

二氟二碘甲烷与乙烯基乙醚的反应及其产物的化学转化

郭 勇 陈庆云*

(中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

摘要 二氟二碘甲烷(CF_2I_2 , **1**)与乙烯基乙醚和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 在 DMSO 和乙醇的混合溶剂中反应得 3,3-二氟-3-碘丙醛的乙缩醛 $[\text{ICF}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2]$ (**3**). **3** 在锌粉的作用下发生偶联反应生成二缩醛 $[(\text{EtO})_2\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2]$ (**5**). 缩醛 **3** 或 **5** 与烯醇硅醚在 SnCl_4 作用下发生交叉偶联反应. **3** 在锌粉或保险粉的引发下与烯醇硅醚发生加成反应. **3** 和 **5** 分别转化成硫缩醛 $\text{ICF}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{SR})_2$ (**13**), $(\text{RS})_2\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{SR})_2$ (**14**) 或 *O,S*-缩醛. **13** 消除 HI 得 1,1-二氟乙烯衍生物.

关键词 二氟二碘甲烷, 缩醛, 硫缩醛, 1,1-二氟烯烃

The Reaction and Its Product Conversion of Difluorodiiodomethane with Ethyl Vinyl Ether

GUO Yong CHEN Qing-Yun*

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

Abstract Difluorodiiodomethane (CF_2I_2 , **1**) can react with vinyl ethyl ether by $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in a solvent [$V(\text{EtOH}): V(\text{DMSO}) = 10:1$] at room temperature for 8 hours to give diethyl 3,3-difluoro-3-iodopropylacetal $[\text{ICF}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2]$ (**3**) in 60% yield. The coupling of **3** with zinc in DMF affords $[(\text{EtO})_2\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2]$ (**5**) in 60% yield. The SnCl_4 -promoted cross-coupling reactions of the acetals **3** and **5** with trimethylsilyl enol ethers produce ketones $\text{ICF}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OEt})\text{CH}_2\text{COR}$ (**8**) and $\text{RCOCH}_2\text{CH}(\text{OEt})\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OEt})\text{CH}_2\text{COR}$ (**9**) respectively. **3** can add to trimethylsilyl enol ethers initiated by Zn or sodium dithionite to yield $(\text{EtO})_2\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OTMS})\text{C}_6\text{H}_5$ (**10c**) or $(\text{EtO})_2\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ (**11a**). The acetals **3** and **5** can be converted by $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ into the corresponding dithioacetals $\text{ICF}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{SR})_2$ (**13**), $(\text{RS})_2\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{SR})_2$ (**14**) or *O,S*-acetal $\text{EtOCH}(\text{SR})\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{SR})(\text{OEt})$ (**15**) depending upon the concentration of RSH used. The elimination of HI from **13** by NEt_3 results in the formation of 1,1-difluoroethylene derivatives.

Keywords difluorodiiodomethane, acetal, thioacetal, 1,1-difluoro alkene

目前将二氟亚甲基引入有机分子中的方法很多^[1-3]. 而我们小组近年开展的二氟二碘甲烷及其衍生物的反应的研究也是向有机物分子中引入二氟

亚甲基的好方法.

二氟二碘甲烷(**1**)的最早的研究是光照或过氧化苯甲酰引发与烯烃的加成反应^[4]. 自从有了方便

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

收稿日期: 2001-06-26, 修回日期: 2001-07-09, 定稿日期: 2001-07-18 国家自然科学基金(20032010D)资助项目

(Received June 26, 2001. Revised July 9, 2001. Accepted July 18, 2001.)

制备方法^[5,6]后,1的反应研究日益深入.在*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中,紫外光照下,1向氮杂芳环和烯胺引入三氟甲基^[7].与二氟二溴甲烷不同,1与亚磷酸三乙酯反应能够定量生成碘二氟甲基膦酸酯 $[\text{ICF}_2\text{PO}(\text{OEt})_2]$ ^[8].1与全氟烷基碘类似,在 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ^[9]、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ^[9]、锌粉^[10]和铁粉^[10]的催化下与富电子烯烃加成.而在四醋酸铅^[11]或185℃^[12]下,1甚至能和多氟或全氟烯烃加成.含碘二氟甲基的产物能与烯烃、炔烃加成生成多种多样的含二氟亚甲基的化合物^[13,14].1与烷氧基负离子反应生成碳酸酯,与酚负离子反应除碳酸酯外还有少量碘二氟甲基醚类产物生成,与硫负离子反应生成二氟亚甲基衍生物^[15].在四醋酸铅^[11]或过氧化氢^[16]的引发下,1与炔烃反应生成不饱和的羧酸(酯),没有正常的加成产物碘二氟甲基烯烃.碘二氟甲基烯烃容易水解,但却能被硫负离子或酚负离子捕获^[17].

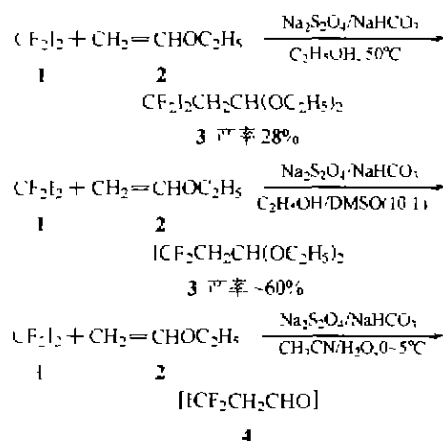
全氟和多氟碘代烷与乙烯基乙醚的反应是在全氟和多氟烷基的碘端引入醛基或其缩醛的好方法,利用保险粉^[18]引发实现这个反应具有催化剂易得、反应条件温和及产率较好的优点.二氟二溴甲烷亦能与乙烯基乙醚在光照^[19]下或保险粉^[20]引发下反应生成缩醛.我们发现二氟二碘甲烷与乙烯基乙醚也能发生类似的反应,本文报道这一结果.

1 结果与讨论

1.1 二氟二碘甲烷与乙烯基乙醚的反应

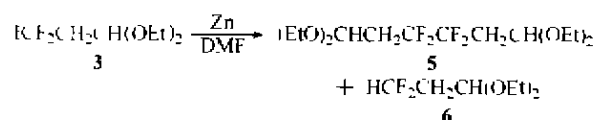
参照二氟二溴甲烷与乙烯基乙醚(2)的反应^[20],在乙醇溶剂中,以保险粉为引发剂,在50℃下1与2反应能够生成缩醛3,但产率较低(28%).然而,当以乙醇和DMSO作混合溶剂,发现反应室温下即可发生.乙醇和DMSO的配比影响产率,当为1:1时,几乎得不到产物;比例为10:1时,产率提高到60%.反应浓度一般以0.3 mol/L为佳.

但同一反应,如果用乙腈和水的混合溶剂,保险粉为引发剂,1与乙烯基乙醚反应可以顺利进行.经核磁共振检测粗产物中有醛基氢,经GC-MS检测粗产物发现有与 $[\text{ICF}_2\text{CH}_2\text{CHO}]$ (4)分子量相同的离子峰,推测生成的产物是醛4,但是产物放置会变成黑色粘稠物,原先的氟信号消失.试图在粗产物中加入2,4-二硝基苯肼来捕获到醛4,亦未获成功.与其它β-多氟烷基乙醛一样,缩醛3是醛4的稳定形式.



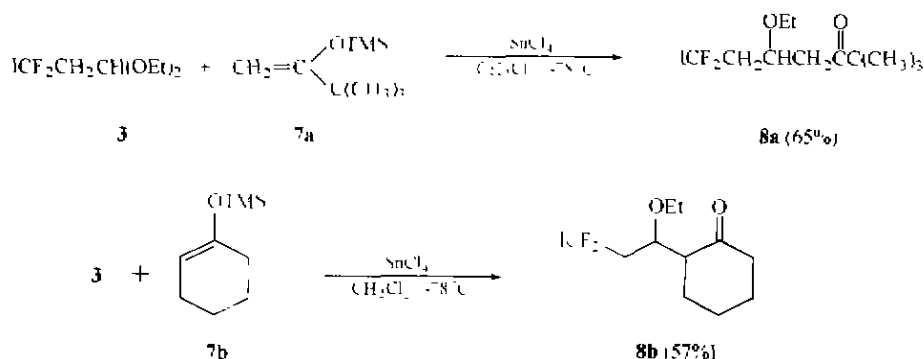
1.2 3的偶联反应

在DMF溶剂中,3在锌粉作用下,得到产率约为60%偶联产物5,以及少量的氢化产物6.

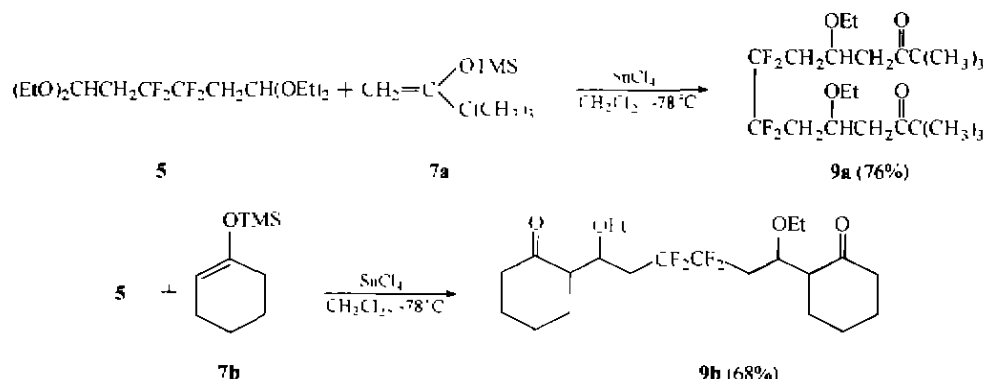


1.3 3或5与烯醇硅醚在 SnCl_4 作用下的反应

已知含氟缩醛在路易斯酸的催化下能和烯醇硅醚反应^[20],在 SnCl_4 的催化下,3与烯醇硅醚7a,7b反应得到8,产率分别为65%和57%.

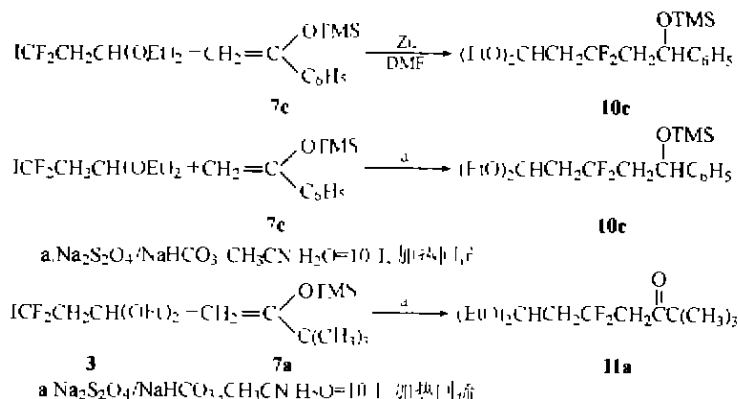


在 SnCl_4 催化下 **5** 两端缩醛基团都与烯醇硅醚成功
的反应生成 **9**, 产率中等. 而试图只使一端反应未能



1.4 在锌粉和保险粉引发下 **3** 和烯醇硅醚反应

在路易斯酸的催化下 **3** 的缩醛基团能和烯醇硅醚反应, 而锌粉和保险粉却引发碘二氟甲基端与烯醇硅醚反应. 在 DMF 中用锌粉引发 **3** 与烯醇硅醚 **7c** 反应, 反应后, ^{19}F NMR 检测结果复杂, 只分离得到一个加成还原产物 **10c** (10%).



文献报道全氟碘代烷在 $V(\text{乙腈}):V(\text{水})=10:1$ 的混合溶剂里用保险粉引发 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 下与烯醇硅醚反应生成高产率的醛或酮^[22]. 但在类似条件下, **3** 与烯醇硅醚 **7c** 不反应, 但提高温度至 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 时, 得到加成还原产物 **10c**. 而当烯醇硅醚 **7a** 与 **3** 反应却得到水解产物酮 **11a** (47%).

1.5 **3** 或 **5** 转化成硫缩醛和 O, S -缩醛

在 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 催化下, **3** 与硫醇和硫酚反应能够生成高产率的硫缩醛 **13** (结果见表 1).

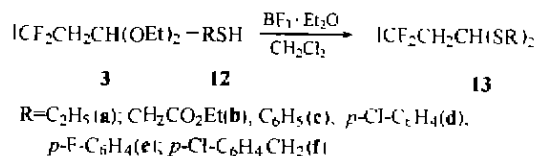


表 1 缩醛 **3** 转化成硫缩醛 **13** 的反应

Table 1 Conversion of **3** into **13**

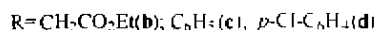
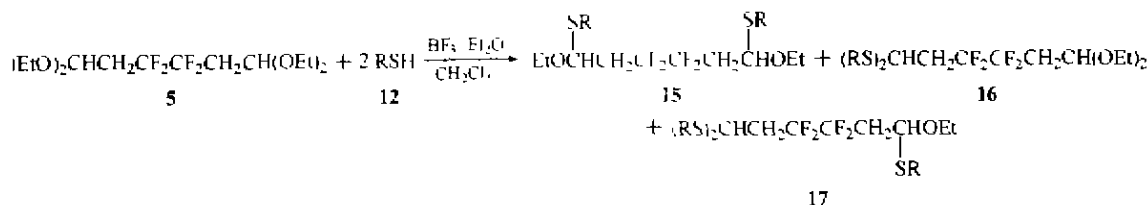
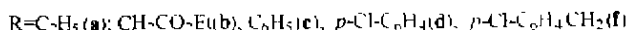
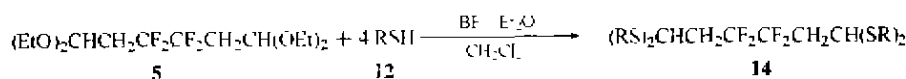
序号	RSH	13 的产率 (%)
1	12a	94
2	12b	80
3	12c	90
4	12d	85
5	12e	39
6	12f	73

同样, **5** 可以转化为硫缩醛产物. 即用 4 当量的硫醇或硫酚反应, 得到两端都转化成硫缩醛的产物 **14**. 减少硫醇或硫酚的用量可以分别得到双头单取代, 单头双取代, 三取代的产物 **15**, **16** 和 **17** (结果见表 2).

表 2 **5** 转化成硫缩醛或 O, S -缩醛的反应

Table 2 Conversion of thioacetal **5** into O, S -acetal

序号	RSH	5 : 12	分离产率 (%)			
			14	15	16	17
1	12a	1:4	88	0	0	0
2	12b	1:4	81	0	0	0
3	12b	1:2	0	39	—	—
4	12c	1:4	78	0	0	0
5	12c	1:2	0	—	27	48
6	12d	1:4	66	0	0	0
7	12d	1:2	0	70	—	—
8	12f	1:4	74	0	0	0



1.6 由碘二氟甲基产物生成 1,1-二氟乙烯衍生物

以 DMF 为溶剂,我们将硫缩醛 **13** 和 **8a** 转化成偏氟乙烯衍生物 **18** 和 **19** (结果见表 3).

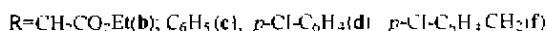


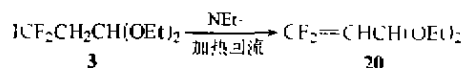
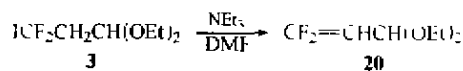
表3 碘二氟甲基衍生物在三乙胺作用下
DMF 溶剂中脱碘化氢

Table 3 Elimination of HI from iodofluoromethyl derivatives in the presence of NEt_3

序号	反应物	18 或 19 产率, %
1	13b	71
2	13c	72
3	13d	88
4	13f	87
5	8a	68

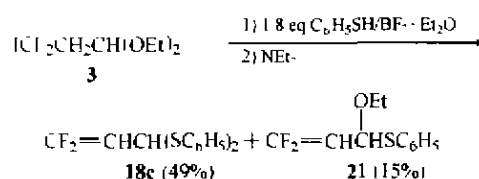
缩醛 **3** 在三乙胺的作用下 DMF 溶剂中也能顺利脱除碘化氢生成 **20**, 但 **20** 只能保存在含三乙胺的介质中, 纯的产品放置过夜后, ^{19}F NMR 检测就有 $\delta = 15$ 的新氟信号出现, 推测是二氟甲氧基 (ROCF_2^-) 的信号。

当不加 DMF, 用三乙胺兼作溶剂时, 室温下并不发生反应, 在三乙胺回流条件下, 所得产物经过气相色谱分析, 三乙胺占 56%, 缩醛 **20** 占 40%; 经 ^1H NMR 分析, 三乙胺占 56%, 缩醛 **20** 占 44%。



缩醛 **3** 与不足两当量苯硫酚反应, 得到的混合

粗产物未经分离,即可在三乙胺的作用下生成 *O*, *S*-缩醛 **21** 和硫缩醛 **18c**.



比较这三个产物 **18c**, **20** 和 **21**, 仅缩醛 **20** 是不稳定的, 估计是由于它对水不稳定缘故。

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 (90 MHz), Bruker AM 300 (300 MHz) 核磁共振仪上测定, TMS 为内标或外标, ^{19}F NMR 谱在 Varian EM - 360L (56.4 MHz) 或 Bruker AM 300 (282 MHz) 核磁共振仪上测定, 以 CF_3COOH 为外标, 高场为正, EIMS 用 HP 5989 A 型质谱仪测定, HRMS 用 Finnigan MAT - 8430 型质谱仪测定, 柱层析用 300 ~ 400 mesh 硅胶, 板层析用硅胶 GF254。

2.1 二氟二碘甲烷与乙烯基乙醚的反应

N_2 保护下, 250 mL 的三颈瓶, 加上回流冷凝管和干冰冷阱, 加入二氟二碘甲烷 (9 g, 30 mmol), 乙烯基乙醚 (6.48 g, 90 mmol), 保险粉 (6.2 g, 36 mmol), 碳酸氢钠 (3.0 g, 36 mmol) 以及无水乙醇 (120 mL), 于 50℃ 下反应 5 h. 冷却后, 将反应液倒入水中, 用乙醚萃取三次. 合并的醚层用水洗三次. 硫酸钠干燥, 减压蒸馏得缩醛 **3** (2.5 g, 28%). N_2 保护下, 250 mL 的圆底瓶, 加入乙烯基乙醚 (19.5 g, 270 mmol), 保险粉 (11.5 g, 66 mmol) 碳酸氢钠 (5.5 g, 65 mmol), 无水乙醇 (200 mL) 和 DMSO (20 mL) 于室温下搅拌,

慢慢地滴入二氟二碘甲烷(15 g, 50 mmol), 滴毕反应过夜, 处理后得 **3** (8.8 g, 60%).

3: 无色液体, b. p. 48 ~ 49 °C/399.97 Pa; δ_{H} : 4.83 (t, $J = 5.1$ Hz, 1H), 3.58 (m, 4H), 2.78 (m, 2H), 1.15 (m, 6H), δ_{F} : -45.9 (t, $J = 5.4$ Hz); ν_{max} : 2950, 1370, 1050 cm^{-1} ; m/z : 249 (28.19), 221 (15.72), 201 (16.87), 103 (92.08), 75 (54.04), 47 (100); Anal. calcd for $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{F}_2\text{IO}_2$: C 28.58, H 4.46, F 12.92; found C 28.91, H 4.53, F 12.57.

N_2 保护下, 在 50 mL 的反应瓶中, 加入乙烯基乙醚(1.35 g, 18 mmol), 保险粉(1.74 g, 10 mmol), 碳酸氢钠(0.84 g, 10 mmol), 乙腈(25 mL) 和水(10 mL), 在冰盐浴下搅拌, 慢慢地滴入二氟二碘甲烷(3 g, 10 mmol), 滴完后改冰水浴冷却, 0.5 h 后 ^{19}F NMR 检测反应完全, 用饱和食盐水洗, 分出下层有机层, 粗产物 1.59 g, 产物占 20%, 产率为 15%, δ_{F} : -43, δ_{H} : 9.6, 推测为 $[\text{ICF}_2\text{CH}_2\text{CHO}]$ (**4**), 放置, 产品变黑, 氟谱检测无信号.

2.2 **3** 的自身偶联反应

N_2 保护下, 在 250 mL 的反应瓶中, 加入缩醛 **3** (14.2 g, 48 mmol), 锌粉(4.7 g, 72 mmol) 和无水 DMF (50 mL), 在室温下反应, 3 h 后, ^{19}F NMR 检测反应完全, 过滤除去锌粉, 滤液倒入水中, 并加入少量稀盐酸, 用乙醚萃取三次, 以硫酸钠干燥, 蒸馏得 **5** (4.58 g, 57%) 和 **6** (0.56 g, 7%).

5: 无色液体, 产率 57%, b. p. 114 °C/666.61 Pa; δ_{H} : 4.89 (t, $J = 5.2$ Hz, 2H), 3.69 ~ 3.49 (m, 8H), 2.36 (m, 4H), 1.16 (t, $J = 7.1$ Hz, 12H), δ_{F} : 33.5 (t, $J = 19.4$ Hz); ν_{max} : 2981, 1381, 1129, 1097, 1060 cm^{-1} ; m/z : 334 (M^+ , 0.07), 199 (100), 103 (17.59), 59 (4.75); Anal. calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{F}_4\text{O}_4$: C 50.28, H 7.84; found C 50.76, H 8.00.

6: 无色液体, 产率 7%, b. p. 64 °C/10 555.78 Pa; δ_{H} : 5.95 (t, $J = 56.7$, 5.0 Hz, 1H), 4.68 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H), 3.68 ~ 3.48 (m, 4H), 2.12 (m, 2H), 1.14 (t, 6H), δ_{F} : 34.9 (dt, $J = 56.7$, 16.4 Hz); ν_{max} : 2980, 1802, 1745, 1620, 1396, 1116 cm^{-1} ; m/z : 123 (100), 103 (41.00), 95 (70.87), 75 (23.23), 47 (88.18); Anal. calcd for $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{F}_2\text{O}_2$: C 49.99, H 8.39; found C 49.95, H 8.41.

2.3 SnCl_4 作用下 **3** 或 **5** 与烯醇硅醚的典型反应

N_2 保护下, 在 25 mL 的反应瓶中, 加入缩醛 **3** (1.17 g, 4 mmol), 烯醇硅醚 **7a** (0.86 g, 5 mmol), 二氯甲烷(10 mL), 冷却至 -78 °C, 滴加 SnCl_4 (1.1 g, 4

mmol), 4 h 后, 加入碳酸氢钠饱和溶液 10 mL, 用二氯甲烷萃取三次, 合并有机层, 水洗, 硫酸钠干燥, 经柱层析分离得 **8a** (0.95 g, 65%).

8a: 无色液体, 产率 65%; δ_{H} : 4.12 (t, $J = 6.1$ Hz, 1H), 3.52 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 3.04 (dd, $J = 17.4$, 6.7 Hz, 1H), 2.65 (m, 3H), 1.12 (m, 12H), δ_{F} : -41.4; ν_{max} : 2950, 1700, 1360, 1170, 1090 cm^{-1} ; m/z : 319 (5.66), 291 (4.49), 249 (100), 221 (33.38), 201 (26.33), 85 (29.23), 57 (75.03); Anal. calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{F}_2\text{IO}_2$: C 37.94, H 5.50; found C 38.05, H 5.67.

8b: 无色液体, 产率 57%; δ_{H} : 4.09 (m, 1H), 3.53 (m, 2H), 2.74 ~ 2.08 (m, 5H), 1.90 ~ 1.65 (m, 6H), 1.10 (m, 3H), δ_{F} : -41.0; ν_{max} : 2900, 1710, 1160, 1090 cm^{-1} ; m/z : 347 (98.61), 346 (M^+ , 100), 249 (61.53), 173 (32.46), 155 (69.19), 81 (76.27); Anal. calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{IO}_2$: C 38.17, H 4.95; found C 38.58, H 5.16.

9a: 无色液体, 产率 76%; δ_{H} : 4.18 (t, 2H), 3.50 (m, 4H), 3.03 (m, 2H), 2.66 ~ 2.26 (m, 6H), 1.10 (m, 24H), δ_{F} : 38.2; ν_{max} : 2950, 1710, 1480, 1370, 1090 cm^{-1} ; m/z : 443 (23.51), 442 (M^+ , 17.38), 219 (26.09), 85 (37.31), 57 (100); HRMS calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{F}_4\text{O}_4$: 442.2706; found 442.2689.

9b: 白色固体, 产率 68%, m. p. 113 ~ 114 °C; δ_{H} : 4.2 (2H), 3.6 (m, 4H), 2.5 ~ 1.0 (m, 28H), δ_{F} : 33.4; ν_{max} : 2977, 1704, 1180, 1105 cm^{-1} ; m/z : 439 ($\text{M}^+ + 1$, 30.46), 321 (100), 271 (25.87); Anal. calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{F}_4\text{O}_4$: C 60.25, H 7.82; found C 60.27, H 7.70.

2.4 **3** 的碘二氟甲基端的反应

2.4.1 锌粉作用下 **3** 与烯醇硅醚的反应 N_2 保护下, 在 25 mL 的反应瓶中, 加入缩醛 **3** (0.59 mg, 2 mmol), 烯醇硅醚 **7c** (0.96 g, 5 mmol), DMF (4 mL), 锌粉(0.20 g, 3 mmol) 在室温下反应, 2 h 后, ^{19}F NMR 检测反应完全, 过滤除去锌粉, 滤液倒入水中, 用乙醚萃取三次, 水洗, 硫酸钠干燥, 蒸除乙醚后, 经柱层析分离得 **10c** (36 mg, 10%).

10c: 白色固体, m. p. 75 ~ 78 °C; δ_{H} : 7.64 (m, 2H), 7.38 (m, 3H), 4.58 (t, $J = 5.1$ Hz, 1H), 3.49 (m, 5H), 2.08 ~ 2.03 (m), 1.14 (m), 0.27 (d, $J = 2.4$ Hz, 9H), δ_{F} : 5.08; ν_{max} : 2983, 1380, 1262, 1153, 1063, 843, 754, 709 cm^{-1} ; m/z : 360 (M^+ , 4.63), 359 (15.13), 313 (100), 293 (51.64), 103 (27.33); Anal.

calcd for $C_{18}H_{30}F_2O_3Si$: C 59.97, H 8.39; found C 59.99, H 8.28.

2.4.2 保险粉作用下 3 与烯醇硅醚的反应 N_2 保护下, 在 25 mL 的反应瓶中, 加入缩醛 **3** (0.59 g, 2 mmol), 烯醇硅醚 **7a** (0.35 g, 2 mmol), 保险粉 (0.70 g, 4 mmol), 碳酸氢钠 (0.34 g, 4 mmol), 乙腈 (4 mL) 和水 (0.4 mL), 在回流条件下反应 1 h 后, ^{19}F NMR 检测反应完全, 反应液倒入水中, 用乙醚萃取三次, 水洗, 硫酸钠干燥, 蒸除乙醚后, 经柱层析分离得 **11a** (0.25 g, 47%).

11a: 无色液体, 产率 47%; δ_H : 4.73 (t, $J = 5.5$ Hz, 1H), 3.54 (m, 4H), 3.34 (t, $J = 15.2$ Hz, 2H), 2.47 (td, $J = 16.4, 5.5$ Hz, 2H), 1.16 (m, 15H). δ_F : 7.10 (t, $J = 15.5$ Hz); ν_{max} : 2977, 1716, 1480, 1370, 1128, 1060, 1002, 850 cm^{-1} ; m/z : 265 (1.02), 237 (2.04), 221 (1.02), 201 (29.24), 189 (36.68), 103 (32.70), 57 (100); Anal. calcd for $C_{13}H_{24}F_2O_3$: C 58.63, H 9.08; found C 58.44, H 8.91.

若用烯醇硅醚 **7c** (0.38 g, 2 mmol), 得 **10c** (0.37 g, 51%).

2.5 3 或 5 转化成硫缩醛和 *O, S*-缩醛的典型操作

N_2 保护下, 在 25 mL 的反应瓶中, 加入缩醛 **3** (1.47 g, 5 mmol), 乙硫醇 (0.74 g, 12 mmol), 三氟化硼乙醚 (0.85 g, 6 mmol), 二氯甲烷 (10 mL), 在室温下反应 4 h 后, 反应液倒入 10 mL 冰水中, 用乙醚萃取三次, 依次用碳酸氢钠饱和溶液和饱和食盐水洗, 用硫酸钠干燥, 蒸除乙醚后, 经柱层析分离得 **13a** (1.53 g, 94%).

13a: 无色液体, 产率 94%; δ_H : 4.11 (t, $J = 6.4$ Hz, 1H), 2.94 (td, $J = 15.0, 6.4$ Hz, 2H), 2.69 (m, 4H), 1.23 (m, 6H). δ_F : -45.5 (t, $J = 15.1$ Hz); ν_{max} : 2900, 1180, 1070, 980, 890 cm^{-1} ; m/z : 326 (M^+ , 27.70), 265 (100), 201 (69.04); Anal. calcd for $C_7H_{13}F_2IS_2$: C 25.77, H 4.02, F 11.65; found C 26.21, H 4.11, F 11.66.

13b: 无色液体, 产率 80%; δ_H : 4.51 (t, $J = 6.6$ Hz, 1H), 4.18 (m, 4H), 3.57 (m, 4H), 3.10 (m, 2H), 1.26 (m, 6H). δ_F : -44.8 (t, $J = 15.2$ Hz); ν_{max} : 2950, 1730, 1280, 1150, 1020 cm^{-1} ; m/z : 443 (23.32), 323 (100), 195 (52.01); HRMS calcd for $C_{11}H_{17}F_2IO_4S_2$: 441.9581; found 441.9575.

13c: 无色液体, 产率 90%; δ_H : 7.64 ~ 7.37 (m, 10H), 4.79 (t, $J = 6.4$ Hz, 1H), 2.98 (td, $J = 15.0, 6.4$

Hz, 2H). δ_F : -45.4 (t, $J = 14.6$ Hz); ν_{max} : 1580, 1480, 1440, 1180, 1070, 980, 890, 740, 690 cm^{-1} ; m/z : 422 (M^+ , 15.77), 313 (100), 249 (60.53); Anal. calcd for $C_{15}H_{17}F_2IS_2$: C 42.66, H 3.10, F 9.00; found C 42.25, H 3.23, F 9.40.

13d: 无色液体, 产率 85%; δ_H : 7.57 (m, 4H), 7.43 (m, 4H), 4.79 (t, $J = 6.5$ Hz, 1H), 2.98 (td, $J = 15.1, 6.5$ Hz, 2H). δ_F : -45.1 (t, $J = 14.6$ Hz); ν_{max} : 1570, 1470, 1170, 1090, 820, 740 cm^{-1} ; m/z : 491 (7.74), 490 (M^+ , 11.42), 348 (39.74), 347 (100), 285 (31.72), 283 (82.76); Anal. calcd for $C_{15}H_{17}Cl_2F_2IS_2$: C 36.68, H 2.26, F 7.74; found C 36.75, H 2.51, F 8.09.

13e: 无色液体, 产率 39%; δ_H : 7.62 (dd, $J = 8.4, 5.6$ Hz, 4H), 7.21 (t, $J = 8.8$ Hz, 4H), 4.66 (t, $J = 6.4$ Hz, 1H), 2.95 (td, $J = 14.8, 6.4$ Hz, 2H). δ_F : -45.2 (m, 2F), 31.38 (m, 2F); ν_{max} : 1586, 1487, 1234, 1158, 835 cm^{-1} ; m/z : 458 (M^+ , 29.55), 331 (100), 267 (64.77), 203 (30.29), 127 (33.21); Anal. calcd for $C_{15}H_{17}F_4IS_2$: 457.9283; found 457.9328.

13f: 白色固体, 产率 73%, m. p. 50 ~ 51°C; δ_H : 7.35 (m, 8H), 3.91 (s, 4H), 3.77 (t, $J = 6.6$ Hz, 1H), 2.98 (td, $J = 15.1, 6.6$ Hz, 2H). δ_F : -45.9 (t, $J = 15.1$ Hz); ν_{max} : 1594, 1489, 1200, 1062, 988; m/z : 518 (M^+ , 0.95), 393 (13.99), 360 (43.51), 125 (100); Anal. calcd for $C_{17}H_{15}Cl_2F_2IS_2$: C 39.32; H 2.91; F 7.32; found C 39.57; H 2.99; F 7.50.

14a: 无色液体, 产率 88%; δ_H : 4.23 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.68 (m, 12H), 1.25 (t, $J = 7.2$ Hz, 12H). δ_F : 33.2 (t, $J = 19.3$ Hz); ν_{max} : 2967, 1449, 1266, 1178, 1086 cm^{-1} ; m/z : 398 (M^+ , 0.98), 275 (100), 215 (50.30); Anal. calcd for $C_{14}H_{26}F_4S_4$: C 42.18, H 6.57; found C 42.61, H 6.50.

14b: 无色液体, 产率 81%; δ_H : 4.60 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 4.20 (q, $J = 7.1$ Hz, 8H), 3.54 (m, 8H), 2.76 (m, 4H), 1.25 (t, $J = 7.1$ Hz, 12H). δ_F : 33.1 (t, $J = 16.5$ Hz); ν_{max} : 2981, 1730, 1296, 1178, 1086, 1032 cm^{-1} ; m/z : 631 (M^+ , 0.33), 511 (46.14), 423 (50.40), 391 (70.83), 271 (100); Anal. calcd for $C_{22}H_{34}F_4O_8S_4$: C 41.89, H 5.43; found C 44.22, H 5.39.

14c: 白色固体, 产率 78%, m. p. 97 ~ 98°C; δ_H : 7.52 (m, 8H), 7.40 (m, 12H), 4.84 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.56 (m, 4H). δ_F : 32.5 (t, $J = 19.5$ Hz); ν_{max} :

1574, 1439, 1168, 1077, 752, 695 cm^{-1} ; m/z : 481 (6.45), 261 (100), 241 (17.78), 109 (10.82); Anal. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{F}_4\text{S}_4$: C 60.99, H 4.44, F 12.86; found C 61.17, H 4.45, F 13.07.

14d: 白色固体, 产率 66%, m. p. 148 ~ 149 $^{\circ}\text{C}$; δ_{H} : 7.55 (m, 8H), 7.44 (m, 8H), 4.93 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.63 (m, 4H). δ_{F} : 32.3; ν_{max} : 1901, 1527, 1477, 1168, 1094, 817 cm^{-1} ; m/z : 726 (M^+ , 0.23), 583 (2.95), 295 (100); Anal. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{F}_4\text{S}_4$: C 49.45, H 3.04, F 10.43; found C 49.50, H 3.07, F 10.75.

14f: 白色固体, 产率 74%, m. p. 115 ~ 116 $^{\circ}\text{C}$; δ_{H} : 7.32 (m, 16H), 3.88 (m, 18H), 2.58 (m, 4H). δ_{F} : 33.4; ν_{max} : 2920, 1901, 1595, 1490, 1177, 1078, 827 cm^{-1} ; m/z : 657 (0.36), 499 (11.08), 467 (17.88), 435 (14.11), 343 (16.01), 125 (100); Anal. calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{F}_4\text{S}_4$: C 52.04, H 3.85, F 9.69; found C 52.04, H 3.87, F 10.15.

15b: 白色固体, 产率 39%, m. p. 60 ~ 62 $^{\circ}\text{C}$; δ_{H} : 5.03 (m, 2H), 4.15 (m, 4H), 3.80 (m, 2H), 3.50 (m, 2H), 3.40 (s, 4H), 2.69 (m, 4H), 1.25 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 1.16 (t, $J = 6.7$ Hz, 6H). δ_{F} : 33.0 (t, 19.2 Hz); ν_{max} : 2990, 1730, 1286, 1177, 1102 cm^{-1} ; m/z : 436 (0.38), 317 (100), 271 (30.66), 253 (51.21), 197 (78.87); Anal. calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{F}_4\text{O}_6\text{S}_2$: C 44.80, H 6.17; found C 44.98, H 6.41.

15d: 白色固体, 产率 70%, m. p. 67 ~ 69 $^{\circ}\text{C}$; δ_{H} : 7.53 (m, 4H), 7.42 (m, 4H), 5.11 (m, 2H), 3.98 (m, 4H), 3.55 (m, 4H), 1.18 (m, 6H). δ_{F} : 32.8; ν_{max} : 2977, 1736, 1569, 1437, 1177, 1092, 1014, 822 cm^{-1} ; m/z : 485 (1.12), 4.39 (0.91), 341 (8.00), 295 (100), 275 (15.72), 143 (11.51); Anal. calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{F}_4\text{O}_2\text{S}_2$: C 49.71, H 4.55, F 14.30; found C 49.95, H 4.59, F 14.86.

16c: 白色固体, 产率 27%, m. p. 74 ~ 76 $^{\circ}\text{C}$; δ_{H} : 7.55 (m, 4H), 7.40 (m, 6H), 4.87 (m, 2H), 3.56 (m, 4H), 2.63 (d, $J = 18.0, 6.4$ Hz, 2H), 2.32 (d, $J = 18.7, 5.0$ Hz, 2H), 1.14 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H). δ_{F} : 33.0; ν_{max} : 2975, 1731, 1582, 1180, 1091 cm^{-1} ; m/z : 462 (M^+ , 1.45), 307 (100), 261 (60.30); Anal. calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{F}_4\text{O}_2\text{S}_2$: C 57.12, H 5.67; found C 57.32, H 5.88.

17c: 白色固体, 产率 48%, m. p. 79 ~ 82 $^{\circ}\text{C}$; δ_{H} : 7.54 (m, 6H), 7.41 (m, 9H), 5.09 (dd, $J = 8.8, 3.1$

Hz, 1H), 4.85 (m, 1H), 3.99 (m, 1H), 3.55 (m, 1H), 2.58 (m, 4H), 1.18 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). δ_{F} : 32.6; ν_{max} : 2979, 1583, 1475, 1438, 1173, 1087 cm^{-1} ; m/z : 481 (2.68), 4.17 (1.49), 307 (40.46), 261 (100); HRMS calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{F}_4\text{O}_3\text{S}_3$: 526.1082; found 526.1052.

2.6 碘二氟甲基产物消除碘化氢生成 1,1-二氟乙烯衍生物

2.6.1 在 DMF 溶剂中用三乙胺脱碘化氢的典型实验 在 25 mL 的反应瓶中, 加入硫缩醛 **13c** (0.42 g, 1 mmol), 三乙胺 (0.30 g, 3 mmol) 和无水 DMF (2 mL), 在室温下反应. 一天后, ^{19}F NMR 检测反应完全. 反应液倒入水中, 用乙醚萃取三次, 用硫酸钠干燥, 蒸除乙醚后, 经柱层析分离得 **18c** (0.23 g, 72%).

18b: 无色液体, 产率 71%; δ_{H} : 5.06 (dd, $J = 10.9, 2.0$ Hz, 1H), 4.75 (ddd, $J = 23.4, 10.9, 1.5$ Hz, 1H), 4.16 (q, 4H), 3.49 (q, 4H), 1.26 (t, 6H). δ_{F} : 3.50 (dd, $J = 35.2, 23.2$ Hz, 1F), 6.00 (d, $J = 35.2, 1\text{F}$); ν_{max} : 2985, 1735, 1271 cm^{-1} ; m/z : 314 (M^+ , 0.29), 269 (2.31), 227 (14.44), 195 (100), 167 (23.46), 147 (34.75), 119 (39.82); HRMS calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{O}_4\text{S}_2$: 314.0458; found 314.0420.

18c: 无色液体, 产率 72%; δ_{H} : 7.53 (m, 4H), 7.40 (m, 6H), 5.32 (dd, $J = 10.8, 2.0$ Hz, 1H), 4.62 (ddd, $J = 23.6, 10.8, 1.4$ Hz, 1H). δ_{F} : 4.83 (dd, $J = 36.5, 23.8$ Hz, 1F), 6.86 (d, $J = 36.1, 1\text{F}$); ν_{max} : 1732, 1262, 915 cm^{-1} ; m/z : 294 (M^+ , 3.45), 185 (90.50), 165 (100); Anal. calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{S}_2$: C 61.19, H 4.11, F 12.91; found C 61.51, H 4.35, F 13.21.

18d: 无色液体, 产率 88%; δ_{H} : 7.57 (m, 4H), 7.43 (m, 4H), 5.41 (dd, $J = 10.8, 1.9$ Hz, 1H), 4.67 (ddd, $J = 23.8, 10.8, 1.5$ Hz, 1H). δ_{F} : 3.68 (dd, $J = 34.2, 23.5$ Hz, 1F), 5.91 (d, $J = 34.2, 1\text{F}$); ν_{max} : 1726, 1473, 1265, 1096, 825 cm^{-1} ; m/z : 362 (M^+ , 0.11), 219 (100), 199 (66.62); HRMS calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{O}_4\text{S}_2$: 361.9569; found 361.9568.

18f: 无色液体, 产率 87%; δ_{H} : 7.30 (m, 8H), 4.67 (ddd, $J = 23.8, 10.8, 1.2$ Hz, 1H), 4.25 (dd, $J = 10.8, 1.8$ Hz, 1H), 3.84 (m, 4H). δ_{F} : 4.05 (dd, $J = 37.3, 24.0$ Hz, 1F), 6.86 (d, $J = 37.3, 1\text{F}$); ν_{max} : 1730, 1489, 1266, 1093 cm^{-1} ; m/z : 390 (M^+ , 0.05), 265 (1.90), 233 (49.42), 125 (100); Anal. calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{S}_2$: C 52.17, H 3.61; found C 52.62, H

3.79.

19: 无色液体, 产率 68%; δ_{H} : 4.42(m, 2H), 3.51(m, 1H), 3.25(m, 1H), 3.02(m, 1H), 2.61(m, 1H), 1.07(m, 12H). δ_{F} : 6.13(d, $J = 43.4$ Hz, 1F), 6.78(dd, $J = 43.4, 25.2$ Hz, 1F); ν_{max} : 2975, 1740, 1790, 1431, 1370, 1283, 1179, 1081 cm^{-1} ; m/z : 221(4.76), 205(8.49), 93(33.89), 57(100); Anal. calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{O}_2$: C 59.98, H 8.24; found C 59.72, H 8.19.

2.6.2 在三乙胺溶剂中 **3** 的脱碘化氢的实验 在三乙胺(9.7 g, 96 mmol)的溶剂中, 加入缩醛 **3** (9.5 g, 32 mmol), 加热回流, 瓶壁上出现固体. 2 h 后结束反应, 加入水, 分出有机层. 有机层用饱和食盐水洗两遍, 用硫酸钠干燥. 蒸馏收集 80℃ 以下馏分, 得到略带黄色液体 9.5 g. 经色谱分析, 三乙胺占 56%, 缩醛 $\text{CF}_2 = \text{CHCH}(\text{OEt})_2$ 占 40%, 氢核磁共振检测三乙胺占 56%, 缩醛 $\text{CF}_2 = \text{CHCH}(\text{OEt})_2$ 占 44%.

20: 无色液体. δ_{H} : 5.19(d, $J = 6.7$ Hz, 1H), 4.68(m, 1H), 3.56(m, 4H), 1.51(t, $J = 7.0$, 6H). δ_{F} : 4.65(dd, $J = 40.1$ Hz, 25.9 Hz, 1F), 6.22(d, $J = 40.1$ Hz, 1F); m/z : 129(21.60), 101(20.64), 99(79.27), 77(10.00); Anal. calcd for $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{F}_2\text{O}_2$: C 50.59, H 7.28; found C 50.39, H 7.09.

2.6.3 *O,S*-缩醛 **21** 的合成 N_2 保护下, 缩醛 **3** (16.0 g, 54 mmol) 与苯硫酚(10.8 g, 98 mmol)在三氟化硼乙醚(8.52 g, 60 mmol)催化下反应. 产物在三乙胺作用下脱除碘化氢, 粗产物减压蒸馏得 **18c** (7.77 g, 49%) 和 **21** (1.82 g, 15%).

21: 无色液体, 产率 15%, b.p. 77℃/1999.83 Pa; δ_{H} : 7.1(5H), 5.1(d, 1H), 4.5~3.2(m, 3H), 1.1(t, 3H). δ_{F} : 5.3(dd, $J = 36$ Hz, 24 Hz, 1F), 6.22(d, $J = 36$ Hz, 1F); ν_{max} : 2982, 1736, 1628, 1476, 883, 735, 481 cm^{-1} ; m/z : 231(2.38), 209(100), 135(48.81), 109(46.25); Anal. calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{OS}$: C 57.38, H 5.25, F 16.50; found C 57.51, H 5.30, F 16.78.

本文为“庆祝邢其毅教授九十华诞暨执教六十年”征文

References

- 1 Tozer, M.J.; Herpin, T.F. *Tetrahedron*, **1996**, 52(26), 8619.
- 2 Huang, X. - H.; Shu, G. - Q. *Chin. J. Org. Chem.*, **1997**, 17, 344 (in Chinese).
- 3 Pankiewicz, K.W. *Carbohydr. Res.*, **2000**, 327(1-2), 87.
- 4 Elsheimer, S.; Dolbier, W.R., Jr.; Murla, M.; Seppelt, K. *J. Org. Chem.*, **1984**, 49(1), 205.
- 5 Shi, D. - B.; Duan, J. - X.; Chen, Q. Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, (11), 807.
- 6 Yang, Z. - Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118(34), 8140.
- 7 Chen, Q. - Y.; Li, Z. - T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1993**, (6), 645.
- 8 Li, A. - R.; Chen, Q. - Y. *Synthesis*, **1996**, (5), 606.
- 9 Li, A. - R.; Chen, Q. - Y. *Chin. J. Chem.*, **1996**, 14(6), 549.
- 10 Li, A. - R.; Chen, Q. - Y. *J. Fluorine Chem.*, **1997**, 81(2), 99.
- 11 Li, A. - R.; Chen, Q. - Y. *Synthesis*, **1997**, (12), 1481.
- 12 Yang, Z. - Y. *J. Fluorine Chem.*, **2000**, 102(1-2), 239.
- 13 Li, A. - R.; Chen, Q. - Y. *J. Fluorine Chem.*, **1997**, 82(2), 151.
- 14 Li, A. - R.; Chen, Q. - Y. *Synthesis*, **1997**, (3), 333.
- 15 Guo, Y.; Chen, Q. - Y. *J. Fluorine Chem.*, **2000**, 102, 105.
- 16 Li, A. - R.; Chen, Q. - Y. *Chin. J. Chem.*, **1997**, 15(2), 154.
- 17 Guo, Y.; Chen, Q. - Y. *J. Fluorine Chem.*, **2001**, 107, 89.
- 18 (a) Huang, W. - Y.; Lu, L.; Zhang, Y. - F. *Chin. J. Chem.*, **1990**, (3), 281.
(b) Huang, W. - Y.; Lu, L.; Zhang, Y. - F. *Chin. J. Chem.*, **1990**, (1), 68.
- 19 Lewis, J.; Molines, H.; Wakselman, C. *J. Org. Chem.*, **1987**, 52(2), 290.
- 20 (a) Peng, S.; Qiang, F. - L.; Li, Y. - Q.; Hu, C. - M. *J. Org. Chem.*, **2000**, 65(3), 694.
(b) Peng, S.; Qiang, F. - L. *J. Fluorine Chem.*, **2000**, 103(2), 135.
- 21 Hong, F.; Hu, C. - M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1997**, (14), 1909.
- 22 (a) Ge, W. - Z.; Wu, Y. - M.; Huang, W. - Y. *Chin. J. Chem.*, **1991**, 9(6), 527.
(b) Huang, W. - Y.; Wu, Y. - M. *Chin. J. Chem.*, **1992**, 10(4), 373.
(c) Huang, W. - Y.; Wu, Y. - M. *J. Fluorine Chem.*, **1992**, 59(2), 179.

(Ed. LU Ya - Juan)

(ZHENG Guo - Cheng)