

УДК 547.722+542.953+546.287

КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ФУРАНОВОГО РЯДА

VI*. АЗОТ- И СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИЕ
ПРОИЗВОДНЫЕ ФУРАНА

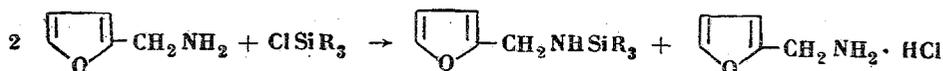
Э. Я. Лукевиц, М. Г. Воронков

Институт органического синтеза Академии наук Латвийской ССР, Рига

Поступило 20 VII 1964

Реакцией фурфуриламина с органилхлорсиланами, хлоралкилтриорганисиланами и триорганилгидросиланами синтезировано 5 новых фурфуриламиноорганисиланов и фурфуриламиноалкилтриорганисиланов. Оксим фурфуурола легко реагирует с триорганилхлорсиланами в присутствии триэтиламина с образованием O-триорганисилилзамещенных оксимов. Впервые установлено, что оксими альдегидов в присутствии H_2PtCl_6 вступают в реакцию дегидроконденсации с триорганисиланами, сопровождающуюся процессами восстановления. При взаимодействии гексаметилдисилазана с амидом пиррослизевой кислоты получен ее триметилсилиламид. Из нитрила пиррослизевой кислоты и хлористого 3-(метилдиэтилсилил)пропилмагния получен 1-фурил-4-(метилдиэтилсилил)бутанон-1. Взаимодействием органилхлорсиланов с фурфурилмеркаптаном и фурфурилмеркаптидом натрия синтезированы первые представители серусодержащих кремнеорганических производных фурана.

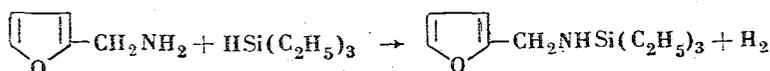
Спирты и карбоновые кислоты фуранового ряда в присутствии платинохлористоводородной кислоты легко вступают в реакции дегидроконденсации с органилгидросиланами^{2,3}. Аналогичная реакция с соединениями, содержащими amino- и меркаптогруппу, до сих пор вообще не изучалась. Единственная работа, в которой упоминается о возможности дегидроконденсации триорганисиланов с аминами в присутствии H_2PtCl_6 , не содержит никаких экспериментальных данных⁴. Более того, во всех случаях гидросилилирования непредельных аминов происходит лишь присоединение гидросилана к связи C=C, а связь N—H не затрагивается⁴⁻⁷. Нами также не обнаружено никакого взаимодействия триэтилсилана с фурфуриламином при их нагревании до кипения в течение 6 часов в присутствии платинохлористоводородной кислоты как в растворе тетрагидрофурана, так и без растворителя. Предварительное восстановление H_2PtCl_6 триэтилсиланом в отсутствие фурфуриламина также не дало положительного результата. Поэтому фурфуриламиносиланы были получены нами взаимодействием фурфуриламина с органилхлорсиланами в растворе эфира по схеме:



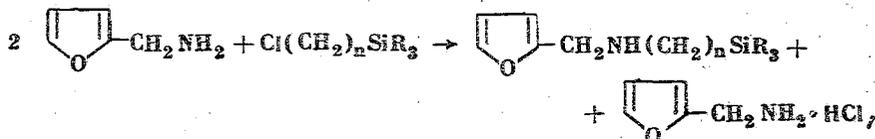
Таким образом были синтезированы триметил(α -фурфуриламино)-силан, диметил-бис-(α -фурфуриламино)силан и триэтил(α -фурфурил-амино)силан. Последний был также получен реакцией дегидроконден-

* Сообщение V см.¹.

сации фурфуриламина с триэтилсиланом в присутствии фурфуриламида калия (ср.⁸).



Фурфуриламин реагирует с хлорметилтриметилсиланом и 3-хлорпропилтриэтилсиланом при нагревании до кипения в среде бензола в течение 24 часов с образованием триметил(α -фурфуриламинометил)силана и, соответственно, триэтил[3-(фурфуриламино)пропил]силана:



R=CH₃, C₂H₅; n=1,3.

Реакцию фурфуриламина с триорганил(хлоралкил)силанами можно провести и при молярном соотношении реагентов 1:1 в присутствии триэтиламина. Однако в таком случае требуется более продолжительное нагревание реакционной смеси (до 60 часов).

Оксим фурфуурола реагирует с триорганилхлорсиланами в присутствии триэтиламина, образуя O-(триорганилсилил)фурфуральоксим с выходом 75—78%*:



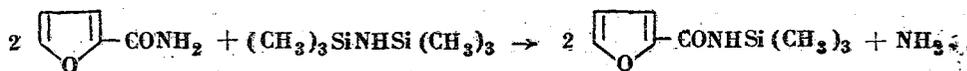
R=CH₃, C₂H₅.

При нагревании триэтилсилана с оксимом фурфуурола в растворе тетрагидрофурана в течение 24 часов в присутствии H₂PtCl₆ также образуется O-(триэтилсилил)фурфуральоксим:



В этом случае выход целевого продукта реакции оказывается значительно ниже (~34%), чем при его синтезе из триэтилхлорсилана. Это связано с побочными процессами восстановления, так как триэтилсилан образует с H₂PtCl₆ высокоактивный катализатор гидрирования¹⁴. В присутствии такого катализатора водород, выделяющийся при взаимодействии триэтилсилана с фурфуральоксимом, восстанавливает образовавшийся триэтилсилилфурфуральоксим. Благодаря этому в продуктах реакции обнаруживаются амины и триэтилсиланол, свидетельствующие о том, что восстановление протекает с расщеплением связи N—O.

Амид пирозлиевой кислоты легко реагирует с гексаметилдисилазаном, выделяя аммиак:



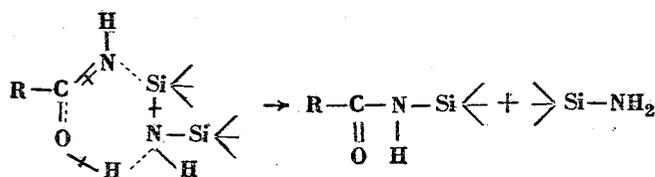
* Известна⁹⁻¹³ аналогичная реакция оксимов алифатических и ароматических альдегидов.

Азот- и серусодержащие кремне

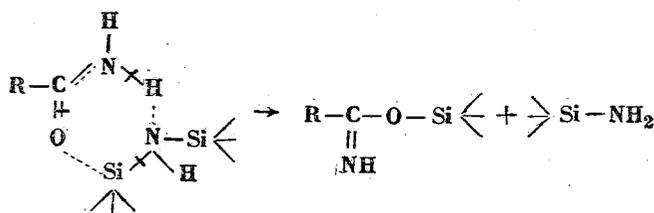
Соединение*	Т. кип., °С (давление, мм)	n_D^{20}	d_4^{20}
FuCH ₂ NHSi(CH ₃) ₃	85—86 (31)	1,4570	0,9246
FuCH ₂ NHSi(C ₂ H ₅) ₃	89 (2)	1,4656	0,9218
(FuCH ₂ NH) ₂ Si(CH ₃) ₂	120—121 (2)	1,4971	1,0593
FuCH ₂ NHCH ₂ Si(CH ₃) ₃	86—87 (12)	1,4671	0,9252
FuCH ₂ NHCH ₂ CH ₂ Si(C ₂ H ₅) ₃	131 (1,5)	1,4807	0,9263
FuCH=NOsi(CH ₃) ₃	74 (10)	1,4849	0,9976
FuCH=NOsi(C ₂ H ₅) ₃	91—92 (3)	1,4920	0,9881
FuCONHSi(CH ₃) ₃	Т. пл. 86—88		
FuCOCH ₂ CH ₂ SiCH ₃ (C ₂ H ₅) ₂	122—123 (2)	1,4805	0,9404
FuCH ₂ SSi(CH ₃) ₃	94—95 (11)	1,5020	0,9937
(FuCH ₂ S) ₂ Si(CH ₃) ₂	130—135 (2)	1,5050	1,0321

* Fu=2-фурил.

Моносилыльное производное получается и при избытке гексаметилдисилазана, так что в первой стадии реакции, очевидно, образуется силилзамещенный амид и триметиламиносилан, который затем конденсируется в дисилазан, выделяя аммиак. Реакция может протекать через шестичленные активированные комплексы, в которых осуществляется одновременная атака атомов кремния и азота связи Si—N в гексаметилдисилазане:



A



B

На основании ИК спектров продуктов подобной реакции им приписывалась структура А с сильной группой у атома азота¹⁵. ИК спектр триметилсилиламида пиррослизевой кислоты не позволяет сделать однозначный выбор между структурами А и Б, так как амидную полосу $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, $\nu_{\text{Si}-\text{N}}$ и $\nu_{\text{Si}-\text{O}(\text{C})}$ в этом соединении невозможно полностью отличить от соответствующих полос поглощения монозамещенных фуранов. Полоса поглощения при 1645 см^{-1} , наблюдаемая в спектре полученного нами соединения, может соответствовать амидной полосе в соединении А, а также $-\nu_{\text{C}=\text{N}}$ в соединении Б. Полоса поглощения при 3246 см^{-1} также может быть отнесена к $\nu_{\text{N}-\text{H}}$, как в А, так и в Б.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триметил(α -фурфуриламино)силан. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с герметизирующим затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают раствор 19,4 г (0,2 мол) фурфуриламина в 20 мл абсолютного эфира. Колбу охлаждают ледяной водой и по каплям прибавляют при перемешивании 10,8 г (0,1 мол) триметилхлорсилана в 15 мл эфира. После добавления всего триметилхлорсилана реакцию смесь нагревают 8 часов на водяной бане. Осадок солянокислого фурфуриламина отфильтровывают и промывают эфиром. Эфир отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Выход 10,7 г (63,2%) с т. кип. 85—86° (31 мм).

Аналогичным образом получены триэтил(α -фурфуриламино)силан и диметил-бис-(α -фурфуриламино)силан.

Триэтил(α -фурфуриламино)силан. В 9,8 г (0,101 мол) фурфуриламина растворяют 0,05 г (0,00125 г-ат) металлического калия. К полученному коричневому раствору прибавляют 11,6 г (0,1 мол) триэтилсилана и нагревают до кипения в течение 6 часов. Жидкость отделяют от темно-коричневого осадка и перегоняют в вакууме. Выход 16,4 г (77,5%) с т. кип. 89° (2 мм).

В аналогичном опыте с применением в качестве катализатора (вместо калия) 0,1 мл децимолярного раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изопропиловом спирте никакого взаимодействия реагентов не наблюдалось. Иной порядок смешения и прибавление 20 мл тетрагидрофурана также не дали никаких результатов.

Триэтил[3-(α -фурфуриламино)пропил]силан. Раствор 19,4 г (0,2 мол) фурфуриламина и 19,2 г (0,1 мол) 3-хлорпропилтриэтилсилана в 40 мл сухого бензола кипятят в течение 24 часов, после чего разлагают 20% раствором КОН. Бензольный слой отделяют и сушат над поташом. После отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Выход 12 г (47,6%) с т. кип. 131° (1,5 мм).

Аналогичным путем из хлорметилтриметилсилана и фурфуриламина получен триметил(α -фурфуриламинометил)силан (54,2%). Это же соединение получено с выходом 39,7% при 60-часовом нагревании до кипения раствора 9,7 г (0,1 мол) фурфуриламина, 11,2 г (0,1 мол) хлорметилтриметилсилана и 10,1 г (0,1 мол) триэтиламина в 25 мл бензола.

О-триэтилсиллилфурфуральоксим. К смеси 5,5 г (0,05 мол) оксима фурфурола, 5,2 г (~0,05 мол) триэтиламина и 10 мл сухого бензола прибавляют при перемешивании и охлаждении ледяной водой раствор 7,5 г (0,05 мол) триэтилхлорсилана в 10 мл бензола. Реакционную смесь нагревают до кипения в течение 8 часов. Выпавший осадок солянокислого триэтиламина отфильтровывают и промывают бензолом. Растворитель отгоняют в вакууме водоструйного насоса. Выход 8,8 г (78,2%) с т. кип. 92° (3 мм). ИК спектр $\nu_{cm^{-1}}$: 1503(21); 1540(17); 1565(21); 1610(36); 1645(20).

Аналогично получен О-триметилсиллилфурфуральоксим.

При 24-часовом кипячении раствора 5,5 г (~0,05 мол) оксима фурфурола, 5,8 г (0,05 мол) триэтилсилана и 0,1 мл децимолярного раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (в изопропиловом спирте) в 10 мл тетрагидрофурана получено 3,8 г (33,8%) О-триэтилсиллилфурфуральоксима, триэтилсиланол и неидентифицированная смесь аминов.

Триметилсилиламид пироглиевой кислоты. 3,33 г (0,03 мол) амида пироглиевой кислоты суспендируют в 9,68 г (0,06 мол) гексаметилдисулфидана. Смесь кипятят до прекращения выделения аммиака. Образовав-

шиеся кристаллы отсасывают от избытка гексаметилдисилазана и перекристаллизовывают из гексана. Выход 5,08 г (92,4%) с т. пл. 86—88°.

ИК спектр (в нуйоле) в $см^{-1}$: 857, 890, 938, 1015, 1022, 1034, 1083, 1102, 1129, 1405, 1435, 1455, 1475, 1485, 1562, 1580, 1625, 1642, 3106, 3135, 3246, 3360.

I-Фурил-4-(метилдиэтилсилил)бутанон-1. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой с герметизирующим затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 4,8 г (0,2 г-ат) магния и 50 мл абсолютного эфира. Реакцию иницируют прибавлением кристаллика йода и 5 мл смеси, состоящей из 0,5 мл бромистого этила и 4,5 мл раствора 35,8 г (0,2 мол) метилдиэтил(3-хлорпропил)силана в 40 мл эфира. Остальное количество эфирного раствора метилдиэтил(3-хлорпропил)силана прибавляют с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел. После этого реакционную смесь нагревают на водяной бане до полного растворения магния. К полученному раствору хлористого 3-(метилдиэтилсилил)пропилмагния прикапывают раствор 14,3 г (0,16 мол) нитрила пироксизево́й кислоты в 15 мл эфира. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 6 часов и разлагают на следующий день 20% уксусной кислотой. Эфирный слой отделяют, нейтрализуют раствором соды и сушат сульфатом магния. Эфир отгоняют и остаток трижды фракционируют в вакууме. Выход 8,0 г (21%) с т. кип. 122—123° (2 мм). В ИК спектре $\nu_{C=O}$ 1673 (79) $см^{-1}$.

Триметил(фурфурилмеркапто)силан. 2,3 г (0,1 г-ат) натрия растворяют в 11,4 г (0,1 мол) фурфурилмеркаптана, разбавленного 50 мл бензола. К полученной суспензии фурфурилмеркаптида натрия прибавляют 10,8 г (0,1 мол) триметилхлорсилана и при интенсивном перемешивании нагревают до кипения в течение 8 часов. Осадок фильтруют и промывают бензолом. После отгонки растворителя и перегонки в вакууме вых. 6,5 г (35%) с т. кип. 94—95° (11 мм).

Аналогичным образом получен диметил-бис-(фурфурилмеркапто)силан (выход 30,7%). Это же соединение с выходом 16,2% получено при 20-часовом нагревании до кипения 11,4 г (0,1 мол) фурфурилмеркаптана, 6,5 г (0,05 мол) диметилдихлорсилана и 9,5 г (0,12 мол) пиридина в 30 мл эфира.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Я. Лукевиц, М. Г. Воронков, ХГС, 1965, № 1, 31.
2. Э. Я. Лукевиц, Ю. П. Ромадан, С. А. Гиллер, М. Г. Воронков, ДАН, 1962, 145, 806.
3. Э. Я. Лукевиц, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1963, 111.
4. J. C. Saam, J. L. Spreier, J. Org. Chem., 1959, 24, 119.
5. Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Т. И. Чернышева, И. Н. Ляшенко, ДАН, 1961, 140, 384.
6. Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Т. И. Чернышева. Исследования в области кремнеорганических соединений. М., 1962, 56.
7. Э. Я. Лукевиц, М. Г. Воронков, Гидросилирование, гидрогермирование, гидростанвильрование, Изд-во АН Латв. ССР, Рига, 1964.
8. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов, М. Г. Воронков, ЖОХ, 1954, 24, 618.
9. G. Zinner, Angew. Chem., 1959, 71, 748.
10. Б. Н. Долгов, З. И. Сергеева, Н. А. Зубкова, З. М. Матвеева, М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 951.
11. Б. Н. Долгов, З. И. Сергеева, Н. А. Зубкова, М. Г. Воронков, ЖОХ 1960, 30, 3347.
12. З. И. Сергеева, З. М. Матвеева, М. Г. Воронков, ЖОХ, 1961, 31, 2017.

13. E. Sweet, бельг. пат. 614 394 (1962); C. A., 1962, 57, 15153.
14. R. W. Bott, C. Eaborn, E. R. A. Peeling, D. E. Webster, Proc. Chem. Soc., 1962, 337.
15. J. Pump, U. Wannagat, Mon., 1962, 93, 352.

ORGANOSILICON COMPOUNDS OF THE FURAN SERIES

VI. ORGANOSILICON DERIVATIVES OF NITROGEN- AND SULPHUR-CONTAINING FURANS

E. J. Lukevics, M. G. Voronkov

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

Received July 20, 1964

Five new furfurylaminoorganylsilanes and furfurylaminoalkyltriorganylsilanes have been prepared by the reactions of furfurylamine with organylchlorosilanes, chloroalkyltriorganylsilanes and organylhydrosilanes.

Furanaldoxime reacted with organylchlorosilanes in the presence of triethylamine forming O-silyl-substituted furanaldoximes.

It was established for the first time that dehydrocondensation of aldoximes with triorganylsilanes takes place in the presence of hexachloroplatinic acid.

Trimethylsilylamide of furoic acid has been prepared by the reaction of hexamethyldisilazane with furoic amide.

1-Furyl-4-(methyldiethylsilyl)butanone-1 has been prepared from furo-nitrile and 3-(methyldiethylsilyl)propylmagnesium chloride.

The first representatives of sulphur-containing organosilicon furan compounds have been prepared by the reaction of organylchlorosilanes with sodium furfurylmercaptide.