

УДК 547.722+542.957+546.287

## КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ФУРАНОВОГО РЯДА

## V.\* ФУРИЛОРГАНИЛСИЛАНЫ

Э. Я. Лукевиц, М. Г. Воронков

Институт органического синтеза Академии наук Латвийской ССР, Рига

Поступило 20 VII 1964

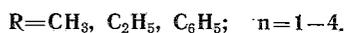
Взаимодействием 2-фуриллития; 5-метил-2-фуриллития и 5-триметилсилил-2-фуриллития с органилхлорсиланами, органилхлоргидросиланами, хлорметилтриорганилсиланами и четыреххлористым кремнием синтезировано 12 новых фурилорганилсиланов и фурфурилорганилсиланов.

При реакции хлористого триметилсилилметилмагния с хлористым фурфурилом и фурфурилом получены ранее неизвестные  $\beta$ -(2-фурилэтил)триметилсилан и 1-фурил-2-триметилсилилэтанол-1.

Кремнеорганические производные фурана, содержащие силильную группу непосредственно у фуранового кольца или связанную с ним через атомы углерода, мало исследованы. Известны лишь отдельные представители соединений этого типа — фурилтриметилсилан<sup>2,3</sup>, некоторые его аналоги<sup>4</sup> и 2-триметилсилилэтил-3-карбэтокси-5-метилфуран<sup>5</sup>. Удобных методов синтеза фурилсиланов также нет (реакции хлорсиланов с фурилмеркурихлоридом<sup>6</sup> и гидросилилирование фурана дифенилсиланом<sup>7</sup> положительного результата не дают).

В этом сообщении описываются литий- и магнийорганический синтез фурилорганилсиланов, содержащих от одной до четырех фурильных групп, связанных с центральным атомом кремния, а также фурфурилсиланов, в которых силильная группа отделена от гетероцикла метиленовой, и  $\beta$ -(2-фурил)этилсиланов с двумя метиленовыми группами между атомом кремния и фурановым кольцом.

2-Фуриллитий реагирует с органилхлорсиланами и  $\text{SiCl}_4$ , образуя фурилсиланы, по схеме:

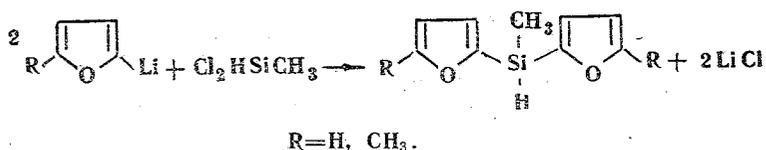


5-Метил-2-фуриллитий взаимодействует с хлорсиланами аналогичным образом.

Реакция легко осуществляется прибавлением раствора хлорсилана в тетрагидрофуране к охлаждаемому до 0° раствору фуриллития в этом же растворителе. После удаления хлористого лития жидкие фурилсиланы выделяют перегонкой в вакууме, а твердые — перекристаллизацией из гептана. Выходы продуктов реакции составляют 40—85% от теоретического.

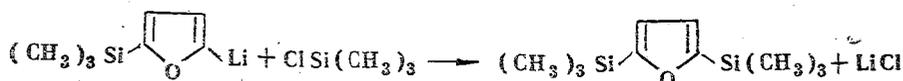
\* Сообщение IV см.<sup>1</sup>

Связь Si—H в органилгидрохлорсиланах при взаимодействии их с литийорганическими соединениями обычно также замещается на органический радикал. Однако, прибавляя раствор фуриллития к метилдихлорсилану при охлаждении от  $-10$  до  $-15^\circ$  кроме трифурилметилсилана удается получить с выходом свыше 40% дифурилметилсилан по схеме:

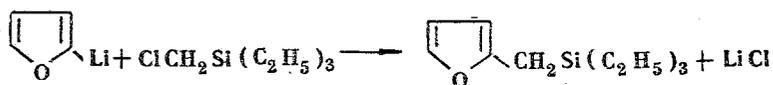


По вышеприведенной схеме получен с 41,8% выходом и бис-(5-метил-2-фурил)метилсилан. Это соединение восстанавливает двуххлористую ртуть (в пиридине) до металла, что характерно для гидросиланов<sup>8</sup>. Оно же реагирует с водой в среде тетрагидрофурана или диоксана в присутствии платинохлористоводородной кислоты, выделяя водород и превращаясь в соответствующий силанол<sup>9, 10</sup>. Присутствие связи Si—H подтверждается также ИК спектром, в котором наблюдается интенсивная полоса  $\nu_{\text{Si-H}}$ <sup>11</sup> при  $2155 \text{ см}^{-1}$ .

2-Фурилтриалкилсиланы металлируются бутиллитием в тетрагидрофуране. При взаимодействии литиевого производного 2-фурилтриметилсилана с триметилхлорсиланом получено первое кремнеорганическое производное фурана, содержащее две силильные группы у фуранового кольца:

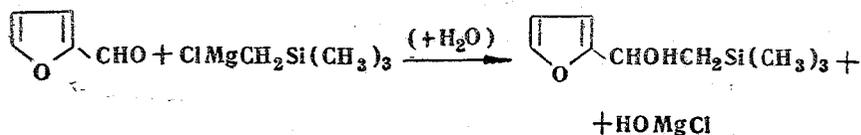


Фурфурилтриэтилсилан получен нами при взаимодействии фуриллития с хлорметилтриэтилсиланом:



Реакция протекает медленно и требует продолжительного нагревания.

$\beta$ -(2-Фурил)этилсиланы приготовлены магниорганическим синтезом. Хлористый фурфурил и фурфурил энергично реагируют с хлористым триметилсилилметилмагнием с образованием  $\beta$ -(2-фурил)этилтриметилсилана и, соответственно, 1-фурил-2-триметилсилилэтанола-1:



1-Фурил-2-триметилсилилэтанол-1, гладко образующий фенилуретан, при дегидратации щавелевой кислотой претерпевал  $\beta$ -распад:



Физические константы, выходы и данные анализа всех синтезированных фурилорганилсиланов сведены в таблицу.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**2-Фурилтрифенилсилан.** В литровую четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой с герметизирующим затвором, капельной воронкой, обратным холодильником, защищенным от проникновения влаги воздуха, газовой трубой для введения азота и термометром, помещают 7,0 г (1 г-ат) мелко нарезанного лития и 150 мл сухого тетрагидрофурана. Реакционную смесь охлаждают до  $\sim -30^\circ$  и прибавляют к ней около 10 мл раствора 46,3 г (0,5 мол) хлористого *n*-бутила в 50 мл тетрагидрофурана. Остальное количество *n*-бутила прикапывают при интенсивном перемешивании, когда реакция начинается, поддерживая температуру в пределах от  $-20$  до  $-25^\circ$ . После прибавления всего хлористого бутила реакционной смеси дают постепенно нагреться до  $10^\circ$  и продолжают перемешивать до полного растворения всего лития. К полученному раствору *n*-бутиллития прибавляют при  $\sim -20^\circ$  37,4 г (0,55 мол) фурана. Температуру постепенно повышают до  $15^\circ$  и продолжают перемешивание до отрицательной пробы на бутиллитий<sup>12</sup>. Полученный раствор фуриллития охлаждают ледяной водой и к нему прибавляют раствор 94,3 г (0,32 мол) трифенилхлорсилана в 180 мл тетрагидрофурана. Смесь оставляют при комнатной температуре на ночь, после чего разлагают 120 мл воды. Органический слой отделяют, а водный экстрагируют небольшим количеством эфира. Тетрагидрофурановый раствор объединяют с эфирной вытяжкой и сушат сульфатом магния. Растворитель отгоняют и остаток перекристаллизовывают из гептана. Выход 88,8 г (85%). Белые иглы с т. пл.  $158-158,5^\circ$ .

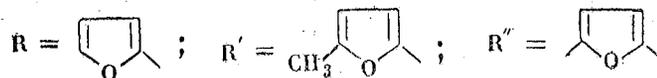
Аналогичным образом из 2-фуриллития и  $\text{SiCl}_4$  синтезирован тетрафурилсилан.

**Ди(2-фурил)диметилсилан.** К раствору 0,21 мол 2-фуриллития в 100 мл тетрагидрофурана, охлажденному до  $0^\circ$ , медленно прибавляют при перемешивании раствор 12,9 г (0,1 мол) диметилдихлорсилана в 20 мл тетрагидрофурана. На следующий день реакционную смесь разлагают водой, тетрагидрофурановый слой отделяют и сушат сульфатом магния. Остаток после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Выход 8,6 г (44,7%) с т. кип.  $69-70^\circ$  (2 мм).

Аналогично получен 2-фурилтриметилсилан, 2-фурилтриэтилсилан, три(2-фурил)метилсилан, 5-метил-2-фурилтриэтилсилан и 2,5-бис-(триметилсилил)фуран. При реакции фуриллития с хлорметилтриэтилсиланом реакционную смесь нагревают до кипения в течение 48 часов.

**Взаимодействие 2-фуриллития с метилдихлорсиланом.** К охлажденному до  $\sim -15^\circ$  раствору 23,0 г (0,2 мол) метилдихлорсилана в 30 мл тетрагидрофурана медленно прибавляют 1,2 М раствор фуриллития в тетрагидрофуране до нейтральной реакции. После разложения водой растворитель отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Выход 15,4 г

Фурилорганилсиланы



Соединение	Т. кип., °С (давление, мм)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$MR_D$		Брутто-формула	Si, %		Выход, %
				най- дено	вычисл.		найдено	вычисл.	
$RSi(CH_3)_3^*$	125—126 (760)	1,4458	0,8764	42,66	42,87	$C_7H_{12}OSi$	19,95; 19,99	20,02	57,6
$R_2SiHCH_3$	67 (4)	1,5041	1,0385	50,84	51,09	$C_9H_{10}O_2Si$	15,55; 15,63	15,76	43,2
$R_2Si(CH_3)_2$	69—70 (2)	1,5020	1,0316	55,02	55,46	$C_{10}H_{12}O_2Si$	14,52; 14,59	14,60	44,7
$R_3SiCH_3$	128 (4)	1,5342	1,1251	67,52	68,05	$C_{13}H_{12}O_3Si$	11,08; 11,19	11,49	33,4
$R_4Si$	т. пл. 92,5—93,5					$C_{16}H_{12}O_4Si$	9,58; 9,64	9,48	30
$RSi(C_2H_5)_3$	55 (2,5)	1,4668	0,8988	56,27	56,40	$C_{10}H_{18}OSi$	15,36; 15,30	15,41	58,1
$RSi(C_6H_5)_3$	т. пл. 158—158,5					$C_{22}H_{18}OSi$	8,71; 8,83	8,60	85
$RCH_2Si(C_2H_5)_3$	58—60 (2)	1,4618	0,8948	60,32	61,03	$C_{11}H_{20}OSi$	13,92; 13,98	14,30	26,4
$RCH_2CH_2Si(CH_3)_3$	80 (26)	1,4590	0,8821	52,16	52,13	$C_9H_{16}OSi$	16,60; 16,64	16,69	37,2
$RCHONCH_2Si(CH_3)_3$	75—76 (1)	1,4740	0,9792	52,90	53,68	$C_9H_{16}O_2Si$	15,01; 15,12	15,24	53,3
$R'Si(C_2H_5)_3$	68 (3)	1,4647	0,8924	60,80	61,03	$C_{11}H_{20}OSi$	14,09; 14,17	14,30	52
$R'SiHCH_3$	84,5 (3)	1,5010	1,0203	59,58	60,35	$C_{11}H_{14}O_2Si$	12,94; 13,03	13,22	41,8
$(CH_3)_3SiR''Si(CH_3)_3$	64 (7)	1,4474	0,8558	66,38	66,39	$C_{10}H_{20}OSi_2$	26,32; 26,39	26,44	31,1

\* Литературные данные<sup>2</sup>: т. кип. 124—125 (750);  $n_D^{20}$  1,4470;  $d_4^{20}$  0,880.

(43,2%) ди(2-фурил)метилсилана с т. кип. 67° (4 мм) и 9,7 г три(2-фурил)метилсилана с т. кип. 128° (4 мм).

Аналогично получен и бис-(5-метил-2-фурил)метилсилан.

**β-(2-Фурилэтил)триметилсилан.** К эфирному раствору хлористого триметилсилилметилмагния, полученного из 4,8 г (0,2 г-ат) магния и 25,0 г (~0,2 мол) хлорметилтриметилсилана, при охлаждении льдом и энергичном перемешивании прибавляют раствор 17,5 г (0,15 мол) хлористого фурфурила в 25 мл абсолютного эфира. На следующий день реакционную смесь разлагают раствором хлористого аммония. Эфирный слой отделяют и сушат сульфатом магния. Растворитель отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Выход 9,4 г (37,2%) β-(2-фурилэтил)триметилсилана с т. кип. 80° (26 мм).

**1-Фурил-2-триметилсилилэтанол-1.** К охлажденному до 0° эфирному раствору хлористого триметилсилилметилмагния, полученного из 8 г (0,33 г-ат) магния и 40,8 г (0,33 мол) хлорметилтриметилсилана, прикапывают раствор 32,0 г (0,33 мол) свежеперегнанного фурфуурола в 50 мл абсолютного эфира. На следующий день реакционную смесь разлагают водой. Эфирный слой, объединенный с эфирными вытяжками, промывают 50 мл 20% бисульфита натрия и сушат над поташом. Растворитель отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Выход 32,4 г (53,3%) с т. кип. 75—76° (1 мм).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Лукевиц, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1963, 111.
2. R. Venkese, R. Curie, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 1780.
3. С. Еабонг, J. A. Spreng, J. Chem. Soc., 1961, 4921.
4. R. Venkese, H. Landesman, J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 2493.
5. L. Sommer, R. Pisch, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 1606.
6. Э. Лукевиц, С. Гиллер, Изв. АН Латв. ССР, 1961, № 4, 99.
7. H. Gilman, D. Miles, J. Org. Chem., 1958, 23, 326.
8. Э. Лукевиц, С. Гиллер, Изв. АН Латв. ССР, 1961, № 4, 95.
9. Э. Лукевиц, М. Г. Воронков, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1961, 127.
10. Э. Я. Лукевиц, Ю. П. Ромадан, С. А. Гиллер, М. Г. Воронков, ДАН, 1962, 145, 806.
11. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Синтез кремнеорганических мономеров, М., 1961, 424.
12. H. Gilman, J. Swiss, J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 1847.

#### ORGANOSILICON COMPOUNDS OF THE FURAN SERIES

##### V. FURYLORGANYLSILANES

E. J. Lukevics, M. G. Voronkov

Institute of Organic Synthesis, Academy of Sciences,  
Latvian SSR, Riga

Received July 20, 1964

Twelve new furylorganylsilanes and furfurylorganylsilanes have been prepared by the reaction of 2-furyl lithium, 5-methyl-2-furyl lithium and 5-trimethylsilyl-2-furyl lithium with organylchlorosilanes, organylchlorosilanes, chloromethyltriorganylsilanes and silicon tetrachloride.

β-(2-Furylethyl) trimethylsilane and 1-furyl-2-trimethylsilylethanol-1 have been prepared by the reaction of trimethylsilylmagnesium chloride with furfuryl chloride or furfural.