 3307.

PHOTOBROMINATION OF PERFLUOROALKYL IODIDES

HUANG BING-NAN* HUANG WEI-YUAN

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Perfluoroalkyl iodides such as 5-iodo-3-oxa-octafluoropentanesulfonyl fluoride(1), 7-iodo-3-oxa-dodecafluoroheptanesulfonyl fluoride(2), 1-hydro-8-iodo-hexadecafluorooctane(5), 1-chloro-4-iodo-octafluorobutane (6), 1, 5-diiodo-3-oxa-octafluoropentane (7) and 7-iodo-3-oxa-decafluoroheptanoic acid (8) reacted with bromine photochemically under N_2 at room temperature without solvent to give the corresponding bromides 5-bromo-3-oxa-octafluoropentanesulfonyl fluoride(3), 7-bromo-3-oxa-dodecafluoroheptanesulfonyl fluoride (4), 1-bromo-8-hydro-hexadecafluorooctane (9), 1-bromo-4-chloro-octafluorobutane (10), 1, 5-dibromo-3-oxa-octafluoropentane (11) and 7-bromo-3-oxa-decafluoroheptanoic acid (12), respectively, in 60~90% yield. Fluorosulfonyl and carboxyl groups as well as C—H and C—Cl bonds are not affected during the reaction, thus this reaction offers a new way of preparing perfluoroalkyl bromides containing these various substituents.