

有机硅反应活性中间体的研究

VII. 二(α -呋喃基)硅烯与烯烃加成反应的立体化学

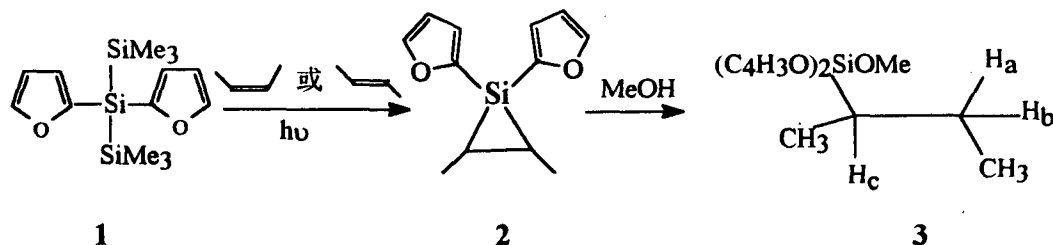
吴世晖* 骆玉美 刘 菲

(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(α -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^[1]. 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^[2]、苯基环丙基硅烯^[3]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^[4]、二叔丁基硅烯^[5]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-(α -噻吩基)六甲基三硅烷的光解^[6], 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(α -呋喃基)硅烯的前体, 2,2-二(α -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(α -呋喃基)甲氧基硅烷(3).



从化合物 3, 4, 5 的 ^1H NMR 谱和 4, 5 的 ^2H NMR 谱可以得出, 化合物 3 中的 H_a , H_b , H_c 的核磁共振吸收信号分别是在 δ 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_3OD)使中间体硅杂环丙烷 2 开环, 用 *cis*-2-丁烯反应时, 产物 4 的 ^1H NMR 谱中, δ 值为 1.64 的多重峰仍然存在, 但 δ 值是 1.31 的峰消失了; 相反, 用 *trans*-2-丁烯反应时, 产物 5 的 ^1H NMR 谱中, δ 值为 1.31 的多重峰仍然保留, 但 δ 值是 1.64 的峰消失了. 当使用 ^2H NMR 谱学方法测定产物时, 则可以观察到在产物 4 的 ^2H NMR 谱中于 1.31 处呈一单峰; 而在产物 5 的 ^2H NMR 谱中于 1.64 处呈一单峰. 以上结果清楚地表明二(α -呋喃基)硅烯与烯烃加成是以立体专一的方式进行的.

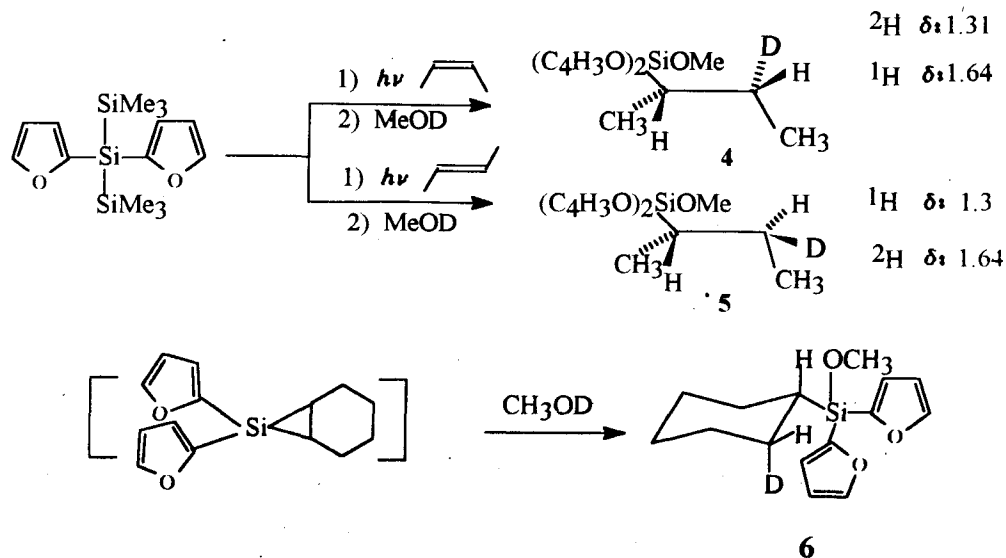
在环己烯和氘代甲醇存在下光解化合物 1, 得到产物 6. 在观察 6 的 ^1H NMR 图谱时, 若将 $\text{Si}-\text{CH}$ 不归属于环己基的 α -H 来计算, 可以看到在化合物 6 中环己基的 α 键质子数与 e 键

1995-05-24 收到, 修改稿 1995-06-23 收到.

国家自然科学基金资助项目. 第 VI 报见 *Heteroatom Chem.* 1992, 3, 589.

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^[7].



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

- (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.
- V. J. Tortorelli, M. Jones, Jr., S. - H. Wu, Z. - H. Li, *Organometallics* 1983, 2, 759.
- 吴世晖, 肖斐, 李燕, M. Jones, Jr. 中国科学, B 辑, 1989, 679.
- D. H. Pae, M. Xiao, M. Y. Chiang, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 1281.
- P. Boudjouk, U. Samaraweera, R. Sooriyakumaran, J. Chrusciel, K. R. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 1355.
- S. - H. Wu, H. Qian, G. Wu, N. Jiang, *Heteroatom Chem.* 1992, 3, 589.
- P. S. Skell, R. C. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78, 4496.

Studies on Organosilicon Reactive Intermediates

Ⅶ. The Stereochemistry of Di(α -furyl)silylene Added to Olefins

WU Shi-Hui* LUO Yu-Mei LIU Fei

(Department of Chemistry Fudan university, Shanghai, 200433)

Abstract Di(α -furyl)silylene was generated by the photolysis of 2, 2-di(α -furyl)hexamethyltrisilane. Di(α -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.