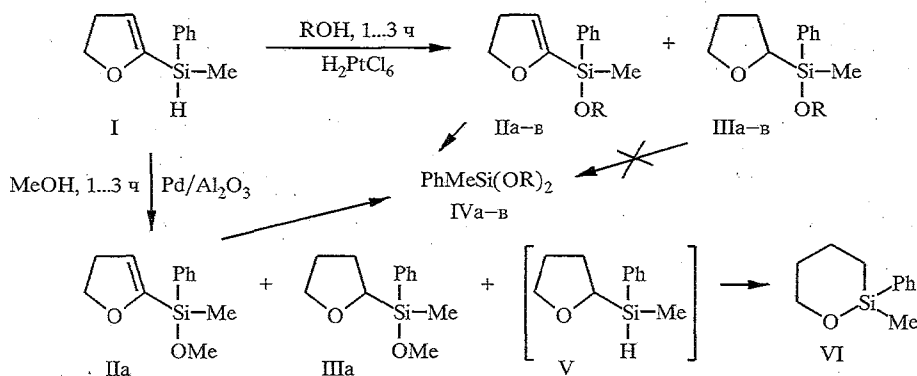


Э. Лукевиц, В. Геворгян, Л. Борисова

РЕАКЦИИ ДИГИДРОФУРИЛСИЛАНОВ С О- и N-НУКЛЕОФИЛАМИ

Показано, что при взаимодействии [2-(4,5-дигидрофурил)] силанов со спиртами и N,N-диэтиламидом лития происходит последовательное замещение дигидрофурильной группы на нуклеофильный остаток.

Дегидроконденсация гидросиланов со спиртами в присутствии типичных катализаторов гидросилирования (H_2PtCl_6 , Pd/носитель) является одним из наиболее удобных методов синтеза алкоксисиланов [1]. Установлено, что [2-(4,5-дигидрофурил)]диметилсилан реагирует также с метанолом в присутствии катализатора Спайера с образованием соответствующего [2-(4,5-дигидрофурил)]диметилметоксисилана [2]. Нами было обнаружено, что в подобной реакции с [2-(4,5-дигидрофурил)]метилфенилсиланом (I) наряду с ожидаемыми продуктами дегидроконденсации IIa—в образуются, иногда в подавляющем количестве, тетрагидрофурильные производные IIIa—в:



II—IV a R = Me; б R = Pr; в R = Bu

В реакционной смеси присутствуют и продукты алкоголиза дигидрофурильной группы IVa—в, которые образуются, как показали контрольные эксперименты, исключительно из дигидрофурилсиланов IIa—в.

В результате дегидроконденсации исходного гидросилана I со спиртом выделяется водород, способный в присутствии $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ гидрировать как молекулу алкоксидигидрофурилсилана IIб, так и присутствующий в реакционной смеси исходный гидросилан I. Этот процесс в случае его реализации приводит к (2-тетрагидрофурил)метилфенилгидросилану (V), который при последующем взаимодействии со спиртом образует алкоксипроизводное III.

Известно, что (2-тетрагидрофурил)гидросиланы в присутствии нанесенного палладиевого катализатора перегруппировываются с расширением цикла в шестичленный 1-окса-2-силациклогесан [2, 3]. Учитывая последнее, с целью установления пути образования тетрагидрофурилсилана III нами проведена реакция метанолиза в присутствии Pd/Al_2O_3 . При этом действительно наряду с IIa, IIIa и IVa в заметных количествах образуется

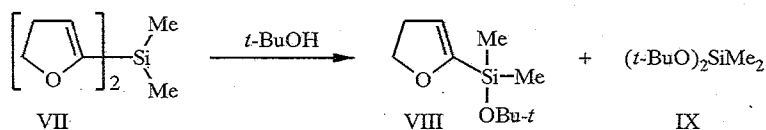
продукт перегруппировки VI. Поскольку в реакции получается и дигидрофурильное производное IIa, можно сделать вывод, что реализуются оба альтернативные пути дегидроконденсации исходного гидросилана I со спиртом и реакция протекает как по Si—O, так и по Si—C_{дигидрофурил} связи.

Продолжительное перемешивание [2-(4,5-дигидрофурил)]триметилсилана и [2-(4,5-дигидрофурил)]диметилэтоксисилана с этанолом в присутствии Pd не приводит ни к каким изменениям [4].

Нами показано, что [2-(4,5-дигидрофурил)]триметилсилан при взаимодействии с метанолом без растворителя в присутствии *пара*-толуолсульфокислоты или катионита Amberlist A-15 осмолается. Реакция с *n*-бутанолом при 25 °C через 48 ч, по данным хромато-масс-спектрометрии, приводит к аддукту *n*-бутанола и дигидрофурилсилана в следовых количествах, но основным соединением является продукт гетеролиза связи Si—C_{дигидрофурил}—бутокситриметилсилан. [2-(5,6-Дигидро-4Н-пиранил)]триметилсилан даже при длительном нагревании с *n*-бутанолом (100 °C, 6 ч) не претерпевает никаких изменений.

Бис[2-(4,5-дигидрофурил)]диметилсилан (VII) со спиртами реагирует весьма активно. Смешение силана VII с этанолом в отсутствие катализатора приводит к мгновенному осмолению смеси. Аналогичные превращения наблюдаются при проведении реакции при -78 °C или в гексане при комнатной температуре.

Иначе бис[2-(4,5-дигидрофурил)]диметилсилан реагирует с более разветвленным *трет*-бутанолом. Так, при проведении реакции с эквимольными количествами силана VII и *t*-BuOH при комнатной температуре в отсутствие растворителя в реакционной смеси удастся зарегистрировать продукт замещения одной дигидрофурильной группы на *трет*-бутоксильную — [2-(4,5-дигидрофурил)]диметил(*трет*-бутоксисилан (VIII). Мажорным компонентом реакционной смеси является продукт исчерпывающего гетеролиза бис(дигидрофурил)силана *трет*-бутанолом — ди(*трет*-бутоксисилан (IX).



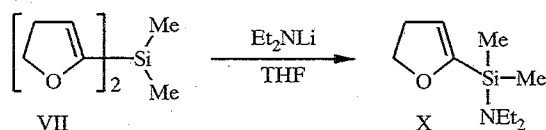
Таким образом, показано, что спирты способны замещать дигидрофурильную группу в бис(дигидрофурил)силанах на алкоксигруппу.

Недавно нами было найдено, что триэтаноламин в присутствии каталитических количеств NaOEt или CsF легко замещает гетерильные группы в *трис*- и *тетра*-гетерилсиланах с образованием пятикоординационных соединений кремния — силатранов [5].

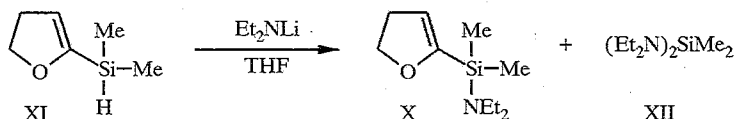
Ранее было показано, что гетерилсиланы, содержащие фурильные, дигидрофурильные или дигидропиранильные группы у атома кремния, реагируют с Н- и С-нуклеофилами с разрывом Si—C_{гетерил} связи, что приводит к соответствующим гидро- и карбосиланам [6—8].

Поскольку О-, Н- [6, 7] и С-нуклеофилы [8] оказались способными замещать гетерильную группу у атома кремния, мы решили проверить возможность проведения аналогичной реакции с N-нуклеофилами.

Оказалось, что N,N-диэтиламин не реагирует с бис[2-(4,5-дигидрофурил)]диметилсиланом при длительном нагревании в присутствии щелочи либо металлического лития. Замещения дигидрофурильной группы в бис[2-(4,5-дигидрофурил)]диметилсилане удалось достичь при проведении реакции с N,N-диэтиламидом лития:



При этом в мягких условиях ($-30 \dots +25^\circ\text{C}$, 2 ч, [VII] : [Et₂NLi] 1 : 1) получен [2-(4,5-дигидрофурил)]диметил-N,N-диэтиламиносилан (X) с количественным выходом. Аминосилан X идентифицирован хромато-масс-спектрометрически, а также получен встречным синтезом из [2-(4,5-дигидрофурил)]диметилгидросилана (XI).



В процессе реакции одновременно с замещением по Si—H связи происходит отрыв дигидрофурильной группы с образованием диметилбис(N,N-диметиламино)силана (XII) (соотношение [X] : [XII] 0,68).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие [2-(4,5-дигидрофурил)]метилфенилсилана (I) с метанолом. К 0,66 г (3 ммоль) [2-(4,5-дигидрофурил)]метилфенилсилана (I) добавляют 0,24 г (6 ммоль) метанола и H₂PtCl₆·6H₂O в качестве катализатора и перемешивают при 100 °С в микрореакторе Пьерсе. Через 6 ч смесь состоит из дигидрофурилметоксипроизводного IIa (28%), тетрагидрофурилметоксисилана IIIa (46%) и метилфенилдиметоксисилана (IVa) (26%), по данным ГЖХ.

Взаимодействие бис[2-(4,5-дигидрофурил)]диметилсилана (VII) с *трет*-бутанолом. К 2 г VII (0,01 моль) добавляют 0,7 г (0,01 моль) *трет*-бутанола и перемешивают при комнатной температуре в течение 4 ч. Получают 4% [2-(4,5-дигидрофурил)]диметил(*трет*-бутокси)силана (VIII), 46% диметилди(*трет*-бутокси)силана (IX) и 39% исходного силана VII (по данным ГЖХ). Масс-спектр VIII, *m/e* (отн. интенсивность, %): 200 (M⁺, 9), 185 (11), 144 (13), 129 (23), 127 (10), 111 (12), 109 (7), 101 (11), 99 (41), 98 (5), 97 (28), 85 (6), 77 (14), 76 (7), 75 (92), 71 (5), 69 (14), 61 (14), 60 (16), 59 (15), 58 (13), 57 (10), 55 (9), 53 (8), 47 (17), 45 (50), 43 (41), 42 (8), 41 (44), 40 (6), 39 (35), 32 (22), 29 (27), 28 (100), 27 (23).

Взаимодействие бис[2-(4,5-дигидрофурил)]диметилсилана (VII) с N,N-диэтиламидом лития. К 214 мг (2 ммоль) N,N-диэтиламина в ТГФ при -30°C добавляют 1 ммоль *n*-BuLi в гексане, затем температуру поднимают до комнатной. Смесь перемешивают в течение 30 мин, после чего охлаждают до -30°C и добавляют 196 мг (1 ммоль) бис[2-(4,5-дигидрофурил)]диметилсилана (VII) в 2 мл ТГФ. Получают [2-(4,5-дигидрофурил)]диметил(N,N-диэтиламино)силан (X) с количественным выходом, по данным ГЖХ. Масс-спектр X, *m/e* (отн. интенсивность, %): 199 (M⁺, 23), 186 (5), 185 (16), 184 (100), 156 (13), 154 (19), 109 (7), 130 (11), 128 (12), 127 (61), 113 (10), 111 (5), 110 (6), 109 (26), 101 (8), 100 (8), 99 (21), 98 (12), 97 (93), 87 (16), 86 (16), 85 (7), 83 (14), 75 (12), 73 (7), 72 (17), 71 (7), 70 (12), 69 (20), 61 (13), 60 (5), 59 (53), 58 (18), 57 (5), 56 (10), 55 (7), 53 (6), 45 (20), 44 (12), 43 (32), 42 (20), 41 (12), 39 (8), 32 (18), 31 (5), 30 (9), 29 (11), 28 (58), 27 (8).

Взаимодействие [2-(4,5-дигидрофурил)]диметилсилана (XI) с N,N-диэтиламидом лития. К 428 мг (4 ммоль) N,N-диэтиламина в ТГФ при -30°C добавляют 2 ммоль *n*-BuLi в гексане, затем температуру поднимают до комнатной. Смесь перемешивают в течение 30 мин, после чего охлаждают до -30°C и добавляют 256 мг (2 ммоль) [2-(4,5-дигидрофурил)]диметилсилана (XI) в 3 мл ТГФ. Получают [2-(4,5-дигидрофурил)]диметил(N,N-диэтиламино)силан (X) с выходом 39% и диметилди(N,N-диэтиламино)силан (XII) с выходом 57%, по данным ГЖХ. Масс-спектр XII, *m/e* (отн. интенсивность, %): 202 (M⁺, 14), 187 (14), 131 (13), 130 (100), 129 (11), 116 (40), 102 (7), 101 (12), 100 (7), 88 (6), 86 (20), 73 (5), 72 (12), 70 (8), 59 (49), 58 (7), 56 (5), 45 (9), 44 (6), 43 (6), 42 (11), 29 (8), 28 (17).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lukevics E., Dzintara M. // J. Organomet. Chem. — 1985. — Vol. 286. — P. 265.
2. Lukevics E., Gevorgyan V., Goldberg Y., Popelis J., Gavars M., Gaukhman A., Shimanska M. // Heterocycles. — 1984. — Vol. 22. — P. 987.
3. Gevorgyan V., Borisova L., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. — 1992. — Vol. 436. — P. 277.
4. Геворгян В. Н. Дис. ... канд. хим. наук. — Рига, 1983.
5. Gevorgyan V., Borisova L., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. — 1997. — Vol. 527. — P. 295.
6. Gevorgyan V., Borisova L., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. — 1989. — Vol. 368. — P. 19.
7. Gevorgyan V., Borisova L., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. — 1990. — Vol. 393. — P. 57.
8. Gevorgyan V., Borisova L., Lukevics E. // J. Organomet. Chem. — 1992. — Vol. 441. — P. 381.

Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006

Поступило в редакцию 11.12.96