

## 多氟代烃类的反应

### II. 氟氯烯烃与三氯化铝的反应

胡昌明\* 陆亨尧

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

Park 等<sup>[1]</sup> 曾报道全氟丙烯与三氯化铝在 50—60°C 下反应, 分离出一系列取代反应产物, 并阐明其分子中氟氯基团与三氯化铝反应时的稳定性次序. Haszeldine 等<sup>[2]</sup> 做了 2, 3-二溴全氟丙烯在三氯化铝存在下的重排反应, 并提出了相应的重排机理.

本工作以  $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$  (**1**)<sup>[3]</sup> 为原料与三氯化铝反应, 通过试验找到在极温和反应条件下(三氯化铝与 **1** 的摩尔比为 0.5, 10°C 下反应 3h) 获得几乎定量的重排产物  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CCl}_2$  (**3**), 这一反应可用在三氯化铝催化下, **1** 分子内烯丙位氟原子在分子内完成两次 1, 3-转移, 从而使双键发生连续的烯丙型转移来解释.



在上述反应条件下, 没有任何卤素交换产物如  $\text{CCl}_2\text{FCClFCF}=\text{CF}_2$  及  $\text{CCl}_2\text{FCCL}_2\text{CF}=\text{CF}_2$  生成. 若在 -10°C 下用三氯化铝作催化剂(三氯化铝与 **1** 的摩尔比为 0.5) 搅拌 2.5 h, 也仅获得 **3** 而无含溴原子的取代物, 说明这一重排很可能属于分子内重排反应. 在上述条件下虽然以气相色谱及 <sup>19</sup>F NMR 跟踪, 均未找到 **2**. 用他法制得的 **2**<sup>[4]</sup>, 在上述 **1** 与三氯化铝反应的不同条件下, 能无例外地迅速重排成 **3**, 所以 **1** 的重排反应极可能遵循上述途径, 只不过是两步烯丙位转移几乎同时发生. 反应时放热, 说明与原料相比, 重排产物在热力学上更趋稳定.

三氯化铝对 **1** 的摩尔比为 1 或 2 时, 提高反应温度至 40—100°C, **1** 与三氯化铝反应重排成 **3** 后, 反应并不停止, 而继续与三氯化铝发生卤素交换反应. 从混合产物中可分离到一系列取代产物:  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}=\text{CCl}_2$  (**4**),  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}=\text{CCl}_2$  (**5**),  $\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{CCl}=\text{CCl}_2$  (**6**),  $\text{CFCl}_2\text{CCl}_2\text{CCl}=\text{CCl}_2$  (**7**) 及  $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{CCl}=\text{CCl}_2$  (**8**). 从产物可以推断取代反应按下式进行: **3** → **4** → **5** → **6** → **7** → **8**. 用 <sup>19</sup>F NMR 及气相色谱跟踪反应均未找到  $\text{CF}_3\text{CFClCF}=\text{CCl}_2$ , 说明烯丙位氟原子极易与三氯化铝中氯原子发生交换. 由分离所得产品结构可推断化合物 **3** 中氟原子被氯取代的稳定性按以下次序:  $\text{CF}_3-\text{C}=\text{CF} > -\text{CF}_2\text{CF}=\text{C}$ . Park<sup>[1]</sup> 曾证明全氟丙烯中  $\text{CF}_3$  的反应活性比  $-\text{CF}=\text{C}$  强. 这主要是因为该  $\text{CF}_3$  处于烯丙位的缘故. 在温度低于 40°C 时

表 1 **1** 与  $\text{AlCl}_3$  反应条件及主要产物产率

反 应 条 件			主要产物产率*(%)		
$\text{AlCl}_3/1$	反应时间(h)	反应温度(°C)	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
1	1	40	63	37	—
1	3	100	57	40	3
2	1	100	—	25	29
2	3	40	—	40	20

\* 产率从 <sup>19</sup>F NMR 估算. 由于产物 **6, 7** 在反应体系中含量始终较少, 产物 **8** 不含氟原子, 所以均不列入表中.

卤素交换反应进行缓慢; 而反应温度高于 100°C 时有碳链断裂产物及固体残渣生成。我们研究了在上述反应条件范围内各反应条件变化对主要产物产率的影响(见表 1)。

可以看出, 三氯化铝用量对 **3** 及 **5** 的产率影响很大, 当  $\text{AlCl}_3/1$  为 2 时, 体系中就不存在 **3**, 而当  $\text{AlCl}_3/1$  为 1 时, 几乎就没有 **5** 生成。反应时间对化合物 **4** 的生成也有影响。 **6**、**7** 在反应体系中存在的量始终很少。在反应混合物中还能分离到全氯代烯烃 **8**。

## 实 验

温度计未经校正, IR 用 Zeiss Specord 75 型仪器测定。MS 用 Finnigan GC-MS-4021 型仪器测定。 $^{19}\text{F}$  NMR 用 Varian EM-360 型仪器测定, 56.5 MHz, 以  $\text{CFCl}_3$  为外标。气相色谱用上海分析仪器厂 102 型气相色谱仪, 15% 聚全氟三嗪为固定液。

**1 与三氯化铝的重排反应** 各反应均在装有搅拌器、温度计、带有氯化钙干燥管的回流冷凝管及滴液漏斗的 100 mL 四颈圆底烧瓶中进行, 每次反应 **1** 的用量为 5.00 g (21.5 mmol)。为寻找最佳重排反应条件取三个可变因素:  $\text{AlCl}_3/1$  (摩尔比), 反应时间和反应温度。通过实验找到最合适的重排条件是:  $\text{AlCl}_3/1$  为 0.5, 反应时间为 3h, 反应温度为 10°C。在这一条件下反应, 反应完毕后, 用含碎冰块的稀盐酸分解铝盐, 以乙醚萃取, 经水洗干燥, 蒸去乙醚后得粗产物 4.85g。由粗产物蒸得 4.65g (93%) **3**, b.p. 68°C。  $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{F}_6$  (计算值: C, 20.63; Cl, 30.44; F, 48.94。实测值: C, 20.21; Cl, 30.78; F, 49.37)。  $\nu_{\max}$ : 1520 (m, C=C), 1200 (s, C-F), 800 (s, C-Cl)  $\text{cm}^{-1}$ 。  $\delta_{\text{F}}$ : 83.5 (3F, dt,  $J_{\text{CF}_2, \text{CF}_2} = 1.9\text{Hz}$ ,  $J_{\text{CF}_2, \text{CF}} = 7.5\text{Hz}$ ,  $\text{CF}_2$ ), 114.0 (1F, tq,  $J_{\text{CF}, \text{CF}_2} = 7.5\text{Hz}$ ,  $J_{\text{CF}, \text{CF}_2} = 11.3\text{Hz}$ , CF), 116.5 (2F, dq,  $J_{\text{CF}_2, \text{CF}_2} = 1.9\text{Hz}$ ,  $J_{\text{CF}_2, \text{CF}} = 11.3\text{Hz}$ ,  $\text{CF}_2$ ) ppm。  $m/z$ : 232 ( $\text{M}^+$ ), 213 ( $[\text{M}-\text{F}]^+$ ), 197 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ), 163 ( $\text{Cl}_2\text{C}_3\text{F}_3^+$ ), 69 ( $\text{CF}_3$ )。在 10°C 下反应, 当  $\text{AlCl}_3/1$  为 0.5 时, 在 0.5、1、2、3、4、5h 分别取样用  $^{19}\text{F}$  NMR 及气相色谱分析跟踪, 从  $^{19}\text{F}$  NMR 积分值估算 **1/3** (摩尔比) 分别为 95.1, 67.2, 40.6, 0, 反应至 3h 时, 没有 **4** 生成。4、5h 取样分析得 **3/4** (摩尔比) 分别为 20.6, 1.6。气相色谱(条件: 柱温 80°C, 2m  $\times$   $\phi$  6 mm, 载气: 氢气, 流速: 30 mL/min) 分析没找到 **2** 及  $\text{CF}_3\text{CFClCF}=\text{CCl}_2$  (**1**、**2**、**3**、**4** 在色谱柱上滞留时间分别为 3.75、2.25、3.25、13.00 min)。

**1 与三溴化铝重排反应** 在上述装置中加入 2.67 g (10 mmol) 三溴化铝与 5.00 g (21.5 mmol) **1**, 在 -10°C 搅拌反应 2.5h。停止反应按上述方法处理, 蒸得 4.60g (92%) **3**。

**2 与三氯化铝重排反应** 在上述装置中加入 5.00 g (21.5 mmol) **2** 与 1.44 g (10.8 mmol) 三氯化铝, 在 10°C 下搅拌 3h。同上处理得 4.60g (92%) **3**。

**1 与三氯化铝重排及取代反应** 在上述装置中加入 20.00 g (86 mmol) **1** 与 22.96 g (170 mmol) 无水三氯化铝, 在 40°C 搅拌反应 3h。按上述处理后得粗产物 24.40 g。由  $^{19}\text{F}$  NMR 估算含 **4** (40%) 和 **5** (20%)。没有 **3** 的讯号。粗品经分馏为四个馏份: (1) b. p. 130—135°C, 8.80 g,  $^{19}\text{F}$  NMR 显示主要含 **4**。(2) b. p. 102—104°C/76 Torr, 4.40 g,  $^{19}\text{F}$  NMR 显示主要含 **5**。(3) b. p. 132—136°C/76 Torr, 2.00 g,  $^{19}\text{F}$  NMR 显示含 **5**、**6**、**7**。(4) b. p. 110—118°C/1 Torr, 7.60 g。上述馏份再分别通过气相制备色谱, 制得纯品 **4**。  $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{F}_4$  (计算值: C, 18.07; Cl, 53.34; F, 28.59。实测值: C, 18.05; Cl, 52.74; F, 29.01)。  $\nu_{\max}$ : 1640 (m, C=C), 1200 (s, C-F), 840 (s, C-Cl)  $\text{cm}^{-1}$ 。  $\delta_{\text{F}}$ : 74.2 (3F, d,  $\text{CF}_3$ ), 97.5 (1F, q,  $J_{\text{CF}_2, \text{CF}} = 17.9\text{Hz}$ , CF) ppm。  $m/z$ : 264 ( $\text{M}^+$ ), 229 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ), 195 ( $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$ ), 179 ( $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_2^+$ ), 169 ( $\text{C}_3\text{F}_3\text{Cl}_2^+$ ), 125 ( $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}^+$ ), 69 ( $\text{CF}_3$ )。  $5\text{C}_4\text{Cl}_3\text{F}_3$  (计算值: C, 17.01; Cl, 62.79; F, 20.19。实测值: C, 16.95;

Cl, 63.27; F, 20.24).  $\nu_{\max}$ : 1550(m, C=C), 1200(s, C—F), 830(s, C—Cl)  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{F}}$ : 71.5 ( $\text{CF}_3$ ) ppm.  $m/z$ : 280( $\text{M}^+$ ), 245( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ), 211( $[\text{M}-\text{CF}_3]^+$ ), 195( $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}^+$ ), 163( $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_3^+$ ), 151( $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_3^+$ ), 69( $\text{CF}_3$ ). **6**  $\text{C}_4\text{Cl}_6\text{F}_2$  (计算值: C, 16.08; Cl, 71.20; F, 12.72. 实测值: C, 16.00; Cl, 71.62; F, 12.95).  $\nu_{\max}$ : 1550(m, C=C), 1200(s, C—F), 850, 790(s, C—Cl)  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{F}}$ : 70.2( $\text{CF}_2\text{Cl}$ ) ppm.  $m/z$ : 296( $\text{M}^+$ ), 261( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ), 211( $[\text{M}-\text{CClF}_2]^+$ ), 195( $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}^+$ ), 85( $\text{CClF}_2$ ). **7**  $\text{C}_4\text{Cl}_7\text{F}$  (计算值: C, 15.24; Cl, 78.73; F, 6.03. 实测值: C, 14.96; Cl, 79.10; F, 6.38).  $\nu_{\max}$ : 1550(m, C=C), 1200(s, C—F), 850(s, C—Cl)  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{F}}$ : 71.0( $\text{CFCl}_2$ ) ppm.  $m/z$ : 312( $\text{M}^+$ ), 277( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ), 242( $[\text{M}-2\text{Cl}]^+$ ), 211( $[\text{M}-\text{CFCl}_2]^+$ ), 195( $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}^+$ ), 101( $\text{CFCl}_2$ ). **8**  $\text{C}_4\text{Cl}_8$  (计算值: C, 14.49; Cl, 85.51. 实测值: C, 14.23; Cl, 85.70).  $\nu_{\max}$ : 1530(m, C=C), 770(s, C—Cl)  $\text{cm}^{-1}$ .  $m/z$ : 293( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ), 258( $[\text{M}-2\text{Cl}]^+$ ), 223( $[\text{M}-3\text{Cl}]^+$ ), 211( $[\text{M}-\text{CCl}_3]^+$ ), 190( $\text{C}_4\text{Cl}_4$ ), 117( $\text{CCl}_3$ ).

**3** 与高锰酸钾反应 为证明重排产物 **3** 的结构, 按文献[5]用 7.6g (0.048 mol) 高锰酸钾, 8.6g (0.15 mol) KOH, 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  与 7.70g (0.033 mol) **3** 反应, 得 4.80g 全氟正丙酸, 产率 88%, b. p. 96°C (文献值<sup>[6]</sup> b. p. 95°C).  $\delta_{\text{F}}$ : 83.0(3F, s,  $\text{CF}_3$ ), 122.0(2F, s,  $\text{CF}_2$ ) ppm.

**4** 与高锰酸钾反应 装置同上, 12.20g (0.046 mol) **4** 与高锰酸钾, KOH 的水溶液反应, 得 3.60g 2, 2-二氯全氟丙酸, 产率 40%, b. p. 159°C (文献值<sup>[7]</sup> 155—6°C).  $\delta_{\text{F}}$ : 76.2( $\text{CF}_3$ ) ppm.

### 参 考 文 献

- [1] Park, J. D.; Hopwood, S. L., Jr.; Lacher, J. R., *J. Org. Chem.*, **1958**, *23*, 1169.  
 [2] Banks, R. E.; Barlow, M. G.; Davies, W. D.; Haszeldine, R. N.; Taylor, D. R., *J. Chem. Soc. (C)*, **1969**, 1104.  
 [3] 黄维垣, 胡昌明, 汤济宏, 化学学报, **1980**, *38*, 57.  
 [4] 胡昌明, 未发表.  
 [5] Henne, A. L.; Alderson, T.; Newman M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, *67*, 918.  
 [6] Haszeldine, R. N., *Nature*, **1950**, *166*, 192.  
 [7] Park, J. D.; Sweeney, W. M.; Lacher, J. R., *J. Org. Chem.*, **1956**, *21*, 220.

## Reaction of Polyfluorocarbons

### II. Reactions of Fluorochloroalkenes with Aluminum Chloride

Hu Chang-Ming\* Lu Heng-Yao

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

#### Abstract

Both  $\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$  (**1**) and  $\text{CCl}_2\text{FCF}=\text{CFCF}_3$  (**2**) reacted with aluminum chloride to yield rearrangement product  $\text{CCl}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$  (**3**). Such results supported intramolecular rearrangement mechanism from **1** to **3**. Under drastic condition **3** reacted further with aluminum chloride to yield  $\text{CCl}_2=\text{CFCCl}_2\text{CF}_3$  (**4**),  $\text{CCl}_2=\text{CClCCl}_2\text{CF}_3$  (**5**),  $\text{CCl}_2=\text{CClCCl}_2\text{CClF}_2$  (**6**),  $\text{CCl}_2=\text{CClCCl}_2\text{CFCCl}_2$  (**7**) and  $\text{CCl}_2=\text{CClCCl}_2\text{CCl}_3$  (**8**) respectively. The stability order of the fluorochlorogroupings toward replacement reactions with aluminum chloride in **3** was as following:  $\text{CF}_3->-\text{CF}=>-\text{CF}-\text{CF}=\text{}$ . The effect of reaction conditions on the yields of products was discussed.