

四 氟 乙 烯 齐 聚 体 的 反 应

四氟乙烯四、五聚体和芳香胺的反应

陈立佛* 吴金龙** 王均环

(中国科学院上海有机化学研究所)

前已报道四氟乙烯四聚体(全氟-3, 4-二甲基己烯-3)(**1**)、五聚体(全氟-3, 4-二甲基-4-乙基己烯-2)(**2**)和脂肪烷氧以及脂肪胺的亲核反应^[1,2]。本文报道化合物**1**, **2**和芳香胺如苯胺、 β -萘胺的反应。由于烯烃**1**, **2**双键处于分子中间, 因而当亲核试剂进攻时, 双键容易发生重排, 生成的末端基烯烃更具反应性, 故导致一取代、二取代、三取代以及环化降解等复杂产物。

1在0°C以下不与苯胺反应。它和苯胺以摩尔比1:1在乙醚中回流8.5h, 主要得到黄色油状物**3a**(19.6%, $Z:E=1:0.6$)和黄色油状物**4a**(18.2%, $Z:E=1:0.75$)以及少量黄色固体**5a**(m. p. 87.5~88°C); 若以摩尔比1:2回流反应4h, 则主要得到**4a**(28.3%)、**5a**(18.8%)、**3a**(6.8%)和少量**6a**(1.9%); 若以摩尔比1:3在同样条件反应6h, 可得**4a**(41.7%)和**5a**(40.2%)。上述产物可经硅胶柱层析分离。

化合物**3a**在三乙胺存在下与苯胺在乙醚中回流反应7.5h, 可得**4a**(40.4%)和**5a**(25.9%); 但在同样条件下**4a**不能转化为**5a**。

4a在DMF-KF饱和溶液中, 60°C反应10h, 主要得到无色晶状固体**7a**(77.2%, m. p. 139.5~140°C)以及少量**8a**(1.6%)。

4a在DMF-KF饱和溶液中和苯胺以摩尔比1:1于120~160°C反应12h, 得到少量关环产物**8a**(9%, m. p. 130~131°C)、**9a**(3%, m. p. 229.5~230.5°C)和**10a**(26.2%, m. p. 161.5~162.5°C)。上述产物可用硅胶板离心薄层层析分离。

2和苯胺以摩尔比1:2在乙醚中回流反应7h, 经硅胶柱层析, 可得黄色油状物**11a**(36.9%)、黄色油状物**12a**(30.2%)、无色结晶**13a**(4.7%, m. p. 96.5°C)和无色结晶**14a**(8.8%, m. p. 116~117°C)。

2和 β -萘胺以摩尔比1:2在DMF溶液中100~110°C反应6.5h, 经硅胶板离心薄层层析, 得黄色粘稠状物**11b**(33.2%)、**13b**(6.4%)、无色结晶**15b**(10.5%, m. p. 144~144.5°C)以及稠环产物**16b**(21.9%, m. p. 155°C)。

11a在三乙胺存在下于乙醚中回流不能与苯胺反应生成**12a**, 但它在DMF-KF饱和

1982年11月15日收到, 1983年3月7日收到修改稿。

* 通讯联系人。

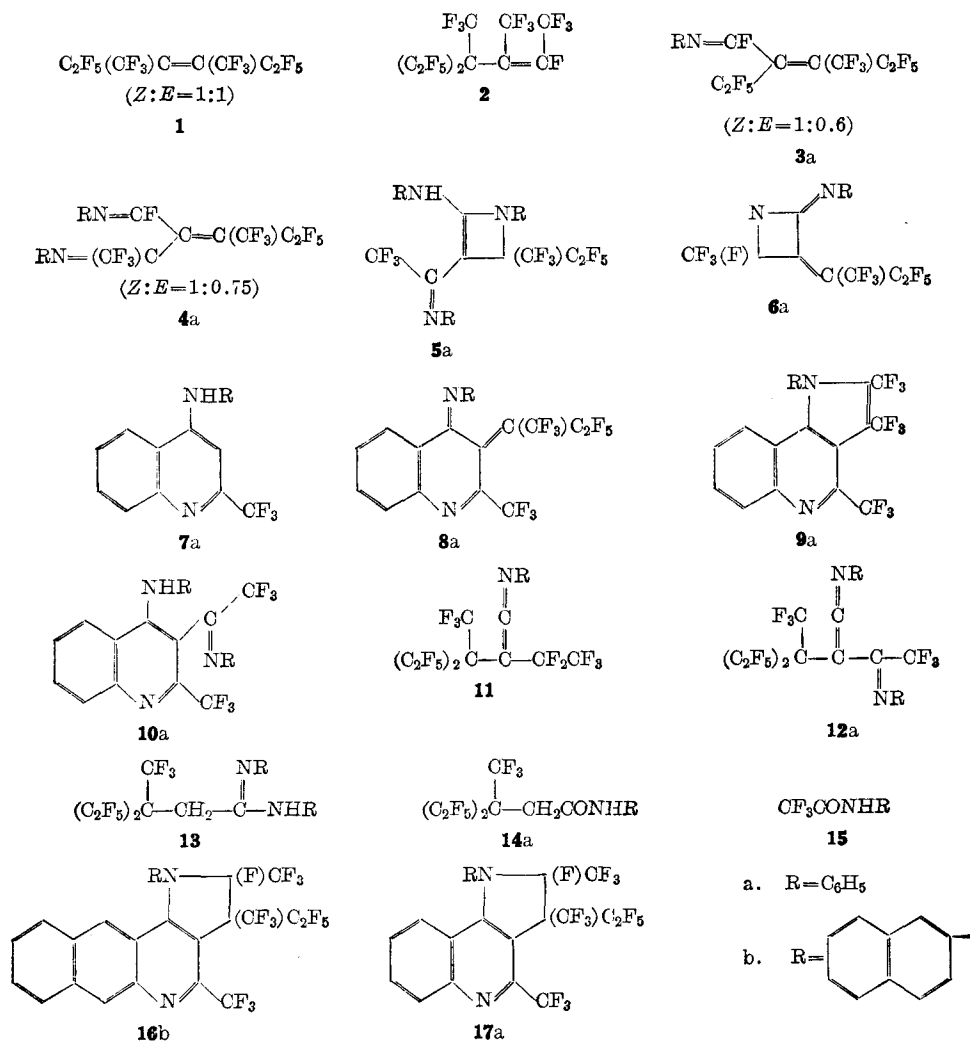
** 杭州大学1982年毕业生。

溶液中和苯胺于 50~60°C 反应 12 h 得 **13a**(33.5%) 和 **15a**(29.2%); 在同样情况下 **12a** 和苯胺反应也可得 **13a**(46.8%) 和 **15a**(33.4%)。

若化合物 **12a** 在 DMF 中于 120~140°C 直接加热反应 15 h, 除得到降解产物 **15a** (24%)、**7a**(42%) 外, 还得到少量稠环产物 **17a**(2.6%)。

化合物 **8a** 和 **17a** 在紫外光下呈现蓝色荧光。**8a**、**11**、**12a** 的形成, 类似全氟-2-甲基戊烯-2 与苯胺的反应^[3, 4]。

13、**14a**、**15** 的形成, 系溶剂中的水参与了 **3a**、**4a** 降解反应所致。**16b** 和 **17a** 的形成系取代苯胺发生分子内亲核进攻, 取代了连接于叔碳原子上的二氟次甲基的一个氟环化形成的, 类似于烷氧阴离子的环化反应^[1, 5]。至于 **9a**、**10a**、**7a** 的生成机理尚待进一步探讨。



上述新化合物的结构均经 IR、¹H NMR、¹⁹F NMR、MS 以及元素分析测定, 其主要光谱数据见表 1。

本文承黄维垣教授指导, 特此致谢。

表 1 各化合物的主要光谱数据
(Main spectral data of various compounds)

化合物 (Compound)	IR (cm^{-1})	NMR (δ ppm)	MS
3a	1730 (C=N)	-62.8 (CF=N)	453 (M^+)
4a	1705 (C=N)	-55.0 (CF=N)	506 (M^+)
5a	1655 (C=C—C=N), 3360 (NH)	38.0 (CF_2 , $J_{AB}=232\text{ Hz}$)	579 (M^+)
6a	1705, 1755 (环外 C=N, C=C)	41.1 (CF)	506 (M^+)
7a	1520, 1570~1600 (稠环), 3200 (NH)	-7.3 (CF_3)	288 (M^+ , 基峰)
8a	1553, 1620 (vw) (C=C—C=N)	-11.5 ($2 \times \text{CF}_3$), 3.2 (CF_3), 37.5 (CF_2)	486 (M^+ , 基峰)
9a	1548, 1630 (w) (C=C—C=N)	-25.0 (CF_3), -24.3 (CF_3 , $J=11.1\text{ Hz}$) -13.5 (CF_3 , $J=18.5\text{ Hz}$)	448 (M^+ , 基峰)
10a	1520, 1585, 1620 (稠环)	-22.5 (CF_3), -14.7 (CF_3)	459 (M^+), 367 ($\text{M}^+ - \text{NHPh}$, 基峰)
11a	2060 (s) (C=C=N)	6.8 (CF_3), 21.5 (CF_2)	553 (M^+)
11b	2050 (s) (C=C=N)	7.1 (CF_3), 21.8 (CF_2)	603 (M^+), 485 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{F}_5$, 基峰)
12a	2030 (s) (C=C=N)	-14.8 (CF_3)	606 (M^+ , 基峰)
13a	1630 (s) (C=N—Ph) 3330 (NH)	3.40 (CH_2)	528 (M^+)
13b	1620~1660 (C=NPh)	3.70 (CH_2)	623 (M^+)
14a	1640, 1520 (CONH)	3.15 (CH_2)	453 (M^+ , 基峰)
15a	1690, 1530 (CONH)	-1.2 (CF_3)	189 (M^+ , 基峰)
15b	1695 (CONH)	-0.6 (CF_3)	239 (M^+ , 基峰)
16b	1490, 1540, 1590 (稠环)	-17.5 (CF_3), -15.3 (CF_3), -1.5 (CF_3), -0.5 (CF_3), 30 (CF_2), 78 (CF)	686 (M^+), 567 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{F}_5$, 基峰)
17a	1490~1550 (稠环)	-12.5 (CF_3), -11.5 (CF_3), -8.3 (CF_3), -1.4 (CF_3), 23.5 (CF_2), 43.5 (CF)	586 (M^+), 467 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{F}_5$, 基峰)

参 考 文 献

- [1] 陈立佛, 王均环, 化学学报 **41**, 375 (1983).
[2] 陈立佛, 王均环, 伍文超, 同上 **41**, 475 (1983).
[3] W. T. Flowers, R. N. Haszeldine, C. R. Owen, A. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **134** (1974).
[4] N. Ishikawa, A. Nagashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 1085 (1976).
[5] R. D. Chambers, A. A. Lindley, P. D. Philpot, H. C. Fielding, J. Hutchinson, G. Whittaker, *J. Chem. Soc. Perkin I* **214** (1979).

REACTION OF TETRAFLUOROETHYLENE OLIGOMER

REACTION OF TETRAMER, PENTAMER OF
TETRAFLUOROETHYLENE WITH
AROMATIC AMINES

CHEN LI-FO* WU JIN-LONG WANG JUN-HUAN

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The reactions of tetrafluoroethylene tetramer (**1**) and pentamer (**2**) with aromatic amines, such as aniline and β -naphthylamine are reported.

Compound **1** reacted with aniline in molar ratio 1:1 to give **3a** and **4a** as well as a small amount of **5a**, in 1:2 molar ratio to give mainly **4a** and **5a** and a small amount of **3a** and **6a**, in 1:3 molar ratio to give **4a** and to **5a**.

Compound **3a** can be converted to **4a** and **5a** by further reaction with aniline in the presence of NEt_3 in ether, but **4a** was not converted to **5a**.

Compound **4a** reacted with aniline (1:1 molar ratio) in DMF in the presence of KF at 60°C to give mainly **7a** and a small amount of **8a**. **4a** reacted with aniline in DMF at 120~160°C in the presence of KF to give a small amount of the interesting heterocycles **8a**, **9a** and **10a**.

Compound **2** similarly reacted with aniline in ether to give **11a**, **12a**, **13a** and **14a**, and with β -naphthylamine to give **11b**, **13b**, **15b** as well as the condensed ring compound **16b**.

When compound **11a** **12a**, were reacted further with aniline in DMF-KF at 50~60°C **13a** and **15a** were formed respectively, indicating that compounds **11a** and **12a** are the possible intermediates in the formation of both **13b** and **15b**.

Compound **12a** reacted with DMF at 120~140°C to give the heterocycle **17a** besides **7a** and **15a**. The structure of all new compounds were established through IR, ^1H and ^{19}F NMR, MS and elemental analyses.