

## 有机硅反应活性中间体的研究 VII. 二( $\alpha$ -呋喃基)硅烯与烯烃加成反应的立体化学

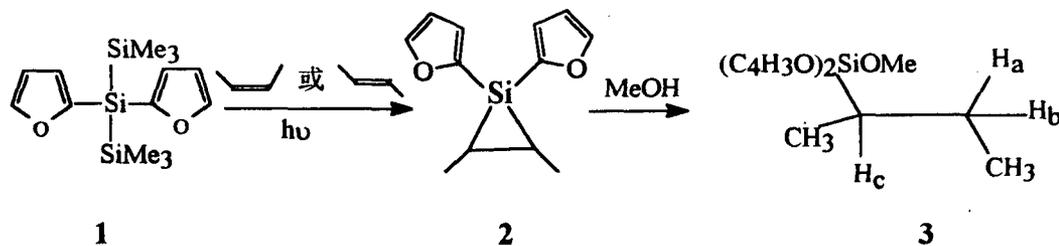
吴世晖\*    骆玉美    刘  菲

(复旦大学化学系 上海 200433)

**关键词** 有机硅化合物, 反应活性中间体, 二( $\alpha$ -呋喃基)硅烯

硅烯是有机硅化学中一类基本的反应活性中间体<sup>[1]</sup>. 在研究硅烯与烯烃加成反应的立体化学过程中, 我们曾研究了二苯基硅烯<sup>[2]</sup>、苯基环丙基硅烯<sup>[3]</sup>与烯加成反应的立体化学. 近年来, Gaspar 和 Boudjouk 分别报道了含大体积取代基的硅烯, 如二金刚烷基硅烯<sup>[4]</sup>、二叔丁基硅烯<sup>[5]</sup>与烯烃的加成反应. 我们从取代基的电子效应考虑曾研究了 2-苯基-2-( $\alpha$ -噻吩基)六甲基三硅烷的光解<sup>[6]</sup>, 发现反应是自由基机理. 氧和硫同属第 VI 主族, 与噻吩相对应的含呋喃环三硅烷的光解又如何呢? 因此, 我们又设计并合成了二( $\alpha$ -呋喃基)硅烯的前体, 2,2-二( $\alpha$ -呋喃基)六甲基三硅烷(1), 并研究了这种硅烯与烯烃加成的立体化学.

当 1 在光照下与 *trans*-2-丁烯或 *cis*-2-丁烯反应, 所得硅杂环丙烷衍生物用甲醇开环时, 得到了相同的 2-丁基-二( $\alpha$ -呋喃基)甲氧基硅烷(3).



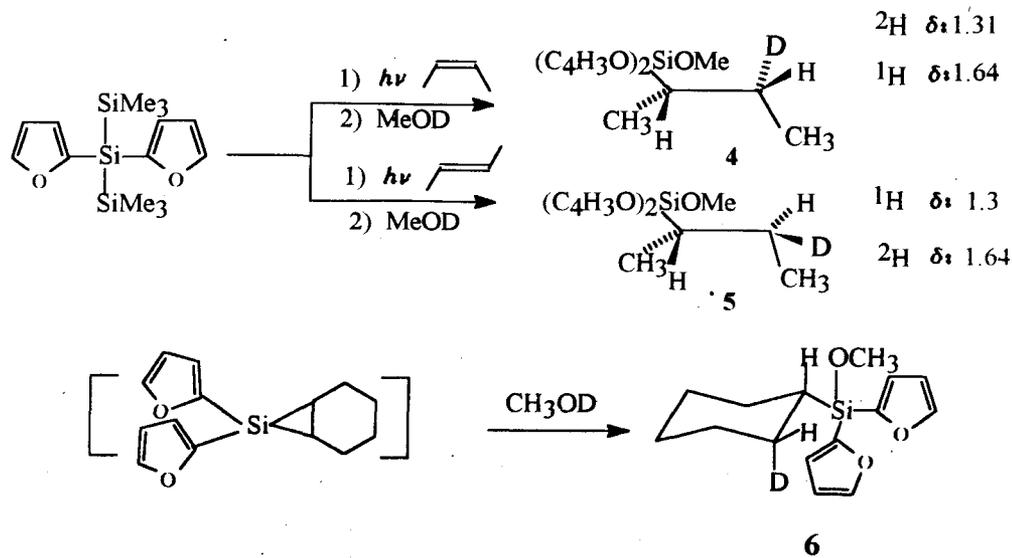
从化合物 3, 4, 5 的<sup>1</sup>H NMR 谱和 4, 5 的<sup>2</sup>H NMR 谱可以得出, 化合物 3 中的 H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub> 的核磁共振吸收信号分别是在  $\delta$ 1.31, 1.64, 1.22 处为中心的多重峰.

在上述反应中, 如果用氘代甲醇(CH<sub>3</sub>OD)使中间体硅杂环丙烷 2 开环, 用 *cis*-2-丁烯反应时, 产物 4 的<sup>1</sup>H NMR 谱中,  $\delta$  值为 1.64 的多重峰仍然存在, 但  $\delta$  值是 1.31 的峰消失了; 相反, 用 *trans*-2-丁烯反应时, 产物 5 的<sup>1</sup>H NMR 谱中,  $\delta$  值为 1.31 的多重峰仍然保留, 但  $\delta$  值是 1.64 的峰消失了. 当使用<sup>2</sup>H NMR 谱学方法测定产物时, 则可以观察到在产物 4 的<sup>2</sup>H NMR 谱中于 1.31 处呈一单峰; 而在产物 5 的<sup>2</sup>H NMR 谱中于 1.64 处呈一单峰. 以上结果清楚地表明二( $\alpha$ -呋喃基)硅烯与烯烃加成是以立体专一的方式进行的.

在环己烯和氘代甲醇存在下光解化合物 1, 得到产物 6. 在观察 6 的<sup>1</sup>H NMR 图谱时, 若将 Si-CH 不归属于环己基的  $\alpha$ -H 来计算, 可以看到在化合物 6 中环己基的  $\alpha$  键质子数与  $e$  键

质子数之比是 4:5.

上述这些结果清楚地说明二(α-呋喃基)硅烯与烯烃的加成反应是以立体专一方式进行的. 其中间物硅杂环丙烷的开环反应也是以顺式方式进行的. 这也说明二(α-呋喃基)硅烯基态的电子组态是单线态<sup>[7]</sup>.



**致谢** Princeton 大学 Maitland Jones, Jr. 教授和卞南英博士协助进行氘核磁共振谱的测定, 并进行了有益的讨论. 在此一并致谢.

### 参考文献

- 1 (a) P. P. Gaspar, "Reactive Intermediate", ed. by M. Jones, Jr. and R. A. Moss, Wiley, New York, Vol. 1, 1978, p. 229; Vol. 2, 1981, p. 335; Vol. 3, 1985, p. 333.  
(b) 陶凤岗, 许临晓, 吴世晖, 有机化学, 1983(3), 161.
- 2 V. J. Tortorelli, M. Jones, Jr., S. - H. Wu, Z. - H. Li, *Organometallics* 1983, 2, 759.
- 3 吴世晖, 肖斐, 李燕, M. Jones, Jr. 中国科学, B 辑, 1989, 679.
- 4 D. H. Pae, M. Xiao, M. Y. Chiang, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 1281.
- 5 P. Boudjouk, U. Samaraweera, R. Sooriyakumaran, J. Chrusciel, K. R. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 1355.
- 6 S. - H. Wu, H. Qian, G. Wu, N. Jiang, *Heteroatom Chem.* 1992, 3, 589.
- 7 P. S. Skell, R. C. Woodworth, *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78, 4496.

## Studies on Organosilicon Reactive Intermediates

### VI. The Stereochemistry of Di( $\alpha$ -furyl)silylene Added to Olefins

WU Shi-Hui\*    LUO Yu-Mei    LIU Fei

(Department of Chemistry Fudan university, Shanghai, 200433)

**Abstract** Di( $\alpha$ -furyl)silylene was generated by the photolysis of 2,2-di( $\alpha$ -furyl)hexamethyltrisilane. Di( $\alpha$ -furyl)silylene added stereospecifically to *cis*- and *trans*-2-butene gives the corresponding siliranes. Opening of the siliranes by methanol also occurred in stereospecifically *cis*-fashion.