

## 全氟烷基磺酰碘的化学

黄维垣\* 胡里清

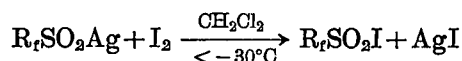
(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

全氟烷基磺酰氟和磺酰氯的化学已有广泛的研究, 对于全氟烷基磺酰溴则直到最近才有较为详尽的工作<sup>[1]</sup>, 但迄今尚未见有关全氟烷基磺酰碘的报道。

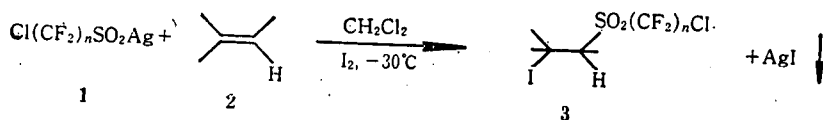
芳基磺酰碘比较稳定, 并可分离鉴定<sup>[2]</sup>, 但烷基磺酰碘需在反应前制备, 而又未能分离纯化。企图制备三氯甲基磺酰碘或一氯甲基磺酰碘都未实现<sup>[3]</sup>。


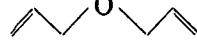
我们曾采用类似于制备全氟烷基磺酰溴的方法, 将全氟烷基亚磺酸钠与  $I_2$ -KI 水溶液或与  $I_2$  的乙腈溶液反应, 企图制备对应的磺酰碘未获成功, 而只能得到对应的全氟烷基碘, 即使添加烯烃, 也未能捕捉到活性中间体与烯烃的加成产物, 仍只得到全氟烷基碘。


我们发现全氟烷基亚磺酸银具有较好的反应性, 它与碘的四氯化碳或二氯甲烷溶液在低温 ( $-30^\circ\text{C}$ ) 就能发生反应, 采用  $^{19}\text{F}$  NMR 跟踪可以观察到反应体系中出现  $+28.5$  ppm 的共振峰, 与相应的  $\delta_{\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Br}}$  ( $+26.5$  ppm) 和  $\delta_{\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}}$  ( $+23.7$  ppm) 的峰值相近, 而没有  $\delta_{\text{CF}_3\text{I}}$  ( $-20$  ppm 左右) 共振峰生成, 应可推定发生了如下反应:



反应混合液回到室温后仍得到  $\text{R}_f\text{I}$ 。将反应液在低温下用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  水溶液处理, 则可得  $\text{R}_f\text{SO}_2\text{Na}$ 。如果在这个反应体系中同时加入烯烃, 则可得加成产物(如下式所示), 产率 70—80%。



1a  $n=6$ ; 1b  $n=4$ ; 2a ; 2b  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ; 2c ; 2d

-Ph; 3aa  $n=6$ ; 3ba  $n=4$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHICH}_2\text{SO}_2(\text{CF}_2)_n\text{Cl}$ ; 3ab  $n=6$ ; 3bb  $n=4$ ,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CHICH}_2\text{SO}_2(\text{CF}_2)_n\text{Cl}$  (*E*, *Z*); 3ac  $n=6$ ; 3bc  $n=4$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CHICH}_2\text{SO}_2(\text{CF}_2)_n\text{Cl}$ ; 3ad  $n=6$ ; 3bd  $n=4$ ,  $\text{PhCHICH}_2\text{SO}_2(\text{CF}_2)_n\text{Cl}$ 。

与缺电子烯烃或炔烃反应时, 则生成失掉  $\text{SO}_2$  基团的加成产物(产率 30—60%) 和少量  $\text{R}_f\text{I}$ , 即使在更低温度下反应也得到相似的结果。例如从  $\text{CCl}_2=\text{CH}_2$  (2e),  $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$  (2f),  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  (2g),  $\text{PCh}=\text{CH}$  (2h), 可得对应的加成化合物:  $\text{CCl}_2\text{ICH}_2(\text{CF}_2)_n\text{Cl}$  (4ae  $n=6$ ; 4be  $n=4$ );  $\text{Cl}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CHICO}_2\text{Me}$  (4af  $n=6$ , 4bf  $n=4$ );  $\text{Cl}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CHICN}$  (4ag  $n=6$ ; 4bg  $n=4$ ) 和  $\text{PhCl}=\text{CH}(\text{CF}_2)_n\text{Cl}$  (*E*, *Z*) (4ah  $n=6$ ; 4bh  $n=4$ )。

在  $\text{R}_f\text{SO}_2\text{I}$  与丙烯酸甲酯(2f)的反应中, 发现  $\text{R}_f\text{SO}_2\text{I}$  在含有未反应的 2f 溶液中特别稳定, 该

溶液即使回到室温,其中的  $R_fSO_2I$  也不分解,而且与 **2f** 加成也很缓慢,这种稳定化的机理,有待进一步阐明。

有趣的是  $R_fSO_2I$  与  $\alpha, \beta$  不饱和酮  $CH_3COCH=CH_2$  (**2j**) 反应时却生成还原脱碘产物  $CH_3COCH_2CH_2SO_2(CF_2)_nCl$  (**3aj**  $n=6$ ; **3bj**  $n=4$ ), 产率 75%。

全氟烷基磺酰碘与活性亚甲基化合物能进行碘化反应,例如乙酰丙酮,乙酰乙酸乙酯均可顺利转化成对应的单碘衍生物:  $CH_3COCHICOOCH_3$  和  $CH_3COCHICOO_2Et$ , 但与丙酮等反应较难,说明其碘化活性不如对应的磺酰溴的溴化活性<sup>[1]</sup>。

上述反应所得到的所有新化合物均经元素分析、红外、质谱、 $^1H$ 、 $^{19}F$  NMR 鉴定,有关反应机理等研究正在进行中。

### 参 考 文 献

- [1] Huang, W.-Y.; Chen, J.-L.; Hu, L.-Q., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1986**, *6*, 881.
- [2] Whitmore, F. O.; Thurman, N. J. J., *Am. Chem. Soc.*, **1923**, *45*, 1068.
- [3] Truce, W. E.; Heuring, D., *J. Org. Chem.*, **1974**, *39*, 245.

## Chemistry of Perfluoroalkane Sulfonyl Iodide

Huang Wei-Yuan\* Hu Li-Qing

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

### Abstract

The reaction between silver perfluoroalkanesulfinate and iodine in dichloromethane at low temperature (e.g.  $-30^\circ C$ ) resulted in the formation of the corresponding perfluoroalkanesulfonyl iodide which was identified by its  $^{19}F$  NMR spectra. The sulfonyl iodide generated in situ reacted with various olefins to form two series of adducts, namely the normal adducts  $R_fSO_2CH_2CHIR$  (**3**) and the adducts resulting from the simultaneous loss of  $SO_2$  moiety,  $R_fCH_2CHIR$  (**4**) in yields varying from moderate to good.