

β -氟烷基烯基碘与硫酚负离子的反应

黄小庭 陈庆云*

(中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

摘要 在 CH_3CN 中, β -氟烷基烯基碘与硫酚负离子能发生消除-加成反应生成碘被取代的产物; 硫醇负离子及氧负离子对 β -氟烷基烯基碘进攻则生成消除产物氟烷基炔烃.

关键词 β -氟烷基烯基碘, 氟烷基炔烃, 硫酚负离子, 消除-加成

The Reactions of β -fluoroalkyl Vinyl Iodides with Aryl Thiolate Ions

HUANG Xiao-Ting CHEN Qing-Yun*

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200032)

Abstract In CH_3CN , fluoroalkyl vinyl iodides react with aryl thiolate ions to give the iodine-substituted products via an elimination-addition mechanism. However, treatment of fluoroalkyl vinyl iodides with alkoxide or alkyl thiolate ions affords only fluoroalkyl alkynes through a simple elimination process.

Keywords β -fluoroalkyl vinyl iodides, fluoroalkyl alkynes, aryl thiolate ions, elimination-addition

β -氟烷基取代的烯基碘 [$\text{R}_f\text{CH}=\text{C}(\text{I})\text{R}$] 中由于氟烷基的吸电子作用使双键上的碘活化. 曾有报道 β -氯代肉桂酸甲酯 [$\text{ArC}(\text{Cl})=\text{CHCO}_2\text{Me}$, 其中 $\text{Ar}=\text{Ph}$, $p-\text{ClC}_6\text{H}_4$, $p-\text{tol}$] 与硫酚负离子发生取代反应^[1], 而与甲氧基负离子发生消除反应^[2a-2c]. 进一步研究表明与硫酚负离子的反应不是以较常见的加成-消除机理进行, 而是以消除-加成的机理进行^[3]. 考虑到 β -氟烷基取代的烯基碘与 β -氯代肉桂酸甲酯有相类似的结构, 本文研究了 β -氟烷基烯基碘与一些亲核试剂的反应.

1 结果与讨论

1.1 β -氟烷基烯基碘与硫酚负离子的反应

β -氟烷基烯基碘(1)由全氟烷基碘与炔烃加

成得到^[4a,4b], 在 CH_3CN 中, 它与硫酚负离子反应得到碘被硫酚负离子取代的产物(图式1), 反应结果见表1.

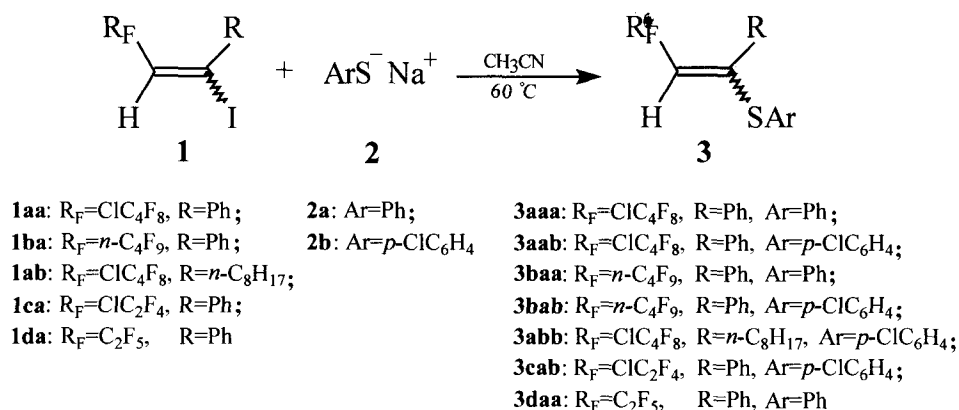
1的构型是 E/Z 混合物, 反应产物虽也是 E/Z 混合物, 但比例与反应物不同, 构型的确定参照文献^[4b], 烯基氢与硫酚基团同侧时其化学位移处在较高场. 为了研究反应机理, 我们用消除产物氟烷基炔烃与硫酚负离子反应, 生成了产物3; 用氯化碘来捕捉反应中生成的氟烷基炔烃中间体, 同样得到了氯化碘与氟烷基炔烃加成的产物, 产物构型也是 E/Z [$n(E):n(Z)=63:37$] 混合物(图式2).

由于对二硝基苯不阻止反应, 乃非 $\text{S}_{\text{RN}}1$ 反应, 因此我们推断此反应是以消除-加成的机理进行的(图式3).

* E-mail: chenqy@pub.sioc.ac.cn

收稿日期: 2000-01-21, 修回日期: 2000-04-12, 定稿日期: 2000-06-04, 国家自然科学基金(29772048)资助项目

(Received January 21, 2000. Revised April 12, 2000. Accepted June 4, 2000)



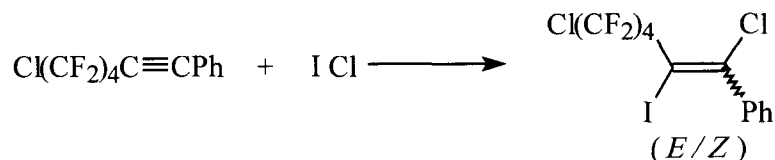
图式 1

表 1 β -氟烷基乙烯基碘与硫酚负离子的反应^a

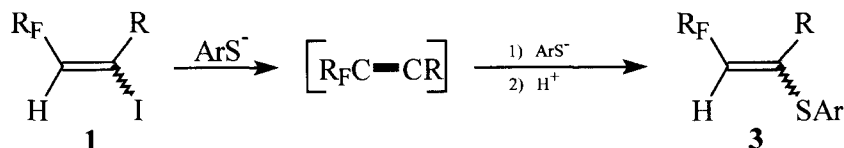
序号	1(<i>E/Z</i>) ^b	2	温度(<i>t</i> /℃)	时间(<i>t</i> /h)	3	产率 ^c (%)	3(<i>E/Z</i>) ^b
1	1aa(20:1)	2a	65	8	3aaa	75	2.6:1
2	—	2b	70	8	3aab	78	1:1
3 ^d	1ba(100:0)	2a	65	8	3baa	72	1:1.5
4	—	2b	65	8	3bab	70	1.5:1
5	1ab(5:1)	2b	70	8	3abb	71	2:1
6	1ca(20:1)	2b	70	7	3cab	73	3:1
7	1da(3.5:1)	2a	60	8	3daa	68	1.5:1

a—反应的转化率由 ^{19}F NMR 测定,所有反应的转化率都约为 60%; b—括号中(*E/Z*)分别表示反应物和产物 *E/Z* 构型的摩尔比;

c—分离产率; d—在此反应中加入 20% 的自由基阻止剂 *p*-DNB, 结果反应的转化率和产率都不变.



图式 2

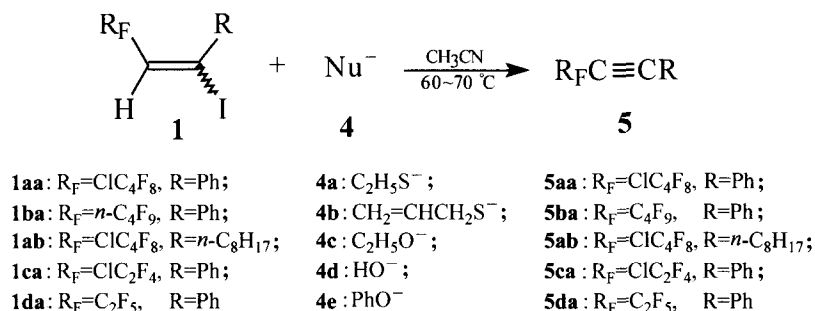


图式 3

1.2 β -氟烷基烯基碘与其它亲核试剂的反应

我们进一步研究了硫醇负离子、氧负离子及碳负离子与 β -氟烷基烯基碘的反应(图式 4). 结果发

现它与硫醇负离子、氧负离子反应只得到消除的产物。



图式 4

表 2 氟烷基烯基碘与硫醇负离子和氧负离子的反应^a

序号	1	4	温度(°C)	时间(h)	5	产率 ^c (%)
1	1aa	4b	60	4	5aa	81
2	1aa	4c	60	3	5aa	90
3	1ba	4c	65	2	5ba	88
4	1ba	4e	60	4	5ba	84
5	1ab	4d ^b	65	3	5ab	85
6	1ca	4a	60	4	5ca	80
7	1da	4d	65	4	5da	84

a—反应的转化率由¹⁹F NMR 测定, 转化率都为 100%; b—当 HO⁻ 为亲核试剂时, 溶剂为 V(CH₃CN):

V(H₂O) = 1:1; c—分离产率.

上述结果表明在碱性消除碘化氢得到消除产物后, 这些亲核试剂不再与消除产物加成. 利用碱消除氟烷基烯基碘的碘化氢生成含氟炔烃的反应也曾有过类似的报道^[5-7]. 用丙二酸酯负离子与 β-氟烷基烯基碘反应时, 即使温度升高到 90℃ 时, 未发生任何反应.

2 实验部分

红外光谱用 Shimadzu IR-440 型和 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪上测定, 液体样品采用液膜法, 固体样品用溴化钾压片法. ¹H NMR 在 Jeol FX-90Q(90MHz), Bruker AM 300(300MHz) 核磁共振仪上测定, TMS 为内标或外标. ¹⁹F NMR 谱在 Varian EM-360L(56.4MHz) 或 Bruker AM 300(282MHz) 核磁共振仪上测定, 以 CF₃COOH 为外标, 高场为正. EIMS 用 HP 5989 A 型质谱仪测定. 柱层析用硅胶 H 或(300~400) mesh 硅胶, 板层析用硅胶 GF 254. CH₃CN 用五氧化二磷处理.

2.1 β-氟烷基烯基碘与硫醇负离子反应的典型实验

在 50mL 的干燥三口瓶中加入 NaH(144mg,

6mmol), 10mL 无水 CH₃CN, 搅拌下慢慢加入苯硫酚(660mg, 6mmol), 室温搅拌至不再放出气泡. 然后向体系中加入 **1aa**(1.856g, 4mmol), 在 N₂ 保护下于 60℃ 左右搅拌 8h. ¹⁹F NMR 检测, 转化率约为 50%. 冷却后, 加 10mL 水, 乙醚萃取(20mL × 3), 有机层用水洗后干燥. 除去乙醚, 将残留物用柱层析纯化, 淋洗剂为石油醚, 得白色固体产物 **3aaa**, 产率 75%.

3aaa 白色固体, 产率 75%, m. p. (45~47)℃, C₁₈H₁₁ClF₈S(计算值: C, 48.43; H, 2.47; F, 34.08. 实测值: C, 48.26; H, 2.16; F, 33.94). ν_{max}: 3446, 3056, 1626 (C=C), 1228, 1194, 752, 696cm⁻¹. δ_H: 6.9~7.9 [10H, m, 2 × (Ar-H)], 5.92 [1H, t, J = 14.7Hz, Cl·(CF₂)₄CH=, Z-], 5.1 [1H, t, J = 14.5Hz, Cl·(CF₂)₄CH=, E-]. δ_F: -9.1 (2F, t, J = 13Hz, ClCF₂, Z-), -8.9 (2F, t, J = 13Hz, ClCF₂, E-), 25.4 (2F, q, J = 12Hz, CF₂CH=, E-), 27.1 (2F, q, J = 12Hz, CF₂CH=, Z-), 42.5 (2F, d, J = 3Hz, ClCF₂CF₂CF₂, Z-), 42.8 (2F, d, J = 9.5Hz, ClCF₂CF₂CF₂, E-), 45.3 (2F, d, J = 11Hz, ClCF₂CF₂CF₂, Z-), 45.6 (2F, s, ClCF₂CF₂CF₂, E-). m/z: 446 (M⁺, 49.93), 241 (53.95), 211 ([M-Cl(CF₂)₄]⁺, 100.0), 152 (35.58), 151 (49.87), 110 (37.07), 102 (40.40).

3aab 白色固体, 产率 78%, m. p. (63 ~ 65) °C, $C_{18}H_{10}Cl_2F_8S$ (计算值: C, 45.00; H, 2.08. 实测值: C, 44.94; H, 2.23). ν_{\max} : 3450, 3060, 1639 (C=C), 1235, 1186, 837, 748, 694 cm^{-1} . δ_H : 7.05 ~ 7.68 (9H, m, Ar-H), 5.90 [1H, t, $J = 14.5$ Hz, $Cl(CF_2)_4CH=$, Z-], 5.1 [1H, t, $J = 14.2$ Hz, $Cl(CF_2)_4CH=$, E-]. δ_F : -10.7 (2F, t, $ClCF_2$), 24.0 (2F, d, $CF_2CH=$, E-), 26.5 (2F, d, $CF_2CH=$, Z-), 41.0 (2F, s, $ClCF_2 \cdot CF_2CF_2$), 43.5 (2F, s, $ClCF_2CF_2CF_2$). m/z : 480 (M^+ , 12.94), 337 ($[M - p - ClC_6H_4S]^+$, 16.74), 285 (81.66), 143 ($[p - ClC_6H_4S]^+$, 100.00), 108 (73.65), 69 (CF_3^+ , 16.98).

3baa 白色固体, 产率 72%, m. p. (38 ~ 40) °C, $C_{18}H_{11}F_9S$ (计算值: C, 50.23; H, 2.56; F, 39.77. 实测值: C, 50.22; H, 2.45; F, 39.28). ν_{\max} : 3446, 3066, 1623 (C=C), 1382, 1353, 1237, 1135, 742, 690 cm^{-1} . δ_H : 7.08 ~ 7.53 (10H, m, Ar-H), 5.91 (1H, t, $C_4F_9CH=$, Z-), 5.08 (1H, t, $C_4F_9CH=$, E-). δ_F : 3.9 (3F, t, $J = 8.8$ Hz, CF_3 , Z-), 4.1 (3F, t, $J = 8.9$ Hz, CF_3 , E-), 25.5 (2F, q, $J = 11.5$ Hz, $CF_2CH=$, E-), 27.2 (2F, q, $J = 11.6$ Hz, $CF_2CH=$, Z-), 46.8 (2F, d, $J = 8$ Hz, $CF_3CF_2CF_2$, Z-), 47.1 (2F, d, $J = 8$ Hz, $CF_3CF_2CF_2$, E-), 48.6 (2F, q, $J = 10$ Hz, $CF_3CF_2CF_2$, Z-), 48.9 (2F, t, $J = 10$ Hz, $CF_3CF_2CF_2$, E-). m/z : 430 (M^+ , 76.68), 320 ($[M - PhSH]^+$, 55.55), 241 (46.36), 218 (100.00), 211 ($[M - C_4F_9]^+$, 78.44), 182 (51.65), 151 (30.21), 109 (58.80), 69 (CF_3 , 17.56).

3bab 白色固体, 产率 70%, m. p. (60 ~ 62) °C, $C_{18}H_{10}ClF_9S$ (计算值: C, 46.55; H, 2.16; 实测值: C, 46.29; H, 2.33). ν_{\max} : 3449, 3056, 1628 (C=C), 1380, 1230, 1140, 835, 746, 692 cm^{-1} . δ_H : 7.57 ~ 7.22 (9H, m, Ar-H), 5.90 (1H, t, $J = 14.4$ Hz, $C_4F_9CH=$, Z-), 5.1 (1H, t, $J = 14.5$ Hz, $C_4F_9CH=$, E-). δ_F : 3.91 (3F, t, $J = 9$ Hz, CF_3 , Z-), 4.13 (3F, t, $J = 9$ Hz, CF_3 , E-), 25.50 (2F, d, $J = 12$ Hz, $CF_2CH=$, E-), 27.18 (2F, d, $J = 12.4$ Hz, $CF_2CH=$, Z-), 46.79 (2F, d, $J = 7.8$ Hz, $CF_3CF_2CF_2$, Z-), 47.15 (2F, d, $J = 7.8$ Hz, $CF_3CF_2CF_2$, E-), 48.62 (2F, t, $J = 10$ Hz, $CF_3CF_2CF_2$, Z-), 48.93 (2F, q, $J = 9$ Hz, $CF_3CF_2CF_2$, E-). m/z : 464 (M^+ , 5.48), 321 ($[M - p - ClC_6H_4S]^+$, 6.13), 286 (71.05), 145 (41.41), 143 ($[p - ClC_6H_4S]^+$, 100.00), 108 (70.80), 99 (14.95), 69 (CF_3 , 13.22).

3abb 白色固体, 产率 71%, m. p. (82 ~ 84) °C, $C_{20}H_{22}Cl_2F_8S$ (计算值: C, 46.51; H, 4.26. 实测值: C, 46.74; H, 4.46). ν_{\max} : 3445, 3060, 1630 (C=C), 1446, 1232, 1135, 836 cm^{-1} . δ_H : 7.50 ~ 7.39 (4H, m, Ar-H), 6.36 (1H, t, $J = 15.4$ Hz, $Cl(CF_2)_4CH=$, Z-), 4.81 (1H, t, $J = 15.5$ Hz, $Cl(CF_2)_4CH=$, E-), 2.62 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, $=CCH_2$, Z-), 2.49 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, $=CCH_2$, E-), 1.70 ~ 1.29 (12H, m), 0.89 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, CH_3). δ_F : -8.9 (2F, t, $J = 12.8$ Hz, $ClCF_2$), 26.95 (2F, q, $J = 12$ Hz, $CF_2CH=$, E-), 28.61 (2F, d, $J = 12.9$ Hz, $CF_2CH=$, Z-), 42.87 (2F, s, $ClCF_2CF_2CF_2$), 46.00 (2F, s, $ClCF_2CF_2CF_2$). m/z : 516 (M^+ , 0.13), 286 (100.0), 145 (24.81), 143 (61.50), 108 (52.43).

3cab 白色固体, 产率 73%, m. p. (55 ~ 57) °C, $C_{16}H_{10}Cl_2F_4S$ (计算值: C, 50.41; H, 2.63. 实测值: C, 50.04; H, 2.55). ν_{\max} : 3446, 3062, 1628 (C=C), 1243, 1182, 745, 690 cm^{-1} . δ_H : 7.60 ~ 7.25 (9H, m, Ar-H), 6.61 [1H, t, $J = 13$ Hz, $Cl(CF_2)_2CH=$, Z-], 5.79 (1H, t, $J = 12$ Hz, $Cl(CF_2)_2CH=$, E-). δ_F : -5.88 ~ -5.50 (2F, m, $ClCF_2$), 27.89 (2F, m, $CF_2CH=$, E-), 30.04 (2F, m, $J = 6$ Hz, $CF_2CH=$, Z-). m/z : 380 (M^+ , 7.14), 286 (76.41), 245 ($[M - ClCF_2CF_2]^+$, 4.58), 145 (41.82), 143 (100.00), 108 (74.67).

3daa 白色固体, 产率 68%, m. p. (29 ~ 31) °C. ν_{\max} : 3448, 3066, 1621, 1236, 1134, 742, 695 cm^{-1} . δ_F : 7.0 (3F, s, CF_3 , Z-), 7.6 (3F, s, CF_3 , E-), 28.2 (2F, d, $CF_2CH=$, E-), 30.0 (2F, d, $CF_2CH=$, Z-). m/z : 330 (M^+ , 7.14), 221 ($[M - SPh]^+$, 11.68), 220 (10.75), 211 ($[M - C_2F_5]^+$, 25.73), 185 (20.65), 154 (22.76), 109 (100.00), 108 (90.52).

2.2 β -氟烷基烯基碘和硫醇负离子反应的典型实验

在 15 mL 的三口瓶中, 加入 NaH (70 mg, 3.2 mmol), 5 mL 干燥 CH_3CN . 在搅拌下将烯丙基硫醇 (222 mg, 3 mmol) 慢慢滴入, 室温搅拌到无气泡放出为止. 然后向体系中加入 **1aa** (928 mg, 2 mmol), 在 N_2 保护下于 60 °C 左右搅拌反应 4 h, ^{19}F NMR 检测转化完全. 冷却后向体系中加入 10 mL 水, 用乙醚萃取 (15 mL \times 3), 有机层用水洗涤, 干燥. 除去乙醚, 将残留物用柱层析纯化, 淋洗剂为石油醚, 得无色液体产物 **5aa**, 产率 81%.

5aa 无色液体, 产率 81%, $C_{12}H_5ClF_8$ (计算值: C,

42.86; H, 1.49. 实测值: C, 43.09; H, 1.70). ν_{\max} : 2961, 2926, 2245 (C≡C), 1597, 1491, 1447, 1316, 1293, 1198, 1135, 910, 851, 732 cm⁻¹. δ_{H} : 7.6 ~ 7.38 (5H, m, Ar-H). δ_{F} : -8.9 (2F, t, $J = 12.8$ Hz, ClCF₂), 20.4 (2F, s, CF₂C≡), 42.4 (2F, t, $J = 8.2$ Hz, ClCF₂CF₂CF₂), 45.0 (2F, m, $J = 6$ Hz, ClCF₂CF₂CF₂). m/z : 335 (M⁺ - 1, 12.70), 300 ([M - Cl]⁺, 6.68), 151 (100.00), 101 (3.94).

5ca^[7] 无色液体, 产率 80%. ν_{\max} : 3087, 2241 (C≡C), 1491, 1308, 1247, 1150, 1099, 759, 690 cm⁻¹. δ_{H} : 7.5 ~ 7.2 (5H, m, Ar-H). δ_{F} : 6.2 (2F, s, ClCF₂), 20 (2F, s, CF₂C≡). m/z : 236 (M⁺, 17.12), 238 (5.59), 201 (5.00), 151 (100.00).

2.3 β -氟烷基烯基碘和醇负离子反应的典型实验

将钠和无水乙醇反应生成的乙醇钠 (580mg, 10mmol) 加入 25mL 的干燥三口瓶中, 再加入 10mL CH₃CN, 将 **1ba** (2.24g, 10mmol) 加入反应体系中, 在 N₂ 保护下于 60℃ 搅拌反应 2h, ¹⁹F NMR 跟踪反应完全. 冷却后加 10mL 水, 用乙醚萃取 (20mL × 3), 油层水洗, 干燥. 除去乙醚, 将残留物用柱层析纯化, 淋洗剂为石油醚, 得无色液体产物 **5ba**, 产率 88%.

5ba 无色液体, 产率 88%, C₁₂H₅F₉ (计算值: C, 45.00; H, 1.56; F, 53.44. 实测值: C, 44.58; H, 1.38; F, 52.96). ν_{\max} : 3390, 2247 (C≡C), 1578, 1239, 1210, 1058, 759, 690 cm⁻¹. δ_{H} : 7.6 ~ 7.2 (5H, m, Ar-H). δ_{F} : 4.3 (3F, t, $J = 9.6$ Hz, CF₃), 20.6 (2F, d, $J = 4.4$ Hz, CF₂C≡CF₂C≡), 46.7 (2F, t, $J = 6$ Hz, CF₂CF₂), 48.7 (2F, t, $J = 9$ Hz, CF₂CF₂). m/z : 320 (M⁺, 23.19), 301 (7.14), 182 (8.49), 152 (11.74), 151 (100.00), 101 (5.98), 69 (CF₃, 11.01).

2.4 β -氟烷基烯基碘和酚负离子反应的典型实验

在 25mL 干燥的三口瓶中, 加入 NaH (96mg, 4mmol) 和 6mL 无水 CH₃CN, 在搅拌下将苯酚 (376mg, 4mmol) 和 3mL CH₃CN 的混合物滴入体系, 在室温下搅拌至无气泡放出为止, 然后将 **1ba** (896mg, 2mmol) 加入反应体系中, 在 N₂ 保护下于 60℃ 搅拌反应, 4h

后氟谱检测反应完全, 经处理得无色液体产物 **5ba**, 产率 84%.

2.5 β -氟烷基烯基碘与氢氧根负离子反应的典型实验

在 50mL 的反应瓶中, 加入 **1ab** (2.0g, 4mmol), 氢氧化钠 (320mg, 8mmol), 8mL CH₃CN, 8mL 水. 上述混合物于 60℃ 搅拌反应 3h, 氟谱检测反应完全, 经处理得无色液体产物 **5ab**, 产率 85%.

5ab 无色液体, 产率 85%, ν_{\max} : 2929, 2257 (C≡C), 1460, 1196, 1139 cm⁻¹. δ_{F} : -10.3 (2F, ClCF₂), 18.4 (2F, s, CF₂C≡), 41.0 (2F, s, ClCF₂CF₂CF₂), 43.7 (2F, s, ClCF₂CF₂CF₂). m/z : 373 (M⁺ + 1, 1.74), 331 (25.29), 317 (26.46), 135 (5.02), 85 ([C₆H₁₃]⁺, 22.24), 71 (30.07), 57 ([C₄H₉]⁺, 100.00), 55 (94.57), 43 (88.55), 41 (95.52).

5da 无色液体, 产率 84%. ν_{\max} : 3394, 3066, 2246, 1577, 1348, 1288, 1218, 1152, 1117, 1044, 760, 690 cm⁻¹. δ_{H} : 7.56 ~ 7.2 (5H, m, Ar-H). δ_{F} : 9.0 (3F, t, CF₃), 24.9 (2F, q, CF₂). m/z : 220 (M⁺, 55.48), 169 (10.66), 151 ([M - CF₃]⁺, 100.00), 101 (9.63), 69 (5.37).

References

- 1 A. H. Youssef, S. M. Sharaf, S. K. El-Sadany, E. A. Hamed, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 3813.
- 2 (a) A. H. A. Youssef, A. G. Abdel-Reheim, *Ind. J. Chem. Sect. B*, **1976**, 14B, 101.
(b) A. H. A. Youssef, H. M. Abdel-Maksoud, *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 3227.
(c) A. H. A. Youssef, S. M. Sharaf, S. K. El-Sadany, E. A. Hamid, *Ind. J. Chem.*, **1982**, 2113, 359.
- 3 M. B. Yannai, Z. Rappoport, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 5634.
- 4 (a) Q. Y. Chen, *Israel J. Chemistry*, **1999**, 39, 179.
(b) W. Y. Huang, L. Lu, Y. F. Zhang, *Chin. J. Chem.*, **1990**, 4, 350.
- 5 K. Baum, C. D. Bedford, D. J. Hunadi, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 2251.
- 6 Q. Y. Chen, Z. Y. Yang, *Acta Chimica Sinica*, **1986**, 44, 806 (in Chinese).
- 7 J. Chen, C. M. Hu, *Chin. J. Chem.*, **1994**, 5, 468.

(Ed. XIE Hui-Qin)

(DONG Hua-Zhen)