

氟烷基化和氟烷氧基化的研究

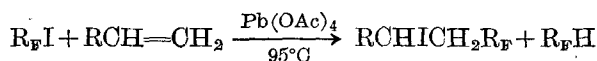
22. 四醋酸铅催化氟烷基碘对烯烃的加成

陈庆云* 陈建国

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

最近, 我们用金属及其配合物为催化剂, 使氟烷基碘与烯烃发生加成反应. 这些催化剂是铜^[1]、钼^[2]、铂^[3]、铑(II)^[4]、Raney镍^[5]、铈(II)^[6]、锌^[7]、铁^[8]等, 所有这些催化剂都是作为电子给予体而引发反应的. 至于用高价金属化合物是否能引发这一反应, 尚未见报道. 本文报道四醋酸铅催化氟烷基碘对烯烃的加成反应.

氟烷基碘化物和烯烃在催化量四醋酸铅存在下, 用二乙二醇二甲醚作溶剂或不用溶剂, 在95°C 反应约5 h, 可生成相应的氟烷基碘对烯烃的加成产物, 产率90%左右.

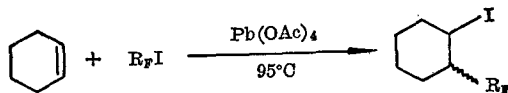


$R_F = Cl(CF_2)_4$, $R = C_4H_9$ 1; $R = (CH_3)_2CHCH_2$ 2; $R = C_6H_{11}$ 3; $R = C_6H_{13}$ 4

$R_F = C_4F_9$; $R = C_5H_{11}$ 5; $R = C_4H_9$ 6; $R_F = C_6F_{13}$; $R = (CH_3)_2CHCH_2$ 7

$R_F = Cl(CF_2)_6$; $R = C_4H_9$ 8; $R = C_4H_{11}$ 9; $R_F = (CF_2)_4O(CF_2)_2SO_2F$, $R = C_6H_{13}$ 10

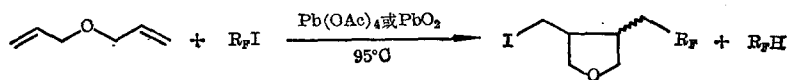
环己烯亦能反应, 产率60%左右.



$R_F = Cl(CF_2)_4$ 11; $R_F = (CF_2)_2O(CF_2)_2SO_2F$ 12; $R_F = (CF_2)_4O(CF_2)_2SO_2F$ 13

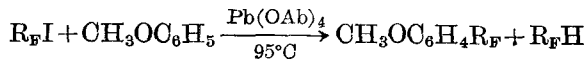
对二硝基苯对此反应无明显的阻止作用, 只有用大大过量的对二硝基苯, 才能部分阻止反应. 二醋酸铅不能催化这一反应.

四醋酸铅是一个典型的氧化剂^[9]. 值得注意的是, 对某些烯烃, 甚至用二氧化铅也能引起反应. 而且, 当用二烯丙基醚作为自由基捕捉剂时^[10], 均可顺利地得到环化产物.



$R_F = Cl(CF_2)_4$ 14; $R_F = Cl(CF_2)_6$ 15

因此, 可推测反应过程中涉及到自由基中间体. 当用苯乙烯进行这一反应时, 得到了一高沸点粘稠物, 从其¹⁹F NMR来看, 存在CF₂与亚甲基相连的信号(δ_F , 34.6), 说明该粘稠物是由氟烷基自由基引发聚合而成的. 另外, 由该催化剂和R_FI作用所产生的活性中间体还可与芳烃反应, 例如与苯甲醚反应时, 可得到氟烷基取代的苯甲醚.



$R_F = Cl(CF_2)_4$ 16; $R_F = (CF_2)_2O(CF_2)_2SO_2F$ 17

从产物组成来看,似可认为活性中间体为氟烷基自由基。具体反应过程尚有待进一步研究。

实 验

沸点未经校正,红外光谱用 Shimadzu IR-40-型测定; ^1H NMR、 ^{19}F NMR 在 EM-360 型 (60 Hz) 仪上测定, ^1H 以 TMS 为外标; ^{19}F 以 TFA (CF_3COOH) 为外标,高场为正。质谱用 GC-MS-4021 型仪测定;二乙二醇二甲醚经 LiAlH_4 回流后,使用前从金属钠上蒸出。四醋酸铅用醋酸重结晶后,通纯氮干燥,所有实验均在纯氮保护下进行。

在 DG 中四醋酸铅催化 ω -氯全氟碘代丁烷对 1-庚烯的加成 50 mL 三颈瓶用氮气充分驱尽空气后,在氮气流保护下加入 0.89 g (2 mmol, 20 mol %) 四醋酸铅,瓶口用橡皮塞塞紧。由注射器向其中注入 10 mL DG, 1.5 g (15 mmol) 1-庚烯和 3.6 g (10 mmol) ω -氯全氟碘代丁烷。加热至 95°C 左右搅拌 5 h。反应液滤去固体,残余固体用乙醚充分洗涤,洗涤液和滤液合并后水洗。醚层用无水 Na_2SO_4 干燥。蒸除乙醚后的残液经减压蒸馏得 4.3 g **3**。b. p. $85^\circ\text{—}87^\circ\text{C}/2\text{ mmHg}$ (文献值 [5] $103^\circ\text{—}104^\circ\text{C}/7\text{ mmHg}$)。产率 93.3%。其 ^{19}F NMR、 ^1H NMR、IR 与已知化合物^[5]相符。

在 DG 中以及不用溶剂的情况下四醋酸铅催化其它氟烷基碘化物对其它烯烃的加成操作步骤同上,结果分别见表 1。已知化合物的结构与文献值对照而得到鉴定。

表 1 $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ 催化 $\text{R}_\text{F}\text{I}$ 对烯烃的加成

碘化物	烯 烃	反应时间(h)	转化率(%)	产率(%)
$\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{I}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CH}=\text{CH}_2$	5	100	93.3
$\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{I}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CH}_2$	6	94.2	87.2
$\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{I}$	二烯丙基醚	4	100	92.7*
$\text{Cl}(\text{CF}_2)_6\text{I}$	二烯丙基醚	4	100	87.3*
$\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$	环己烯	6	57.1	77.6**
$\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{Cl}$	环己烯	5	60.0	78.7**
$\text{I}(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$	环己烯	6	55.0	81.8**
$\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{I}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	5	80.5	85.2
$\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{I}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CH}=\text{CH}_2$	4	100	93.3
$n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CH}_2$	4.5	92.1	93.0
$n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{I}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	5	79.3	86.1
$\text{Cl}(\text{CF}_2)_6\text{I}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CH}_2$	6	94.6	86.9
$n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CH}=\text{CH}_2$	4	100	92.3
$\text{Cl}(\text{CF}_2)_4\text{I}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	6	100	90.6
$\text{Cl}(\text{CF}_2)_6\text{I}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{CH}=\text{CH}_2$	5	100	89.3
$\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	6	91.0	86.2

* 顺反异构体混合物 $\text{cis:trans}=3:1$; ** $\text{cis:trans}=2:1$ 。

PbO₂ 催化 ω -氯全氟碘代丁烷对二烯丙基醚的环化加成同上操作。化合物 **14** 的产率为 91.5%, b. p. 106°C/2 mmHg (文献值^[11] 107°C/2 mmHg), 其 ¹⁹F NMR, ¹H NMR, IR 与标准样品相符。

在对二硝基苯存在下四醋酸铅催化 ω -氯全氟碘代丁烷与二烯丙基醚的反应 在一充满氮气的 50 mL 三颈瓶中, 加入 336 mg (2 mmol) 对二硝基苯和 887 mg (2 mmol) 四醋酸铅, 用注射器注入 1.5 g (15 mmol) 二烯丙基醚和 3.6 g (10 mmol) ω -氯全氟碘代丁烷。加热至 95°C 搅拌 6 h。反应液经气相色谱和 ¹⁹F NMR 分析, 没有检测到氟烷基碘化物, 转化率 100%。用 3 × 20 mL 乙醚提取反应混和物, 水洗后无水 Na₂SO₄ 干燥。蒸去乙醚后的残液经减压蒸馏得 4.2 g **14**, 产率 91.3%。

四醋酸铅催化 ω -氯全氟碘代丁烷与苯甲醚的反应 在一驱尽空气的 50 mL 三颈瓶中, 加入 1.8 g (4 mmol) Pb(OAc)₄、1.6 g (15 mmol) 苯甲醚和 3.6 g (10 mmol) ω -氯全氟碘代丁烷。加热至 100°C 左右搅拌 6 h。反应液滤出固体, 残留固体用乙醚提取数次, 提取液与滤液合并, 蒸去乙醚后的残液经减压分馏得 1.9 g **1b**, 产率 55.5%, b. p. 92°C/5 mmHg (文献值^[11] 76°C/2 mmHg)。经 ¹⁹F NMR 和 GC 分析, 得 *o*:*p*:*m* = 7.2:6.8:1。

四醋酸铅催化 5-碘-3-氧杂八氟戊磺酰氟与苯甲醚的反应操作步骤同上, 产率 49.3%, b. p. 96°C/5 mmHg (文献值^[11] 76°C/2 mmHg)。上述两个化合物的 IR、¹⁹F NMR、¹H NMR 与文献值^[11] 相符。

本文系国家自然科学基金资助的课题

参 考 文 献

- [1] Chen, Q.-Y.; Yang, Z.-Y., *J. Fluorine Chem.*, **1985**, *28*, 399.
- [2] 陈庆云, 杨震宇, 化学学报, **1985**, *43*, 1118.
- [3] 陈庆云, 杨震宇, 有机化学, **1986**, *1*, 41.
- [4] Chen, Q.-Y.; Yang, Z.-Y., *J. Fluorine Chem.*, to be published.
- [5] Chen, Q.-Y.; Yang, Z.-Y., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1986**, 498.
- [6] 陈庆云, 何亚波, 杨震宇. 化学学报, 待发表.
- [7] 陈庆云, 裘再明, 科学通报, **1987**, 593.
- [8] Chen, Q.-Y.; He, Y.-B.; Yang, Z.-Y., *J. Fluorine Chem.*, **1986**, *34*, 255.
- [9] Butler, R. N., "Synthetic Reagent", Vol. 3, Halsted Press, New York, **1977**, 277.
- [10] Althelstan, L. J. B.; Christopher, J. E. T.; Algrirdas, K. S., *Aust. J. Chem.*, **1983**, *36*, 545.
- [11] 陈庆云, 杨震宇, 化学学报, **1985**, *43*, 1073.

Studies on Fluoroalkylation and Fluoroalkoxylation

22. Lead Tetraacetate Induced Fluoroalkylation of Olefins with Fluoroalkyl Iodides

Chen Qing-Yun* Chen Jian-Guo

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

Abstract

The addition reaction of fluoroalkyl iodides to olefins could be catalyzed by lead tetraacetate to give the corresponding adducts. The reaction was also induced by lead dioxide. When diallyl ether was used as a substrate, the formation of tetrahydrofuran derivatives in both cases indicated the involvement of free radical intermediates.