有机化学 YOUJI HUAXUE, 1990, 10, 270~277 研究简报

# 三甲基硅氧基钠参与下的氟烷基碘与烯烃反应

陈庆云*、吴建平 (中国科学院上海有机化学研究所，上海，200032)

# Reaction of Fluoroalkyl Iodides with Olefines in Sodium Trimethylsilyl Oxide*

CHEN Qing-Yun*, WU Jian-Ping

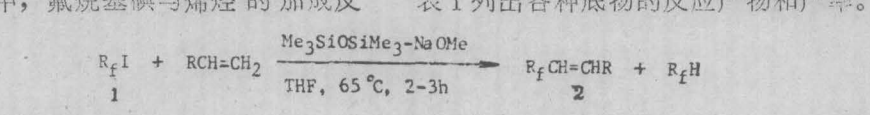
(*Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, 200032 Shanghai*)

**Abstract:** The addition reactions of fluoroalkyl iodides(1) with olefines in a system of hexamethyldisiloxane and sodium methoxide was investigated. The reaction afforded fluoroalkyl olefines(2) in good yields. Addition of *p*-dinitrobenzene or hydroquinone depressed the reaction significantly. Allyl ether reacted with $R_fI$ in this system to give tetrahydrofuran derivatives. All the results indicate that an electron transfer process might be involved.

**Descriptor:** trimethylsilyl oxideanion, addition reaction, single electron transfer reaction

近年来，氟烷基碘(1)对烯烃的加成反应得到了广泛的研究。我们已经报道了铜、锌、镁、铁、镍、钯、铂、这等金属催化下的反应[1~8]，以及cd型阴离子引发下的加成反应[9]。这里，我们要报道的是在六甲基二硅氧烷-甲醇钠体系中，氟烷基碘与烯烃的加成反应。

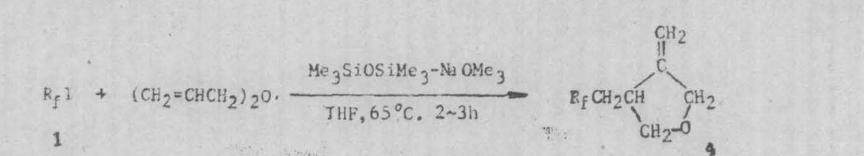
在六甲基二硅氧烷-甲醇钠作用下，氟烷基碘(1)与烯烃在四氢呋喃中回流反应2~3h，即可得到高产率的氟烷基化产物——烯烃(2)。从$^{19}$F NMR谱上可以得出2以反式构型为主。表1列出各种底物的反应产物和产率。



我们以前报道的金属催化下的1与烯烃的反应，结果生成加成产物$R_fCH_2ICHR$(3)和攫氢产物$R_fH$。在cd型阴离子引发的加成反应结果也生成3、2和$R_fH$。所不同的是，在六甲基二硅氧烷-甲醇钠体系中进行的1与烯烃的反应结果只得到2和少量的$R_fH$。

我们前面报道的1与烯烃的加成反应，一般被确定为一个自由基过程。在六甲基二硅氧烷和甲醇钠体系中，1与二烯丙基醚反应可以得到环化产物(4)。如果在反应体系中加入对二硝基苯或对苯二酚，均可阻止1与烯烃的加成反应。

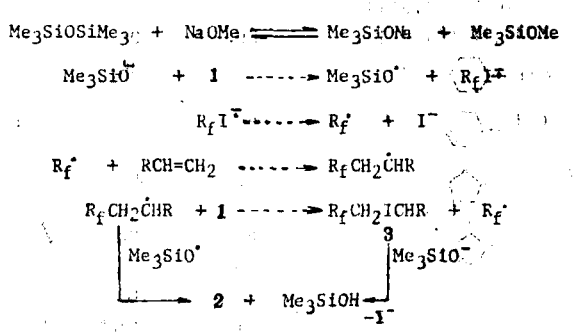
六甲基二硅氧烷本身并不能使1与烯烃发生反应，而甲醇钠只能使氟烷基碘脱碘形成$R_fH$，用氢氧化钠代替甲醇钠，与六甲基二硅氧烷作用下，同样可以使氟烷基碘与烯烃发生



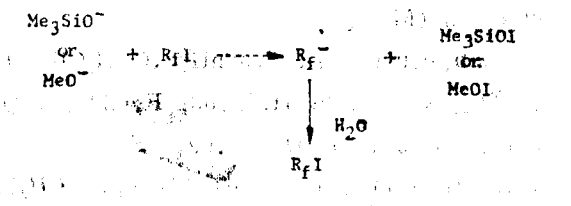
1989年3月29收稿，1989年5月26日修回。

* 本文为"Studies on Fluoroakylation and Fluoroalkoxylation 34."。

加成反应，生成 **2** 和 $R_fH$。基于以上结果，我们认为，在六甲基二硅氧烷和甲醇钠体系中，氟烷基碘与烯烃的反应是经过三甲基硅氧负离子[10]与氟烷基碘之间进行单电子转移反应形成氧烷基自由基，而后再对烯烃进行加成和消除的过程：




一般地，对二硝基苯和对苯二酚阻止氟烷基碘和烯烃的加成反应。如果不是完成阻止反应，则仍可得到少量加成产物，但在六甲基二硅氧烷和甲醇钠体系中，加入对二硝基苯或对苯二酚，不仅可阻止反应，而且得不到 **1** 与烯烃的加成反应产物，而只得到 $R_fH$。原因可能是三甲基硅氧负离子或甲氧基负离子与 **1** 发生亲卤反应，脱卤形成氟烷基负离子水解所致。这可能意味着全氟烷基碘与碱的反应生成 $R_fH$，并不是一个单电子过程，而是一个双电子过程。




实　验

反应在 $N_2$ 气下进行。溶剂经钠、二苯酮回流处理。温度计未经校正。元素分析由本所分析室分析。红外光谱在 IR-440 Shimadzu 仪器上测得。$^1H$ NMR 和 $^{19}F$ NMR 在 EM 360 L (60 MHz)仪上测得，分别以 TMS，TFA 为外标，$CCl_4$ 为溶剂。质谱在 GC-MS 4021 型仪上测得。

**1 与 2 的加成反应**

典型反应：在 25 mL 反应瓶中，加入 370 mg(6.8 mmol)甲醇钠(由甲醇与钠反应制得)，1.32 g(8.2 mmol)六甲基二硅氧烷和 6 mL 四氢呋喃，60℃下搅拌 1 h，加入 1.63 g (4.5 mol)6-氯代全氟丁基碘和 770 mg(6.8mol)辛烯-1，65℃下搅拌 2.5 h $^{19}F$ NMR 检测，转化率为 95%，用 5 mL(1 mol·$L^{-1}$)HCl 溶液洗涤，再用 5% $NaHCO_3$ 溶液，饱和食盐水洗至中性，无水硫酸钠干燥，蒸去溶剂，减压蒸馏得 1.10 g 产物。b.p. 75～77℃/0.7 mmHg*。

**2 a**：b.p. 50～52℃/1 mmHg*。$C_{10}H_{11}ClF_8$，计算值：C, 37.79；H, 3.30；F, 47.70。实测值：C, 37.79；H, 3.39；F, 47.24。$\nu_{max}$: 1660 $cm^{-1}$。$\delta_H$: 6.48～5.07(2 H, m, CH=CH), 2.10(2 H, m, CH=CH—$CH_2$), 1.30～0.80(7 H, m, $C_3H_7$)；$\delta_F$: −9.7(2 F), 29.5 (Z式), 34.0(E式)(2 F), 42.3(2 F)。$m/z$: 318($M^+$)。

**2 b**：b.p. 75～77℃/0.7 mmHg*。$C_{12}H_{16}ClF_8$，计算值：C, 41.55；H, 4.32；F, 43.84。实测值：C, 41.48；H, 4.30；F, 43.67。$\nu_{max}$: 1660 $cm^{-1}$。$\delta_H$: 6.53～5.14 (2 H, m, CH=CH), 2.20(2 H, m, CH=CH—$CH_2$), 1.26(8 H, m, $(CH_2)_4$), 0.85(3 H, m, $CH_3$)；$\delta_F$: −9.3(2 F), 29.6(Z), 34.1 (E)(2 F), 42.4(2 F), 45.5(2 F)。$m/z$: 346 ($M^+$)。

**2 c**：b.p. 63～65℃/1.5 mmHg*。$C_{12}H_{11}ClF_{12}$，计算值：C, 34.41；H, 2.63；F, 54.48。实测值：C, 34.17；H, 2.49；F, 53.80。$\nu_{max}$: 1670 $cm^{-1}$。$\delta_H$: 6.55～5.14 (2 H, m, CH=CH), 2.13(2 H, m, CH=CH—$CH_2$), 1.37(4 H, m, $(CH_2)_2$), 0.87 (3 H, m, $CH_3$)；$\delta_F$: −9.5(2 F), 29.5(Z), 34.0(E)(2 F), 42.8(2 F), 43.0(4 F), 45.1 (2 F)。$m/z$: 418($M^+$)。

**2 d**：b.p. 88～90℃/2 mmHg*。$C_{14}H_{16}ClF_{12}$，计算值：C, 37.62；H, 3.36；F, 51.06。实

表 1 六甲基二硅氧烷和甲醇钠参与下氟烷基碘与烯烃的反应

Tab 1. Reactions of fluoroalkyl iodides with olefines in hexamethyldisiloxane and sodium methoxide

| $R_fI$ | Olefine | Product($E/Z$) | Conversion[a]% | Yield[b]% |
|---|---|---|---|---|
| $Cl(CF_2)_4I$ | $n$-$C_4H_9CH{=}CH_2$ | 2 a $Cl(CF_2)_4CH{=}CHC_4H_9^n$(4.1:1) | 95 | 84 |
| $Cl(CF_2)_4I$ | $n$-$C_6H_{13}CH{=}CH_2$ | 2 b $Cl(CF_2)_4CH{=}CHC_6H_{13}^n$(4.3:1) | 93 | 80 |
| $Cl(CF_2)_6I$ | $nC_4H_9CH{=}CH_2$ | 2 c $Cl(CF)_2)_6CH{=}CHC_4H_9^n$(4.8:1) | 98 | 95 |
| $Cl(CF_2)_6I$ | $nC_6H_{13}CH{=}CH_2$ | 2 d $Cl(CF_2)_6CH{=}CHC_6H_{13}^n$(4.4:1) | 89 | 98 |
| $Cl(CF_2)_4I$ | | 2 e $Cl(CF_2)_4CH{=}CH$  ($E$) | 81 | 92 |
| $Cl(CF_2)_6I$ | | 2 f $Cl(CF_2)_6CH{=}CH$ ($E$) | 90 | 90 |
| $Cl(CF_2)_4I$ | $(CH_2{=}CHCH_2)_2O$ | 4 a $Cl(CF_2)_4CH_2$ | 77 | 95 |
| $Cl(CF_2)_6I$ | $(CH_2{=}CHCH_2)_2O$ | 4 b $Cl(CF_2)_6CH_2$ | 80 | 95 |
| $Cl(CF_2)_4I$[c] | $n$-$C_4H_9CH{=}CH_2$ | $Cl(CF_2)_4H$ | 9 | 100[a] |
| $Cl(CF_2)_4I$[d] | $n$-$C_4H_9CH{=}CH_2$ | $Cl(CF_2)_4H$ | 29 | 100[a] |
| $Cl(CF_2)_6I$[e] | $n$-$C_6H_{13}CH{=}CH_2$ | 2 d $Cl(CF_2)_6CH{=}CHC_6H_{13}$(4.4:1) | 100 | 69[a] |

a. determinated form $^{19}F$ NMR, b. isolated yield,
c. in the presence of $p$-dinitrobenzene (5 mol%), d. in the presence of hydroquinone (5 mol%),
e. reaction in the hexamethyldisiloxane and sodium hydroxide.

测值：C, 37.26; H, 3.11; F, 51.36。$\nu_{max}$: 1670 $cm^{-1}$。$\delta_H$: 6.53～5.15(2 H, m, CH=CH), 2.20(2 H, m, CH=CH—$CH_2$), 1.32 (8 H, m, $(CH_2)_4$), 0.89(3 H, m, $CH_3$); $\delta_F$: −9.5(2 F), 29.5($Z$式), 34.0($E$式)(2 F), 42.8(2 F), 43.0(4 F), 45.1(2 F)。$m/z$: 446($M^+$)。

**2 e**: b.p. 80～82℃/2 mmHg*。$C_{12}H_{11}ClF_8$, 计算值：C, 42.04; H, 3.21; F, 44.38。计算值：C, 41.81; H 3.15; F, 44.26。$\nu_{max}$: 1670 $cm^{-1}$。$\delta_H$: 6.61～5.23(4 H, m, CH=CH), 2.30～1.40(7 H, m, $CH_2$—CH—$CH_2CH_2$); $\delta_F$: −9.2(2 F), 34.4(2 F), 42.6 (2 F), 45.7(2 F)。$m/z$ 342($M^+$)。

**2 f**: b.p. 91～92℃/2mmHg*。$C_{14}H_{11}ClF_{12}$, 计算值：C, 37.97; H, 2.49; F, 51.52。实测值：C, 37.81; H, 2.26; F, 51.34。$\nu_{max}$: 1670 $cm^{-1}$。$\delta_H$: 6.52～5.19(4 H, m, CH=CH), 2.25～1.40(7 H, m, $CH_2$—CH—$CH_2$—$CH_2$); $\delta_F$: −9.2(2 F), 43.0(2 F), 44.3(4 F), 46.3(2 F)。$m/z$: 442($M^+$)。

**4 a**: b.p. 64～66℃/0.7 mmHg*。$C_{10}H_9ClF_8O$, 计算值：C, 36.09; H, 2.71; F, 45.71。实测值：C, 35.76; H, 2.58; F, 45.97。$\nu_{max}$: 1670 $cm^{-1}$。$\delta_H$: 4.98(2 H, s, C=$CH_2$), 4.21(2 H, s, $CH_2$=C—$CH_2$—O), 4.21～3.52(2 H, dt, CH—$CH_2$—O), 2.95～1.90(3 H, m, $R_f$—$CH_2$—CH); $\delta_F$: −9.5 (2 F), 35.9(2 F), 42.3(2 F), 45.3(2 F)。$m/z$: 332($M^{+1}$)。

**4 b**: b.p. 95～7℃/5 mmHg*, $C_{12}H_9ClF_{12}O$, 计算值：C, 33.29; H, 2.08; F, 52.72。实测值：C, 33.22; H, 1.99; F, 52.78。$\nu_{max}$: 1670 $cm^{-1}$。$\delta_H$: 5.04(2 H, s, C=$CH_2$), 4.39(2 H, s, $CH_2$=C—$CH_2$—O), 4.39～3.40 (2 H, dt, CH—$CH_2$—O), 3.10～2.10(3 H, m, $R_f$—$CH_2$—CH); $\delta_F$: −9.5(2F), 35.6 (2 F), 42.8(2 F), 44.0(4 F), 46.1(2 F)。$m/z$: 432($M^+$)。

**叙词**：三甲基硅氧负离子，加成反应，单电子转移反应

* 1mmHg = 133.322 pa。

## 参 考 文 献

[1] Chen Q.-Y., Yang Z.-Y., *J. Fluorine Chem.*, 1985, *28*, 399.
[2] Chen Q.-Y., Yang Z.-Y., *Acta. Chim. Sinica.*, 1985, *42*, 1118.
[3] 陈庆云、杨震宇，有机化学，1986，41.
[4] Chen Q.-Y., Yang Z.-Y., He Y.-B., *J. Fluorine Chen.*, 1986, *34*, 255.
[5] Chen Q.-Y., Yang Z.-Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 498.
[6] 陈庆云、何亚波、杨震宇，化学学报，1988，46，779。
[7] Chen Q.-Y., Qiu Z.-M., *J. Fluorien Chem.*, 1987, *36*, 149.
[8] 陈庆云、杨震宇、裘再明，科学通报，1987，183，593。
[9] 陈庆云、陈明芳、朱蓉仙，化学学报，1990，*48*，162。
[10] Pinnick, H. W., Bal, B. S., Lajis, N. H., *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4261.


* * * * * *

有机化学　YOUJI HUAXUE 1990, *10*, 277～281　**研究简报**

# 中国南海软珊瑚 *Sinularia microclavate* 化学成份的研究

刘铸晋*、李健雄、吴厚铭
(中国科学院上海有机化学研究所，上海，200032)

# A Study on Chemical Constituents of South China Sea Soft Coral *Sinularia microclavate*

LIU Zhu-Jin*, LI Jian-Xiong, WU Hou-Ming
(*Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, 200032 Shanghai*)

**Abstracts:** The chemical constituents of South China Sea soft coral *Sinularia microclavate* were studied. A series of fatty compounds including octadecyl palmitate, ethyl myristate, ethyl palmitate, ethyl stearate, octadecyl alcohol, hexadecyl alcohol (**1**～**6**) and a common steroid, ergosta-5,24(28)-diene-3-ol (**7**) were isolated. In the meantime, two alkyl glycerine monoethers (**8**,**9**), in which R is a C 15 and C 17 alkyl group respectively, and a rarely found compound, *N*-phenyl-β-naphthyl amine (**10**) were isolated from soft coral for the first time. Finally, 7-hydroxy-8-methoxy-4(1 H)-quinolone (11) was identified as the bioactive constituent. All the structures of these constituents were characterized on the basis of their spectral data together with their chemical behavious.

**Descriptor:** soft coral, *sinularia microclavate*, chemical constituent, isolation, identification

我国南海有大量海洋生物，其中软珊瑚特别丰富。1985年，方振生等发现中国南海小棒短指软珊瑚 *Sinnlaria microclavate* 的乙醇提取物具有明显的降血压等作用。为了弄清它的生理活性的起源，我们对它的化学成份进行了研究。

## 结 果 与 讨 论

小棒短指软珊瑚的乙醇提取物经分配、柱层析、高压液相层析和气相层析等手段分离纯化，得到11个化合物。

1989年4月7日收稿，1989年6月27日修回。