



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95117709.5

[51]Int.Cl⁶

C07B 39 / 00

[43]公开日 1996年10月9日

[22]申请日 95.9.8

[30]优先权

[32]94.9.10 [33]GB[31]9418305.0

[71]申请人 索尔维因特罗斯有限公司

地址 英国英格兰柴郡

[72]发明人 C·W·琼斯 W·R·桑德森

J·P·桑基

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 引入氟取代基的方法

[57]摘要

本发明提供了一种将有机基体全氟烷基化和/或全氟酰氧基化的一步方法,该方法包括在高于10℃的温度和一种无机过氧化化合物的存在下将基体与一种全氟链烷酸酐接触。可以全氟烷基化和/或全氟酰氧基化的基体包括烷基苯,卤代芳香族化合物,烷氧基苯,芳基苯,和芳香族和脂肪族二硫化物。优选地,该全氟链烷酸酐是三氟乙酸酐,而无机过氧化化合物是过碳酸钠。

权 利 要 求 书

1. 将一种全氟取代基引入易受亲电子攻击的有机基体中的一步化方法，其特征在于该基体没有任何与氢原子结合的杂原子，而且该基体选自含有一个与芳香环结合的氢原子和/或至少两个串联亲核杂原子的芳香族化合物，和由至少两个串联亲核杂原子组成的脂肪族化合物，而且其特征在于该方法包括在高于 10°C 的温度和在无机过氧化合物存在下将基体与全氟链烷酸酐接触。

2. 根据权利要求1的一步化法，其特征在于该无机过氧化合物选自过碳酸钠，过硼酸钠一水和四水合物，过氧化钙，单过硫酸钾，过氧化氢水溶液，和过氧化氢水溶液与碳酸钠或硼砂的混合物。

3. 根据权利要求2的方法，其特征在于该无机过氧化合物是过碳酸钠。

4. 将易受亲电子攻击的无机基体全氟烷基化的一步化方法，其特征在于该基体没有任何与氢原子结合的杂原子，而且该基体选自含有一个与芳香环结合的氢原子和/或至少两个串联亲核杂原子的芳香族化合物，和由至少两个串联亲核杂原子组成的脂肪族化合物，而且其特征在于该方法包括在高于 45°C 的温度和过碳酸钠的存在下将基体与全氟链烷酸酐接触。

5. 根据前面任一权利要求的方法，其特征在于该基体具有的气相电离电势低于9.5电子伏特，优选地低于9电子伏特。

6. 根据前面任一权利要求的方法，其特征在于该基体选自被

烷基、芳基、卤素和烷氧基取代的芳香族化合物，和芳香族和脂肪族二硫化物。

7. 根据权利要求6的方法，其特征在于该基体选自甲基苯、乙苯、二甲苯、氯苯、溴苯、联苯、苯甲醚和二硫二苯。

8. 根据前面任一权利要求的方法，其特征在于该全氟链烷酸酐包括三氟乙酸酐。

9. 根据前面任一权利要求的方法，其特征在于全氟链烷酸酐与无机过氧化物的摩尔比为2:1-10:1。

10. 将基体三氟甲基化的一步法，该基体选自烷基苯，卤代芳香族化合物，烷氧基苯、芳基苯、和芳香族和脂肪族二硫化物，其特征在于该方法包括在高于40°C 的温度和过碳酸钠的存在下将基体与三氟乙酸酐接触。

11. 根据权利要求10的方法，其特征在于三氟乙酸酐与过碳酸钠的摩尔比高于3:1，特别是6:1-10:1。

12. 用于将基体三氟乙酰氧基化的一步方法，该基体选自烷基苯和烷氧基苯，其特征在于该方法包括在低于35°C 的温度和过碳酸钠的存在下将基体与三氟乙酸酐接触。

13. 根据前面任一权利要求的方法，其特征在于该基体可以用作溶剂。

引入氟取代基的方法

本发明涉及将氟取代基引入有机基体中的方法，更进一步地说，本发明涉及引入全氟烷基基团和/或全氟酰氧基基团的方法。

氟化化合物值得用于许多化工领域，例如染料，聚合物、药物以及农用化学。氟化取代基的存在常常会对化合物的性能具有明显影响，举例来说，三氟甲基基团由于产生较高的亲脂性以及该基团较高的负电性而明显改变了生理活性分子的性能。

为了引入氟取代基，特别是全氟烷基化，人们已经提出了多种不同的方法及试剂。举例来说，在工业规模上，可以通过首先使一种甲基芳香族化合物，如甲苯，三氟化，而后在高压及高温下使之与氟化氢反应而实现三氟甲基化过程。该方法存在许多缺点，包括需要处理有毒和腐蚀性气体氟气以及氟化氢，需要高压设备，而且该芳香族化合物应该没有其它烷基取代基，以避免产生不需要的氟化及氟化付产品。

人们已经提出了光化学方法，该方法采用多种试剂，包括碘三氟甲烷和溴三氟甲烷，例如在Bir Chall等人的Perkin Trans, II, 1975, P435和Akijana 的Bull. Chem. Soc. Jpn., 1988, 61, P 3531中。这两种试剂的缺点在于都是气体，因此也就难以操作。它们常常还需要在加压下反应以到达令人满意的结果，这会使该工艺成本增加。其它被提出的试剂包括重金属二(三氟甲基)化合

物，如二(三氟甲基)汞，和二(三氟甲基)碲，例如在Cech 等人的Nucleic Acids Symp. Serv. 1981, 9, P29和Naumann的J. Fluorine Chem., 1990, 47, P283中。这些其它试剂的缺点在于会留下有毒的重金属残余物，这些残余物处理起来既困难又费钱。其它一些试剂包括重氟甲烷，和N-三氟甲基-N-硝基磺酰胺，例如，如在Stefani 的J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 3661 和 Umemoto 的 Tetrahedron Lett., 1982, 23, 3929 中所述。这些其它试剂的缺点在于它们是相当昂贵的有机试剂，并且其合成复杂。而且，它们的制备过程通常要采用气相试剂，如碘三氟甲烷。

人们还提出了电化学方法，通常该方法采用部分中和的三氟乙酸溶液，例如参见 Uttley 等人的Electrochem. Acta. 1976, 21, P987。工业规模的电化学方法通常要承受所用能源的高成本代价。

其它三氟甲基化过程的方法包括在溴三氟甲烷和锌/二氧化硫或二硫代硫酸钠之间起反应，例如在Tordeux等人的J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1990, P 2293中所述的那些方法。该方法的缺陷在于要处理气态试剂。人们还提出在二氟化氙和三氟乙酸之间进行反应，例如在Tanabe 等人的J. Org. Chem., 1988, 53, 4582中，但这种方法的缺点在于采用二氟化氙，该物质是一种腐蚀性强的氟化试剂，它容易升华，因此需要在真空下进行操作。人们提出的一种别的方法包括在亚磺酸三氟甲酯和叔-丁基过氧化氢之间起反应，例如在Waxselman等人的J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1987, 1701中。人们还提出用二(全氟酰基)过氧化物作为

试剂，用于将全氟烷基基团引入有机基体中，例如在Yoshida等人的J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1, 1989, 909中；在Gumprecht等人的J. Fluorine Chemistry, 5(1975) PP 245-263中；在Zhao等人的J. Org, Chem. 1983, 48, 4808-4910中；在欧洲专利申请0155093中；在日本专利申请JO 1230564, JO1233231和JO4352769中；在Sawada等人的J. Fluorine Chemistry, 46(1990) p 423-431中；在Mitani等人的Polymer Journal, Vol22, No.7, P623-627(1990)中；在Matsui等人的J Fluorine Chemistry, 57(1992) 209-217中；在Sawada所写的章节的Reviews on Heteroatom Chemistry, Vol 8, P205-231(1993), 编辑Ohno和Okuyama中。在这些对比文献中，二(全氟酰基)过氧化物在第一反应中制得，任选地是通过在一种无机过氧化物和一种全氟酰基卤化物或酐之间的反应而制得的。为了避免使酰基过氧化物失稳，是在极低的温度下，通常是在0至-10°C下进行该制备反应。在第二个分开的后续阶段中进行该酰基过氧化物和有机基体之间的反应。尽管Zhao等人，欧洲专利申请0155093和日本专利申请JO1230564指出可以采用0°C温度，但第二步反应通常采用明显比制备酰基过氧化物时所用温度高的温度，一般为40-55°C。这些文献中没有一篇指出用一步法将全氟取代基引入有机基体中。而Wakselman的方法以及采用二(三氟乙酰基)过氧化物的那些方法均包括对隔离的有机过氧化物(带有与它们有关的、广为人知的、危险特性)进行处理。

与现有技术中的与全氟烷基化工艺有关的问题已广为人知，例如参见Kobayashi等人的评论，Journal of Fluorine

Chemistry, 1986, 32, P467。因此, 人们需要找到另一种方法来将全氟烷基取代基引入有机基体中。

常用的引入全氟酰氧基基团的一种方法包括通过与一种全氟酰氧酐或氯化物起反应而将一种羟基基团, 如苯酚衍生化, 例如 Strazzolini 等人在 *J. Org. Chem.*, 1988, 53, P3321 中所述的方法。这些方法的缺点在于由于它们需要在分开的工艺步骤中引入羟基, 故它们不能方便地运用到不包括羟基基团的化合物, 如烷基芳香族化合物, 上。引入全氟酰氧基基团的另一种方法采用重金属催化剂, 例如 Dicosimo 等人在 *J. Org. Chem.*, 1986, 51, PP1365-7 中所述的方法。这些方法由于重金属的不良毒性及环境特点而存在缺点。日本专利申请 JP 04082860 公开了一种将全氟酰氧基取代基引入到某些有机化合物的侧链中的方法, 该方法采用一种隔离的二(全氟酰基)过氧化物。这种方法需要处理隔离的带有与它们有关的广为人知的危害性能的有机酰基过氧化物。因此, 人们希望找到另一种将全氟酰氧基取代基引入有机基体的方法。

由于与将全氟化取代基引入有机基体的现有工艺有关的问题, 人们仍然希望找到另一种和更进一步的方法, 用来将全氟取代基引入有机基体中。

本发明的第一个目的在于提供另外一种将全氟烷基基团和/或全氟酰氧基基团引入某些有机基体的方法, 它避免或改善了与现有方法有关的一个或多个问题, 特别是提供一种单步骤工艺, 它无需处理隔离的二(全氟酰基)过氧化物。

从另一方面看, 本发明的第二个目的在于提供一种将全氟化的取代基引入某些有机基体的方法, 在该方法中, 通过控制工艺

条件相对于全氟酰氧化程度，可以改变全氧烷基化程度。

根据本发明的一个方面，它提供了一种用于将全氟化的取代基引入易受亲电子攻击的有机基体中的一步方法，其特征在于该基体没有任何与氢原子结合的杂原子，并且选自含有一个与芳香环结合的氢原子和/或至少两个串联亲核杂原子的芳香族化合物和至少含有两个串联亲核杂原子的脂肪族化合物，并且其特征在于该方法包括在高于10°C 的温度下在一种无机过氧化化合物的存在下将该基体与一种全氟链烷酸酐接触。

本发明的方法可用于将全氟取代基引入易受亲电子攻击并且没有与氢原子结合的杂原子的有机脂肪族和芳香族化合物中。当该基体提芳香族化合物时，该基体含有至少一个与芳香环结合的氢原子和/或至少两个串联亲核杂原子，特别是一种二硫化物基团。可以明白优选地该芳香族化合物不能由于强吸电子基团，如与其相连的硝基基团的存在而高度减活。并非要受到任何理论的限制，可以认为本发明的方法是通过当场形成全氟酰基过氧化物基团，而后由基体形成阳离子基团而进行的。有利的是，本发明的方法提供了单步或一步引入全氟化的取代基的方法。出人意料的是这种方法可以成功地得到实施，产生低浓度的能形成的任何过氧化物基团。这些基团的稳定性差，并且可以在该有机基体和无机过氧化物源之间发生竞争反应。熟练人员可以将本发明的方法运用到与在所有其它使用全氟酰基过氧化物基团的方法(如在前面所述的由Yoshida所公开的方法)中可用的那些基体类似的芳香族基体上。

本发明的方法有多种方案经发现特别适用于气相电离电势(利

用Moore的方法测定, “ Ionisation potentials and Ionisation Limits derived from Analysis of Optical Spectro, ” Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (US) No. 34, 1970) 低于9.5电子伏特, 优选地低于9电子伏特的芳香族基体。电离电势为9.5或更高的芳香族基体也可以使用, 但其产量较低。芳香族基体的例子包括被烷基取代的芳香族化合物, 如烷基苯, 特别是甲苯, 二甲苯, 乙苯; 被卤素取代的芳香族化合物, 特别是氯和溴苯; 被芳基取代的芳香族化合物, 特别是联二苯; 被烷氧基取代的芳香族化合物, 如烷氧基苯, 特别是苯甲醚, 芳香酮, 包括二苯酮, 苯乙酮, 多芳香环化合物, 如萘和菲; 偶氮化合物, 包括偶氮苯; 杂芳香物, 包括四氢呋喃, 四氢噻吩和吡啶; 芳香族二硫化物, 如二硫化苯, 2, 2'-二硫二吡啶和苯并二硫羧, 特别是3H-1, 2-苯并二硫羧-3-酮; 以及芳香族硫化物, 包括苯并噻唑。当该基体是脂肪族化合物时, 该基体由至少两个串联的亲核杂原子, 特别是一种二硫化物基团组成。脂肪族基体的例子包括烷基二硫化物, 如丙基二硫化物和丁基二硫化物和硫辛酸。

可以用于本发明方法中的无机过氧化合物包括无机过酸盐, 如过碳酸钠, 过硼酸钠的一水和四水合物, 金属过氧化物, 如过氧化钙, 和过硫酸盐, 如单过硫酸钾。更进一步的无机过氧化合物包括过氧化氢水溶液, 其中包括过氧化氢水溶液和无机盐, 如碳酸钠或硼砂的混合物。可以明白的是全氟链烷酸酐可以水解, 因此, 过量的水将会影响本发明的方法的效果。当采用过氧化氢水溶液时, 最好该溶液是浓溶液, 通常它至少由65%(重量)的过氧化

氢, 优选地至少由80%(重量)的过氧化氢组成, 以减少所引入的水量。术语“无机过氧化物”在这里还包括无机过氧化物源, 例如过氧化氢加成产物, 如脲-过氧化氢, 三苯膦氧化物-过氧化氢和胺氧化物-过氧化氢加成物。

可以明白的是除了所使用的条件外, 该基体的性质和该无机过氧化物的性能将影响利用本发明方法所达到的引入全氟取代基的性能及程度。这正是本发明方法的优点, 这是因为认真地选择合适的基体和条件, 熟练人员可以有针对性地控制所发生的引入全氟取代基的性能。举例来说, 当该基体是芳香族或脂肪族二硫化物时, 可以认为该全氟化产物优选地是通过断裂二硫键而后使硫原子全氟烷基化而产生的产物。

当该基体是除了二硫化物以外的芳香族化合物时, 全氟取代基的性能将取决于工艺温度及所用的无机过氧化物。在位于本发明方法的温度范围的下端温度的温度下, 如从 10°C 至 35°C , 与在温度范围上端工艺温度下, 如高于 40°C , 特别是从 45°C 至 80°C 相比, 通常获得较高的全氟酰氧化比例和较低的全氟烷基化比例。

该趋向该温度范围较高端的温度下, 已发现选择过氧化钙或含水过氧化氢和碳酸钠的混合物作为无机过氧化物会使全氟乙酰氧基化过程更具选择性, 而选择过硼酸钠四水合物和过氧化氢水溶液作为无机过氧化物会使全氟烷基化过程更具选择性。已经发现选择过碳酸钠作为无机过氧化物在趋向该温度范围较低端的温度下会使全氟乙酰氧基化过程更具选择性, 而在朝着该温度范围较高端的温度下则会使全氟烷基化过程更具选择性。

根据本发明的另一方面, 它提供了用于使易受亲电子攻击的

无机基体全氟烷基化的一步方法，其特征在于该基体没有任何与氢原子结合的杂原子，并且选自含有一个与一个芳香环结合的氢原子和/或至少两个串联亲核杂原子的芳香族化合物，和至少含有两个串联亲核杂原子的脂肪族化合物，并且其特征在于该方法包括在高于45°C 的温度和过碳酸钠的存在下将该基体与一种全氟链烷酸酐相接触。

可以用于本发明方法中的氟链烷酸酐包括全氟链烷酸酐，特别是三氟乙酸酐，全氟丙酸酐，全氟丁酸酐，全氟戊酸酐，全氟己酸酐和全氟庚酸酐，优选地，该全氟链烷酸酐是三氟乙酸酐。

全氟链烷酸酐与无机过氧化物的摩尔比通常选择高于1:1，一般低于15:1，优选的比率为2:1-10:1。

在本发明方法的多个方案中，该基体起着溶剂的作用。但是，本发明的方法如果需要可以在另一种溶剂的存在下进行。由于在上述机理中假定会有基团参与，最好所使用的附加溶剂能抵抗基团的攻击。合适的附加溶剂的例子包括氟氟碳化物，但由于它们的环境性能较差，故使用氟氟碳化物常常不好。

当采用附加的溶剂时，基体与无机过氧化物的相对数量通常应选择成使基体与有效氧的摩尔比为1:1-6:1，通常为2:1-4:1。

当该基体用作溶剂时，基体与无机过氧化物的相对数量通常应选择成使基体与有效氧的摩尔比为10:1-50:1，通常为12:1-30:1，优选地为15:1-25:1。

在本发明的方法中，可以向其它试剂的混合物中加入全氟链烷酸酐或基体。但是，优选地是将该无机过氧化物加入到基体和全氟链烷酸酐的混合物中，这是因为这样可以在该加入过程中

的任何预定时刻降低过氧化物与有机化合物的比例。该无机过氧化物可以在一次加料中加入，但是为了在该加入过程中的任何预定时刻使用较低的过氧化物对有机化合物的比率，通常最好在整个加料期间加入无机过氧化物，既可以在该加料期间以一定间隔加料，也可以连续加料。当该无机过氧化物由过碳酸钠组成时，在整个加料期间加入无机过氧化物将是有益的，这是因为在整个加料期间加料可以对可能发生的任何沸腾进行一些控制。随该工艺用户的自行选择加料期可以作较大改变，但是在本发明的多个方案中，加料期可以选择在5分钟至几小时，如直到4小时，特别是从10分钟至2小时。在本发明的一些方案中，无机过氧化物的加入可以在与反应温度不同的温度下，通常是较低的温度下进行，在加料完成时再使温度变回到所需的反应温度。

包括引入无机过氧化物的期间在内的总反应期间通常为约2-12小时，而在许多例子中则为约3-8小时，但是如果用户要求，也可以采用较长的反应时间，如12-30小时。在所需的反应期间完成后，可以将产物从反应混合物中分离，而不必对该反应介质作任何冷却。但是在多个方案中，通过使反应混合物冷却，一般冷却至室温或者进行冷却使该反应混合物快速冷却而能终止该反应。

本发明方法的产物可以通过适合于该产物的物理形式的手段而与反应介质分离。举例来说，当该产物是固体时，可以通过过滤或离心而获得产物。当该产物是一种液体，或者以在反应介质中的溶液形式存在时，则可以通过溶液萃取，任选地而后再将萃取溶剂干燥并蒸发，而获得产物。如果需要，可以将萃取溶剂回收并用于下一步萃取中。当产物是液体时，另一种将产物从反应

介质中分离的方法包括蒸馏(任选地在减压下), 包括蒸汽蒸馏。

本发明的方法可以在辐射下, 特别是在紫外光辐射下进行, 在一些方案中, 辐射有助于形成游离基团。

根据本发明的一个优选方面, 它提供了一种使基体三氟甲基化一步化的方法, 所述基体选自烷基苯、卤代芳香族化合物, 烷氧基苯, 芳基苯, 以及芳香族和脂肪族二硫化物, 该方法的特征在于它包括在高于 40°C 的温度和过碳酸钠的存在下将基体与三氟乙酸酐相接触。

有利的是, 本发明的三氟甲基化方法所采用的三氟乙酸酐与过碳酸钠的摩尔比高于3:1, 特别是从6:1-10:1。

根据本发明的第二个优选方面, 它提供了用于将选自烷基苯和烷氧基苯的基体三氟乙酰氧基化的一步化方法, 其特征在于该方法包括在低于 35°C 的温度和过碳酸钠的存在下将基体与三氟乙酸酐相接触。

已经从整体上描述了本发明, 其特定的实施方案将借助于实施例作详细描述, 在这些例子中, 所有产率均是以所采用的有效氧(AVOX)为基础的。

例1

向配有冷凝器的100ml 3-颈烧瓶中加入三氟乙酸(“TFAA”, 4.28g, 0.02mol)和甲苯(10ml, 0.09摩尔), 将该混合物加热到 50°C , 然后在10分钟内加入过碳酸钠(“PCS”, 0.6g, AVOX13.65%, 0.005摩尔 H_2O_2)。在完成PCS加料后, 将反应混合物加热到 70°C , 并在该温度下保持4小时, 将反应混合物冷却至室温。而后完成反应,

加入二氯甲烷(30ml)和联苯(作为气体色谱的内部标准, 0.15g), 而后再加入氢氧化钠水溶液(3% w/w, 20ml)搅拌该混合物30分钟, 并将二氯甲烷层分离掉, 用两份20ml 软化水冲洗该二氯甲烷层并在MgSO₄上干燥。将MgSO₄过滤掉并用气体色谱、气体色谱-质谱以及¹⁹F NMR分析二氯甲烷层。

三氟甲基化产物的产率为55.7%, 包括4-甲基三氟甲苯(15.1%), 3-甲基三氟甲苯(11.2%)以及2-甲基三氟甲苯(29.4%)。三氟乙酰氧基化产物的产率为26.2%。

例2

除了采用在30分钟内加入的40g甲苯(0.43mol)和42g TFAA(0.2mol), 6g PCS(0.05摩尔H₂O₂)以及将该反应混合物加热到55°C以外, 重复例1的方法。除了采用100ml二氯甲烷和1.2g 联苯以外像例1所述的那样完成反应。

三氟甲基化产物的产率为40%, 包括4-甲基三氟甲苯(10.8%), 3-甲基三氟甲苯(8.0%)和2-甲基三氟甲苯(21.2%)。三氟乙酰氧基化产物的产率为18%。

该结果证实例, 例1的方法可以成功地大规模采用。

例3

除了在10分钟加料时间内在50°C温度下将TFAA(4.28g, 0.02摩尔)加入到甲苯(10ml, 0.09摩尔)和PCS(0.6g, 0.005摩尔H₂O₂)的混合物中以外, 采用例1所述的方法。

三氟甲基化产物的产率为40.2%, 包括4-甲苯三氟甲苯(10.9%),

3-甲基三氟甲苯(8.0%)，和2-甲基三氟甲苯(21.3%)，三氟乙酰氧基化产物的产率为20.1%。

该结果证实全氟链烷酸酐可以成功地加入到基体和无机过氧化化合物的混合物中去。

例4

除了采用8.56gTFAA(0.04摩尔)以及反应温度为55°C以外，重复例1所述的方法。

三氟甲基化产物的产率为80%，包括4-甲基三氟甲苯(21.6%)，3-甲基三氟甲苯(16.0%)2-甲基三氟甲苯(42.4%)。三氟乙酰氧基化产物的产率为19%。

该结果证明通过将全氟链烷酸酐对无机过氧化化合物的摩尔比率从4:1增加到8:1可以使三氟烷基化产物的产率增加。

例5

除了采用10ml苯甲醚(0.09摩尔)代替甲苯以外，重复例1的方法。

三氟甲基化产物的产率为43.5%，包括4-甲氧基三氟甲苯(10.9%)，3-甲氧基三氟甲苯(7.2%)和2-甲氧基三氟甲苯(25.4%)，没有检测到三氟乙酰氧基化产物。

该结果证明可以用本发明的方法使苯甲醚全氟烷基化，而在这些条件下，没有发生全氟酰氧基化。

例6

除了采用10ml溴苯(0.095摩尔)代替甲苯以外重复例1的方法。

三氟甲基化产物的产率为34.6%，包括4-溴三氟甲苯(10.3%)，3-溴三氟甲苯(7.4%)，和2-溴三氟甲苯(16.9%)。没有检测到三氟乙酰氧基化产物。

该结果证实可以通过本发明的方法而使溴苯全氟烷基化，而在这些条件下，不会发生全氟乙酰氧基化。

例7

除了采用8.56g TFAA (0.04摩尔)以外，重复例6的方法。

三氟甲基化产物的产率为53.5%，包括4-溴三氟甲苯(14.8%)，3-溴三氟甲苯(12.3%)，以及2-溴三氟甲苯(26.4%)。没有检测到三氟乙酰氧基化产物。

该结果证实当采用溴苯作为基体时，将全氟链烷酸酐对无机过氧化化合物的摩尔比从4:1增加到8:1增加了全氟烷基化产物的产率。

例8

将0.6g PCS(0.005摩尔 H_2O_2)装入100ml圆底烧瓶中，并在冰水浴上冷却到0-5°C，在10分钟以内加入TFAA(4.28g, 0.02摩尔)，并且温度保持在0-5°C的同时将混合物搅拌1小时。在15分钟以内向该混合物中加入10ml甲苯(0.09摩尔)，并将混合物加热到70°C，在70°C下经过4小时以后，将反应混合物冷却到室温，利用和例1相同的方法完成该反应。

三氟甲基化产物的产率为40.4%，包括4-甲基三氟甲苯(11.1%)，3-甲基三氟甲苯(73%)和2-甲基三氟甲苯(22.0%)。三氟乙酰氧基产物的产率为40.4%。

该结果证实在本发明的方法中基体可以成功地加入到全氟链烷酸酐和无机过氧化化合物的混合物中。

例9

除了采用1,4-二甲基苯(10ml, 0.08摩尔)代替甲苯以外，重复例子8的方法。

2,4-二甲基三氟甲苯的产率为43.4%，三氟乙酰氧基化产物的产率为43.4%。

该结果证明本发明的方法可以运用到作为基体的1,4-二甲基苯上。

例10

除了采用氯苯(10ml, 0.098摩尔)代替甲苯以外重复例8的方法。

三氟甲基化产物的产率为28.9%，包括4-氯三氟甲苯(8.7%)，和2-氯三氟甲苯(20.2%)。没有检测到三氟乙酰氧基化产物。

该结果证实可以通过本发明的方法使氯苯全氟烷基化，但在这些条件下，没有发生全氟酰氧基化。

例11

除了采用联苯(5g, 0.03摩尔)代替甲苯以外重复例8的方法。

三氟甲基化产物的产率为16.4% 4-3氟甲基联苯, 仅有微量2-3氟甲基联苯。没有检测到三氟乙酰氧基化产物。

该结果证实可以通过本发明的方法使联苯全氟烷基化, 而在这些条件下, 不会发生全氟酰氧基化。

例12

除了采用过硼酸钠-水合物(0.55g, 0.005摩尔有效氧)代替过碳酸钠以外重复例1的方法。

三氟甲基化产物的产率为23.3%, 包括4-甲基三氟甲苯(6.3%), 3-甲基三氟甲苯(4.7%)和2-甲基三氟甲苯(12.3%)。三氟乙酰氧基化产物的产率为21.7%。

该结果证实过硼酸钠-水合物在本发明的方法中可以用作无机过氧化合物。

例13

除了采用过氧化钙(0.46g, 0.005摩尔有效氧)代替过碳酸钠外重复例1的方法。

三氟甲基化产物的产率为15.7%, 包括4-甲基三氟甲苯(4.2%), 3-甲基三氟甲苯(3.2%), 和2-甲基三氟甲苯(8.3%)。三氟乙酰氧基化产物的产率为23.5%。

该结果证实过氧化钙在本发明的方法中可以用作无机过氧化合物, 而在这些条件下有助于增加全氟酰氧基化(相对全氟烷基化)。

例14

除例14采用0.2g 85% w/w过氧化氢水溶液和0.6g 碳酸钠代替过碳酸钠以外, 重复例1的方法。

三氟甲基化产物的产率为15.9%，包括4-甲基三氟甲苯(4.3%)，3-甲基三氟甲苯(3.2%)和2-甲基三氟甲苯(8.4%)，三氟乙酰氧基化产物的产率为26.9%。

该结果证实浓过氧化氢水溶液和碳酸钠的混合物可以在本发明的方法中用作无机过氧化合物，而在这些条件下则有助于增加全氟乙酰氧基化(相对全氟烷基化)。

例15

除了采用二硫二苯(5g,0.023摩尔)代替甲苯外重复例4的方法。

三氟甲基硫代苯的产率为13%，没有检测到三氟乙酰氧基化产物。

该结果证实可以通过本发明的方法使二硫化物全氟烷基化。

例16-20

将反应温度按下述变化重复例1的方法，三氟甲基化(CF₃产率)和三氟乙酰氧基化(OCOCF₃产率)产物的%产率如下面所述。

例子编号	温度 °C	CF ₃ 产率	OCOCF ₃ 产率
16	20	0	61
17	30	10	47
18	40	25	36
19	60	45	30
20	70	56	25

该结果证实通过控制工艺温度可以改变由本发明方法获得的全氟取代的性能。

例21

除了在室温下进行该反应达18小时以外重复例5的方法。

三氟甲基化产物的产率为33%，包括4-甲氧基三氟甲苯(8.3%)，3-甲氧基三氟甲苯(5.5%)和2-甲氧基三氟甲苯(19.1%)。三氟乙酰氧基化产物的产率为26.2%。

该结果与例5相比再次证实通过选择较低的反应温度，可以影响取代的性能，以有利于增加全氟乙酰氧基化。

对比例22

除了采用三氟甲烷磺酸酐(5.64ml, 0.02摩尔)代替TFAA 以外重复例1的方法，没有检测到三氟甲基化产物。

对比例23

除了采用三氟甲烷磺酸(3.0毫升, 0.02摩尔)代替TFAA以外重复例1的方法，没有观察到三氟甲基化产物。

例1-21 的结果证实本发明的方法可以用于在多种不同条件并且采用不同的无机过氧化合物源下使多种不同的基体三氟甲基化，对比例22和23(非本发明，没有发生全氟烷基化)的结果，证实选择全氟链烷酸酐代替另一种全氟烷基基团的重要性。