

氟氯烷烃与三氯化铝的反应

胡昌明* 陆亨尧

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

Park 等^[1]从全氟丙烯与三氯化铝的反应产物中, 分离出一系列氟氯烷烃, 并指出该反应中全氟丙烯氟原子被氯原子取代的次序. $\text{CF}_3\text{ClCFClCF}_2\text{CFCl}_2$ (**1**) 与三氯化铝反应^[2], 仅得到 $\text{CF}_3\text{ClCFClCF}_2\text{CCl}_3$, 产率 58%. 我们研究了 **1** 及 $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{CFCl}_2$ (**2**)^[3] 分别与三氯化铝的反应. 由 **1** 的反应得 $\text{CF}_3\text{ClCFClCF}_2\text{CCl}_3$ (**3**)、 $\text{CFCl}_2\text{CFClCF}_2\text{CCl}_3$ (**4**)、 $\text{CCl}_3\text{CFClCF}_2\text{CCl}_3$ (**5**)、 $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ (**6**) 及 C_6Cl_6 (**7**). 由 **2** 的反应得 $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ (**8**)、 $\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CCl}_3$ (**9**)、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CCl}_3$ (**10**) 及 C_6Cl_6 (**11**). 从而明确了氟氯烷烃与三氯化铝反应时, 分子中不同位置的氟原子被氯取代的次序. 我们还以正交分析不同反应条件对各步反应产物产率的影响.

从分离得的各种取代产物, 均未发现同分异构体, 排除了无规律取代的可能性. 各步反应按下式进行: **1**→**3**→**4**→**5**→**6**; **2**→**8**→**9** (40°C 反应) 及 **2**→**8**, **9**, **10** (100°C 反应). 由此得出氟氯基团上氟原子被氯原子取代容易程度的次序: $\text{CFCl}_2 > \text{CF}_2\text{Cl} > \text{CFCl} > \text{CF}_2$. 当 **6** 或 **9** 的氟原子进一步被氯取代时, 发生碳链断裂, 因而没有分离到全氯丁烷及全氯丙烷. $\text{CF}_3\text{ClCFClCF}_2\text{Cl}$ 与三氯化铝反应时, 生成重排及取代产物 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 及 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_3$ ^[4]. 虽然化合物 **1** 也含有 CF_2ClCFCl 片断, 但在反应中并不生成重排产物. 又如 $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 很易重排成 CF_3CCl_3 (40°C), 尽管化合物 **8** 也含 CFCl_2CF_2 片断, 于 40°C 并

表 1 **1**, **2** 与 AlCl_3 反应条件及主要产物产率

反应物	反 应 条 件						主要产物产率*(%)					
	因 素 1		因 素 2		因 素 3		3	5	6	8	9	10
	位级	$\text{AlCl}_3/1$ 或 2	位级	t (°C)	位级	时间 (h)						
1	1	1	1	60	1	4	82	3	—	—	—	—
	1	1	2	100	2	2	55	30	10	—	—	—
	2	2	1	60	2	2	87	9	—	—	—	—
	2	2	2	100	1	4	29	22	40	—	—	—
2	1	1/3	1	40	1	2	—	—	—	8	—	—
	1	1/3	2	100	2	4	—	—	—	23	35	9
	2	1/2	1	40	1	2	—	—	—	23	35	—
	2	1/2	2	100	2	4	—	—	—	4	30	15
	3	1	1	40	2	4	—	—	—	21	44	—
	3	1	2	100	1	2	—	—	—	24	59	10
	4	2	1	40	2	4	—	—	—	6	88	—
	4	2	2	100	1	2	—	—	—	17	66	10

* 由 ^{19}F NMR 积分曲线估算.

1984 年 12 月 26 日收到.

不发生重排反应, 仅生成取代产物 **9**。这些事实均说明, 整个分子的结构对反应进程有明显影响。

为了探讨反应条件(如温度, 反应时间, 三氯化铝与反应物的摩尔比)对上述反应的影响, 尝试以正交设计方法安排实验。对化合物 **1** 取以下三个可变因素: $\text{AlCl}_3/\mathbf{1}$ 的摩尔比取两个位级: 1, 2; 反应温度取 60°C , 100°C 两个位级 ($10\sim 15^\circ\text{C}$ 无明显反应, 而 120°C 以上断键产物增加); 反应时间取 2 h 及 4 h 两个位级。选用 $L_4(2^3)$ 正交表安排。对于化合物 **2**, 为了观察是否有可能获得较多的 **8**, $\text{AlCl}_3/\mathbf{2}$ 的摩尔比取四个位级, 反应温度及反应时间各取两个位级, 选用 $L_8(4 \times 2^2)$ 正交表安排(表 1)。

表 2 的极差值表明, $\text{AlCl}_3/\mathbf{2}$ 的摩尔比对 **8**, **9** 产率影响较大, 体系中加入足够量的三氯化铝时, 温度的影响较明显。对 **4** 没有进行产率统计是由于 **4** 很易转变成 **5**, 且反应体系中 **4** 的含量极少。

表 2 在不同因素下各产物产率的极差 R^*

产 物	因 素 1	因 素 2	因 素 3
3	10.5	42.5	15.5
5	1	20	7
6	15	25	15
8	11	9	2
9	60	13	17
10	4	11	1

* 取不同位级的产率平均值中最大与最小两个值之差。

正交试验还指出, 温和条件无法使 **8** 的产率提高。温度低于 40°C 时无 **10** 生成。

此外, 在 **2** 的反应产物中还意外地分离到少量无色透明针状晶体六氯苯, 其生成机理正在作进一步研究。

实 验

温度计未经校正。IR 用 ZeiB Specord 75 型仪器测定。MS 用 Finnigan GC-MS-4021C 型仪测定, ^{19}F NMR 用 Varian EM-360 型 (56.5 MHz) 仪器测定, 以 CFCl_3 为外标准。GC 用上海分析仪器厂 102G 型气相色谱仪分析, 固定液为 15% 聚全氟三嗪。

1, **2**, **3**, **4**, **4**-六氟-**1**, **1**, **3**, **4**-四氯正丁烷(**1**)与三氯化铝的反应 在装有搅拌器, 温度计, 带氯化钙干燥管的回流冷凝管及滴液漏斗的 50 mL 四颈圆底烧瓶内, 加入 2.20 g (16.4 mmol) 粉末状无水三氯化铝, 由滴液漏斗慢慢加入 5.00 g (16.4 mmol) **1**, 于 100°C 反应 2 h, 冷至室温, 用稀盐酸及碎冰分解铝盐, 以乙醚萃取有机相。乙醚萃取液经水洗, 无水 Na_2SO_4 干燥, 蒸去乙醚得 5.30 g 混合产物。由 ^{19}F NMR 积分值估算 **3**, **5**, **6** 的产率分别为 55, 30, 及 10%。粗品经分馏得三个馏份: $163\sim 171^\circ\text{C}$, 2.70 g, 经色谱检定主要含 **3**; $136\sim 138^\circ\text{C}/42$ Torr, 1.6 g, 主要为 **5**; $80\sim 86^\circ\text{C}/1$ Torr, 0.5 g, 主要含 **6**。在冷凝管壁收集到无色固体, 经升华纯化得 0.15 g **7**, m. p. 186°C [文献值^[5] $183\sim 184^\circ\text{C}$]; ν_{max} : 780 s, 680 s cm^{-1} ; m/z : 199 ($M^+ - \text{Cl}$), 164 ($M^+ - 2\text{Cl}$), 129 ($M^+ - 3\text{Cl}$), 117 (CCl_3^+), 94 ($M^+ - 4\text{Cl}$)。

各馏份通过气相制备色谱得**3~6**的纯品。**3** ν_{\max} : 1230 s, 1200 s, 1100 s, 1050 m, 960 m, 860 s, 680 w cm^{-1} . δ_{F} : 61.5(2F, m, CF_2Cl), 96.5, 103.1(2F, AB, $J_{\text{AB}}=4.4$ Hz, CF_2), 122.5(1F, m, CFCl) ppm. m/z : 283($M^+-\text{Cl}$), 248($M^+-2\text{Cl}$), 179($\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_2^+$), 167($\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_2^+$), 163($\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_3^+$), 151($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_3^+$), 132($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2^+$), 85(CF_2Cl^+). **4**, $\text{C}_4\text{Cl}_6\text{F}_4$ (计算值: C, 14.24; Cl, 63.20; F, 22.55. 实测值: C, 14.29; Cl, 62.27; F, 22.90). ν_{\max} : 1230 s, 1200 s, 1110 s, 980 m, 860 m, 690 w cm^{-1} . δ_{F} : 57.5(1F, m, CFCl_2), 95.9, 103.7(2F, AB, $J_{\text{AB}}=4.5$ Hz, CF_2), 121.0(1F, m, CFCl) ppm. m/z : 299($M^+-\text{Cl}$), 264($M^+-2\text{Cl}$), 229($M^+-3\text{Cl}$), 179($\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_2^+$), 167($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_3^+$), 117(CCl_3^+), 101(CFCl_2^+). **5**, $\text{C}_4\text{Cl}_7\text{F}_3$ (计算值: C, 13.58; Cl, 70.30; F, 16.12. 实测值: C, 13.24; Cl, 70.80; F, 16.30). ν_{\max} : 1200 m, 1170 s, 1100 s, 940 m, 850 s, 800 m, 700 m cm^{-1} . δ_{F} : 83.2, 98.8(2F, AB, $J_{\text{AB}}=4.0$ Hz, CF_2), 109.0(1F, m, CFCl) ppm. m/z : 315($M^+-\text{Cl}$), 183($\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}^+$), 167($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2^+$), 148($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}^+$), 117(CCl_3^+). **6**, ν_{\max} : 1200 w, 1160 s, 840 s, 800 s, 750 s, 650 m, 620 s cm^{-1} . δ_{F} : 88.5(2F, s, CF_2) ppm. m/z : 331($M^+-\text{Cl}$), 199(C_2Cl_3^+), 179($\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_2^+$), 167($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_2^+$), 117(CCl_3^+), 101(CCl_2F^+), 85(CClF_2^+).

1, 1, 3, 3-四氯-1, 2, 2, 3-四氟丙烷(2)与三氯化铝的反应 在上述装置中,加入 2.63 g (19.7 mmol) 粉末状无水三氯化铝及 5.00 g (19.7 mmol) **2**, 于 100°C 反应 2 h. 经同法处理得混合产物 5.30 g. 据 ^{19}F NMR 积分值估算 **8, 9, 10** 的产率各为 24, 59, 10%. 粗品经分馏, 气相制备色谱纯化得 **8, 9, 10** 的纯品. **8**, ν_{\max} : 1170 s, 1100 s, 940 m, 900 s, 860 s, 830 m, 720 s cm^{-1} . δ_{F} : 101.0(2F, s, CF_2), 61.5(1F, s, CFCl_2) ppm. m/z : 233($M^+-\text{Cl}$), 132($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2^+$), 117(CCl_3^+), 101(CCl_2F^+). **9**, ν_{\max} : 1360 w, 1150 s, 1110 s, 850 s, 780 m, 720 m, 610 s cm^{-1} . δ_{F} : 95.8(2F, s, CF_2) ppm. m/z : 249($M^+-\text{Cl}$), 179($\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}^+$), 167($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_2^+$), 132($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2^+$), 117(CCl_3^+). **10**, ν_{\max} : 1230 w, 1150 s, 1110 s, 950 s, 920 s, 830 s, 640 m cm^{-1} . δ_{F} : 106.0(2F, s, CF_2), 59.0(2F, s, CF_2Cl). m/z : 252(M^+), 217($M^+-\text{Cl}$), 132($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2^+$), 117(CCl_3^+), 85(CClF_2^+). 在蒸馏瓶底部留有少量残渣, 经用 1 mL 石油醚(60~90°C)重结晶, 得 0.1 g 无色针状结晶 **11**, m. p. 227°C [文献值^[6]: m. p. 225.5°C]; m/z : 282(M^+), 247($M^+-\text{Cl}$), 212($M^+-2\text{Cl}$), 177($M^+-3\text{Cl}$).

1, 1, 1, 3, 3-五氯-2, 2, 3-三氟丙烷(8)与三氯化铝的反应 同上法, 3.00 g (11.1 mmol) **8** 及 1.48 g (11.1 mmol) 三氯化铝于 40°C 反应 2 h. 同上处理, 由粗产物蒸得 **9** 2.80 g (88%), 由瓶底残渣中得 **11** 0.02 g.

1, 1, 1, 3-四氯-2, 2, 3, 3-四氟丙烷(10)与三氯化铝的反应 同上处理, 2.00 g (7.8 mmol) **10** 与 1.04 g (7.8 mmol) 无水三氯化铝在 60°C 反应 2 h. 粗品经 ^{19}F NMR 检定不含 **8** 及 **9**, 经蒸馏, 回收 1.92 g **10**, 且未发现 **11**.

参 考 文 献

- [1] Park, J. D.; Hopwood, S. L., Jr.; Lacher, J. R., *J. Org. Chem.*, **1958**, *23*, 169.
- [2] Barnhart, W. S.; Wade, R. H., *U. S. 2 915 552* [*C. A.*; **1961**, *55*, 3436i].
- [3] 黄维垣, 胡昌明, 汤济宏, 化学学报, **1980**, *38*, 57.
- [4] Miller, W. T., Jr.; Fager, E. W.; Griswald, P. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, 705.
- [5] Kharasch, M. S.; Dannley, R. L., *J. Org. Chem.*, **1945**, *10*, 406.
- [6] Roedig, A.; Kiepert, K., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1955**, *593*, 71.

Reaction of Chlorofluoroalkanes with Aluminum Chloride

Hu Chang-Ming* Lu Heng-Yao

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

Abstract

Aluminum chloride reacted with $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CFCl}_2$ (**1**) to yield $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CCl}_3$ (**3**), $\text{FCCl}_2\text{CFClCF}_2\text{CCl}_3$ (**4**), $\text{CCl}_3\text{CFClCF}_2\text{CCl}_3$ (**5**) and $\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{CCl}_3$ (**6**), and with $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{CFCl}_2$ (**2**) to yield $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$ (**8**), $\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CCl}_3$ (**9**) and $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CCl}_3$ (**10**) respectively. The stability order of the perhalogroupings toward replacement reactions with aluminum chloride in these compounds was described. Orthogonal designs were used to study the effect of reaction conditions on the yields of products.