

甲氧羰基亚甲基三苯基胂 与氟代烯烃的反应*

黄耀曾 马敬骥 王绮文

(中国科学院上海有机化学研究所)

丁维钰 蔡 文

(上海科学技术大学)

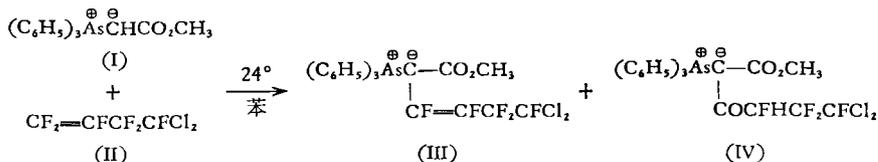
摘 要

本文报道甲氧羰基亚甲基三苯基胂 (I) 与氟代烯烃反应生成加成物。I 与 4, 4-二氯六氟丁烯-[1] 反应, 生成甲氧羰基-[4, 4-二氯五氟丁烯-1]-基亚甲基三苯基胂 (III) 和甲氧羰基 4, 4-二氯 2, 3, 3, 4-四氟丁酰基亚甲基三苯基胂 (IV)。III 通过氧化铝柱或经湿苯回流都转化为 IV。I 与四氟乙烯和六氟丙烯都能发生反应, 粗产物通过氧化铝柱后, 分离得到相应的羰基化合物 VII 和 VIII。所有产物的结构都经元素分析、红外光谱、核磁共振谱和质谱分析证明。

一、问题的提出

Burton 等^[1]用亚烷基三苯基胂与氟代烯烃反应合成新的不饱和氟代烃。文献 [2] 发现胂叶立德的反应活性较相应的磷叶立德高, 因此我们试图利用胂叶立德与氟代烯烃的反应来开拓一些含氟有机化合物的合成新途径。文中报道的甲氧羰基亚甲基三苯基胂 (I) 与氟代烯烃的反应。胂叶立德 I 与 4, 4-二氯六氟丁烯-[1]、全氟丙烯、四氟乙烯都能发生反应, 生成加成物。

胂叶立德 I 与 4, 4-二氯六氟丁烯-[1] (II) 在极温和条件下即能反应, 从粗产品中分离得到化合物 III, 分离后的残渣经氧化铝柱层析后得到化合物 IV。III 和 IV 经元素分析、红外光谱、核磁共振谱和质谱的分析, 确定它们的结构分别为甲氧羰基-[4, 4-二氯五氟丁烯-1]-基亚甲基三苯基胂 (III) 和甲氧羰基 4, 4-二氯-2, 3, 3, 4-四氟丁酰基亚甲基三苯基胂 (IV)。

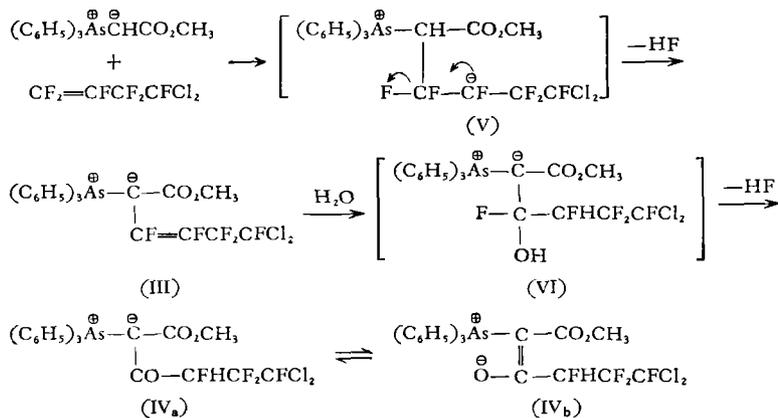


我们认为上述反应的机理首先是胂叶立德 I 对氟代烯烃进行亲核进攻形成中间体 V, 然

本文 1979 年 8 月 7 日收到, 1980 年 4 月 2 日收到修改稿。

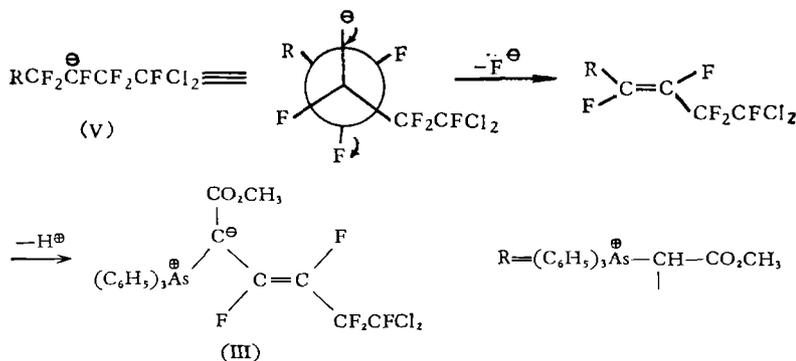
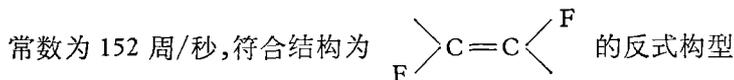
* 本文为“第五、六族元素的有机化合物在有机合成中的应用的研究”的第八篇。

后消除氟化氢而生成化合物 III, 当 III 通过氧化铝柱时, 由于氧化铝上吸附的水对双键进行加成形成中间体 VI, 然后脱氟化氢而生成化合物 IV。如下式所示。

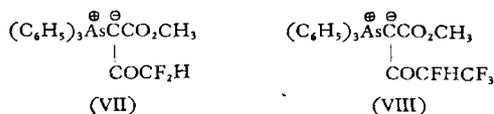


化合物 III 在湿苯中回流或通过氧化铝柱, 也转变为化合物 IV, 这就证实了化合物 IV 是通过化合物 III 加水生成的。

肿叶立德 I 与 4, 4-二氯六氟丁烯-[1] 加成后的中间体 V, 采取有利构象脱去氟阴离子, 应形成反式烯烃; 从化合物 III 的 ¹⁹F 核磁共振谱, 在 25.2 及 79.7ppm 处有两组双重峰, 其偶合常数为 152 周/秒, 符合结构为



在类似的反应条件下, 肿叶立德 I 与四氟乙烯和六氟丙烯都能发生反应。粗产品通过氧化铝柱层析纯化得到相应的甲氧羰基二氟乙酰基亚甲基三苯基肿 (VII) 和甲氧羰基-2, 3, 3, 3-四氟丙酰基亚甲基三苯基肿 (VIII)。肿叶立德 I 与六氟丙烯的反应产物, 其粗产品的红外光谱在 1620 (强), 1690 (弱) 和 1575 厘米⁻¹(弱) 有特征峰, 说明是烯烃化合物和羰基化合物的混合物。但无论用苯-己烷重结晶纯化或用氧化铝柱层析纯化, 都全部转变为羰基化合物 (VIII)。



二、实 验¹⁾

1. 甲氧羰基亚甲基三苯基胂(I)与4,4-二氯六氟丁烯-[1]的反应

甲氧羰基亚甲基三苯基胂^[2] 3 克与无水苯 20 毫升加入封管,用干冰冷冻后,再加入 4,4-二氯六氟丁烯-[1]2.5 克,在干冰冷却下,封管抽真空,注入氮气,抽空后封口。在 24°C 振荡一小时半,溶液成红色,内有不溶固体。开启封管,滤得吸湿性固体 0.6 克,经鉴定为氟化甲氧羰基亚甲基三苯基胂。滤液减压浓缩至干为棕色油状物,加入己烷-苯刮擦后,析出固体 1.28 克,用苯重结晶得浅黄色晶体 1.2 克,熔点 139—140°,经鉴定为甲氧羰基-[4,4-二氯五氟丁烯-1]-基亚甲基三苯基胂(III),产率 32%。产物的性能与元素分析数据见表 1—3,下同。

表 1 各产物的产率、熔点和元素分析

氟代烯烃	产 物	产率 (%)	熔点(°C)	分 析*			
				C%	H%	F%	Cl%
CF ₂ =CFCF ₂ CFCl ₂	$\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}^{\oplus}\text{CCO}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CFCl}_2 \\ \text{(III)} \end{array}$	31.8	139—140	51.08 (50.76)	3.16 (3.05)	16.73 (16.07)	11.91 (12.01)
	$\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}^{\oplus}\text{CCO}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{COCFHC}_2\text{CFCl}_2 \\ \text{(IV)} \end{array}$	28.3	161—162	50.78 (50.93)	3.40 (3.25)	13.39 (12.90)	12.36 (12.03)
CF ₂ =CF ₂	$\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}^{\oplus}\text{CCO}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{COCF}_2\text{H} \\ \text{(VII)} \end{array}$	27	169—170	60.90 (60.52)	4.09 (4.17)	8.31 (8.33)	
CF ₂ =CFCF ₃	$\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}^{\oplus}\text{CCO}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{COCFHC}_2\text{F}_3 \\ \text{(VIII)} \end{array}$	76	172—173	56.93 (56.91)	3.69 (3.75)	15.35 (15.02)	

* 括号内为计算值。

上述己烷-苯滤液抽干后的残渣为棕色油状物,进行氧化铝柱层析分离纯化,在己烷-苯(1:2)淋洗部分中获得白色固体 1.07 克,熔点 154—155°C。经甲醇-水重结晶后,熔点 161—162°,经鉴定为甲氧羰基 4,4-二氯 2,3,3,4-四氟丁酰基亚甲基三苯基胂(IV),产率 28%。

2. 由甲氧羰基-[4,4-二氯五氟丁烯-1]-基亚甲基三苯基胂(III)转变为甲氧羰基 4,4-二氯 2,3,3,4-四氟丁酰基亚甲基三苯基胂(IV)

(1) 通过氧化铝柱——化合物 III 0.2 克溶于苯-己烷(2:1) 3.5 毫升中,通过氧化铝柱(中

1) ¹H 和 ¹⁹F 核磁共振谱由上海医药工业研究院测定, ¹³C 核磁共振谱由中国科学院感光研究所测定,元素分析、红外光谱和质谱由本所分析室测定,特此致谢。

熔点未经校正。

表2 各产物的质谱和红外光谱数据

化 合 物		$(C_6H_5)_3AsC^{\ominus}-CO_2CH_3$ CF=CFCF ₂ CFCl ₂ (III)	$(C_6H_5)_3AsC^{\ominus}-CO_2CH_3$ COCFHCF ₂ CFCl ₂ (IV)
质 谱	M ⁺	590	588
	主要碎片	306 152 489	405 227 152
红 外 光 谱 (厘米 ⁻¹)		1684 (强)(氟取代双键) 1659 (强)(酯的 >C=O) 1625 (强)(双键) 1250 (强)(酯的 C—O) 1085 (强)(C—F) 1074 (强)(C—F)	1664 (强)(酯的 >C=O) 1572 (强)($As-C-C-O$) 1220 (中)(酯的 C—O) 1075 (强)(C—F)
化 合 物		$(C_6H_5)_3AsC^{\ominus}-CO_2CH_3$ COCF ₂ H (VII)	$(C_6H_5)_3AsC^{\ominus}-CO_2CH_3$ COCFHCF ₂ (VIII)
质 谱	M ⁺	456	506
	主要碎片	405 227 152	405 227 152
红 外 光 谱 (厘米 ⁻¹)		1665 (强)(酯的 >C=O) 1570 (强)($As-C-C-O$) 1225 (中)(酯的 C—O) 1075 (强)(C—F)	1665 (强)(酯的 >C=O) 1575 (强)($As-C-C-O$) 1225 (弱)(酯的 C—O) 1080 (强)(C—F)

性氧化铝 4 克),从苯淋洗部分中获得白色固体,经苯-己烷重结晶后得白色晶体 0.04 克,熔 161—162°C,经鉴定为化合物 IV。

(2) 在湿苯中回流——化合物 III 0.5 克溶于苯 2 毫升中,加水四滴,回流加热,开始半时在冷凝管顶端用 pH 试纸测试显酸性。回流 4 小时后,减压抽干,为油状物,放置后有晶析出,用冷甲醇洗,过滤得白色固体 0.36 克。再用甲醇重结晶为白色结晶体,熔点 161—162°C,经鉴定为化合物 IV。

3. 甲氧羰基亚甲基三苯基砷与四氟乙烯的反应

将甲氧羰基亚甲基三苯基砷 3.8 克与无水苯 40 毫升加入封管,在氮气流和液空冷却下入四氟乙烯(液)约 3.8 毫升。封口后,在 25°C 振荡十四小时,开管,反应液为橙红色,内有不固体 0.55 克,过滤,滤液减压抽干为橙红色油状物 3.7 克。粗产物进行氧化铝柱层析分离,在正己烷-苯(1:5)淋洗部分中得无色片状结晶 0.63 克,熔点 168—169°C,产率 26%。用正己烷-苯重结晶后,得熔点 169—170°C 结晶,经鉴定为甲氧羰基二氟乙酰基亚甲基三

表 3 各产物的核磁共振谱数据

化 合 物	¹ H (90MHz)			¹⁹ F (81.6MHz)			¹³ C(25.2MHz)		
	δ_{TMS}^{1H} (ppm)	峰型	偶合常数 (周/秒)	积分值	$\delta_{CFCl_3}^{19F}$ (ppm)	峰型	偶合常数(周/秒)	积分值	$\delta_{CDCl_3}^{13C}$ (ppm)
$(C_6H_5)_3As^{\ominus}C^{\ominus}-CO_2CH_3$ $\begin{array}{c} \\ CF=CF^aCF^bCF^cCF^dCl_2 \\ \text{(III)} \end{array}$	3.63	s		3H	-3.0	tt	11.8(J_{Ac}), 7.6($J_{Ab} \approx J_{Ab}$)	1F ^d	
	7.66	m		15H	25.2	d	152(J_{ab})	1F ^b	
$(C_6H_5)_3As^{\ominus}C^{\ominus}-CO_2CH_3$ $\begin{array}{c} \\ COCFHCF_2CFCl_2 \\ \text{(IV)} \end{array}$	3.23	s		3H	-4.8	ddd	16.9($^4J_{FF}$), 10.2($^3J_{FF}$), 7.6($^3J_{FF}$)	1F	
	7.17*	dd	48.0 ($^1J_{HF}$) 19.7 ($^2J_{HF}$)	1H	36.7	A, ddd	271(J_{AB})	2F	
	7.48 - 8.11	m		15H	46.9	B, ddd	19.7($^3J_{HF}$), 15.2($^3J_{FF}$), 10.2($^3J_{FF}$)	1F	
					126.3	dddd	48.0($^1J_{HF}$), 16.9($^4J_{FF}$), 15.2($^3J_{FF}$) 9.3($^3J_{FF}$)		
$(C_6H_5)_3As^{\ominus}C^{\ominus}-CO_2CH_3$ $\begin{array}{c} \\ COCF_2H \\ \text{(VII)} \end{array}$	3.25	s		3H	51.2	d	55.8($^1J_{HF}$)		
	7.08	t	55.8	1H					
	7.60	m		15H					
$(C_6H_5)_3As^{\ominus}C^{\ominus}-CO_2CH_3$ $\begin{array}{c} \\ COCFHCF_3 \\ \text{(VIII)} \end{array}$	3.25	s		3H	-0.4	dd	13.5($^3J_{FF}$), 6.8($^3J_{HF}$)	3F	182.0 a
	6.81	dq	48.2 ($^1J_{HF}$) 6.8 ($^2J_{HF}$)	1H					
	7.61	m		15H	130	dq	48.2($^1J_{HF}$), 13.5($^3J_{FF}$)	1F	168.8 b

* 此化合物的 ¹H 谱用 Pr(fod)₃ 位移试剂后, 在 6.43ppm 处出现四个整齐的等幅度小峰, 属于 dd 谱形, 从而确认未加位移试剂的谱中 7.02 和 6.80 两个小峰是这一质子的高场部分讯号, 低场部分淹没于讯号中, 推算得 δ 为 7.17.

基肿 (VII)。

从苯和苯-甲醇 (10:1) 淋洗部分中得白色固体 1.1 克, 熔点 192—194°C, 经鉴定为氧化三苯基肿。

4. 甲氧羰基亚甲基三苯基肿与全氟丙烯的反应

将甲氧羰基亚甲基三苯基肿 3.8 克与无水苯 25 毫升加入封管, 在氮气流和干冰冷却下装入全氟丙烯约 2.2 毫升(液)。封口后, 在 10—15°C 振荡十五小时。开管, 反应液为透明澄清橙黄色液体, 减压抽干后为浅米色固体 4.7 克。

以上固体 4.4 克进行氧化铝柱层析分离纯化, 从己烷-苯淋洗部分中得无色结晶 3.8 克, 产率 76%, 熔点 172—173°C。经鉴定为甲氧羰基 2, 3, 3, 3-四氟丙酰基亚甲基三苯基肿 (VIII)。

参 考 文 献

- [1] Donald, J. Burton, Theresa, M. Lee, *J. Fluorine Chem.*, **8** (1976), 189.
- [2] a. 黄耀曾、丁维钰、郑焕盛, 化学学报, **31** (1965), 33; *C. A.*, **63** (1965), 629d.
b. 黄耀曾、戴行义、丁维钰、陈良、杜学梅、王绮文, 化学学报, **36** (1978), 215.
c. 丁维钰、郑焕盛、沈文耀、黄耀曾, 高等学校自然科学学报化学化工版(试刊), 1965, 540.