

酰基过氧化物的化学

III. 酰基过氧化物在六甲基磷酰三胺(HMPA)中分解——一个单电子转移过程

金香珊 徐天霏 赵成学* 蒋锡菱

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

四种代表性的酰基过氧化物, 苯甲酰过氧化物(1), 环丙基甲酰过氧化物(2), 月桂酰过氧化物(3)和三氟乙酰过氧化物(4), 在 HMPA (溶剂)中分解, 生成高产率的相应羧酸(6), 同时, 又检测到 HMPA 的羧基化产物(8), 烷基化产物(9)及脱氢二聚体(10). 各过氧化物的分解速度和产物鉴定表明, HMPA 能作为电子给予体与上述酰基过氧化物发生单电子转移反应.

胺^[1], 酚^[2], 硫化物^[3]和芳醚^[4]等亲核试剂或电子给予体与酰基过氧化物的反应早有报道. HMPA 是一种最常见的有机溶剂, 但它作为电子给予体参与反应, 如在光照下与羧酸酯发生电荷转移反应则新近才受到注意^[5]. 我们发现, 环丙基甲酰过氧化物(2)在 HMPA 中的分解途径可能完全不同于在烷烃、醚类及醇类溶剂中发生的, 以自由基型均裂为主的机理^[6]; 表现为均裂的特征产物, 如酯和双环丙基产率甚微. 相反, 环丙基甲酸成为最主要的产物, 产率高达 70%. 无论以环丙基还是以 CO₂ 碎片计算, 分解产物总量均接近 100%, 远远超过在其它溶剂中的总量. 因此, 提出了 HMPA 可能作为电子给予体与 2 发生单电子转移反应的设想. 为了验证, 我们对四种代表性的酰基过氧化物, 即, 苯甲酰过氧化物(1), 2, 月桂酰过氧化物(3)和三氟乙酰过氧化物(4)在 HMPA 中的反应进行了动力学和产物的研究.

结果和讨论

从表 1 可以看到, 1~4 在 HMPA 中的分解速度(伪一级反应速度)比在惰性溶剂中快数十倍. 为避免诱导分解, 测定速度时采用了很稀的过氧化物溶液(~0.02 M), 因此, 出现这一快速反应的原因是 HMPA 参与了分解反应.

表 1 在惰性溶剂和 HMPA 中(RCO₂)₂ 热分解的相对速度

R	惰 性 溶 剂				HMPA		
	溶 剂	温 度 (°C)	10 ⁶ k (s ⁻¹)	t _{1/2} (min)	温 度 (°C)	10 ⁶ k (s ⁻¹)	t _{1/2} (min)
Ph	C ₆ H ₆	80	27	428	50	15.2	76
cy-C ₃ H ₅	i-C ₅ H ₁₂	27	0.077	1.5×10 ⁵	27	1.4	8250
n-C ₁₁ H ₂₃	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	73.5	77*	150	50	43	270
CF ₃	CFCl ₂ CF ₂ Cl	50	3	275	50	42	20

* 根据 Юрженко, А. И.; Иванцев, С. С.; Галибей, В. И., ДАН СССР, 1961, 140, 1348.

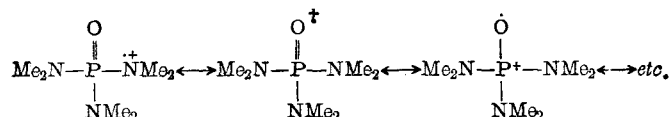
1984 年 7 月 5 日收到. 前报见 J. Fluorine Chemistry, 1985, 27, 401.

表2 在惰性溶剂和 HMPA 中 $(\text{RCO}_2)_2$ 热分解产物中羧酸的产率

R	羧酸产率 (%)	
	惰性溶剂	HMPA
Ph	微量 ^a	81
<i>cy</i> -C ₃ H ₅	4 ^a	74
<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	7 ^a	97
CF ₃	无 ^b	74

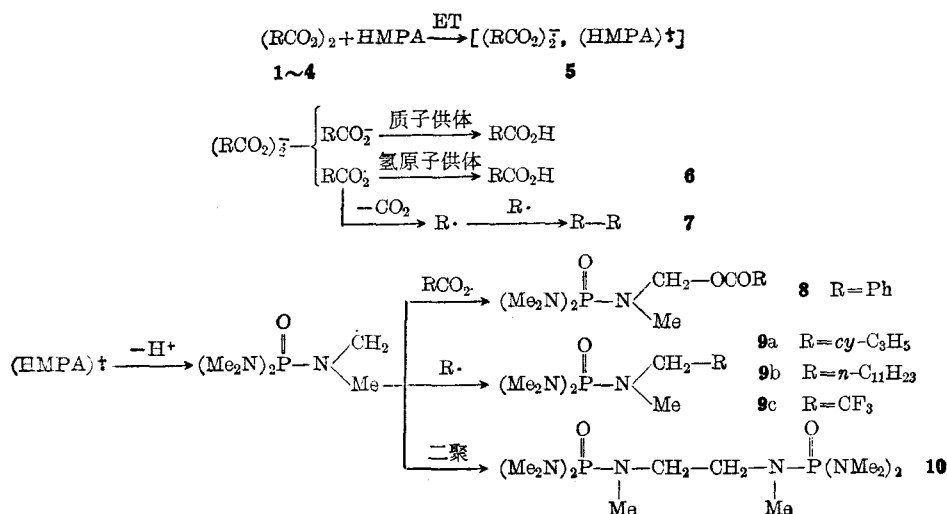
a, *i*-C₃H₁₈; b, CFCl₂CF₂Cl.

分解产物中羧酸含量的测定见表2. **1**~**3**在异辛烷中分解仅生成少量羧酸(<7%), **4**在 CFCl₂CF₂Cl (F₁₁₃)中分解无三氟醋酸生成, 除 CO₂ 外, 主要产物是六氟乙烷^[7]. 说明在惰性溶剂中, **1**~**4**的分解几乎完全通过单分子过氧键均裂途径, 与过去结论一致^[8]. 但 **1**~**4**在 HMPA 中的分解生成了大量的羧酸(74~97%). 显然, 大部分羧酸是由一种与单分子均裂相竞争, 并具有压倒优势的反应所提供的. 在一定条件下, 例如, 在有一个有效的电子接受体存在的情况下, HMPA 分子可作为单电子给予体, 由此形成的 HMPA⁺可能具有一定的稳定性:



由 **1** 与 HMPA 反应的混合物中分离到了 HMPA 的羧基化产物(**8**)和脱氢二聚体(**10**). 在 **2**, **3** 和 **4** 的分解产物中检测到相应的脱羧烷基化产物(**9a**~**c**). 因为脂肪族羧基自由基脱羧远较苯甲羧基自由基为快, 而三氟乙羧基自由基的活化能很小, 仅 7.5 kcal/mol^[9], 其脱羧比一般不含氟羧基自由基还要快, 因此, **4** 与 HMPA 的反应不会生成羧基化产物, 只能生成 **9c** 和六氟乙烷.

上述事实表明, 过氧化物 **1**~**4** 与 HMPA 的反应很可能是单电子转移反应(如图式所示). 首先在溶剂的笼壁内生成自由基离子对(**5**). **5** 可能迅速崩解, 直接生成产物 **6**, **8** 和 **9**. 但更可能的是各离子基分别碎片化, 在生成 **6**, **8**, **9** 的同时, 又生成偶合产物 **7** 和 **10**.



实 验

GC 用上海分析仪器厂 102G 型仪测定, 16:100 PEG-1000/102 载体(上海试剂一厂, 60~75 目), 氢焰鉴定器。产物分离用北京青云仪器厂 LBO-1 型旋转薄层层析仪, 2mm 硅胶板, (青岛海洋化工厂, GF-254 型), 溶剂为 10:1~10:5 石油醚-乙醚。MS 用 Finnigan 4021 GC-MS-DS 仪测定。 ^{19}F NMR 用 Varian EM-360 L 仪测定, 外标 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 。

原料 溶剂均经纯化处理。HMPA, 色谱纯, 上海试剂一厂生产, 以 5\AA 分子筛干燥后, 再分馏。**1** 和 **3**, 分析纯, 分别由上海中利化工厂和上海试剂总厂生产, 经重结晶纯化。**2** 用常法制备, 重结晶纯化。**4** 由 CF_3COCl 与 NaOH 和 H_2O_2 , 在色谱纯 $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 中制备^[8]。过氧化物纯度由标准碘量法测定, >98%。

分解速度测定 将装有准确体积 ($\pm 0.05\text{ mL}$) 过氧化物稀溶液 ($\sim 0.02\text{ M}$) 的一组封管, 充氮脱氧处理后置于恒温浴中 ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) 加热, 按照分解快慢逐一取出封管, 迅速插入冷阱 (-80°C), 终止分解。用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定剩余过氧化物和未分解样品, 以所得体积 V_t 和 V_0 的 $\log V_0/V_t$ 对时间 (t) 作图, 直线的斜率即为准一级反应速度常数 $k_1(\text{s}^{-1})$ 。

羧酸含量测定 在过氧化物 **1**, **2** 和 **3** 的反应产物中加入过量重氮甲烷, 把羧酸转化为相应甲酯, 用色谱外标法定量甲酯, 求得羧酸产量。

4 的反应产物不经甲酯化 ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ 很易水解, 故定量不准), 直接用标准碱滴定 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 含量。

在 HMPA 中反应产物的分离和鉴定 各过氧化物在 HMPA 中的反应产物很复杂, 难以全面分离鉴定, 但仍得到了几个在机理上较为关键的产物。其方法是, 待过氧化物反应完全后, 减压除去大部分 HMPA, 剩余物为褐色粘稠半固体, 用旋转薄层层析仪进行分离, 分别得到产物 **8**, **9a~c** 和 **10**。

8, m/z : $300(M+1)$, $299(M)$, $298(M-1)$, $178(M-\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)$, $135[\text{PO}(\text{NMe}_2)_2]$, 基峰], $121(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)$, 43 。

9a, m/z : $220(M+1)$, $219(M)$, $178(M-\text{C}_3\text{H}_5)$, 135 , $84[M-\text{PO}(\text{NMe}_2)_2]$, $55[M-\text{PO}(\text{NMe}_2)_2\text{CH}_3]$, $44(\text{Me}_2\text{N})$ 。

9b, m/z : $334(M+1)$, $333(M)$, $178(M-\text{C}_{11}\text{H}_{23})$, $169(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$, $135[\text{PO}(\text{NMe}_2)_2]$, $44(\text{Me}_2\text{N})$ 。

9c, δ_{F} : -6.2 ppm (3F, t). m/z : $248(M+1)$, $247(M)$, $178(M-\text{CF}_3)$, $135[\text{PO}(\text{NMe}_2)_2]$, $112(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3)$, $69(\text{CF}_3)$, $44(\text{Me}_2\text{N})$ 。

10, m/z : $357(M+1)$, $356(M)$, $355(M-1)$, $221(M-\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OP})$, $178(M/2)$, $135(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OP})$, 43 (基峰)。

参 考 文 献

- [1] (a) Horner, L.; Schwenk, E., *Liebigs Ann Chem.*, **1950**, *566*, 69; (b) Walling, C.; Indictor, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 5814, 5818; (c) O' Driscoll, K. F., "Organic peroxides", ed. by Swern, D., Vol. 1, Wiley-Interscience, New York, **1970**, p. 630; Hiatt, R., Vol. 2, Wiley-Interscience, New York, **1971**, p. 872.
- [2] Walling, C.; Hodgdon, R. B. Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 228.
- [3] (a) Horner, L.; Jurgens, E., *Jutus Liebigs Ann.*, **1957**, *602*, 135; (b) Pryor W. A.; Bickley, H. T., *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, 2885.
- [4] (a) Walling, C.; Zhao, C.-X., *Tetrahedron*, **1982**, *38*, 1105; (b) Zhao, C.-X.; Gamil, E.-T.; Walling, C., *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 4908.

- [5] Deshayes H.; Pierre J.; Portella P. et C, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 2019.
- [6] 徐天霁, 金香珊, 李兴亚, 吴成九, 蒋锡夔, *化学学报*, **1983**, *41*, 161.
- [7] 赵成学, 曲延玲, 金香珊, 蒋锡夔, 待发表.
- [8] Zhao, C.-X.; Zhou, R. -M.; Pan, H.-Q.; Jin, X.-S.; Qu, Y. -L.; Wu, C.-J.; Jiang, X.-K., *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2009.
- [9] Ebersson, L.; Nyberg, K., *Adv. phys. Org. Chem.*, **1976**, *12*, 1.

THE CHEMISTRY OF DIACYL PEROXIDES

III. DECOMPOSITION OF DIACYL PEROXIDES IN HMPA —AN ELECTRON TRANSFER PROCESS

JIN XIANG-SHAN XU TIAN-FEI ZHAO CHENG-XUE* JIANG XI-KUI

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

ABSTRACT

In hexamethylphosphoric triamide (HMPA), four representative diacyl peroxides, namely, benzoyl peroxide (**1**), cyclopropylformyl peroxide (**2**), lauroyl peroxide (**3**) and trifluoroacetyl peroxide (**4**), all decompose at rates much higher than those expected from their unimolecular thermal decomposition, and the corresponding carboxylic acids are formed in high yields (74~97%). Furthermore, several radical colligation products formed from HMPA molecules can be identified. Evidently, the initial step in the reaction between a diacyl peroxide and the "solvent" HMPA involves an electron transfer with the latter acting as the donor.