

脱卤亚磺化研究——

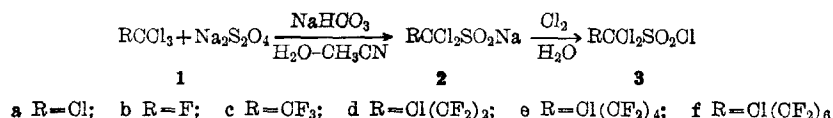
四氯化碳及 1, 1, 1-三氯多氟烷烃的脱氯亚磺化反应

黄维垣* 黄炳南 陈俭龙

(中国科学院上海有机化学研究所)

全氟碘代烷及溴代烷与连二亚硫酸钠反应可生成对应的亚磺酸钠^[1],但全氟氯代烷(R_FCl)在相同条件下不能发生类似的反应. 本文报道某些 $ROCl_3$ 型化合物在相当温和的条件下发生脱氯亚磺化反应,得到 α, α -二氯多氟烷基亚磺酸盐($ROCl_2SO_2Na$)的研究结果.

在水和乙腈的共溶剂反应体系中,四氯化碳(1a)和氟氯烷 1b~1f 均可在 25°C 下与连二亚硫酸钠-碳酸氢钠反应,生成相应的亚磺酸钠盐 2a~2f,产率可达 80% 以上. 这些亚磺酸盐与氯气反应均可转化为对应的磺酰氯 3a~3f,产率 75~90%.



文献曾记载 1, 1, 1-三氯多氟烷烃在适当条件发生水解、还原^[2,3]、偶联^[4]等反应,但未见报道发生脱氯亚磺化反应. 四氯化碳的脱氯亚磺化反应提供了合成三氯甲亚磺酸,三氯甲磺酰氯^[5]的一个新方法. 而 R_FCl_3 类型化合物的脱氯亚磺化反应成为首次合成 α, α -二氯全氟烷基亚磺酸及磺酸的有效方法. 这使我们有可能对这些类型化合物进行性质和应用的研究.

本文报道的产物中,除 2a, 3a 及 3b 为已知化合物外,其余均为新化合物. 用脱氯亚磺化方法合成的 2a, 3a 及 3b,其谱学数据及物理常数均与文献值相符^[5~8];而所有新化合物的 IR, ¹⁹F NMR 以及 MS 数据均符合所指定的结构. 例如,亚磺酸盐及磺酰氯的 IR 显示 1030±10(m), 1405±10(s)cm⁻¹ 的 SO₂Na 及 SO₂Cl 特征吸收峰,磺酰氯 3a~3f 的 MS 均出现 ROCl₂⁺ 的碎片离子峰.

典型反应举例:在氮气氛中,3.48 g(20 mmol) Na₂S₂O₄, 1.68 g(20 mmol) NaHCO₃, 3.76 g(20 mmol) 1, 1, 1-三氯三氟乙烷(1c), 18 mL 水及 6 mL 乙腈,于 25°C 搅拌反应 4 h 后补加 1.74 g Na₂S₂O₄ 及 0.84 g NaHCO₃,继续搅拌 6 h 再补加 1.74 g Na₂S₂O₄ 及 0.84 g NaHCO₃,共反应 18 h. 减压蒸除溶剂,将所得固体以乙酸乙酯提取三次(3×20 mL),蒸去乙酸乙酯后得 4.0 g α, α -二氯三氟乙亚磺酸钠(2c)粗产物,产率 83%. $\nu_{max}(KCl)$: 1030(m), SO₂Na)cm⁻¹. δ_F (乙酸乙酯, CFCl₃ 为外标): 72.0 ppm. 取 3.1 g 2c 溶于 15 mL 水,于 0°C 下

1984 年 4 月 26 日收到.

* 通讯联系人.

通氯 1 h 左右即析出固体粗产物, 升华纯化, 得 2.8 g α , α -二氯三氟乙磺酰氯 (**3c**) 无色结晶, 产率 85%. $\nu_{\max}(\text{KCl})$: 1410(s, SO_2Cl) cm^{-1} . δ_{F} (乙醚, CFCl_3 为外标): 71.8 ppm. m/z : 151, 153, 155($\text{CF}_3\text{COCl}_2^+$).

参 考 文 献

- [1] 黄维垣, 黄炳南, 王 巍, 化学学报, **1983**, *41*, 1193.
- [2] Posta, A.; Paleta, O.; Hemer, I., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1967**, *32*, 2301.
- [3] Chukovskaya, E. C.; Freidlina, R. Kh.; Kuz'mina, N. A., *Synthesis*, **1983**, 773.
- [4] Krespan, C. G.; Harder, R. J.; Drysdale, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 3424.
- [5] Schöllkopf, U.; Hilbert, P., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1973**, 1061.
- [6] King, J. F.; Smith, D. J. H., *Can. J. Chem.*, **1965**, *43*, 1870.
- [7] Kempe, T.; Norin, T., *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **1974**, *28*, 609.
- [8] Yarovenko, N. N.; Motornyi, S. P., *Zh. Obshch. Khim.*, **1960**, *30*, 4066.

STUDIES ON DEHALO-SULFINATION DECHLORO-SULFINATION REACTION OF CARBON TETRACH- LORIDE AND 1, 1, 1-TRICHLOROPOLYFLUOROALKANES

HUANG WEI-YUAN* HUANG BING-NAN CHEN JIAN-LONG

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In aqueous acetonitrile perfluorochloroalkanes RCCl_3 [$\text{R} = \text{Cl}, \text{F}, \text{CF}_3, \text{Cl}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n$ ($n=1, 2, 3$) **1a~1f**] reacted with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in the presence of NaHCO_3 under mild conditions to give the corresponding α, α -dichloropolyfluoroalkanesulfonates $\text{RCCl}_2\text{SO}_2\text{Na}$ (**2a~2f**) in good yields, the sulfonates were converted to the corresponding α, α -dichloropolyfluoroalkanesulfonyl chlorides $\text{RCCl}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ (**3a~3f**) respectively, in the usual way.

This new reaction, dechloro-sulfonation, provides not only a novel and simple synthetic route to $\text{Cl}_3\text{CSO}_2\text{Na}$ and $\text{Cl}_3\text{CSO}_2\text{Cl}$ from CCl_4 , but also offered for the first time a method for the preparation of $\text{RCCl}_2\text{SO}_2\text{Na}$ and $\text{RCCl}_2\text{SO}_2\text{Cl}$.

All new compounds, **2b~2f**, **3c~3f**, were characterized through their IR, ^{19}F NMR and MS data. $\nu_{(\text{SO}_2)}$ of SO_2Na and SO_2Cl groups in IR are at $1030 \pm 10(\text{m})$ and $1405 \pm 10(\text{s})$ cm^{-1} respectively. The MS spectra of all the sulfonyl chlorides give the peaks of RCCl_2^+ ions.