

УДК 547.558.5

## ГАЛОИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЛКИЛ(АРИЛ) ГАЛОИДСИЛАНОВ И ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ СИЛАНОВ

*К. А. Андрианов и А. И. Петрашко*

В последние годы широко проводятся исследования в области кремний-органических соединений, содержащих атомы галоидов в органических группах, связанных с атомом кремния. Эти исследования вызваны перспективностью использования указанных соединений в синтезе полироганосилоксанов.

Обширный фактический материал по методам синтеза галоидпроизводных алкил(арил)галоидсиланов и тетразамещенных силанов, их свойствам и применению разбросан по многочисленным периодическим изданиям. В ряде монографий и обзорных статей рассматриваются только отдельные вопросы этого направления в химии кремнийорганических соединений<sup>1-4</sup>. Это побудило нас обобщить накопившиеся экспериментальные данные, анализ которых уже сегодня позволяет выявить определенные закономерности протекания тех или иных реакций и процессов при синтезе и превращениях галоидных производных кремнийорганических соединений. Библиография — 677 наименований.

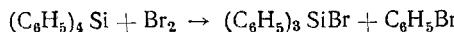
### ОГЛАВЛЕНИЕ

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| I. Методы синтеза . . . . . | 408 |
| II. Свойства . . . . .      | 425 |
| III. Применение . . . . .   | 439 |

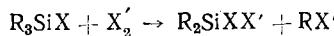
### I. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

#### 1. Галоидирование алкил(арил) галоидсиланов и тетразамещенных силанов

При действии галоидов на кремнийорганические соединения могут иметь место две реакции: 1) отщепление алкильной и арильной групп от атома кремния, например, при бромировании тетрафенилсилана<sup>5, 6</sup>:

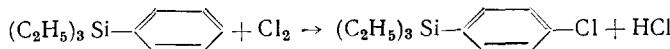


или при галоидировании триалкилгалоидсилана<sup>7</sup>:



где R = алкил, X и X' = галоиды.

Скорость этой реакции в зависимости от галоида, связанного с кремнием в алкилгалоидсилане (X), возрастает в ряду: Br < Cl < F < I; 2) галоидирование алкилкильных и арильных групп кремнийорганического соединения, как, например, при хлорировании триэтилфенилсилана<sup>8</sup>:



Практически обе реакции в большинстве случаев протекают одновременно. Преимущественное направление реакции зависит от условий проведения процесса, а также типа катализаторов.

### а. Галоидирование алкилгалоидсиланов и тетраалкилсиланов

Первые работы по хлорированию алкилхлорсиланов и тетразамещенных алкилсиланов относятся к 1945 г.<sup>9</sup>.

Хлорирование алкилхлорсиланов и тетраалкилсиланов может быть осуществлено действием хлора в жидкой или газовой фазе или действием хлористого сульфурила. Фотохимическое хлорирование метилхлорсиланов, в зависимости от структуры, протекает с различной скоростью и приводит к образованию хлорметилхлорсиланов с различной степенью замещения<sup>10–12</sup>.

При жидкофазном хлорировании триметилхлорсилана в присутствии азо-*бис*-изобутиронитрила состав продуктов реакции в основном зависит от отношения  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}/\text{Cl}_2$ . С увеличением этого отношения содержание полихлорзамещенных уменьшается и увеличивается выход  $\text{CH}_2\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ <sup>13</sup>. При соотношении  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}/\text{Cl}_2 = 1:4,15$  хлорирование протекает с образованием значительных количеств  $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{SiCl}$ <sup>14</sup>, а также три- и тетрахлорзамещенных<sup>15</sup>. Дальнейшее хлорирование в  $\text{CCl}_4$  приводит к получению *транс*-(трихлорметил)хлорсилана с выходом 50%.

Диметилдихлорсилан и метилтрихлорсилан хлорируются труднее, чем триметилхлорсилан. Установлено<sup>14–19</sup>, что замена одного метильного радикала в триметилхлорсилане на атом хлора снижает скорость хлорирования в 9 раз. В отличие от триметилхлорсилана при хлорировании диметилдихлорсилана на хлор последовательно замещаются атомы водорода одной метильной группы<sup>14, 16</sup>. Повышение температуры реакции от 0 до 24,4° увеличивает скорость процесса в 3 раза, однако соотношение между скоростями хлорирования  $\text{CH}_2\text{ClSiCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  сохраняется. При хлорировании газообразным хлором и температуре 60° в присутствии азо-*бис*-изобутиронитрила образуется *бис*-(трихлорметил)дихлорсилан (выход 40–50%)<sup>17</sup>. Реакция сопровождается побочным образованием  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CCl}_3\text{SiCl}_3$ <sup>18</sup>. Хлорирование  $\text{CH}_3(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2$  в аналогичных условиях приводит к образованию  $(\text{CCl}_3)_2\text{SiCl}_2$  с выходом ~60%. При жидкофазном фотохимическом хлорировании метилтрихлорсилана образуется преимущественно  $\text{CCl}_3\text{SiCl}_3$ <sup>20–23</sup>.

Значительное различие в скоростях хлорирования метильной и хлорметильной групп, связанных с атомом кремния, затрудняет получение хлорметилтрихлорсилана, который получают обычно, проводя реакцию с большим избытком метилтрихлорсилана<sup>24</sup> или непрерывно выводя образующийся хлорметилтрихлорсилан из зоны реакции<sup>25–33</sup>. При таком способе хлорирования метилтрихлорсилана, диметилдихлорсилана, триметилхлорсилана и тетраметилсилана образуются соответствующие монохлорпроизводные с хорошими выходами<sup>16, 28, 34, 35</sup>.

Применение азо-*бис*-изобутиронитрила в качестве инициатора при хлорировании метилтрихлорсилана, в отличие от инициирования УФ светом, позволяет получать  $\text{CH}_2\text{ClSiCl}_3$  даже в условиях, не предусматривающих вывода продукта хлорирования из реакционной зоны<sup>36</sup>, что указывает на определенное влияние на процесс хлорирования природы инициатора.

При жидкофазном хлорировании метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана перекись ацетилциклогексилсульфонила лучше инициирует процесс, чем азо-*бис*-изобутиронитрил<sup>37</sup>, однако применение этого инициатора способствует повышению выхода полихлорпроизводных.

Тетраметилсилан при жидкофазном хлорировании хлорируется легко<sup>38</sup>, так же как неопентан<sup>7</sup>. При этом, как и в случае триметилхлорсилана, введение второго атома хлора в молекулу приводит к образо-

ванию  $(CH_3)_2(CH_2Cl)_2Si$ <sup>39</sup>. При фотохимическом хлорировании метокситрихлорсилана<sup>40, 41</sup> образуется смесь  $CH_2ClOSiCl_3$  и  $CCl_3OSiCl_3$ <sup>42</sup>.

При использовании фтора в качестве инициатора хлорирование метилхлорсиланов протекает в темноте<sup>43, 44</sup>. Из диметилдихлорсилана этим методом получен  $CH_2Cl(CH_3)SiCl_2$  с выходом 50,2%, а при хлорировании триметилхлорсилана —  $CH_2Cl(CH_3)_2SiCl$  (40,9%) и  $CHCl_2(CH_3)_2SiCl$  (3,8%). Хлорирование метилтрихлорсилана при действии  $\gamma$ -излучения протекает с большой скоростью<sup>45, 46</sup>. Хлорирование полидиметилсилоксанового каучука при 0° под действием  $\gamma$ -излучения (источник  $Co^{60}$ ) легко протекает до введения в среднем двух атомов хлора в звено полимера, после чего скорость процесса резко замедляется<sup>47</sup>. В то же время хлорирование полидиметилсилоксанового каучука элементарным хлором в  $CCl_4$  в присутствии азо-бис-изобутиронитрила протекает медленно и сопровождается деструкцией с образованием труднорастворимых полимеров<sup>48</sup>.

При хлорировании гексаметилдисилана<sup>49</sup> получаются  $(CH_3)_3SiSi(CH_3)_2Cl$  (25%) и  $[CH_2Cl(CH_3)_2Si]_2$  (5,0%).

Метилсилоксаны при действии хлора, особенно при глубоком хлорировании, претерпевают распад с разрывом силоксановой связи<sup>30, 50–55</sup> за счет образующегося хлористого водорода.

При проведении реакции в мягких условиях и непрерывном выводе из сферы реакции продуктов хлорирования удается избежать разрыва связи Si—O—Si. Например, при хлорировании октаметилциклотетрасилоксана<sup>30, 56–58</sup> получен хлорметилгептаметилциклотетрасилоксан; более глубокое хлорирование в присутствии азо-бис-изобутиронитрила приводит к образованию трудно разделимой смеси хлорзамещенных<sup>59</sup>.

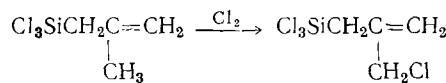
Тетраэтилсилан при инициировании УФ светом хлорируется с образованием моно- и дихлорпроизводных; реакция ускоряется пятихлористым фосфором<sup>60–62</sup>.

Фотохимическое хлорирование этилхлорсиланов с выводом продуктов хлорирования из зоны реакции позволяет получать  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлорэтилтрихлорсиланы в отношении 1:1,6<sup>63–68</sup>. Парафазное хлорирование этилтрихлорсилана при 350° приводит к образованию  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлорэтилпроизводных<sup>69</sup> в соотношении 1:1,08. При хлорировании метилэтэтилдихлорсилана при УФ облучении образуется преимущественно хлорметилэтэтилдихлорсилан<sup>70</sup>. Проведение реакции в жидкой фазе при облучении электрической лампой накаливания мощностью 150 W (16–21°) позволило получить метил- $\alpha$ -хлорэтилдихлорсилан с выходом 38% от проеагировавшего метилэтэтилдихлорсилана.  $CF_2HCF_2SiCl_3$  хлорируется при 150–200° с образованием  $CF_2ClCF_2SiCl_3$ <sup>71</sup>.

Хлорирование *n*-пропилтрихлорсилана приводит к образованию  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -хлорпроизводных в соотношении 0,7:1:1<sup>31</sup>. Изопропилтрихлорсилан хлорируется с преимущественным образованием  $\beta$ -хлоризопропилтрихлорсилана<sup>72</sup>. Для полученияmonoхлорпроизводных в случае хлорирования пропилтрихлорсиланов обязательным условием является удаление из зоны реакции продуктов хлорирования<sup>73–76</sup>.

При хлорировании  $CF_3CH_2CH_2SiCl_3$  под действием УФ облучения<sup>77</sup> связи C—H в  $\alpha$ -положении в 6,2 раза более восприимчивы к атаке хлора, чем в  $\beta$ -положении. При отношении  $Cl_2:CF_3CH_2CH_2SiCl_3=1,5$  и 25–100° образуется 80%  $CF_3CH_2CHClSiCl_3$  и 20%  $CF_3CHClCH_2SiCl_3$ ; в качестве примеси образуется  $CF_3CH_2CCl_2SiCl_3$ . Преимущественное образование  $\alpha$ -хлорпроизводных имеет место также при хлорировании  $CF_3CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$ <sup>78</sup>. Следовательно, как  $\beta$ -ориентант группа  $CF_3$  действует сильнее, чем метилдихлорсилильная и трихлорсилильная группы.

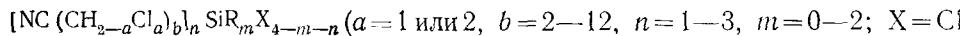
Винилтрихлорсилан в зависимости от температуры реакции хлорируется по-разному: при 200—350° протекает реакция замещения с образованием  $\text{CH}_2=\text{CClSiCl}_3$ ; при 160—200° хлор присоединяется по двойной связи с образованием  $\text{CH}_2\text{ClCHClSiCl}_3$ <sup>79</sup>. Метиллитрихлорсилан хлорируется с замещением водорода в метильной группе уже при комнатной температуре<sup>80, 81</sup>:



Заместительное хлорирование происходит также в случае изокротилтрихлорсилана<sup>82</sup>, однако присоединения хлора при хлорировании алкил- и (алкенил)алкилхлорсиланов является основной реакцией<sup>21, 23, 74, 79, 83—86</sup>.

Ряд работ посвящен хлорированию гексахлордисилметана<sup>31, 87</sup>, гексахлордисилэтина<sup>31, 88</sup> и других соединений этого типа<sup>39, 89, 90</sup>. При фотохлорировании 1,1,3,3,5,5,7,7-октаклор-1,3,5,7-тетрасилациклооктана<sup>91</sup> образуется 1,1,2,2,3,3,4,5,5,6,7,7,8-тридесахлор-1,3,5,7-тетрасилациклооктан.

Хлорцианалкилзамещенные силаны общего формулы



или F) получены хлорированием элементарным хлором при 20—80° и УФ облучении соответствующих цианалкилзамещенных галоидсиланов<sup>92</sup>.

Хлорирование алкилхлорсиланов и алкилзамещенных эфиров орто-кремневой кислоты хлористым сульфурилом протекает при нагревании в присутствии перекиси бензоила<sup>93—95</sup>.

Хлористый сульфурил является менее активным хлорирующим агентом, поэтому он рекомендуется для хлорирования метилхлорсиланов, когда необходимо избежать образования полихлорпроизводных<sup>96</sup>.

При хлорировании хлористым сульфурилом триметилхлорсилана в присутствии перекиси в среде хлорбензола образуется хлорметилдиметилхлорсилан<sup>97, 98</sup>. Метилтрихлорсилан в среде *o*-дихлорбензола при 80° хлорируется хлористым сульфурилом до хлорметилтрихлорсилана, однако его выход составляет всего ~2,6%<sup>23</sup>.

При УФ облучении диметилдихлорсилан реагирует с хлористым сульфурилом с большим трудом, давая незначительное количество хлорметилметилдихлорсилана<sup>99</sup>.

Этилхлорсиланы из-за более высокой температуры кипения хлорируются хлористым сульфурилом легко в отсутствие растворителей; при этом образуются  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлорэтилхлорсиланы<sup>21, 93, 100</sup>. Этильная группа хлорируется легче, чем метильная. Так, при хлорировании хлористым сульфурилом метилэтилдихлорсилана образуются главным образом  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлорэтилметилдихлорсиланы<sup>101</sup>. Тетраэтилсилан образует  $\alpha$ -хлорэтилпроизводные<sup>28, 63, 102, 103</sup>; при хлорировании этилтрихлорсилана, диэтилдихлорсилана и триэтилхлорсилана образуется смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлорэтилхлорсиланов<sup>93, 100, 104</sup>. Выход  $\beta$ -изомеров повышается с увеличением числа атомов хлора у кремния<sup>64</sup>.

Хлорирование *n*-пропилтрихлорсилана хлористым сульфурилом приводит к образованию  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -изомеров<sup>105</sup> в соотношении 1:3,5:3,1; изопропилтрихлорсиланы дают смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров<sup>106</sup> в соотношении 1:3,5. *тет*-Бутилтрихлорсилан образует при хлорировании  $\text{CH}_2\text{Cl}$

$(CH_3)_2CSiCl_3$ <sup>107</sup>. Гексаметилдисиан хлорируется хлористым сульфурилом до хлорметилпентаметилдисиана<sup>108</sup>.

Кремнийорганические спирты легко могут быть переведены в соответствующие галоидпроизводные под действием галоидводородов<sup>109–111, 113</sup>, тионилхлорида<sup>112–115</sup>, трехбромистого фосфора<sup>116–119</sup> и т. п.

Легко хлорируются хлористым сульфурилом *бис*-(трихлорсилил)метан и *бис*-(трихлорсилил)этан<sup>31</sup>, а также циклокарбосианы, содержащие у кремния атомы хлора<sup>120, 121</sup> и метильные группы<sup>122</sup>.

В качестве хлорирующего агента при хлорировании алкилзамещенных кремнийорганических соединений используется также *трет*-бутилгипохлорит<sup>123, 124</sup>.

Тетразамещенные силаны бромируются непосредственно бромом<sup>125–127</sup>, бромсукининимидом<sup>128–130</sup>. При бромировании тетраэтилсиана образуется  $(C_2H_5)_3SiCH_2BrCH_3$  и  $(C_2H_5)_3SiCBr_2CH_3$ <sup>125, 131–133</sup>. Легко бромируется тетра-*n*-пропилсиан<sup>134</sup>. Бромирование метилхлорсианов и тетраметилсиана проводят при УФ освещении и одновременном пропускании брома и хлора<sup>135</sup>. Этилхлорсианы при таком бромировании образуют смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -бромэтилсианов<sup>136, 137</sup>. Гексаметилдисилоксан в этих условиях образует бромметилпентаметилдисилоксан<sup>138</sup>.  $\beta$ -Цианэтилтрихлорсиан бромируется с образованием бромцианэтилтрихлорсиана<sup>139</sup>. Бромирование 1,1,2-трифенил-1-силацикlobутана N-бромсукининимидом приводит к получению 2-бром-1,1,2-трифенил-1-силацикlobутана<sup>140</sup>.

При действии брома на непредельные алкилхлорсианы и алкенилалкилсианы происходит присоединение брома по кратной связи<sup>71, 141–143</sup>.

### 6. Галоидирование арилгалоидсианов, арилалкилгалоидсианов и тетраарил(арилалкил)замещенных силанов

Прямое хлорирование фенилтриэтилсиана было осуществлено Ладенбургом<sup>144</sup>, однако интенсивное изучение этого процесса началось в 40-х годах нашего столетия, после появления патента<sup>145</sup>, посвященного хлорированию дифенилдихлорсиана и метилфенилдихлорсиана.

Хлорирование ароматических ядер кремнийорганических соединений протекает в присутствии в качестве катализаторов: металлического железа, иода, пятихлористого фосфора, треххлористой сурьмы, хлористого алюминия и инициируется УФ светом<sup>146</sup>.

Изучению реакции хлорирования фенилтрихлорсиана посвящено много работ<sup>147–159</sup>. В них было изучено получение хлорфенилтрихлорсианов всех степеней замещения водорода хлором в фенильной группе в различных условиях с использованием различных катализаторов.

Хлорирование фенилхлорсианов в присутствии иода и пятихлористого фосфора протекает при 110–140° без расщепления продуктов хлорирования, однако каталитическая активность этих веществ невелика. Поэтому они могут быть применены для получения монохлорпроизводных фенилтрихлорсиана и дифенилдихлорсиана.  $ICl$  и  $ICl_3$  реагируют с фенилтрихлорсианом при низкой температуре (–40°) с образованием  $C_6H_{5-n}Cl_nSiCl_3$  ( $n=1$  и 2), причем основным продуктом реакции является *m*-хлорфенилтрихлорсиан<sup>160</sup>. Реакция  $Cl_2C_6H_3SiCl_3$  с  $ICl_3$  при 20° приводит к  $Cl_3C_6H_2SiCl_3$ . Фотохимическое хлорирование фенилтрихлорсиана в присутствии иода при 20° приводит к образованию продукта неполного аддитивного хлорирования<sup>161</sup>  $C_6H_5Cl_4SiCl_3$ .

Расщепление связи Si–C в присутствии катализаторов возрастает по мере повышения температуры хлорирования; оно может быть све-

дено к минимуму при проведении реакции в более мягких условиях (например, при 20—30° в среде четыреххлористого углерода или какого-либо другого инертного по отношению к хлору растворителя). В случае применения в качестве катализатора хлористого алюминия или хлористого железа расщепление продуктов реакции происходит уже при 30° — в самом начале хлорирования. В присутствии треххлористой сурьмы этот процесс наблюдается при более глубоком хлорировании и при более высоких температурах<sup>162</sup>.

При хлорировании дифенилдихлорсилана при 70—80° в присутствии пятихлористой сурьмы процесс протекает с большим выделением тепла; основным продуктом реакции является ди-(трихлорфенил)дихлорсилан. Дальнейшим хлорированием при 120° может быть получен ди-(пентахлорфенил)дихлорсилан, однако при этом заметно интенсифицируется процесс расщепления связи Si—C.

Хлорирование при 100° и выше без катализаторов или хлорирование при облучении реакционной смеси УФ светом при 70° не вызывает расщепления связи Si—C у фенилтрихлорсилана и дифенилдихлорсилана.

На характер протекания процесса хлорирования фенилтрихлорсилана на свету (в темноте реакция не идет) и при УФ облучении существенное влияние оказывает температура<sup>153, 151, 163</sup>. При 0—2° имеет место присоединение хлора, при 95—100° наряду с присоединением идет замещение хлором атомов водорода фенильной группы; при 125—150° реакция протекает интенсивнее, чем в присутствии азо-бис-изобутиронитрила.

В зависимости от условий хлорирования группа SiCl<sub>3</sub> проявляет различный ориентирующий эффект. При хлорировании фенилтрихлорсилана в присутствии железа образуется смесь *m*-, *p*- и *o*-хлорфенилтрихлорсиланов в соотношении 74:2:24<sup>159</sup>, а при хлорировании фенилтрифторметилсилана соответственно 82:0:18<sup>164</sup>. Это показывает, что трихлорсilyльная и трифторметильная группы ориентируют замещение водорода бензольного ядра хлором, главным образом, в мета-положение. Хлорирование фенилтриметилсилана дает смесь *o*-, *p*- и *m*-хлорфенилтриметилсиланов в соотношении 24:25:51<sup>164</sup>.

При электрофильном хлорировании фенилтрихлорсилана в присутствии FeCl<sub>3</sub> и AlCl<sub>3</sub> группа SiCl<sub>3</sub> также является мета-ориентантом; орто-изомера образуется 28%<sup>159</sup>.

При фотохимическом хлорировании фенилтрихлорсилана при 120—150° в присутствии азо-бис-изобутиронитрила образуется 43% *o*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SiCl<sub>3</sub>. При использовании в качестве катализатора иода (как при освещении, так и в темноте) при 20° образуется 67% *o*-хлорфенилтрихлорсилана и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>SiCl<sub>3</sub>.

Полимеры, содержащие фенильные группы у атомов кремния, при хлорировании превращаются в соответствующие полимеры с хлорфенильными группами<sup>165</sup>. Следует отметить, что распределение хлора между фенильными группами во фракциях неравномерно: степень хлорирования увеличивается с уменьшением молекулярного веса фракций.

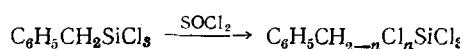
Хлорирование *p*-хлорфенилтрихлорсилана, фенилтрифторметилсилана<sup>164</sup> и тетрафенилсилана<sup>166</sup> осуществлено в присутствии FeCl<sub>3</sub> и SbCl<sub>5</sub> в качестве катализаторов в среде CCl<sub>4</sub> для уменьшения реакции расщепления связи Si—C.

При наличии у фенильной группы алкильных заместителей они хлорируются в первую очередь. При хлорировании *p*-толилтрихлорсилана получен *p*-трихлорметилфенилтрихлорсилан<sup>167, 168</sup>; проведение процесса при УФ освещении позволяет получить *p*-трихлорметилфенилтрихлор-

силан с выходом 92 %. *o*-Толилтрихлорсилан в этих условиях из-за стерических трудностей, создаваемых группой  $\text{SiCl}_3$ , не хлорируется<sup>168</sup>, в то же время *o*-толилтрифторсилан хлорируется легко.

Хлорирование этилфенилтрихлорсиланов привело к получению  $\text{C}_2\text{H}_{5-n}\text{Cl}_n\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ <sup>169</sup> и  $p\text{-CH}_2\text{ClCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ <sup>170, 171</sup>. *p*-Этилфенилтрихлорсилан легко хлорируется при освещении двумя люминесцентными лампами; образующийся  $p\text{-C}_2\text{H}_4\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$  используют для получения  $p\text{-CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SiCl}_3$ <sup>170, 172-174</sup>.

Соединения, у которых фенильные группы связаны с кремнием метиленовыми звеньями, легко хлорируются хлористым сульфурилом<sup>175</sup>:



По указанной реакции получен ряд соединений этого типа, например,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClSi}(\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CClSi}(\text{CH}_3)_3$  и др.<sup>93, 176-178</sup>, а также хлорзамещенные бензилтрихлорсилана и *p*-ксиленилтрихлорсилана<sup>176</sup>.

Направление реакции хлорирования фенилметилдихлорсилана определяется условиями проведения процесса. Использование в качестве катализаторов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{SbCl}_5$ <sup>180</sup>,  $\text{SbCl}_3$  при 10—15°, а также иода (проведение реакции в  $\text{CCl}_4$  или без растворителя)<sup>181</sup> приводит к замещению на хлор атомов водорода в фенильных группах хлорирования метильных групп в этих условиях не происходит, но реакция сопровождается расщеплением связи Si—Сарил, причем расщепление протекает легче, чем в случае дифенилдихлорсилана. Группа  $\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ , как и группа  $\text{SiCl}_3$ , ориентирует замещение водорода в бензольном ядре хлором в основном в мета-положении.

В присутствии азо-бис-изобутиронитрила хлорирование фенилметилдихлорсилана протекает с замещением на хлор атомов водорода в метильной группе; продуктом исчерпывающего хлорирования при 110—115° является  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2$ <sup>182, 183</sup>.

При фотохимическом хлорировании фенилметилдихлорсилана при 20—25° наряду с замещением хлором атомов водорода в метильной группе<sup>163</sup> происходит присоединение хлора к фенильной группе<sup>184</sup>.

Хлорирование фенилметилдихлорсилана на рассеянном дневном свете протекает по различным направлениям в зависимости от температуры реакции. При 0—5° единственной реакцией является присоединение хлора к фенильной группе с образованием гексахлорциклогексилметилдихлорсилана (выход 78,4 %)<sup>185</sup>; повышение температуры реакции до 20—25° приводит к уменьшению выхода  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$  до 46 % за счет образования дихлорфенилметилдихлорсилана (19,6 %)<sup>163, 186</sup>. С дальнейшим повышением температуры хлорирования, скорость реакции замещения возрастает и при 50—55° имеет место исключительно замещение водорода хлором в фенильной группе<sup>187</sup> с образованием  $\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{Cl}_n(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$  ( $n=2,3$ ); группа  $\text{CH}_3\text{SiCl}_2$  при этом является мета-ориентантом.

Фенилтрихлорметилдихлорсилан в отличие от фенилметилдихлорсилана не реагирует с хлором на рассеянном дневном свете при 110—115° в отсутствие инициирующих и катализирующих добавок<sup>188</sup>. При повышении температуры до 150° расщепляется связь Si—Сарил. В присутствии  $\text{SbCl}_3$  или иода образуется  $\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{Cl}_n(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2$  ( $n=1-3$ ). Группа  $\text{CCl}_3\text{SiCl}_2$ , как и  $\text{SiCl}_3$ , ориентирует вступающий в фенильное ядро атом хлора в основном в мета-положение.

При фотохимическом хлорировании  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2$  при 20—25° образуется  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_6(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2$ . Аналогичные результаты дает иницииро-

вание этой реакции азо-*bis*-изобутиронитрилом. Повышенную стабильность  $C_6H_5(CCl_3)SiCl_2$  по сравнению с  $C_6H_5(CH_3)SiCl_2$  в реакциях электрофильного и радикального хлорирования объясняют<sup>188</sup> увеличением в  $C_6H_5(CCl_3)SiCl_2$  электрофильности атома кремния вследствие замены электродонорной метильной группы на электроноакцепторную трихлорметильную.

При хлорировании (*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub> в присутствии азо-*bis*-изобутиронитрила при 110—115° на хлор в первую очередь замещается водород в метильной группе ароматического ядра<sup>189</sup>. При хлорировании трифенилметилсилана образуется трифенилтрихлорметилсилан<sup>190</sup>.

Хлорирование фенилметилдихлорсилана с помощью хлористого сульфурила в присутствии радикальных катализаторов проходит с замещением на хлор атомов водорода в метильных группах<sup>191</sup>; основным продуктом реакции при проведении процесса в присутствии азо-*bis*-изобутиронитрила является  $C_6H_5(CHCl_2)SiCl_2$ .

Хлорирование фенилметилдихлорсилана под действием  $\gamma$ -излучения (Co<sup>60</sup>) приводит к образованию  $C_6H_2Cl_3(CCl_3)SiCl_2$ <sup>47</sup>. При хлорировании в этих условиях полифенилметилсилоксанов наряду с замещением протекает также аддитивное хлорирование в фенильное ядро<sup>47, 192</sup>.

Получение бромарилхлорсиланов непосредственным бромированием арилтрихлорсиланов и диарилдихлорсиланов сопровождается реакцией расщепления связи Si—C. Эта реакция особенно резко проявляется при синтезе полибромфенилхлорсиланов.

При одновременном действии брома и хлора на фенилтрихлорсилан и освещении УФ светом бромфенилтрихлорсилан был получен с выходом 40%<sup>135, 193</sup>. При бромировании фенилтрифторметилсилана в присутствии железа идет интенсивное расщепление связи Si—C; выход бромфенилтрифторметилсилана составляет только 3,5%.

Из других ароматических хлорсиланов изучалось бромирование бензилтрихлорсилана<sup>194</sup>, *p*-толилтрихлорсилана<sup>195</sup>, тетра-*p*-толилсилана<sup>196</sup>. Было найдено, что группы  $-(CH_2)_nSiCl_mR_{3-n}$  являются сильными орто- и пара-ориентантами и активируют бензольное кольцо в реакциях электрофильного замещения<sup>197</sup>.

Бензилтритриметилсилан бромируется легче, чем бензилтрихлорсилан<sup>198</sup>: при кипячении его в растворе в CCl<sub>4</sub> с N-бромсукциниимидом образуется  $C_6H_5CHBrSi(CH_3)_3$  и  $C_6H_5CBr_2Si(CH_3)_3$ <sup>177</sup>. При бромировании  $R_3SiCH(C_6H_5)_2$  получены  $R_3SiC(C_6H_5)_2Br$  с выходом до 96%<sup>199</sup>. Аналогичным методом получен *p*-CH<sub>2</sub>BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>128</sup>. При действии N-бромсукциниимида на *o*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H получен *o*-CH<sub>2</sub>BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br<sup>200</sup>. N-Бромсукциниимидом легко бромируются 2:3-бенз-1-силациклоалканы<sup>201</sup> с образованием 4-бромзамещенных.

Образование *p*-бромбензилтрифторметилсилана при бромировании бензилтрифторметилсилана протекает без расщепления связи Si—C<sup>164</sup>.

Бромирование фенилметилдихлорсилана в отсутствие катализатора при 0—25° приводит к получению  $C_6H_5-nBr_n(CH_3)SiCl_2$  и не сопровождается расщеплением связи Si—C<sup>202</sup>. В присутствии катализаторов (иод, SbCl<sub>3</sub>) при 10—15° образование указанных продуктов сопровождается расщеплением связи Si—C<sub>арил</sub>. В обоих случаях группа CH<sub>3</sub>SiCl<sub>2</sub> является мета-ориентантом.

При бромировании BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> образуется 92,5% триметилбромсилана и 92,7% дибромбензола.

Было изучено также бромирование арилсиланов, содержащих в фенильной группе ацетамидную<sup>203</sup>, диметиламинную<sup>204</sup> и гидроксилную<sup>205</sup> группы и 9-флуоренилтриметилсилана<sup>206</sup>.

## 2. Присоединение триоргано(галоид) сиильной группы к непредельным галоидуглеводородам

Реакция присоединения триоргано(галоид)сиильной группы к непредельным галоидуглеводородам впервые осуществлена в начале 50-х годов<sup>207, 208</sup>.

Присоединение гидридсиланов к галоидзамещенным этиленам проходит труднее, чем к этилену. В зависимости от типа и количества атомов галоида в молекуле галоидзамещенные этилена по уменьшению реакционной способности в присутствии платиновых катализаторов могут быть расположены в ряд<sup>209-213</sup>:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{CF}_2 > \text{CF}_2=\text{CFCI} > \text{CF}_2=\text{CF}_2$ .

Алкилдихлорсиланы с трудом присоединяются к тетрафторэтилену в присутствии платины или палладия на носителях<sup>211, 214, 215</sup>,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>211, 213</sup> и под действием  $\gamma$ -излучения<sup>216</sup>. Лучше реакция протекает при инициировании озоном<sup>217-219</sup>; максимальный выход продуктов присоединения имеет место при инициировании реакции УФ светом<sup>220-222</sup>. В этих условиях  $\text{SiH}_4$  присоединяется к  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  с образованием тетрафторэтилсиланов всех степеней замещения<sup>224</sup>.

Трихлорсилан легче присоединяется к галоидэтиленам, при этом инициирование реакции УФ светом также является наиболее эффективным<sup>225, 226</sup>.

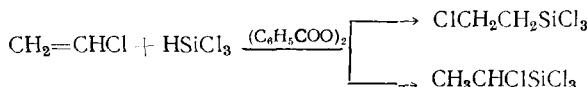
Радиационно-химический синтез под действием  $\gamma$ -облучения возможно осуществлять только при условии, что скорость полимеризации галоидолефина ниже, чем реакции присоединения. Максимальный выход продуктов присоединения имеет место при содержании в исходной смеси реагентов 1 моля олефина на 1 атом водорода гидридсилана<sup>216</sup>.

Олефины общей формулы  $\text{RR}'\text{C}=\text{CR}''\text{R}'''$  присоединяют гидриды кремния формулы  $\text{SiH}_{4-m-n}\text{X}_n\text{Z}_m$  ( $\text{X}$  — галоид,  $\text{Z}$  — алкил,  $n=2$  или 3,  $m=0$  или 1;  $\text{R}$ ,  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''$  и  $\text{R}'''$  —  $\text{H}$ , алкил или арил, причем по крайней мере одна группа — электроотрицательная) в присутствии каталитических количеств третичных аминов<sup>227</sup>. Реакция протекает при 25—130° и давлении 3,5—17,5 атм.

Порядок присоединения зависит от природы реагирующих соединений и типа катализатора. К 1,1-дифторэтилену гидридсиланы в присутствии платиновых катализаторов присоединяются таким образом, что сиильная группа становится у углеродного атома метиленовой группы:



Присоединение трихлорсилана к хлорэтилену в присутствии перекиси бензоила протекает по двум направлениям<sup>224</sup>:

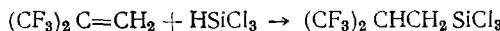


Порядок присоединения трихлорсилана к трифторхлорэтилену не установлен: по мнению одних исследователей<sup>214, 215, 228</sup>, сиильная группа присоединяется к группе  $\text{CFCI}$ , по мнению других<sup>225, 226</sup>, — к группе  $\text{CF}_2$ .

С перфторпропиленом гидридсиланы реагируют еще труднее, чем с перфторэтиленом<sup>226</sup>. Если двойная связь не экранирована атомами фтора, присоединение протекает значительно легче, хотя и несколько труд-

нее, чем к пропилену. Например, гидридсиланы присоединяются к трифторпропилену под влиянием УФ облучения<sup>226, 229-231</sup>, перекисей<sup>226</sup>, платины на угле<sup>228, 232, 233</sup>,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>234-236</sup>.

В присутствии платинохлористоводородной кислоты  $\text{HSiCl}_3$  присоединяется к  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ <sup>237</sup>:

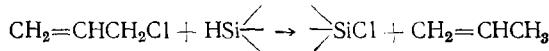


Дихлорсилан в присутствии радикальных инициаторов присоединяется к фторированным олефинам с образованием соединений общей формулы  $(\text{RCF}_2\text{CHR}'\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$ , где  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{F}$  или перфторалкильная группа,  $\text{R}'=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  или  $\text{C}_3\text{F}_7$ <sup>238</sup>.

Дифторпропилен  $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  присоединяет органогидридхлорсиланы легче, чем  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ <sup>239</sup>.

Легко реагируют с гидридсиланами  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ <sup>230, 240-242</sup>,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ <sup>228, 229, 232, 240</sup>, труднее —  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ <sup>226</sup>. В присутствии платинохлористоводородной кислоты соединения формул  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{RSiHCl}_2$  и  $\text{R}_3\text{SiH}$  присоединяются к 3,4-дихлорбутену-1 исключительно по правилу Фармера; присоединение к 1,4-дихлорбутену-2 сопровождается образованием аномальных продуктов реакции<sup>243</sup>.

Присоединение гидридсиланов к хлористому аллилу легко протекает под действием УФ света и перекисей<sup>244</sup>, платины на носителях<sup>245</sup>, комплексных солей  $\text{PtCl}_2$ <sup>246</sup>. Наряду с реакцией присоединения имеет место восстановление хлористого аллила гидридсиланом<sup>247</sup>:



С бромистым аллилом метилдихлорсилан реагирует в присутствии платинохлористоводородной кислоты с образованием  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si} \cdot (\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ <sup>248, 249</sup>; реакция идет труднее, чем с хлористым аллилом.

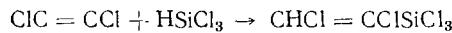
Реакция присоединения гидридсиланов к хлористому металлилу в присутствии платины на носителях<sup>214, 250, 251</sup> или  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>248-252</sup> протекает с более высокими выходами, чем в случае хлористого аллила.

Удаление электроотрицательных групп или атомов от двойной связи способствует повышению реакционной способности галоидолефинов в реакциях присоединения<sup>214</sup>.

Трихлорсилан присоединяется к *m*- и *p*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  с образованием  $\text{ClC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{SiCl}_3$  с примесью  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{SiCl}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  о-хлорзамещенное присоединение трихлорсилан с образованием только  $\text{ClC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{SiCl}_3$ <sup>253</sup>.

Присоединение трихлорсилана и метилдихлорсилана к хлорбутенам в присутствии платины сопровождается аллильной перегруппировкой, отщеплением хлора в аллильном положении и перемещением двойной связи<sup>254</sup>.

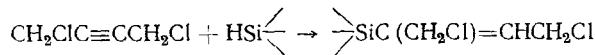
Соединения с тройной связью реагируют с гидридсиланами с образованием галоидалкенилсиланов. Этим путем был получен  $\alpha$ ,  $\beta$ -дихлорвинилтрихлорсилан<sup>255, 256</sup>:



Эта реакция ускоряется в присутствии перекисей, при облучении УФ светом или при нагревании до температур, близких к температуре разложения дихлорацетилена.

В присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $\text{RSiHCl}_2$  ( $\text{R}=\text{Cl}$  или  $\text{CH}_3$ ) энергично присоединяются к  $\text{CH}_2\text{ClC}\equiv\text{CH}$  с образованием равных количеств  $\text{RCl}_2\text{SiCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$  и  $\text{RCl}_2\text{SiC}(\equiv\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$ <sup>257</sup>. Аналогично протека-

ет реакция с  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ <sup>258</sup>. 1,4-дихлорбутин реагирует с  $\text{HSiR}_x\text{Cl}_{3-x}$  по схеме<sup>243</sup>:



Триорганосиланы присоединяются к  $\text{CX}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CR}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$  по правилу Фармера с образованием:

$\text{CX}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CR}_3)\text{CH}=\text{CHSiR}'_3$ , где  $\text{R}=\text{H}$  или  $\text{CH}_3$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ;  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  или  $\text{C}_3\text{H}_7$ <sup>259</sup>.

В реакции с 1,1,2,2-тетрафторэтилаллиловым эфиром<sup>210, 212, 260-262</sup> в присутствии платиновых катализаторов алкилгалоидгидридиланы по убывающей активности располагаются в ряд:



Наиболее легко к указанному эфиру присоединяются арилдихлорсиланы<sup>263</sup>.

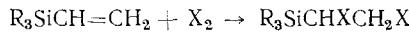
Присоединение  $\text{R}_n\text{SiHX}_{3-n}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $n=0, 1, 3$ ;  $\text{X}=\text{галоид}$ ) к виниловым эфирам типа  $\text{R}'\text{OCH}=\text{CH}_2$  ( $\text{R}'=p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), приводящее к образованию  $\text{R}'\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SiR}_n\text{X}_{3-n}$ , сопровождается  $\beta$ -распадом, который приводит к получению  $\text{R}'\text{OSiR}_n\text{X}_{3-n}$ <sup>264</sup>.

Направление реакции присоединения гидридиланов к ненасыщенным галоидгидринам зависит от положения двойной связи относительно атома углерода, связанного с галоидом<sup>265, 266</sup>.

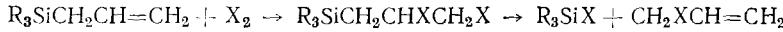
В присутствии платинохлористоводородной кислоты  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  и  $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  присоединяются к 2-хлорметилбисицикло-[2,2,1]-гептену-5<sup>267</sup>.

### 3. Присоединение галоидов по кратным связям алкенилсиланов

Присоединение галоидов хорошо проходит практически к любым кремнийорганическим соединениям, содержащим кратную связь. Если кремнийорганическое соединение содержит у атома кремния винильную группу или другую группу с  $\alpha$ -положением двойной связи, то образуются  $\alpha, \beta$ -дигалоидалкилсиланы, которые термически достаточно устойчивы:



( $\text{X}=\text{галоид}$ ). Если двойная связь находится в  $\beta$ -положении к атому кремния, то при реакции с галоидами образуются  $\beta, \gamma$ -дигалоидалкилсиланы, которые термически неустойчивы и претерпевают так называемый  $\beta$ -распад<sup>268</sup>:



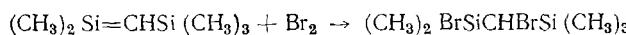
Легко распадаются при низких температурах  $\beta, \beta$ -дифторалкилзамещенные кремнийорганические соединения, а также  $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -тетрафторэтилзамещенные<sup>269</sup>. Соединения с  $\gamma$ - и более далеким положением двойной связи относительно атома кремния легко присоединяют галоиды, образуя устойчивые дигалоидалкилсиланы. Например, пиролиз  $\gamma, \gamma, \gamma$ -трифторпропилзамещенных кремнийорганических соединений наблюдается лишь при температурах выше 550°<sup>269</sup>. Термическая стабильность дигалоидалкилсиланов в значительной степени зависит от природы остальных заместителей у атома кремния. Наличие трихлорсилильной группы

резко увеличивает термическую стабильность даже  $\beta,\gamma$ -дихлоралкилсиланов.

Изучению реакции присоединения галоидов к различным алкенилсиланам посвящено много работ<sup>81, 143, 268, 270–279</sup>. В них описан синтез и свойства многочисленных галоидалкилсиланов. Ряд работ по этому вопросу появился в последние годы<sup>280–282</sup>. Установлено, что замена трех атомов водорода в винильной группе на фтор заметно уменьшает активность двойной связи в реакциях присоединения галоидов, галоидводородов и полигалоидметанов<sup>280</sup>.

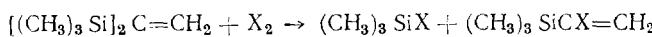
Легко присоединяют галоиды кремнийорганические соединения, содержащие силациклоалкеновые структуры. Например, 1,1-дихлорсилацикlopентен-2 присоединяет бром в  $\text{CCl}_4$  при  $0^\circ$  с образованием 1,1-дихлор-2,3-дibромсилацикlopентена<sup>283</sup>. Аналогично протекает реакция 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилацикlopентена с бромом и хлором<sup>284</sup>.

При газохроматографическом исследовании продуктов пиролиза  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  выделен  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ , который энергично реагирует с бромом<sup>285</sup>:



$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{C=O}$ , образующийся при термическом ( $120$ – $130^\circ$ ) распаде  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}=\text{COCH}_2\text{H}_5$ , присоединяет бром с образованием  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCHBrCOBr}$ <sup>286</sup>.

Реакция 1,1-бис-(треметилсилил)этилена с хлором и бромом приводит к отщеплению одной треметилсилильной группы<sup>287</sup>:



Присоединение брома к силилзамещенным ацетиленам ведет к образованию винильных производных<sup>141, 288–290</sup>.

Галоидводороды присоединяются к алкенилсиланам менее энергично, чем галоиды. Наличие атомов хлора у атома кремния сильно затормаживает, а наличие трех алкильных групп — ускоряет присоединение галоидводородов. При перемещении кратной связи из  $\alpha$ - и  $\beta$ -положение скорость присоединения растет, но далее в  $\gamma$ -положение — падает. Скорость присоединения галоидводородов к алкенилсиланам возрастает в ряду:  $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ . Присоединение галоидводородов, за исключением бромистого водорода, к аллил- и металлиалкилсиланам протекает по правилу Марковникова независимо от природы алкильных групп, связанных с кремнием<sup>291–295</sup>.

Реакция винилсодержащих кремнийорганических соединений с галоидводородами впервые была осуществлена по схеме<sup>296</sup>:



Последующие исследования<sup>275, 292, 297–300</sup> показали, что к винилсиланам присоединение галоидводородов проходит против правила Марковникова. Так же, как и в случае галоидов,  $\text{CF}_2=\text{CFSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  хуже присоединяет галоидводороды, чем  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ <sup>280</sup>.  $\text{HBr}$  может присоединяться к  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  как по правилу, так и вопреки правилу Марковникова<sup>116, 204</sup>.

Присоединение  $\text{HBr}$  и  $\text{HCl}$  к изопропенилтреметилсилану<sup>82, 275, 301</sup> и изокротилтреметилсилану<sup>82, 300, 302</sup> подчиняется правилу Марковникова, в то время как  $\text{HBr}$  присоединяется к  $\alpha,\beta$ -диметилвинилтреметилсилан-

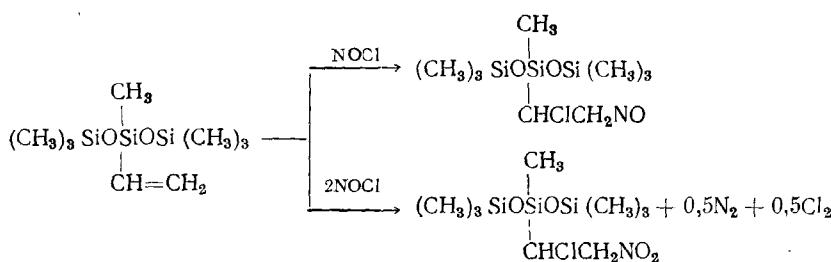
ну и  $\gamma$ ,  $\gamma$ -диметилаллилтриметилсилану вопреки правилу Марковникова<sup>82</sup>.

К силациклогептенам галоидводороды присоединяются с образованием соответствующих галоидзамещенных силациклогептанов<sup>283, 284</sup>.

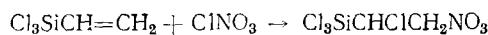
Как уже отмечалось, образующиеся при присоединении галоидводородов к  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельным силанам  $\beta$ -галоидсиланы являются весьма нестабильными соединениями, легко претерпевающими  $\beta$ -распад при действии различных реагентов<sup>173, 303</sup> или при повышенной температуре<sup>304-306</sup>. Кинетика термического распада  $\beta$ -хлорэтилтрихлорсилана<sup>305</sup> и  $\beta$ ,  $\beta$ -дифторэтилтрифторсилана<sup>307</sup> в газовой фазе хорошо описывается уравнением 1-го порядка.

В зависимости от типа триметилсилилалкадиинов-1,5 присоединение к ним галоидов и галоидводородов протекает различно<sup>308</sup>: а) к триметилсилилдипропаргилу бром присоединяется по обеим тройным связям, б) к 1-триметилсилоктадиину-1,5 — преимущественно к незамещенной кремнием тройной связи.  $\text{HBr}$  присоединяется к 1-триметилсилогексадиину-1,5 по двузамещенной тройной связи с частичным расщеплением аддукта по связи  $\text{C}-\text{Si}$ .

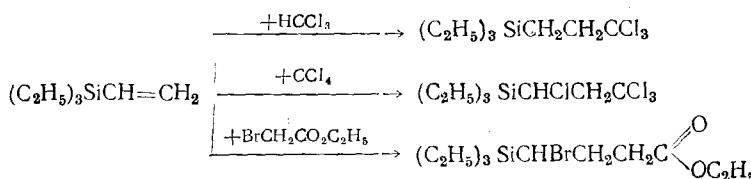
Нитрозохлорирование винилсодержащих кремнийорганических соединений протекает по двум направлениям<sup>309</sup>:



$\text{ClNO}_3$  присоединяется к винилтрихлорсилану по реакции<sup>310</sup>:

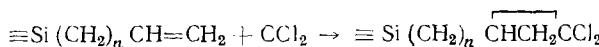


Присоединение полигалоидметанов и других галоидированных углеводородов к винилсиланам протекает с высокими выходами по реакциям<sup>280, 311-316</sup>:

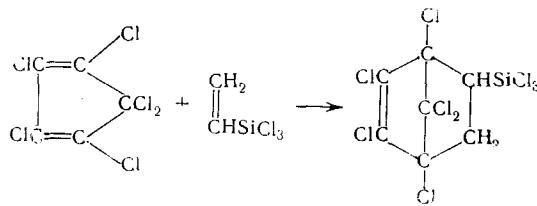


К винилсодержащим соединениям присоединяются также и полигалоидуглеводороды, содержащие фтор<sup>313, 314, 316, 318</sup>.

При взаимодействии  $\text{CHCl}_3$  и *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  с винил- и аллилсодержащими кремнийорганическими соединениями образуются соединения с дихлорциклогептановыми группами<sup>319-322</sup>:

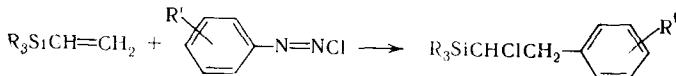


Винилтрихлорсилан легко вступает в диеновую конденсацию с циклопентадиеном и гексахлорцикlopентадиеном<sup>323-327</sup>:

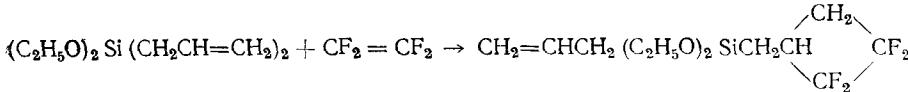


В аналогичную реакцию вступают также аллилметилдихлорсилан и 5,5-дифтортетрахлорцикlopентадиен<sup>328, 329</sup>; последний реагирует легче, чем гексахлорцикlopентадиен. Особенно легко вступают в реакцию диеновой конденсации с указанными соединениями алкенилсиланы, содержащие у кремния водород.

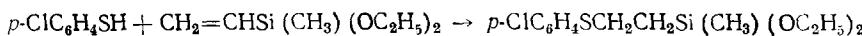
Винилсодержащие кремнийорганические соединения вступают в конденсацию Мейервейна с галоидными солями арилдиазония<sup>315</sup>:



Для получения галоидпроизводных кремнийорганических соединений использована также реакция алкенилсиланов с галоидолефина-ми<sup>317, 330</sup>:



Кремнийорганические соединения с галоидированными серусодержащими органическими группами получают по реакции<sup>331</sup>:



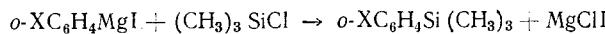
Реакция протекает при 60° под действием УФ облучения.

#### 4. Металлоорганический синтез

Металлоорганический синтез широко используется как препаративный метод для получения различных галоидзамещенных кремнийорганических соединений с известным положением галоида в органической группе, связанной с кремнием.

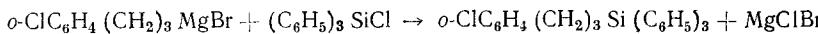
При реакции *p*-хлорфенилмагнийбромида с четыреххлористым кремнием получен *p*-хлорфенилтрихлорсилан<sup>332</sup>. Взаимодействием *p*-хлорфенилмагнийиода с метилтрихлорсиланом получен *p*-хлорфенилметилдихлорсилан<sup>333</sup>, с trimетилхлорсиланом — *p*-хлорфенилtrimетилсилан<sup>334</sup>, с трихлорсиланом — *p*-хлорфенилдихлорсилан<sup>335</sup>; с винилтрихлорсиланом — *p*-хлорфенилвенилдихлорсилан, с аллилтрихлорсиланом — *p*-хлорфенилаллилдихлорсилан<sup>336</sup>. Аналогично реагирует и *p*-хлорфенилмагнийбромид<sup>154, 333, 336, 337-341</sup>, однако *o*-хлорфенилмагнийбромид в указанные реакции не вступает<sup>153</sup>. Фенильную группу с галоид-

дом в орто-положении удается ввести при реакции *o*-галоидфенилмагний-иодида с органогалоидсиланами<sup>342</sup>:



(X=Cl, или F).

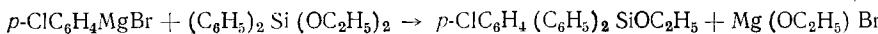
$\gamma$ -(*o*-Хлорфенил)-пропилмагнийбромид реагирует с трифенилхлорсиланом по реакции<sup>343</sup>:



Хлорбензилзамещенные получены при взаимодействии органохлорсиланов с *o*- и *p*-хлорбензилмагнийхлоридом и *m*-хлорбензилмагнийбромидом<sup>344, 345</sup>.

С помощью магнийорганического синтеза получены полихлорфенилалкилхлорсиланы  $\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{Cl}_n(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ <sup>154, 155</sup>. Из гексахлорбензола, магния и соответствующих галоидсиланов в растворе тетрагидрофурана получены перхлорфенилтрихлорсилан и черхлорфенилалкилдихлорсиланы<sup>346</sup>.

*p*-Хлорфенилмагнийбромид реагирует с дифенилдиэтоксисиланом по реакции<sup>347</sup>:



Фторфенилмагнийбромиды реагируют с четыреххлористым кремнием и алкилхлорсиланами с образованием фторфенилтрихлорсилана<sup>348</sup> и фторфенилалкилдихлорсиланов<sup>349</sup>. *p*-Фторфенилмагнийбромид реагирует с метилтрихлорсиланом медленно, при этом образуется метил-(*p*-фторфенил)дихлорсилан. Еще труднее идет реакция с дифторфенилмагнийбромидами, в результате которой получены 2,4- и 3,5- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ . Реакция с диметилдихлорсиланом протекает легче, чем с метилтрихлорсиланом; еще лучше с фторфенилмагнийбромидами реагирует метилтриэтоксисилан<sup>350</sup>.

Получение фторарилзамещенных силанов по реакции Гриньяра описано также в работах<sup>338, 351, 352</sup>. Этим методом получены также перфторфенилзамещенные силаны<sup>353</sup>, тетра-*m*-фторбензилсилан<sup>354</sup>, *m*-трифторметилфенилзамещенные силаны<sup>328, 348, 354-358</sup>.

Аналогично были получены бромпроизводные ароматических и жирноароматических соединений с известным положением брома в ядре<sup>332, 337, 338, 351, 359-370</sup>.

С помощью магнийорганических соединений из пентаметилдисилана получены *p*-хлорфенил- и *p*-бромфенилпентаметилдисиланы<sup>49</sup>. Из  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgCl}$  и  $\text{HSiCl}_3$  получены моно- и дизамещенные трифторпропилхлорсиланы<sup>234</sup>; при реакции  $\text{HSiCl}_3$  с  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgI}$  получен  $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiH}$ <sup>235</sup>.

Аналогично получают полностью и частично фторированные силаны<sup>371-376</sup>,  $\omega$ -хлоралкилсиланы<sup>377, 378</sup>, галоидсодержащие ацетиленовые силаны<sup>379</sup>.

Для получения галоидарилзамещенных кремнийорганических соединений также широко используются литийорганические соединения<sup>190, 380-382</sup>. Этот метод особенно эффективен для получения соединений, содержащих у атома кремния несколько пространственно емких групп. При взаимодействии *p*-бромфениллития с трифенилхлорсиланом получен *p*-бромфенилтрифенилсилан с выходом 75%<sup>383</sup>. 3,5-Дибромфениллитий реагирует с четыреххлористым кремнием, метилтрихлорсиланом и диметилдихлорсиланом<sup>384</sup> с образованием соответствующих дибромфе-

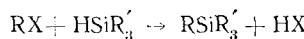
нилпроизводных. Из пентафторфениллития и четыреххлористого кремния получен тетраперфторфенилсилан<sup>385</sup>, из *m*-фторфениллития и фенилхлорсиланов синтезированы соединения формулы  $(m\text{-FC}_6\text{H}_4)_n\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_{4-n}$  ( $n=1-4$ )<sup>386</sup>.

Трибромметилтритриметилсилан был получен из трибромметиллития и триметилсилана<sup>387</sup>. *p*-Бром- и *p*-хлорфенилэтиллитий реагирует с четыреххлористым кремнием с образованием  $(p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C})_4\text{Si}(\text{X}=\text{Cl}$  или  $\text{Br}$ )<sup>388</sup>.

Натрийорганический синтез использован для введения хлорфенильных групп в *бис*-(оргanoхлорсилил)-замещенные бензола<sup>389</sup>: взаимодействием бромхлорбензола с *бис*-(фенилдихлорсилил)бензолом в присутствии натрия получен  $[(\text{ClC}_6\text{H}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}]_2\text{C}_6\text{H}_4$ ; аналогично из  $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{C}_6\text{H}_4$  получен  $[(\text{ClC}_6\text{H}_4)_3\text{Si}]_2\text{C}_6\text{H}_4$ .

## 5. Другие методы синтеза

Из других методов получения галоидпроизводных алкил(арил)галоидсиланов и тетразамещенных силанов интересна реакция высокотемпературной конденсации алкил- и арилгалоидов с гидридхлорсиланами. Эта реакция впервые описана в 1949 г.<sup>390, 391</sup> применительно к синтезу алкил- и алкенилсиланов:



( $\text{R}$ =алкильная или алкенильная группа,  $\text{X}$ =галоид). В дальнейшем она с успехом была использована для синтеза галоидарилзамещенных силанов.

Реакция может осуществляться в жидкой фазе под давлением или в газовой фазе при атмосферном давлении и 300—700°. Температура реакции может быть значительно снижена в случае применения катализаторов и инициаторов. Таковыми являются галоидные соли алюминия и бора<sup>392-394</sup>, окись алюминия<sup>390, 395</sup>, палладий<sup>396</sup>, перекись бензоила и УФ свет<sup>226, 397</sup>.

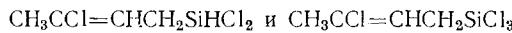
Реакция дихлор- и трихлорбензолов с трихлорсиланом и метилдихлорсиланом при 525° в паровой фазе над палладием приводит к синтезу соответствующих хлор- и дихлорфенилхлорсиланов<sup>396, 398</sup>. *p*-Дихлорбензол реагирует с метилфенилхлорсиланом<sup>399</sup> с образованием *p*-хлорфенилметилфенилхлорсилана, а с диметилхлорсиланом<sup>400</sup> — с образованием *p*-хлорфенилдиметилхлорсилана.

Гексафторбензол реагирует с трихлорсиланом с образованием пентафторфенилдихлорфторсилана и смеси изомеров *бис*-(дихлорфторсилил)бензола<sup>401</sup>.

Хлорпроизводные тиофена (как и сам тиофен) в реакции конденсации с гидридсиланами обладают значительно большей реакционной способностью, чем бензол и его хлорпроизводные<sup>402</sup>. Конденсацией кремнийгидридов с 2,5-дихлортиофеном в паровой фазе при 570—580° получены 2-хлор-5-трихлорсилитиофен и 2-хлор-5-метилдихлорсилитиофен.

Этот метод позволил легко получать из дихлорэтитена<sup>85, 210, 400, 403, 404</sup>, трихлорэтилена<sup>85, 210, 398, 405</sup> и трихлорсилана, метил- и этилдихлорсиланов, диметилхлорсилана, дихлорсилана и метилхлорсилана соответствующие хлорвинилхлорсиланы.

При конденсации 1,3-дихлорбутена-2 с дихлорсиланом и трихлорсиланом<sup>406</sup> получены соответственно:

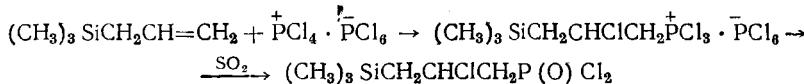


При взаимодействии дифторида кремния с гексафторбензолом<sup>407</sup> получен пентафторфенилтрифторметилсилен  $C_6F_5SiF_3$  и смесь изомеров *бис*-(трифторметилсилен)бензола.

Хлорметилирование бензилдиметилхлорсилана с помощью  $CH_2O$  в дымящей соляной кислоте без катализатора приводит к получению  $ClCH_2C_6H_4CH_2Si(CH_3)_2Cl$ ; в присутствии  $ZnCl_2$  хлорметилирование сопровождается побочными процессами<sup>408</sup>. Хлорметилирование бензилтриалкилсиланов  $R_3SiCH_2C_6H_5$  37%-ным водным раствором формалина, а также паравормальдегидом в  $CCl_4$  и  $CH_3COOH$  приводит к образованию  $CH_2ClC_6H_4CH_2SiR_3$ <sup>409, 410</sup>. С ростом величины R реакция затрудняется. В зависимости от условий реакции образуется различное количество и *p*-хлорметильных производных; хлорметилирование в воде приводит к образованию *p*-изомера в количестве более 90%.

Окись  $\alpha$ -метилтритиометилена реагирует с органохлорсиланами с образованием хлораллоксипроизводных<sup>411</sup>. Взаимодействием окиси этилена с метилхлорметилфенилхлорсиланом, хлорфенилтрихлорсиланом и диметилдихлорметилхлорсиланом получены соответствующие  $\beta$ -хлорэтоксисиланы<sup>412</sup>.

Интересно протекает реакция пятихлористого фосфора с триметилсиленом<sup>413</sup>:



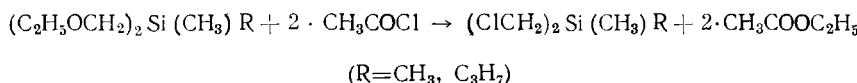
Тетра-(2,4,6-трихлорфенокси)силен и тетра-(пентахлорфенокси)силен получены из соответствующих фенолятов и четыреххлористого кремния<sup>414</sup>. Взаимодействием триорганихлорсиланов с  $CH_2FCOONa$  и триоргансоэтиксисиланов с  $CH_2FCOONa$  получены галоидзамещенные общей формулы  $R_3SiOCOCH_2X$  (X=F или Br)<sup>415</sup>.

При обработке карбинонов  $R_3SiC \equiv CCR'R''OH$  концентрированной соляной кислотой или хлористым сульфурилом<sup>416-418</sup> получаются соответствующие соединения с атомом хлора в органической группе  $R_3SiC \equiv CCR'R''Cl$ .

Аналогичная реакция имеет место при взаимодействии *p*-( $\beta$ -оксиэтил)фенилтритиометилсиленана с хлористым сульфурилом в присутствии  $CaCO_3$ <sup>412</sup>.

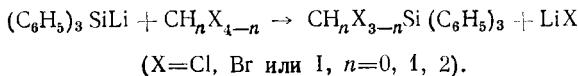
Кремнийсодержащие карбоновые кислоты при взаимодействии с хлористым сульфурилом переходят в соответствующие хлорангидриды<sup>419</sup>.

Хлорметилзамещенные кремнийорганические соединения могут быть получены по реакции<sup>420</sup>:



Фенилтрихлорсилан взаимодействует с диазометаном<sup>421</sup> с образованием фенилхлорметилдихлорсилана. Соединения общей формулы  $(C_6H_5)_nSiCl_{4-n}$ , где  $n > 1$ , в эту реакцию не вступают.

Трифенилсилиллитий реагирует с галоидметанами по реакции<sup>422</sup>:



## II. СВОЙСТВА

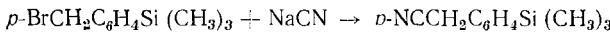
### 1. Реакции с участием галоида в органической группе

Атом галоида в органических группах кремнийорганических соединений способен вступать в реакции нуклеофильного замещения<sup>423–427</sup>.

α-Галоидалкилзамещенные органосиланы исключительно инертны к электрофильным агентам, однако значительно более реакционноспособны к нуклеофильным агентам, чем соответствующие галоидуглеводороды.

α-Хлорпроизводные в большинстве реакций более реакционноспособны, чем γ-производные. На реакционную способность хлора в соединениях типа  $R_n(CH_3)_{3-n}SiCH_2Cl$  ( $R = C_6H_5$ ,  $p$ -ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>;  $n = 1$ –3) существенное влияние оказывает количество фенильных групп у атома кремния: по мере возрастания их количества резко снижается скорость реакций замещения, что связано с пространственным влиянием фенильных групп<sup>428</sup>.

α-Галоидалкилтриалкилсиланы легко превращаются в соответствующие нитрилы. Соединения общей формулы  $R_nSi[(CH_2)_xBr]_{4-n}$  количественно реагируют в спирте с NaCN и KCN с образованием  $R_nSi[(CH_2)_xCN]_{4-n}$ <sup>429, 430</sup>; в случае хлорметильных производных наблюдаются побочные реакции расщепления. Этим же методом получены цианалкилзамещенные органофторсиланы<sup>431</sup>. Замещением брома на цианильную группу в бромфенилзамещенных органоалкоксисиланах получены цианфенилоргanoалкоксисиланы<sup>432, 433</sup>. Аналогично протекает замещение брома в алкильном заместителе в ароматическом кольце<sup>112</sup>:



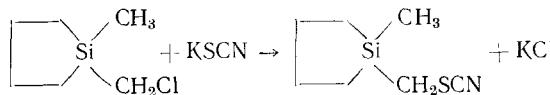
*p*-Бромфенилтритиометилсилан реагирует с CuCN в присутствии пиридина<sup>434</sup>:



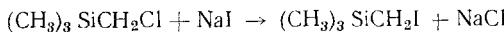
Из  $CH_2I(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$  и  $NaCH(CN)_2$  синтезирован  $(NC)_2CHCH_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ <sup>435</sup>. Аналогично получен более устойчивый  $CH_3(NC)_2CCH_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ .

Получаемые таким образом нитрилы могут быть легко превращены в соответствующие амины, спирты, кислоты.

Галоид в алкильной группе может быть замещен также на тиоциановую группу, например<sup>436</sup>:



Атом хлора в органических группах может быть легко замещен на иод<sup>436–440</sup>:



При реакции с KI стерический фактор групп, связанных с кремнием, играет существенную роль:  $C_6H_5(CH_3)_2SiCH_2Cl$  и  $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2CH_2Cl$  реагируют вдвое медленнее, чем  $(CH_3)_3SiCH_2Cl$ <sup>118, 437</sup>, в то время как  $(C_6H_5)_3SiCH_2Cl$  не реагирует вовсе<sup>119</sup>. α-Галоидалкилсиланы реагируют с KI в 3–5 раз быстрее, чем γ-галоидалкилзамещенные<sup>423</sup>.

В реакции с галогенидами щелочных металлов могут быть с успехом использованы также хлоралкилзамещенные дисиланы, например,  $ClCH_2(CH_3)_2SiSi(CH_3)_2CH_2Cl$  и  $(CH_3)_3SiSi(CH_3)_2CH_2Cl$ <sup>108</sup>.

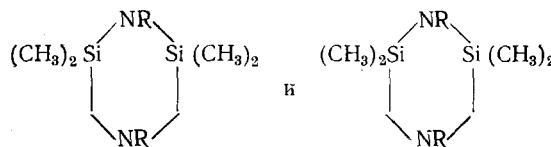
Под действием  $\text{LiAlH}_4$  галоидпроизводные тетразамещенные силаны гидрируются<sup>317</sup>:



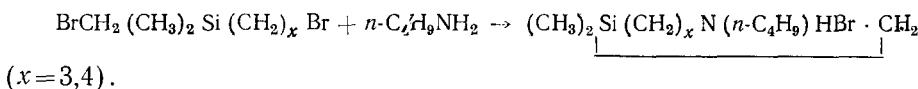
При обработке галоидалкилсиланов  $\text{AgNO}_2$  получаются нитрозопроизводные, а при обработке  $\text{NaNO}_2$  — нитропроизводные (в случае  $\gamma$ -иодпропилтриэтилсилана —  $\text{ONOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  и  $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , соответственно)<sup>441</sup>.

При нагревании  $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$  с  $\text{CaCO}_3$  атом хлора замещается на гидроксильную группу с образованием  $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ <sup>410</sup>.

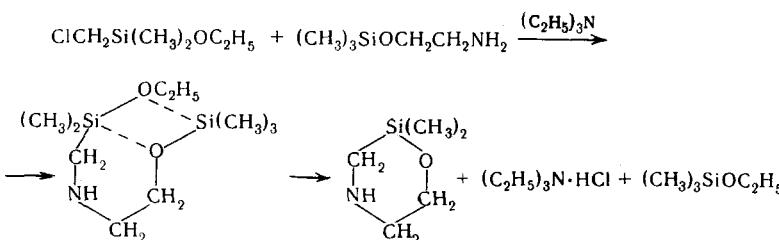
При реакции соединений типа  $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$  ( $n=1$  и 3) с аммиаком или аминами образуются кремнийорганические амины<sup>32, 176, 440, 442-446</sup>. При реакции бромметилдиметилхлорсилана с первичными аминами или  $\text{NH}_3$  образуется смесь 2,6- и 2,5-дисилапиперазинов<sup>447</sup>:



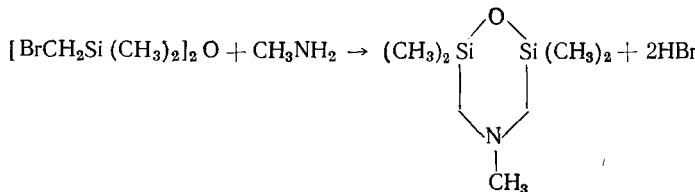
$\gamma$ -Бромпропил- и  $\delta$ -бромбутилдиметил-(бромметил) силаны реагируют с первичными аминами с образованием 3-сила-1-азациклоалканов<sup>448, 449</sup>:



$\alpha$ -Хлоралкилаллоксисиланы реагируют с 2-(триметилсилокси) этиламином<sup>450</sup> по реакции:

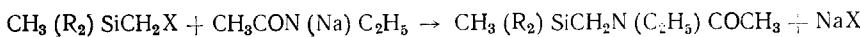


При взаимодействии 1,3-ди-(хлорметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с  $\beta$ -аминоэтокситриметилсиланом образуется 2,2,6,6-тетраметил-4-( $\beta$ -триметилсилоксиэтил)-1-окса-2,5-дисила-4-азациклогексан<sup>451, 452</sup>. 1,3-Ди-(бромметил)тетраметилдисилоксан реагирует с метиламином с образованием 2,2,4,6,6-пентаметил-2,6-дисиламорфолина<sup>447</sup>:



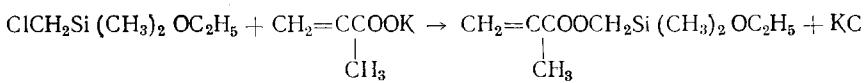
( $X$  = галоид,  $R$  = алкил).

Кремнийсодержащие амиды получают, обрабатывая галоидалкилtrialкилсиланы натрийациламидаами<sup>453, 454</sup>:

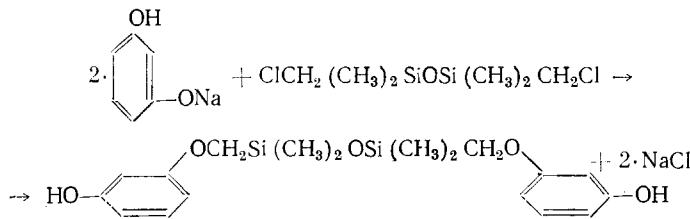


(X=галоид, R=алкил).

В описанных выше реакциях галоид в  $\alpha$ -положении к атому кремния более активен, чем в  $\gamma$ -положении. Обратная картина имеет место при реакциях с ацетатом калия: в этом случае большей активностью обладает галоид в  $\gamma$ -положении<sup>455</sup>. Синтезу кремнийсодержащих сложных эфиров этим методом посвящен ряд работ<sup>420, 436, 456-459</sup>. Особый интерес представляет реакция галоидалкилзамещенных силанов с солями непредельных кислот, в частности метакриловой, как метод синтеза непредельных кремнийорганических соединений:



В связи с этой реакцией следует указать также на взаимодействие хлорметилсилооксанов сmono- и двунатриевыми солями двухатомных фенолов<sup>460</sup>:



Кремнийсодержащие сложные эфиры получены также при реакции галоидалкилзамещенных силанов с натриймалоновым и натрийацетоуксусным эфирами<sup>461-468</sup>, а также хлорметилметилалкоксисиланов с различными кислотами в присутствии триэтиламина<sup>469</sup>.

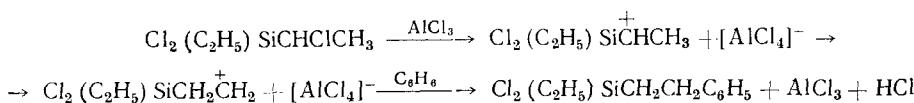
Кремнийсодержащие сложные эфиры используются для получения кремнийорганических спиртов<sup>57</sup>:



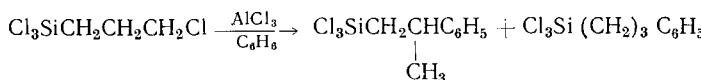
$\gamma$ -Хлоралкилtrialкилсиланы более реакционноспособны, чем  $\alpha$ -производные также в реакциях обмена хлора на алcoxи-группу при действии алкоголятов натрия на хлоралкилtrialкоксисиланы<sup>470</sup> и хлоралкилtrialкилсиланы<sup>471</sup>. По этой реакции получены также простые эфиры целлюлозы — триэтилсилилметилцеллюлоза и trimетилсилилметилцеллюлоза  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OCH}_2\text{SiR}_3)_x]_n$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sup>472</sup>.

В этих реакциях наряду с замещением хлора на эфирную группу наблюдается расщепление связи  $\text{Si}-\text{C}^{9, 10}$ , увеличивающееся с ростом длины радикала в алкоголяте натрия<sup>473</sup>.

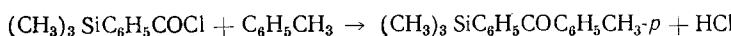
Изучение реакции взаимодействия галоидалкилхлорсиланов с ароматическими углеводородами в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса<sup>31, 474-479</sup> показало, что  $\beta$ - и  $\gamma$ -хлоралкилхлорсиланы более реакционноспособны, чем  $\alpha$ -хлорзамещенные. Реакционная способность возрастает с заменой хлора у атома кремния на алкильные группы. Указанные реакции используются для получения различных жирноароматических хлорсиланов. Механизм этой реакции в случае  $\alpha$ -хлоралкилзамещенных силанов может быть представлен следующим образом<sup>475</sup>:



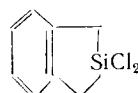
γ-Хлоралкилзамещенные реагируют по схеме<sup>478</sup>:



Соединения с галоидацильной группой могут быть использованы как ацилирующие агенты<sup>480</sup>:

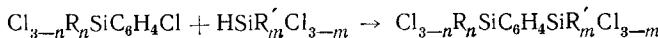


При действии AlCl<sub>3</sub> на хлорметилбензилдихлорсилан образуется 3 : 4-бенз-1,1-дихлорсилацикlopентан<sup>481</sup>:

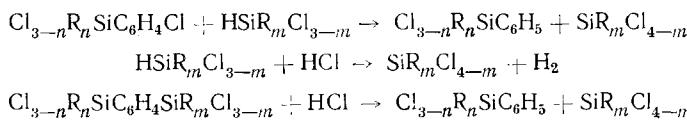


Кремнеалкилирование ароматических углеводородов дихлорметилхлорсиланами протекает нормально, но в случае α,α-, β,β- и α,β-дихлоралкилзамещенных осложняется восстановлением одной связи C—Cl водородом.

В последнее время начинает привлекать внимание реакция высокотемпературной конденсации хлорарилхлорсиланов с органохлоргидридсиланами, приводящая к образованию *бис*-(органохлорсилил)замещенных бензола<sup>399, 482-484</sup>:



Конденсация может протекать как в жидкой, так и в паровой фазе и сопровождается рядом побочных процессов. Например, при взаимодействии хлорфенилалкилхлорсиланов с алкилхлоргидридсиланами основную реакцию сопровождают следующие процессы<sup>485</sup>:



В реакции конденсации помимо хлорсиланов использованы также другие галоидсиланы, например хлорфенилтрифторметилсилан<sup>486</sup>.

При газофазной конденсации трихлорсилана и метилдихлорсилана с ClC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>SiCl<sub>3</sub> (смесь изомеров) образуются *бис*-(органохлорсилил)нафталины<sup>487</sup>.

При действии нуклеофильных и электрофильных реагентов на галоидалкилхлорсиланы помимо расщепления связи Si—C также протекают реакции отщепления галоидводорода, приводящие к образованию галоидсиланов с алкенильными радикалами.

Систематическое изучение этой реакции<sup>61, 82, 83, 86, 101, 102, 170, 171, 248, 274, 298, 488-508</sup> позволило установить и сформулировать основные закономерности<sup>509</sup> и определить границы применимости разных дегидрогалоидирующих агентов в этой реакции.

Легкость отщепления HCl от монохлоралкилхлорсиланов зависит от положения хлора относительно силильной группы и убывает в ряду: β>α>γ. От вторичных α- и β-хлоралкильных групп HCl отщепляется

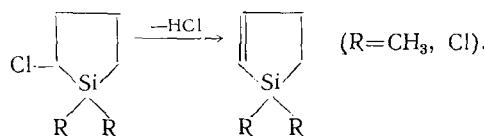
легче, чем от первичных.  $\text{HBr}$  отщепляется легче, чем  $\text{HCl}$ . При постепенной замене алкильных групп на хлор реакция  $\beta$ -распада соединений типа  $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  уступает место реакции дегидрохлорирования.

Хинолин, изохинолин, пиперидин дегидрохлорируют соединения с любыми силильными группами, при этом в случае хинолина отщепление  $\text{HCl}$  успешно проходит лишь от  $\beta$ -хлоралкильных групп, в то время как катализитические количества пиперидина способны вызывать отщепление  $\text{HCl}$  также от  $\gamma$ -хлоралкильных и хлорарильных групп. При дегидрохлорировании  $\beta, \gamma$ -дихлорпропилтрихлорсилана под действием  $\text{AlCl}_3$  образуется  $\gamma$ -хлораллилтрихлорсилан; при дегидрохлорировании хинолином примерно в равных количествах образуются  $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$  и  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CHCl}$ <sup>510</sup>.

При дегидрохлорировании 1-фенил-2-трихлорсилил-1,2-дихлорэтана и 1-фенил-1-трихлорсилил-1,2-дихлорэтана в присутствии  $\text{AlCl}_3$  образуется 1-фенил-2-хлорвинилтрихлорсилан<sup>511</sup>.

Полихлоралкилхлорсиланы дегидрохлорируются хинолином значительно легче, чем монохлорпроизводные.

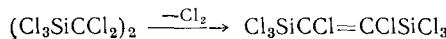
Силациклоалканы дегидрохлорируются при нагревании, а также в присутствии хинолина и *N*-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина<sup>120, 283, 512</sup> по реакции:



В отличие от 2-хлорзамещенного, 1,1,3-трихлорсилацикlopентан в аналогичных условиях переходит в 3-бутенилтрихлорсилан. Дегидробромирование 2-бром-1,1,2-трифенил-1-силацикlobутана приводит к образованию 1,1,2-трифенил-1-силацикlobутена-2<sup>140</sup>.

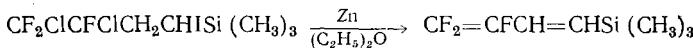
Дегидробромирование 2-цианбромэтилтрихлорсилана хинолином дает  $\beta$ -цианвинилтрихлорсилан<sup>139</sup>. Дегидрохлорированием  $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{SCH}-\text{ClCH}_3$  получен  $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{SCH}=\text{CH}_2$ <sup>513</sup>.

К рассмотренной реакции дегидрогалоидирования близко примыкает реакция дегалоидирования, ведущая к образованию силилзамещенных соединений этиленового и ацетиленового типа<sup>514</sup>. Например:

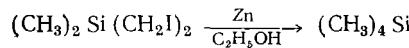


При дальнейшем дегалоидировании образуется  $\text{Cl}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiCl}_3$ . Реакция протекает при температуре выше  $100^\circ$  в присутствии меди.

В качестве дегидрохлорирующего и дегалоидирующего агента может быть использован также металлический цинк. Легкость отщепления галоидов в этом случае убывает в ряду:  $\text{I} > \text{Cl} > \text{Br}$ <sup>229, 317, 515</sup>; фтор не отщепляется. Например<sup>229</sup>:

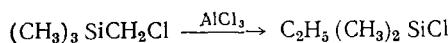


Ди-(иодметил)диметилсилан при взаимодействии с цинком в этиловом спирте восстанавливается до тетраметилсилана<sup>38</sup>:

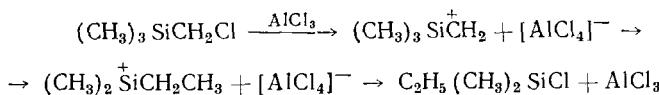


$\text{AlCl}_3$  может быть использован для дегидрохлорирования только соединений с трихлорсилильными группами; в других случаях происходит либо реакция распада, либо перегруппировка кремнийорганических сое-

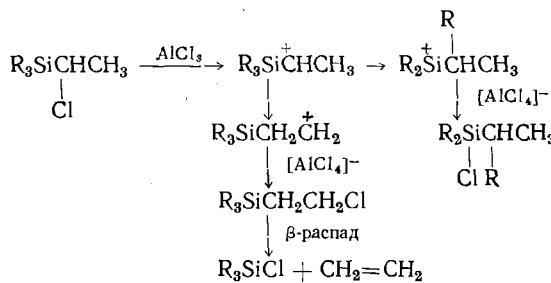
динений. Перегруппировка заключается в миграции алкильной группы от кремния к атому углерода<sup>265</sup>. Например<sup>516</sup>:



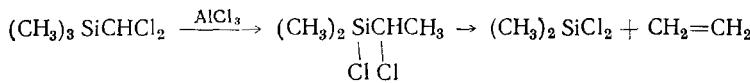
Механизм этой реакции может быть представлен следующим образом:



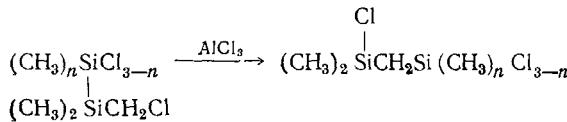
В случае  $\alpha$ -хлорэтилтриоргансилана реакция идет по двум направлениям<sup>103</sup>:



В случае дихлорметилтриметилсилана в первой стадии образуется  $\alpha$ -хлорэтилдиметилхлорсилан, который далее перегруппировывается по приведенной выше схеме:



$\text{AlCl}_3$  катализирует также миграцию триметилсилильной и диметилхлорсилильной групп<sup>87, 517</sup>:



Хлорметилпентаметилдисилан претерпевает аналогичную перегруппировку в присутствии этилата натрия<sup>108</sup> с образованием  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ .

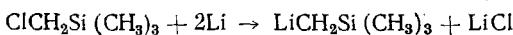
Ди-(хлорметил)тетраметилдисилан под действием  $\text{AlCl}_3$  в зависимости от условий перегруппировывается в  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCHClSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  или  $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{CHCH}_3$ <sup>108</sup>.

1-Хлорметил-1-метилсилазилклогептан под действием  $\text{AlCl}_3$  перегруппировывается в 1-хлорметил-1-метилсилазилклогексан<sup>436</sup>.

Хлор- и бромалкилтриоргансиланы (за исключением  $\beta$ -галоидпроизводных) легко образуют соответствующие магний- и литийорганические соединения, способные ко всем реакциям, свойственным реактивам Гриньара<sup>205, 518, 519</sup>. Имеется указание<sup>520</sup> на получение магнийорганических соединений типа  $\text{R}_3\text{SiO}(\text{CH}_2)_n\text{MgCl}$  ( $\text{R}$ =алкил или фенил;  $n=4-5$ ). Магнийорганические соединения могут быть получены также из галоидметилзамещенных органоциклоксиланов<sup>521</sup> и дисиланов<sup>108</sup>.

Кремнийорганические соединения, содержащие галоид в ароматическом ядре, связанном с кремнием непосредственно или через алкильные группы, образуют магний- и литийорганические соединения с высоким выходом<sup>531, 532, 387, 410, 480, 522–528</sup>.

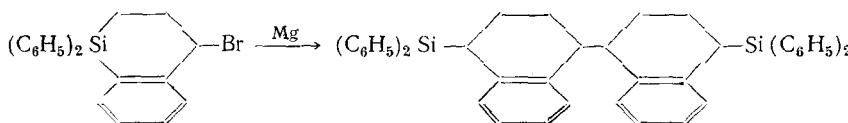
На образование литийорганических соединений существенное влияние оказывает стерический эффект органических групп, связанных с атомом кремния. Хлорметилтриметилсилан легко образует литийметил-триметилсилан<sup>529, 530</sup>:



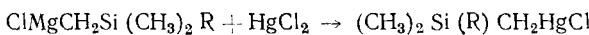
В то же время из хлорметилдиметилфенилсилана получить литийорганическое соединение не удалось<sup>531</sup>. Не вступает в реакцию с литием также  $\gamma$ -(*o*-хлорфенил)пропилтрифенилсилан. Однако все эти соединения легко образуют магнийорганические производные.

*p*-Хлорфенилдиметилсилан образует литий- и магнийорганические соединения<sup>532</sup>, при этом *p*-LiC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H легко конденсируется с образованием олигомеров с фениленсилильными звеньями.

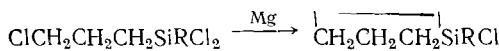
4-Бром-2,3-бенз-1,1-дифенил-1-силациклогидран реагирует с Mg по схеме<sup>201</sup>:



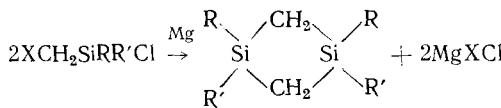
При действии суперсиланов магнийорганические соединения могут быть легко переведены в ртутьорганические<sup>92, 108, 471, 531, 533</sup>:



Галоидалкил(арил)силаны, содержащие у атома кремния реакционноспособные атомы или группы (галоид, OR), реагентов Гриньяра не образуют. Реакция между  $\gamma$ -хлоралкилхлорсиланами и Mg приводит к образованию силациклогидранов<sup>214, 534, 535</sup>:



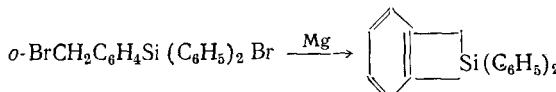
Галоидметилдигидроксисиланы реагируют с магнием в эфире или тетрагидрофуране с образованием дисилациклогидранов<sup>536–540</sup>:



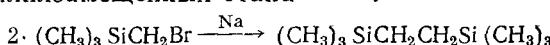
(X=Cl или Br; R и R'=CH<sub>3</sub> или C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

В тех же условиях BrR<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl превращается в 1,3,5-трисилациклогексан<sup>541</sup>.

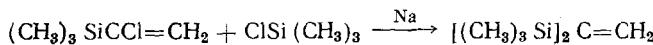
*o*-Бромметилфенилдифенилбромсилан реагирует в тех же условиях с магнием с образованием 2:3-бенз-1,1-дифенил-1-силациклогидрана-2<sup>200</sup>:



Галоидметилтриоргансиланы реагируют с натрием с образованием 1,2-триоргансилилзамещенных этана<sup>542, 543</sup>:



При совместной конденсации галоидалкилзамещенных силанов и триорганогалоидсиланов с натрием реакция протекает по схеме<sup>544</sup>:

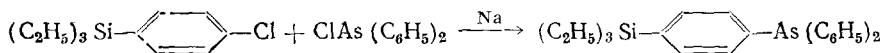


Этим методом был получен ряд дисилаолефинов<sup>545</sup>.

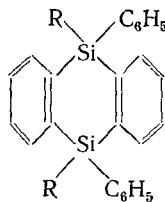
Использование в этой реакции дифункциональных соединений приводит к образованию силациклоалканов. Например,  $\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$  реагируют с натрием с образованием цикла состава  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]_4$ <sup>531</sup>.

Силациклогептан, образующийся при взаимодействии  $\text{RR}'\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$  со сплавом натрия и калия (при 260—280° в токе гелия), неустойчив и легко перегруппировывается в  $\text{R}'\text{RSiH}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ <sup>546</sup>. При взаимодействии хлорметилдиметилхлорсилана и диметилдихлорсилана с магнием, цинком или щелочными металлами выделены  $\omega$ ,  $\omega'$ -дихлорполидиметилметилены<sup>519</sup>; *m*- и *p*-галоидфенилдиорганические силаны реагируют с мелкораздробленным натрием или магнием с образованием силфениленовых полимеров линейной структуры<sup>547</sup>.

Конденсация с натрием может быть использована для замещения галоида в органической группе, например, мышьяком<sup>337</sup>:

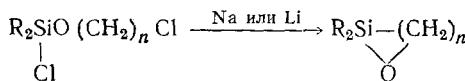


Взаимодействие  $\omega$ -(*o*-хлорфенил)-алкилдиоргансиланов с натрием приводит к образованию 2:3-бенз-1-силациклоалканов<sup>548</sup>.  $\text{o-ClC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{R})-(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}$  реагирует с натрием<sup>549</sup> с образованием *цис*- и *транс*-изомеров



$\gamma$ -(*o*-Хлорфенил)пропилтрифенилсилан реагирует с натрием с отщеплением фенильной группы и образованием 2:3-бенз-1,1-дифенилсилациклогексена-2<sup>348</sup>. С литием эта реакция не идет, однако тот же результат может быть получен при взаимодействии с литием  $\gamma$ -(*o*-хлорфенил)-пропилдифенилсилана.

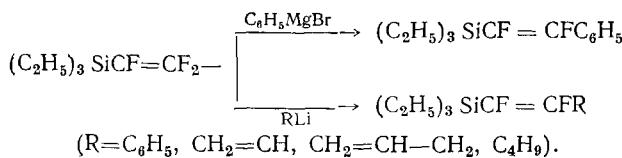
Галоидалкоксизамещенные органохлорсиланы под действием натрия или лития превращаются в циклические соединения по схеме<sup>550</sup>:



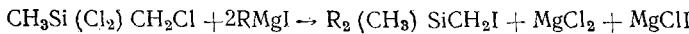
$\alpha$ - и  $\beta$ -Хлоралкилтрихлорсиланы при взаимодействии с магнийорганическими соединениями ведут себя по-разному:  $\text{CH}_3\text{CHClSiCl}_3$  с  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  образует соответствующее триметильное производное, а  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  претерпевает  $\beta$ -распад с образованием в конечном итоге тетраметилсилана и этилена<sup>173</sup>. Полобная реакция совершенно не имеет места при алкилировании реагентами Гриньяра  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -хлоралкилхлорсиланов. Впоследствии было установлено<sup>551</sup>, что взаимодействие  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  с реагентом Гриньяра протекает через триалкилхлорсиланы, которые образуются в результате  $\beta$ -распада; последние, реагируя

с реагентом Гриньяра, образуют тетраалкилсиланы. Параллельно с этими реакциями протекает реакция по связи C—Cl, таким образом,  $\beta$ -галоидалкилтрихлорсиланы способны вступать в обычную реакцию Гриньяра—Вюрца<sup>292, 293</sup>, выход получаемых при этом продуктов зависит от природы обоих реагентов. Используя эту реакцию, удалось частично заместить хлор в трихлорсилильной группе на органические группы<sup>552</sup>.

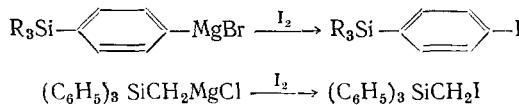
Перфторвинилтриоргансиланы легко реагируют с магний- и литий-органическими соединениями с замещением фтора в  $\beta$ -положении на органические группы<sup>553</sup>:



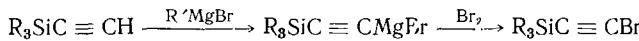
Галоидметилзамещенные органогалоидсиланы реагируют с магний-органическими соединениями с заменой галоида в метильной группе<sup>119, 554</sup>:



Аналогичный результат имеет место при взаимодействии с галоидами магнийорганических соединений, полученных на основе галоидалкил(арил)замещенных силанов<sup>555</sup>:



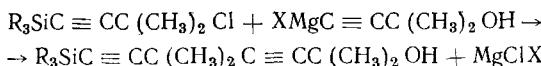
На этом же методе основано введение галоида в этинильную группу<sup>556</sup>:



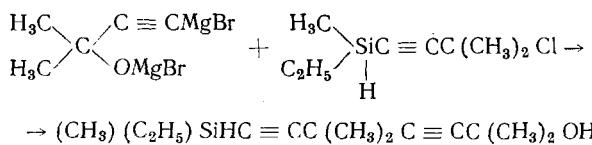
Реакция трихлорметилтриметилсилана с метилмагнийбромидом проходит с отщеплением трихлорметильной группы<sup>557</sup>.

Хлорзамещенные силацикlopентаны с  $CH_3MgI$  реагируют по-разному в зависимости от положения хлора в цикле<sup>283</sup>: 1,1,2-трихлорсилацикlopентан реагирует с замещением атомов хлора у атома кремния на метильные группы с образованием 1,1-диметил-2-хлорсилацикlopентана, в то время как 1,1,3-трихлорсилацикlopентан под действием  $CH_3MgI$  претерпевает перегруппировку с образованием 3-бутенилтрихлорсилана, который метилируется метилмагнийиодидом, переходя в  $CH_2=CHCH_2CH_2Si(CH_3)_3$ .

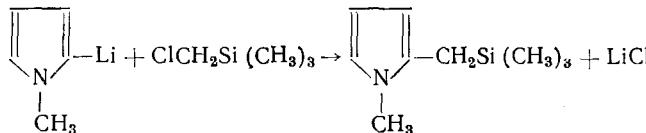
При реакции галоидпроизводных органогалоидсиланов с реагентом Иоичи в первую очередь протекает замещение галоида, связанного с атомом кремния<sup>558</sup>; например из  $(CH_3)_2(CH_2Cl)SiCl$  и  $HOC(R)(R')C \equiv CMgX$  получают  $HOC(R)(R')C \equiv CSi(CH_3)_2CH_2Cl$ . Галоидпроизводные тетразамещенных силанов реагируют по атому галоида, входящему в органическую группу<sup>418</sup>:



Эта реакция широко используется для получения кремнийорганических спиртов диацетиленового ряда<sup>559-562</sup>. Например:

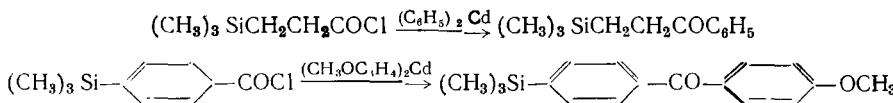


С помощью литийорганических соединений получены силилметилпирролы<sup>563</sup>:



Есть сообщение<sup>564</sup>, что при взаимодействии хлорметилтритиметилсилана с бутиллитием образуется триметилсиликарбен  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}$ , который при рекомбинации дает  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ .

Кремнийорганические ацилгалогениды реагируют с кадмийорганическими соединениями с образованием соответствующих кетонов<sup>110, 480</sup>:



Галоидалкилзамещенные силаны вступают в реакции с органическими производными фосфорных и фосфиновых кислот.

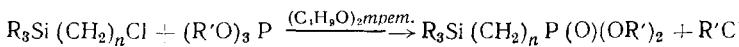
Арбузовской перегруппировкой  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ <sup>565</sup> и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ <sup>566</sup> с  $\text{R}_n(\text{R}'\text{O})_{3-n}$  ·  $\text{Si}(\text{CH}_2)_x\text{Cl}$  синтезированы соединения общей формулы  $\text{R}_n(\text{R}'\text{O})_{3-n}\text{Si}(\text{CH}_2)_x\text{P} \cdot (\text{O})(\text{R}'')\text{OC}_2\text{H}_5$  ( $\text{R}$  и  $\text{R}'$ -алкильные группы,  $\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$  или  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ).

С  $\text{R}_3\text{P}$  хлорметилтриалкилсиланы реагируют<sup>567, 568</sup> с образованием солей фосфония



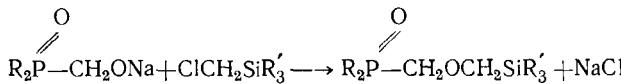
превращающихся при пиролизе в  $\text{R}_3\text{SiCH}=\text{PR}_3$ .

Триалкилсиликаты алкилфосфиновых кислот получают по реакции<sup>569, 570</sup>:



( $\text{R}$  и  $\text{R}'$ -алкильные группы,  $n=1$  или 3). Аналогично протекает реакция с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POC}_2\text{H}_5$ <sup>570, 571</sup>.

Диалкил-(триоргансилилметоксиметил)фосфинаты получены при реакции диалкил-(натрийоксиметил)фосфинатов с хлорметилтриоргансилианами<sup>572, 573</sup>:

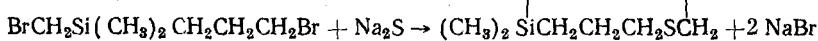


В этой реакции могут быть использованы соединения формулы  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{ONa}$ <sup>574</sup>, окиси фосфинов и их соли щелочных металлов<sup>575</sup>.

Хлор в хлорметильной группе может быть замещен также на остатки диалкил(арил)дитиофосфорных (дитиофосфиновых) кислот<sup>576</sup>. Хлор-

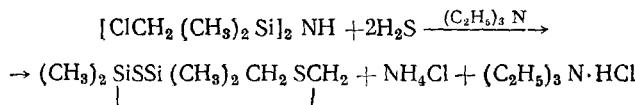
пропилметилдиэтоксисилан используется для получения  $\gamma$ -меркаптопропилметилдиэтоксисилана<sup>577</sup>.

Бромметил- $\gamma$ -бромпропилдиметилсилан реагирует с  $\text{Na}_2\text{S}$  с образованием 3-сила-1-тиоциклогексана<sup>448</sup>:



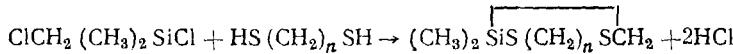
Аналогично из  $\delta$ -бромбутилпроизводного силана получается 3-сила-1-тиоциклогептан<sup>449</sup>.

Гетероциклы, содержащие кремний и серу, получают также по реакции<sup>578</sup>:



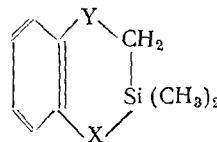
1,3-бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксан реагирует с  $\text{KSH}$  с образованием 2,2,6,6-тетраметил-1-окса-4-тио-2,6-дисилациклогексана<sup>579</sup>.

Хлорметилдиметилхлорсилан реагирует с тиолами<sup>580</sup>:

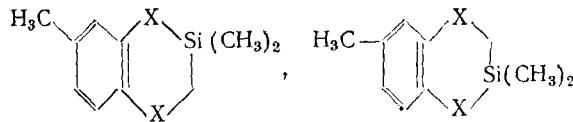


( $n=2, 3$ ).

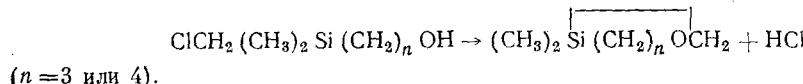
Хлорметилдиметилхлорсилан в присутствии триэтиламина реагирует с соединениями общей формулы  $\text{o-HXC}_6\text{H}_4\text{YH}$  ( $\text{X}=\text{O}$  или  $\text{NH}$ ;  $\text{Y}=\text{O}$ ,  $\text{NH}$  или  $\text{S}$ )<sup>581</sup> с образованием



Аналогично при взаимодействии хлорметилдиметилхлорсилана с 3,4- $(\text{HX})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$  ( $\text{X}=\text{O}$  или  $\text{S}$ )<sup>582</sup> образуется смесь изомерных соединений, отвечающих формулам:



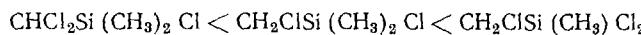
Хлорметилсодержащие кремнийорганические спирты при нагревании претерпевают внутримолекулярную конденсацию<sup>448, 449</sup>:



## 2. Реакции, не затрагивающие галоид в органической группе

Галоидзамещенные органогалоидсиланы по реакционной способности галоидов, связанных с кремнием, в реакциях с нуклеофильными реагентами превосходят аналогичные соединения, не содержащие галоида

в органической группе. Связь Si—Cl более реакционноспособна, чем связь C—Cl, поэтому в первую очередь на нее направляется действие нуклеофильных реагентов<sup>583</sup>. На реакционную способность галоида, связанного с кремнием, существенное влияние оказывают также тип и число органических групп у кремния. Хлорметилметилхлорсиланы по реакционной способности располагаются в ряд<sup>584</sup>:



При этерификации галоидалкил(арил)галоидсиланов образуются соответствующие галоидалкил(арил)алкоксипроизводные, например, галоидалкилэтоксисиланы<sup>17, 18, 184, 377</sup>, галоидарилэтоксисиланы<sup>180, 187</sup>, галоидциклоалкилэтоксисиланы<sup>184, 186</sup>. При частичной этерификации в мягких условиях (в присутствии хлористого водорода при пониженной температуре) могут быть выделены галоидалкилалкоксихлорсиланы, например, хлорметилметилэтоксихлорсилан<sup>539</sup>, γ,γ,γ-трифторпропилметилэтоксихлорсилан<sup>585</sup>. Основность триметилэтоксисилана по мере замещения метильных групп на γ,γ,γ-трифторпропильные закономерно уменьшается<sup>586, 587</sup>.

При гидролизе трифторпропилхлорсиланов  $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_{4-n}$  получены<sup>231, 235</sup>  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{O}$  ( $n = 3$ ),  $(\text{R}_2\text{SiO})_x$  ( $n = 2$ ) и  $(\text{RSiO}_{1.5})_x$  ( $n = 1$ ), где  $\text{R} = \text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ . Гидролиз γ, γ, γ-трифтор-α-хлорпропилметилдихлорсилана и γ, γ, γ-трифтор-β-хлорпропилметилдихлорсилана ведет к образованию линейных и циклических силоксанов состава  $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHClSi}(\text{CH}_3)\text{O}]_n$  и  $[\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}]_n$ <sup>77</sup>.

Дисилоксаны получены гидролизом бромфенилметилвинилхлорсилана<sup>588</sup> и трифторпропилметилдихлорсиланов формулы  $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_n(\text{CH}_3)_{3-n}\text{SiCl}$ <sup>585</sup>, а также ацилоксипроизводных<sup>589, 590</sup> формулы  $(p\text{-X}\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SiOCOR}$  ( $\text{X} = \text{галоид}$ ).

При гидролизе γ, γ, γ-трифторпропилметилдихлорсилана и последующей каталитической деструкции влажного гидролизата в вакууме в присутствии каталитических количеств щелочей<sup>580, 591, 592</sup> выделены два стереоизомера 1, 3, 5-*трист*-(γ, γ, γ-трифторпропил)-1, 3, 5-триметилциклотрисилоксана.

В тех же условиях из гидролизата общей формулы  $[\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_n \times \text{SiO}_{3-n}]_x$  выделены циклические тример и тетramer<sup>239</sup>, а из гидролизата,

полученного из смеси  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  и  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ <sup>593</sup> — циклические три-, тетра- и пентасилоксаны. При нагревании *бис*-(γ, γ, γ-трифторпропил)-диэтоксисилана с разбавленной HCl получен  $[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SiO}]_4$ , который при нагревании в присутствии небольшого количества KOH перегруппированывается в циклический тример<sup>594</sup>.

Гидролизом ω, ω'-дихлор-(хлорметил)метилполисилоксанов ( $n = 1 — 5$ ) получены хлорметилметилциклоксилоксаны с числом силоксановых звеньев 3 и 4<sup>595</sup>.

При обработке  $\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$  и  $\text{BrCH}_2(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$  смесью эфира, ацетона, анилина и воды получены хлор- и бромметилметилдигидроксисиланы<sup>596</sup>, хлорметилдиметилгидроксисилан получен гидролизом 1,3-дихлорметилтетраметилдисилазана<sup>597</sup>. При гидролизе эфирного раствора  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$  водой<sup>598</sup> выделен мономерный  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Si}(\text{OH})_3$ . В аналогичных условиях получены  $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{OH})_2$  и  $(p\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ <sup>599, 600</sup>, а также соединения формулы  $\text{R}_{n-3}(p\text{-X}\text{C}_6\text{H}_4)\text{Si}(\text{OH})_n$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$  или  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ;  $n = 1$  или 2)<sup>601</sup>.

При гидролизе *m*- и *p*-X C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> ( $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ;  $\text{Y} = \text{Cl}$  или  $\text{OCH}_3$ )<sup>602</sup> получены соответствующие *m*- и *p*-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>.

Гидролизом соответствующих органохлорсиланов в присутствии (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при 0° получены  $(p\text{-X}\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{OH})_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{F}$ )<sup>603, 604</sup>.

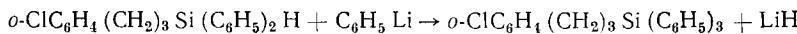
$\omega, \omega$ -Дигидрокси-(хлорметил)метилполисилюксановые олигомеры с числом силоксановых звеньев 2, 3 и 4 получены гидролизом соответствующих  $\omega, \omega$ -дихлорсодержащих соединений<sup>595</sup>.

Характер заместителей у атома кремния существенно влияет на кислотные свойства органогидроксисиланов: введение галоида в алкильные<sup>605</sup> и арильные группы<sup>604</sup> повышает кислотность.

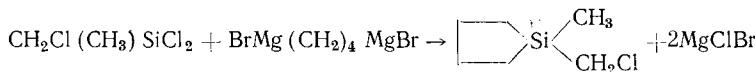
Скорость поликонденсации галоидметилметилдигидроксисиланов значительно ниже, чем диметилгидроксисилана<sup>606</sup>, в частности хлорметилметилдигидроксисилан конденсируется более, чем в 30 раз медленнее, чем диметилдигидроксисилан<sup>607</sup>.

Хлорметилдиметилгидроксисилан в присутствии триэтиламина реагирует с диметилдихлорсиланом с образованием 1,5-бис-(хлорметил)-тексаметилтрисилоксана<sup>608</sup>.

В реакции галоидированных органогалоидсиланов с металлоорганическими соединениями в первую очередь на органические группы замещается галоид у атома кремния<sup>77, 202, 465, 609</sup>. Галоидарилгидридсиланы реагируют с литийорганическими соединениями с замещением на органическую группу атома водорода<sup>343</sup>:

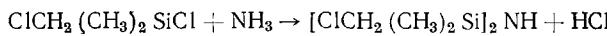


Хлорметилорганодихлорсиланы реагируют с магнийорганическими соединениями из  $\omega, \omega$ -дигалогеналканов, образуя силациклоалканы<sup>436, 610</sup>:



При гидрировании хлорметилхлорсиланов типа  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ <sup>611</sup> или  $\text{CH}_2\text{ClSiR}_{3-n}\text{Cl}_n$ <sup>448</sup> образуются соответствующие гидридсиланы. При гидрировании органохлорсиланов с трифторметильными группами<sup>235, 237</sup> получены соединения формулы  $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{SiH}_{4-n}$ . Действием  $\text{LiAlH}_4$  на  $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$  получен  $\text{H}_3\text{SiCCl}_2\text{SiH}_3$ <sup>87</sup>, который при нагревании в вакууме взрывается.

Хлорметилдиметилхлорсилан реагирует с аммиаком с образованием силазана<sup>578</sup>:

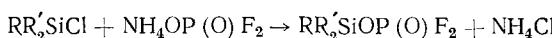
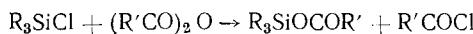


При аммонолизе  $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$  образуются в основном  $[\text{CF}_3\text{CHFCF}_2(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\text{Si}]_2\text{NH}$  и циклосилазаны<sup>612</sup>.

При реакции хлоралкилорганохлорсиланов с  $\text{KHF}_2$  на фтор замещается хлор, связанный с кремнием<sup>245</sup>:



Галоидорганохлорсиланы взаимодействуют с ангидридами и солями органических кислот<sup>613, 614</sup> и с солями дифторфосфорной кислоты<sup>615</sup> по реакциям:



где  $\text{R} = \text{p-XC}_6\text{H}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, F}$ ),  $\text{R}' = \text{H, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_{3-n}\text{Cl}_n$ .

Галоидалкил(арил)гидридсиланы реагируют со спиртами в присутствии алкоголятов натрия<sup>616, 617</sup> или  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ <sup>249</sup> с образованием алкоокси-

силанов; легко галоидируются по связи Si—H действием галоидов<sup>613, 614, 617–620</sup> или пятихлористого фосфора<sup>200</sup>.

Наличие электрофильных галоидалкильных заместителей в силане обусловливает значительное замедление реакций галоидирования (по сравнению с органогидридсиланами, не содержащими атомов галоидов в органических группах)<sup>620</sup>.

Реакционная способность  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SiH}_3$  в реакциях с  $\text{RCOOH}$  выше, чем  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ <sup>621</sup>. Конденсация три-*p*-хлорфенилсилана с алкилхлоридами, алкенилхлоридами, хлор- и *p*-дихлорбензолом протекает с более высокими выходами, чем в случае трифенилсилана<sup>367, 622</sup>.

Введение хлоралкильных групп в кремнийорганические соединения резко активирует их в реакции теломеризации с гексаметилциклотрисилоксаном<sup>623</sup>; активность зависит от положения хлора в алкильной группе относительно атома кремния и убывает в ряду:  $\beta > \alpha > \gamma$ .

Галоидалкилзамещенные гидрид- и алкенилсиланы могут быть использованы в реакциях присоединения.  $\gamma$ -Трифтормопропилалкенилхлорсиланы присоединяются к метилгидридхлорсиланам с образованием  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Cl}_2)(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{R})(\text{CH}_3)\text{Cl}$  ( $\text{R}=\text{Cl}$  или  $\text{CH}_3$ ;  $n=2,3$ )<sup>624</sup>. Хлорметилдиметилсилан присоединяется к  $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{R})\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  в присутствии Pt/C с образованием  $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ <sup>448</sup>.

По мере замены метильных групп в гексаметилдисилоксане на  $\gamma$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma$ -трифтормопропильные расщепление силоксановой связи нуклофильными реагентами облегчается, а электрофильными затрудняется<sup>586, 587, 625</sup>. Галогениды кремния расщепляют силоксановую связь в  $[\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}(\text{R}=\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2, \text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3]$  с образованием соответствующих галоидалкил(арил)диметилгалоидсиланов<sup>626</sup>.

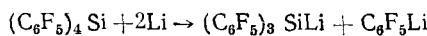
Галоидалкил(арил)содержащие органоацетоксисиланы вступают в реакцию конденсации с алкоголятами металлов. Реакцией  $\text{R}_n\text{R}'_{3-n}\text{SiOCOCH}_3 + \text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо})_3$  получены соединения общей формулы  $\text{R}_n\text{R}'_{3-n}\text{SiOAl}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо})_2$  ( $\text{R}=\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$  или *m*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $n=1-3$ )<sup>627</sup>.

### 3. Реакции, сопровождающиеся отщеплением галоидсодержащей группы от кремния

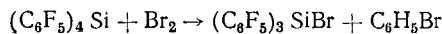
При действии водной  $\text{NaOH}$  на гексахлорциклогексиметилдихлорсилан отщепление  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$  сопровождается дегидрохлорированием и образованием 1,2,4-трихлорбензола с выходом 86,6%; гексахлорциклогексиметилдихлорсилан распадается с образованием помимо трихлорбензола также хлорметана<sup>184, 186</sup>. При взаимодействии  $\text{NaOH}$  с хлорированным диметилдихлорсиланом и *bis*-(трихлорметил)диэтоксисиланом<sup>18</sup> выход  $\text{CHCl}_3$  составляет соответственно 94,3 и 89,6%. В 1-хлорметил-1-метилсилацикlopентане хлорметильная группа отщепляется уже при кипячении с хинолином<sup>512</sup>; при кипячении в присутствии воды образуется *симм*.-диметил-*bis*-(циклотетраметилен)дисилоксан. В хлорметилтрихлорсиланахmono- и дихлорзамещенные метильные группы вполне устойчивы даже при кипячении с безводным  $\text{FeCl}_3$ , а трихлорметилтрихлорсилан разлагается даже в отсутствие катализатора с образованием  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ <sup>628</sup>.

В полиорганосилоксанах устойчивость галоидалкильных групп также, как и в случае мономерных соединений, зависит от положения галоида относительно атома кремния. В  $(\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SiO}_{1,5})_n$  и  $(\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5})_n$  связь Si—C расщепляется при встряхивании с 10%-ным раствором  $\text{NaOH}$  при 20°;  $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{1,5})_n$  в этих условиях вполне устойчив<sup>629</sup>.

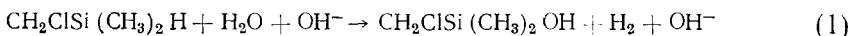
Расщепление связи Si—C имеет место и при действии натрия, например, на хлорметилтриметилсилан<sup>630</sup>, а также при реакции тетракис(пентафторфенил)силана с литием<sup>385</sup>:



Пентафторфенильная группа ощепляется при действии брома<sup>385</sup>:



Наличие галоидметильного заместителя резко ускоряет реакцию сольволиза органогидридсиланов в среде спирт—вода<sup>631, 632</sup>, которая в этом случае протекает по двум направлениям:



Удельный вес реакции (2) в этом процессе зависит от природы галоидалкильного радикала и возрастает в ряду:  $CHCl_2 < CH_2Cl < CH_2I < CH_2Br$ .

При гидролизе  $(CH_3)_3SiSi(CH_3)_2CH_2Cl$  выделен  $[(CH_3)_3SiSi(CH_3)_2]_2O$ <sup>49</sup>.

#### 4. Физические свойства

Изучению физических свойств галоидалкил(арил)замещенных кремнийорганических соединений посвящено сравнительно мало работ.

Описаны: ИК<sup>48, 78, 104, 165, 201, 242, 308, 361, 422, 436, 596, 618, 633–637</sup> и УФ спектры<sup>253, 635, 638</sup>, спектры комбинационного рассеяния света<sup>49, 267, 350, 637</sup>, электронные спектры поглощения<sup>281</sup>, спектры ЯМР<sup>77, 78, 120, 140, 201, 253, 308, 639</sup>, спектры ядерного квадрупольного резонанса<sup>640–643</sup>, спектры протонного магнитного резонанса<sup>644</sup>, полярографическое поведение<sup>645</sup>, электронно-микроскопическое исследование полиорганосилоксанов<sup>646</sup>.

#### III. ПРИМЕНЕНИЕ

Кремнийорганические соединения, содержащие галоидированные алкильные и арильные группы, находят применение в различных областях техники<sup>647, 648</sup>.

Известно, например, применение органохлорсиланов с  $\gamma, \gamma, \gamma$ -трифторпропильными<sup>239</sup> и  $\beta$ -(трихлорметил)пропильными<sup>649</sup> группами для гидрофобизации керамических и других материалов; галоидалкилы содержащие соединения переводят в нитро- и нитритпроизводные для использования в фармацевтической промышленности<sup>446</sup>. Замена в молекулах полиорганосилоксанных жидкостей алкильных и арильных групп на галоидалкильные и галоидарильные резко изменяет их свойства, в частности возрастает энергия вязкого течения<sup>634</sup>, повышается химическая устойчивость, улучшаются их смазочные свойства<sup>650</sup>.

Одним из наиболее распространенных типов жидкостей для этих целей являются  $\gamma, \gamma, \gamma$ -трифторпропилметилсилоксановые. Они обладают хорошими смазочными свойствами на всех металлах<sup>651</sup>. В отличие от других кремнийорганических жидкостей, политрифторпропилметилсилоксановые с успехом используются как смазки для пары сталь — сталь<sup>652</sup>.

Консистентные смазки на основе этих жидкостей<sup>653, 654</sup> обладают высокой устойчивостью к действию воды и растворителей.

С тем же назначением используются жидкости с другими галоидалкильными группами, например,  $\alpha, \alpha, \gamma$ -трибромпропильными,  $\gamma, \gamma, \gamma$ -трихлорпропильными<sup>316</sup>,  $\beta$ -(перфторалкил)этильными<sup>655</sup>,  $\omega$ -хлоралкильными<sup>377</sup>, трифторвинильными<sup>419</sup>, а также бромфенильными<sup>656</sup>, хлорфениль-

ными<sup>657</sup>, хлорцианалкильными<sup>92, 658</sup>. Хорошими смазочными свойствами обладают жидкие полиорганосилоксаны с элементарным звеном цепей молекул формулы  $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}$ <sup>331</sup>.

Синтетические жидкости, сочетающие лучшие свойства кремнийорганических, фторуглеводородных и сложнозифирных масел, представляют собой линейные полидиметилсилоксаны с концевыми группами  $-(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ , где  $\text{R}=\text{CH}_x\text{F}_{3-x}(\text{CH}_y\text{F}_{2-y})_n\text{CH}_2$  ( $x=0-2$ ,  $y=0-2$ ,  $n=0-10$ )<sup>659</sup>,  $\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2$  или  $\text{CClF}_2(\text{CF}_2\text{CFCl})_n\text{CH}_2$ <sup>660</sup>. Эти жидкости обладают хорошими вязкостными характеристиками в широком диапазоне температур, низкой температурой застывания; они пригодны для работы в условиях высоких температур (205–260°) и давлений. Аналогичными свойствами обладают жидкости с элементарным звеном цепей молекул  $\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{COOR}$ , где  $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2$ ,  $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2$  или гексахлорбициклогептенилметил<sup>661</sup>.

Жидкости, содержащие фторированные органические группы, представляют большой интерес как диэлектрики<sup>239, 644, 662</sup>. Например, жидкость состава  $[\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}]_n$  имеет  $\epsilon=6,5-9,5$  в интервале температур от –20 до +100° и частот 100–100 000  $\text{гц}$ , и применяется для пропитки изоляции конденсаторов.

Жидкости, содержащие гексафторизобутильные группы и активный водород, применяют для придания маслостойкости изделиям из стекла, металла, дерева, кожи, текстильных материалов и т. д.<sup>237</sup>. Известно использование жидкостей с фторалкильными группами в качестве пеногасителей<sup>663</sup>, гидравлических жидкостей, пластификаторов<sup>664</sup>.

Каучуки с  $\beta$ -(перфторалкил)этильными группами<sup>664</sup>, в частности с трифторпропилсилоксановыми звеньями<sup>238, 654, 665</sup> и  $\beta$ -трифторметилпропильными<sup>649</sup> устойчивы на воздухе до 200°, в вакууме — до 250°. Политрифторпропилметилсилоксановые каучуки обладают пониженной остаточной деформацией<sup>666</sup> и лучшими технологическими свойствами<sup>667</sup> по сравнению с полидиметилсилоксановыми.

Ненаполненные ариленсилоксановые вулканизаты с трифторпропильными группами<sup>663</sup> имеют сопротивление разрыву 30  $\text{kГ/см}^2$ , наполненные — 90–105  $\text{kГ/см}^2$  при относительном удлинении 300–400 %. Резины на основе этих каучуков сохраняют эластичность после облучения дозами, значительно (более, чем в 15 раз) превышающими критические для полидиметилсилоксановых.

Находят применение каучуки с хлорметильными группами у атомов кремния<sup>669, 670</sup>. Известно применение полиорганосилоксанов с галоидированными алкильными группами в композиции с политетрафторэтиленом<sup>671</sup>.

Для получения полимеров с галоидфенильными группами широко используется метод катализитической полимеризации. Введение галоидфенильных групп вместо фенильных резко замедляет процесс полимеризации<sup>672, 673</sup>; в зависимости от количества атомов хлора в фенильных группах их влияние на замедление процесса полимеризации возрастает в ряду<sup>674</sup>:  $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{ClC}_6\text{H}_4 < \text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2 < \text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3 < \text{Cl}_4\text{C}_6\text{H}$ .

Термическая стабильность полимеров с увеличением количества атомов хлора в фенильной группе снижается<sup>675</sup>. Полимеры с галоидфенильными группами используют в качестве трудновоспламеняемых связующих для пластмасс, эмалей и клеев в электроизоляционной технике<sup>676, 677</sup>. Ими модифицируют также органические смолы и лаки для придания им огнестойкости.

Полимеры с галоидалкильными ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ <sup>239</sup>,  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n$ <sup>377</sup>,  $\text{CHFCICF}_2$  и  $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2$ <sup>227</sup>) и хлорцианалкильными группами<sup>92</sup> используют для получения пластмасс, декоративных покрытий и других целей.

## ЛИТЕРАТУРА

- Г. В. Одабашян, В. А. Пономаренко, А. Д. Петров, Усп. химии, **30**, 941 (1960).
- А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Сб. Синтез кремнийорганических мономеров, Изд. АН СССР, М., 1961 г., стр. 184.
- А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Там же, стр. 442.
- Э. Я. Лукевич, М. Г. Воронков, Гидроксилирование, гидрогермилирование и гидростаннилирование, Изд. АН ЛатвССР, Рига, 1964 г., стр. 44.
- A. Polis, Chem. Ber., **19**, 1012 (1886).
- G. Grutner, Chem. Ber., **51**, 1283 (1918).
- F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc., **68**, 481 (1946).
- F. Flood, Там же, **55**, 2534 (1933).
- R. H. Krieble, J. Elliott, Там же, **67**, 1810 (1945).
- J. L. Speier, B. Daubert, Там же, **70**, 1400 (1948).
- J. L. Speier, B. Daubert, R. Mc Gregor, Там же, **70**, 1117 (1948).
- Е. П. Михеев, А. Ф. Попов, Н. П. Филимонова, Производство и применение кремнийорганических соед., Сб. I, 1964, стр. 77.
- Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖПХ, **37**, 132 (1964).
- J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc., **73**, 824 (1951).
- Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖПХ, **38**, 211 (1965).
- В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 199.
- Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖПХ, **36**, 231 (1963).
- Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, Т. Я. Чашникова, ЖПХ, **34**, 430 (1961).
- М. Т. Филиппов, Р. В. Джалагапанян, Г. В. Моцарев, В. И. Зеткин, ЖВХО им. Менделеева, **9**, 475 (1964).
- R. D. Giorgio, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3512 (1948).
- L. H. Sommer, D. Bailey, G. Goldberg и др. Там же, **76**, 1613 (1954).
- F. Runge, W. Zimmermann, Chem. Ber., **87**, 282 (1954).
- C. Tamborski, H. Post, J. Org. Chem., **17**, 400 (1952).
- H. Kaez, F. Stone, J. Chem. Soc., **1957**, 1433.
- J. L. Speier, Англ. пат. 629719 (1949); C. A., **44**, 3518 (1950).
- J. L. Speier, Англ. пат. 629491 (1949); C. A., **44**, 5899 (1950).
- J. L. Speier, Ам. пат. 2510149 (1950); C. A., **44**, 8362 (1950).
- В. А. Пономаренко, В. Ф. Миронов, ДАН, **94**, 485 (1954).
- А. Д. Петров и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 504.
- К. А. Андрианов, Я. И. Миндлин, Н. С. Лезнов, ДАН, **94**, 873 (1954).
- А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. Ф. Чернышев, ДАН, **97**, 687 (1954).
- К. А. Андрианов, М. А. Голубенко, ДАН, **104**, 725 (1955).
- J. Roberts, R. Mazur, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2509 (1951).
- Е. П. Михеев, А. Ф. Попов, Н. П. Филимонова, Сб. Синтез и свойства мономеров, «Наука», М., 1964, стр. 168.
- Г. В. Моцарев, В. В. Конга, В. Р. Розенберг, Е. А. Чернышев, Г. Г. Лисовский, Авт. свид. СССР 154543 (1963); РЖХим., **1964**, 7Н57П.
- Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖПХ, **37**, 388 (1964).
- Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖПХ, **37**, 920 (1964).
- J. D. Roberts, S. Dev, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1879 (1951).
- Chen Vao-tso, Chen San-me, Wang Pao-jen, Acta Chimica Sinica, **23**, 124 (1957).
- R. Frost, E. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 201 (1958).
- H. Breederveld, H. Waterman, Research, **7**, 125 (1954).
- E. McVee, O. Pierce, Ind. Eng. Chem., **76**, 1855 (1954).
- R. Müller, R. Köhne, J. prakt. chem., **21**, 165 (1963).
- R. Müller, R. Köhne, Пат. ФРГ 1172262 (1965); РЖХим., **1965**, 23Н65П.
- Р. В. Джалагапанян и др., Авт. свид. СССР 118500 (1957); Бюлл. изобр., **1959**, № 6, 10.
- Р. В. Джалагапанян, Химич. наука и пром., **6**, 761 (1959).
- Р. В. Джалагапанян, В. И. Зеткин, Г. В. Моцарев, М. Т. Филиппов, Сб. Радиоактивные изотопы ядерного излучения в народном хозяйстве СССР, т. 1, М., Гостехиздат, 1961, стр. 197.
- Г. В. Моцарев, Высокомол. соед., **4**, 1087 (1962).
- Е. А. Чернышев, Н. Г. Толстикова, А. А. Иващенко, А. А. Зеленецкая, Л. А. Лейтес, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 660.
- J. Elliott, E. Boldebusch, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1853 (1952).

51. R. McGregor и др., Пат. ФРГ 852088 (1952); С., 124, 2520 (1953).  
 52. R. McGregor и др., Ам. пат. 2522053 (1950); С. А., 45, 2266 (1951).  
 53. W. Gilligan, Ам. пат. 2474587 (1949); С. А., 43, 7752 (1949).  
 54. E. Rochow, Ам. пат. 2258222 (1941); С. А., 36, 858 (1942).  
 55. W. Zimmetgian, Chem. Ber., 87, 887 (1954).  
 56. А. Л. Клебанский и др., ЖОХ, 27, 3321 (1957).  
 57. К. А. Ржендазинская, И. К. Ставицкий, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, вып. 2, ЦБТИ, Л., 1958, стр. 82.  
 58. J. L. Speier, Канад. пат. 498802, 498803 (1953); РЖХим., 1955, № 18, стр. 331.  
 59. Г. В. Мозарев, ЖПХ, 35, 839 (1962).  
 60. H. Gilman и др. J. Am. Chem. Soc., 75, 4531 (1953).  
 61. С. Н. Ушаков, А. М. Штейнберг, ЖОХ, 7, 2495 (1937).  
 62. E. Larsson, Chalmers tekn. Högsk. Handl., 79, 11 (1948). С. А., 43, 2929 (1949).  
 63. В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 199.  
 64. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и др., ДАН, 100, 1107 (1953).  
 65. М. Батуев и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1070.  
 66. А. Д. Петров и др., Там же, 1956, 461.  
 67. Е. П. Михеев, ДАН, 108, 484 (1956).  
 68. Е. П. Михеев, ДАН, 117, 821 (1957).  
 69. В. Нитчег, R. Bineff, Ам. пат. 2684974 (1954); С. А., 50, 5725 (1956).  
 70. Е. П. Михеев, Е. М. Асоксова, Пласт. массы, 1961, № 3, 26.  
 71. R. Haszeldine, R. Marklow, J. chem. Soc., 1956, 962.  
 72. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и др., ДАН, 110, 93 (1956).  
 73. С. И. Садых-Заде и др., ДАН, 105, 496 (1955).  
 74. А. Д. Петров, Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 243.  
 75. С. И. Садых-Заде, А. Д. Петров, ЖОХ, 28, 1109 (1959).  
 76. Е. А. Чернышев и др., ЖОХ, 28, 619 (1959).  
 77. O. W. Steward, O. R. Pierse, J. Organometall. Chem., 4, 138 (1965).  
 78. М. А. Кадина, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 654.  
 79. G. Wagener, D. Bailey и др. Ind. Eng. Chem., 45, 367 (1953).  
 80. А. Д. Петров, Г. И. Никишин, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 243.  
 81. В. Ф. Миронов, В. В. Непомнича, Л. А. Лейтес, Там же, 1960, 461.  
 82. А. Д. Петров, Г. И. Никишин, ЖОХ, 26, 1233 (1956).  
 83. D. Bailey, A. Pines, Ind. Eng. Chem., 46, 2363 (1954).  
 84. H. Anderson, J. Org. Chem., 26, 276 (1961).  
 85. C. L. Agree, W. Hilling, J. Am. Chem. Soc., 74, 3895 (1952).  
 86. А. Д. Петров и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1091.  
 87. M. Kumada, J. Nakajima, M. Ishikawa, J. Yamamoto, J. Org. Chem., 23, 292 (1958).  
 88. А. Д. Петров и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 310.  
 89. J. L. Speier, Ам. пат. 2715134 (1955); С. А., 50, 8708 (1956).  
 90. B. Hutcheg, B. Bineff, Ам. пат. 2684974 (1954); С. А., 50, 5725 (1956).  
 91. G. Fritz, G. Teichman, Chem. Ber., 95, 2361 (1962).  
 92. E. J. Pore, Ам. пат. 2985679 (1961); РЖХим., 1962, 14Л12.  
 93. L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 68, 485 (1946).  
 94. F. C. Whitmore, L. H. Sommer, Там же, 61, 2142 (1939).  
 95. F. C. Whitmore, L. H. Sommer, Там же, 62, 926 (1940).  
 96. М. Г. Воронков, В. Давыдова, ДАН, 125, 553 (1959).  
 97. J. McBride, H. Beachell, J. Am. Chem. Soc., 70, 2532 (1948).  
 98. J. Taichiga, M. Kanazachi, Bull. Electrotechn. Lab. Japan, 16, 897 (1952).  
 99. G. Cooper, J. Org. Chem., 21, 1214 (1956).  
 100. L. H. Sommer и др., J. Am. Chem. Soc., 68, 1881 (1946).  
 101. L. Hurd, Там же, 67, 1813 (1945).  
 102. L. H. Sommer и др., Там же, 70, 2869 (1948).  
 103. L. H. Sommer, D. L. Bailey, J. R. Gould, F. C. Whitmore, Там же, 76, 801 (1954).  
 104. F. Boye, H. Post, J. Org. Chem., 16, 391 (1951).  
 105. L. H. Sommer и др., J. Am. Chem. Soc., 68, 488 (1946).  
 106. L. H. Sommer, F. Evans, Там же, 76, 1186 (1954).  
 107. L. Tuley и др., Там же, 70, 2876 (1948).  
 108. M. Kumada, M. Ishikawa, J. Organometall. Chem., 1, 411 (1964).  
 109. H. C. Brown, Y. Okamoto, T. Irukai, J. Am. Chem. Soc., 80, 4964 (1958).  
 110. L. H. Sommer, N. S. Magans, Там же, 72, 1935 (1950).  
 111. И. А. Шихинев, М. И. Алиев, Б. М. Гесейнзаде, ДАН, 139, 1138 (1961).  
 112. M. Frankel, M. Brose, D. Gertner, A. Lilkha, J. Chem. Soc., 1966, 379.  
 113. Huang Chih-tang, Wang Rao-je, Acta Chim. Sinica, 23, 291 (1957).  
 114. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. Б. Пухнаревич, ДАН, 136, 846 (1961).

115. Н. В. Комаров, М. Ф. Шостаковский, Л. Н. Астафьева, ЖОХ, **31**, 2100 (1961).
116. T. Perklev, Svensk kemisk Tidskrift, **65**, 216 (1953); С. А., **49**, 1541 (1955).
117. L. H. Sommer, O. F. Bennett, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1008 (1957).
118. G. D. Cooper, M. Grover, Там же, **76**, 3943 (1954).
119. Huang Chih-tang, Wang Pao-jen, Acta Chim. Sinica, **25**, 341 (1959).
120. R. A. Benkeser, Y. Nagai, J. L. Noe, R. F. Cunico, R. H. Gund, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2446 (1964).
121. А. Д. Петров и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1468.
122. R. J. Fessenden, F. Freepo, J. Org. Chem., **26**, 2003 (1961).
123. M. Kumada, N. Shina, Японск. пат. 14722 (1963); РЖХим., **1965**, 14Н89П.
124. K. Shina, M. Kumada, Mem. Fac. Engng. Osaka City Univ., **2**, 128 (1960); С. А., **55**, 25732 (1961).
125. E. Larsson, L. Knöpp, Acta Chem. Scand., **1**, 268 (1947).
126. E. Larsson, Egl. fysiorg. sälbskap. Lung förhandl., **26**, 65 (1956).
127. E. Larsson, Trans. Chalmers Univ. Technol., **115**, 23 (1951).
128. H. Gilman и др., J. Am. Chem. Soc., **78**, 1689 (1956).
129. Wu Shin-huei, Vu Tung-jin, Acta chim. Sinica, **25**, 289 (1959).
130. R. Severson и др., J. Am. Chem. Soc., **79**, 6540 (1957).
131. E. Larsson, L. Knöpp, Chalmers tek. Högsk. Handl., **79**, 7 (1948).
132. E. Larsson, Svensk kemisk Tidskrift, **60**, 178 (1948).
133. E. Larsson, Chalmers tek. Högsk. Handl., **79**, 11 (1948).
134. C. Pire, Lieb. Ann., **222**, 354 (1884).
135. J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc., **73**, 826 (1951).
136. J. L. Speier, Англ. пат., 688460 (1952); С. А., **48**, 1419 (1954).
137. J. L. Speier, Ам. пат. 2640064 (1953); С. А., **48**, 3391 (1954).
138. А. И. Пономарев, А. Л. Клебанский, ЖОХ, **32**, 4022 (1962).
139. Р. Султанов, В. М. Вдовин, см. <sup>34</sup>, стр. 130.
140. Н. Гильман, W. H. Atwell, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2678 (1965).
141. C. Agrec, W. Hilling, Там же, **74**, 3899 (1952).
142. L. H. Sommer and oth. Там же, **70**, 2872 (1948).
143. R. Nagel, H. Post, J. Org. Chem., **17**, 1382 (1952).
144. A. Ladenburg, E. Krause, Chem. Ber., **50**, 1559 (1917).
145. E. Rochoow, Ам. пат. 2258219 (1941); С. А., **36**, 858 (1942).
146. А. Я. Якубович, В. Гинзбург, Усп. химии, **18**, 53 (1949).
147. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, ДАН, **91**, 277 (1953).
148. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, ДАН, **99**, 1015 (1954).
149. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, ЖОХ, **26**, 568 (1956).
150. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, ЖОХ, **26**, 1413 (1956).
151. К. А. Андрианов, В. А. Одинец, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 962.
152. А. Д. Петров, М. Батуев и др., ЖОХ, **27**, 2057 (1957).
153. Н. А. Clark, A. F. Gordon, C. W. Yong, M. J. Hunter, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3798 (1951).
154. К. А. Андрианов, В. А. Одинец, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 457.
155. К. А. Андрианов, В. А. Одинец, Там же, **1957**, 684.
156. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. Моргунова, ЖОХ, **27**, 158 (1957).
157. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖОХ, **35**, 2167 (1965).
158. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович и др., ЖОХ, **35**, 1178 (1965).
159. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, В. А. Пономаренко, Д. А. Снегова, Т. М. Иванова, ЖОХ, **35**, 756 (1965).
160. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, ЖОХ, **35**, 1056 (1965).
161. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, В. Р. Розенберг, М. Т. Филиппов, Р. В. Джагацпаниян, С. Б. Бардештейн, В. И. Колбасов, В. И. Зеткин, ЖОХ, **35**, 1178 (1965).
162. A. Hungar, Chemie der silicone, Berlin, 1959, стр. 181.
163. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, В. Р. Розенберг, ДАН, **148**, 116 (1963).
164. В. А. Пономаренко, А. Снегова, Ю. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 244.
165. Т. П. Авилюва, В. Т. Быков, Г. Я. Золотарев, Высокомол. соед., **7**, 831 (1965).
166. P. D. George, A. Newkirk, J. Org. Chem., **25**, 1645 (1960).
167. L. Frost, Ам. пат. 2636836 (1953); С. А., **48**, 4002 (1954).
168. L. Frost, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3855 (1956).
169. R. Bunell, Ам. пат. 2469154 (1949); С. А., **43**, 6535 (1949).
170. H. Manami, S. Nishizaki, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **61**, 1344 (1958).
171. D. W. Lewis, J. Org. Chem., **23**, 1893 (1958).
172. D. W. Lewis, Ам. пат. 2982757 (1961); РЖХим., **1963**, 15Т125.

173. L. U. Sommer, G. M. Goldberg, E. Dorfman, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1083 (1946).
174. C. W. Lewis, D. W. Lewis, *J. Polymer Sci.*, **36**, 325 (1959).
175. C. Hauser, C. Hance, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5091 (1952).
176. J. Noll, J. L. Speier, B. F. Daubert, *Там же*, **73**, 3867 (1951).
177. H. Szman, O. Delvin, G. Brost, *Там же*, **73**, 3059 (1961).
178. H. Read, K. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4029.
179. H. Fletcher, H. Dingman, *Ам. пат.* 2528355, 1950; *C. A.*, **45**, 2505 (1951).
180. Э. Баламутова и др., *ЖОХ*, **34**, 1916 (1960).
181. Г. В. Мощарев, В. Р. Розенберг, *ЖОХ*, **31**, 2004 (1964).
182. Г. В. Мощарев, В. Р. Розенберг, *ЖПХ*, **39**, 204 (1966).
183. Г. В. Мощарев, В. Р. Розенберг, *ЖПХ*, **38**, 2797 (1965).
184. Г. В. Мощарев, В. Р. Розенберг, *ЖОХ*, **32**, 909 (1962).
185. Г. В. Мощарев, А. А. Энглин, В. Р. Розенберг, *Авт. свид. СССР* 144485 (1962); *РЖХим.*, **1963**, 3Н102.
186. Г. В. Мощарев, В. Р. Розенберг, *ЖОХ*, **33**, 255 (1963).
187. Г. В. Мощарев, В. Р. Розенберг, *ЖОХ*, **32**, 3727 (1962).
188. Г. В. Мощарев, А. Я. Якубович, В. Р. Розенберг, *Сб. Проблемы органического синтеза*, М.-Л., «Наука», 1965 г., стр. 237.
189. Г. В. Мощарев, В. Р. Розенберг, Т. Т. Тарасова, *ЖОХ*, **33**, 1299 (1963).
190. H. Gilman, L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 968 (1954).
191. Г. В. Мощарев, В. Р. Розенберг, *ЖОХ*, **33**, 2947 (1963).
192. Р. В. Джагацпаниян, М. Т. Филиппов, Г. В. Мощарев, В. И. Зеткин, Н. Г. Корешкова, *Авт. свид. СССР* 125564 (1960); *РЖХим.*, **1962**, 6П306.
193. А. Я. Якубович, Г. В. Мощарев, *ЖОХ*, **23**, 412 (1958).
194. Г. В. Мощарев, А. Я. Якубович, *ЖОХ*, **26**, 2622 (1956).
195. Г. В. Мощарев, А. Я. Якубович, *ЖОХ*, **27**, 1318 (1957).
196. G. Drefan, D. Logenz, *J. prakt. Chem.*, **24**, 312 (1964).
197. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев и др., *ДАН*, **118**, 957 (1958).
198. Е. А. Чернышев, Н. Г. Толстикова, *Изв. АН СССР*, **1960**, 1959.
199. A. G. Brook, C. M. Wagnleitner, *Tetrahedron Letters*, **1962**, 815.
200. H. Gilman, W. H. Atwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5589 (1964).
201. H. Gilman, O. L. Maggs, *J. Org. Chem.*, **30**, 325 (1965).
202. Г. В. Мощарев, В. Р. Розенберг, Т. Т. Тарасова, *ЖОХ*, **34**, 2911 (1964).
203. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1952**, 1082.
204. А. Д. Петров, Г. И. Никишин, *Там же*, **1952**, 1128.
205. А. Д. Петров, Лаврищев, *Там же*, **1952**, 1125.
206. C. Eaborn, R. A. Show, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1420.
207. С. А. Mackenzie, L. Spialter, M. Schoffman, *Англ. пат.* 684597, (1952), *C. A.*, **48**, 2761 (1954).
208. G. H. Wagnleitner, *Ам. пат.* 2637738 (1953); *C. A.*, **48**, 8254 (1954).
209. Г. В. Одабашян, Кандид. диссертация, М., 1956.
210. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, С. И. Садых-Заде, Е. А. Чернышев, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 954.
211. В. А. Пономаренко, В. Г. Черкаев, Н. А. Задорожный, *Там же*, **1960**, 1610.
212. В. А. Пономаренко, В. Г. Черкаев, Г. В. Одабашян, Н. А. Задорожный, А. Д. Петров, См. <sup>57</sup>, вып. I, Л., ЦБТИ, 1958, 78.
213. В. А. Пономаренко, В. Г. Черкаев, А. Д. Петров, Н. А. Задорожный, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 247.
214. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, Г. В. Одабашян, *Там же*, **1957**, 1206.
215. В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, А. Д. Петров, *Там же*, **1956**, 628.
216. А. В. Зимин, А. Д. Верина, Л. П. Сидорова, А. В. Губанова, *ДАН*, **144**, 576 (1962).
217. Англ. пат. 764288 (1956); *C. A.*, **51**, 14786 (1957).
218. A. Zappel, *Пат. ФРГ* 949659 (1956); *C. A.*, **53**, 3061 (1959).
219. A. Zappel, *Ам. пат.* 2839557 (1958); *C. A.*, **52**, 13777 (1958).
220. A. M. Geueg, R. N. Haszeldine, *Nature*, **178**, 808 (1956).
221. A. M. Geueg, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1038.
222. A. M. Geueg, R. N. Haszeldine, *Там же*, **1957**, 3925.
223. R. N. Haszeldine, R. J. Markelow, *Там же*, **1956**, 962.
224. Хисадзуми Макото, Японск. пат. 14618, 1961; *РЖХим.*, **1963**, 8Н89П.
225. R. N. Haszeldine, J. C. Young, *Там же*, **1960**, 4503.
226. E. T. McBee, C. W. Roberts, G. W. R. Puerckhauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2329 (1957).
227. М. Ровег, *Ам. пат.* 3099670 (1963); *РЖХим.*, **1965**, 12Н36П.

228. R. Tarrant, G. W. Dyckes, R. Dunmire, G. B. Butler, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6536 (1957).
229. A. M. Geyer, R. N. Haszeldine, K. Leedham, R. J. Marklow, J. Chem. Soc., **1957**, 4472.
230. L. A. Haluska, Ам. пат. 2800494 (1957); С. А., **51**, 17982 (1957).
231. T. N. Bell, R. N. Haszeldine, M. J. Newlands, J. B. Plumbe, J. Chem. Soc., **1965**, 2107.
232. Англ. пат. 809317 (1959); С. А., **53**, 13055 (1959).
233. O. W. Steward, O. R. Pierce, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1983 (1959).
234. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Г. В. Одабашян, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 174.
235. R. N. Haszeldine, M. J. Newlands, J. B. Plumbe, J. Chem. Soc., **1965**, 2101.
236. R. N. Haszeldine, M. J. Newlands, J. B. Plumbe, Англ. пат., 978622 (1964); РЖХим., **1965**, 24Н51П.
237. G. W. Holbrook, O. W. Steward. Ам. пат. 3015585 (1962); РЖХим., **1963**, 9Т182П.
238. R. N. Haszeldine, Англ. пат. 895592 (1962); РЖХим., **1964**, 7С179.
239. D. D. Smith, E. E. Frisch, O. R. Pierce, Ам. пат. 2983746, (1961). РЖХим., **1963**, 17Т144П.
240. A. M. El-Abbad, L. C. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1373 (1958).
241. O. R. Pierce, Ам. пат. 2894969 (1959); С. А., **55**, 1445 (1961).
242. O. R. Pierce, Англ. пат. 880599 (1961).
243. М. А. Мамедов, И. М. Ахмедов, М. М. Гусейнов, С. И. Садых-Заде, ЖОХ, **35**, 461 (1965).
244. E. W. Pietrusza, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **70**, 484 (1948).
245. Б. А. Соколов, А. Н. Гришко, К. Ф. Лаврова, Г. И. Коган, Сб. Синтез и свойства мономеров М., «Наука», 1964, стр. 153.
246. G. Коегнег, Пат. ФРГ 1165028 (1964); РЖХим., **1965**, 20Н21П.
247. З. В. Белякова, М. Е. Померанцева, С. А. Голубцов, ЖОХ, **35**, 1048 (1965).
248. В. Ф. Миронов, В. В. Непомнича, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 2140.
249. В. В. Непомнича, Диссертация, М., 1963.
250. В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, Х. М. Миначев, А. Д. Петров, ДАН, **106**, 76 (1956).
251. R. A. Pike, Пат. ФРГ 1126391 (1962); С. А., **57**, 8618 (1962).
252. J. W. Ryan, G. K. Menzie, J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3601 (1960).
253. R. W. Bott, C. Eaborn, K. Leyshon, J. Chem. Soc., **1964**, 1548.
254. A. G. Smith, J. W. Ryan, J. L. Speier, J. Org. Chem., **27**, 2183 (1962).
255. С. Н. Ушаков, Авт. свид. СССР 53752 (1938); С. А., **35**, 1547 (1941).
256. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, М., Госхимиздат, стр. 306.
257. В. Ф. Миронов, ДАН, **153**, 848 (1963).
258. С. И. Садых-Заде, И. А. Шихиев, Э. М. Халимова, ЖОХ, **34**, 1393 (1964).
259. И. А. Шихиев, Б. М. Гусейнзаде, М. И. Алиев, М. А. Салимов, С. А. Рзаева, М. М. Насирова, ЖОХ, **34**, 1218 (1964).
260. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Г. В. Одабашян, ДАН, **121**, 307 (1958).
261. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Г. В. Одабашян, С. И. Крохмалев, ДАН, **124**, 838 (1959).
262. В. А. Пономаренко, А. Д. Петров, С. И. Крохмалев, Г. В. Одабашян, Химия и практич. применение кремнийорганич. соед., вып. 6, Л., ЦБТИ, 1961, стр. 72.
263. В. А. Пономаренко, Г. В. Одабашян, И. Н. Лифанова, А. Д. Петров, ЖПХ, **33**, 2751 (1960).
264. М. Ф. Шостаковский, Б. А. Соколов, Г. В. Дмитриева, Г. М. Алексеева, ЖОХ, **34**, 2839 (1964).
265. С. И. Садых-Заде, М. Мамедов, Ф. А. Гасапова, Азерб. химич. журн., **1963**, № 4, 85.
266. Ф. А. Гасanova, R. Sultanov, С. И. Садых-Заде, Там же, **1964**, № 4, 47.
267. И. М. Ахмедов, М. А. Мамедов, ДАН АзербССР, **20**, 29 (1964).
268. L. H. Sommer, L. S. Tyler, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2872 (1948).
269. G. Fishwick, R. N. Haszeldine, C. Parkinson, P. J. Robinson, R. F. Simmons, Chem. Comms, **1965**, № 16, 382.
270. В. Ф. Миронов, Л. А. Лейтес, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 2051.

271. D. L. Bailey, A. N. Pines, Ind. Eng. Chem., **46**, 2363 (1954).
272. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Д. Машанцкер, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 550.
273. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, Ю. Н. Егоров, Там же, **1957**, 1091.
274. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Н. Т. Максимова, Там же, **1959**, 1954.
275. L. H. Sommer, D. L. Bailey, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1613 (1954).
276. M. Kanazachi, Bull. Chem. Soc. Japan, **26**, 493 (1953).
277. В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, А. Д. Петров, ДАН, **104**, 865 (1955).
278. R. Nagel, H. W. Post, J. Org. Chem., **17**, 1379 (1952).
279. L. H. Sommer, Am. pat. 2605273 (1952); C. A., **47**, 3869 (1953).
280. D. Seydel, T. Wada, G. E. Maciel, Inorg. Chem., **1**, 232 (1962).
281. Л. М. Гвердцители, Т. П. Доксопуло, М. М. Ментешавиши, И. И. Абхазава, ЖОХ, **36**, 114 (1966).
282. H. H. Anderson, J. Org. Chem., **26**, 276 (1961).
283. R. A. Benkeser, J. L. Noe, Nagai Voichiro, Там же, **30**, 278 (1965).
284. G. Fritz, D. Hünig, G. Sonntag, Z. anorg. allgem. Chem., **342**, 121 (1966).
285. G. Fritz, J. Grove, Там же, **311**, 325 (1961).
286. Л. Л. Щуковская, Р. И. Пальчик, А. Н. Лазарев, ДАН, **164**, 357 (1965).
287. G. Fritz, J. Grove, Z. anorg. allgem. Chem., **309**, 98 (1961).
288. K. C. Frisch, R. B. Young, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4853 (1952).
289. А. Д. Петров, Л. Л. Щуковская, ЖОХ, **25**, 1128 (1955).
290. А. Д. Петров, С. И. Садых-Заде, ДАН, **85**, 1297 (1952).
291. В. А. Пономаренко, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 497.
292. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН, **80**, 761 (1951).
293. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН, **75**, 707 (1950).
294. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 635.
295. В. Ф. Миронов, Там же, **1959**, 1863.
296. F. Whitmore, Chem. Eng. News, **28**, 668 (1948).
297. D. T. Hurd, G. E. Roedel, Ind. Eng. Chem., **40**, 2077 (1948).
298. G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, M. L. Dunham, D. B. McIntire, Там же, **45**, 367 (1953).
299. E. Larsson, Trans. Chalmers Univ. Technol. Gothenburg, **115**, 25 (1951); C. A., **47**, 10470 (1953).
300. M. Kanazashi, Bull. chem. soc. Japan, **28**, 44 (1955).
301. А. Д. Петров, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, В. В. Коршак, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин, ДАН, **99**, 785 (1954).
302. А. Д. Петров, Г. И. Никишин, ДАН, **93**, 1049 (1953).
303. L. H. Sommer, D. L. Bailey, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2869 (1948).
304. J. M. T. Davidson, M. R. Jones, J. Chem. Soc., **1965**, 5481.
305. J. M. T. Davidson, C. Eaborn, M. N. Illy, Там же, **1964**, 2624.
306. J. M. Davidson, C. J. L. Metcalfe, Там же, **1964**, 2630.
307. R. N. Haszeldine, P. S. Robinson, R. F. Simmonds, Там же, **1964**, 1890.
308. М. П. Форост, О. А. Музовская, А. Д. Петров, ЖОХ, **35**, 707 (1965).
309. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, Л. М. Ханашвили, ДАН, **167**, 571 (1966).
310. W. Fink, Angew. Chem., **73**, 532 (1961).
311. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, М. Биску, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 1445.
312. Е. А. Чернышев, Там же, **1960**, 80.
313. Амп. пат. 769499 (1956); C. A., **51**, 13903 (1957).
314. A. F. Gordon, Ам. пат. 2715113 (1955); РЖХим., **1956**, 76046.
315. R. A. Benkeser, E. W. Bennett, R. H. Hickner, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6253 (1957).
316. J. G. Marsten, Ам. пат. 2989560 (1961); РЖХим., **1963**, 15TI30П.
317. J. D. Park, J. D. Groves, J. R. Lacher, J. Org. Chem., **25**, 1628 (1960).
318. A. M. Geyer, R. N. Haszeldine, K. Leedham, R. J. Marklow, J. Chem. Soc., **1957**, 4472.
319. J. Cudlin, V. Chvalovský, Collect. Czechosl. chem. Comm., **27**, 1658 (1962).
320. J. Cudlin, V. Chvalovský, Там же, **28**, 3088 (1963).
321. Цзэн Чжао-лунь, Чжо Жэнь-си, Лю Цзы-вань, Acta chim. Sinica, **30**, 360 (1964).
322. J. Cudlin, J. Schraml, V. Chvalovský, Collect. Czechosl. Chem. Comm., **29**, 1476 (1964).
323. M. Kleiman, Шведск. пат. 154352 (1956); РЖХим., **1958**, 8909.
324. Ам. пат. 2697089 (1954); C. A., **49**, 14027 (1955).
325. Пат. ФРГ, 1022588 (1954).
326. Франц. пат. 1111599 (1959); РЖХим., **1958**, 27073.

327. Англ. пат. 776706, 1957; С. А., **51**, 17993 (1957).
328. L. Goodman, R. M. Silverstein, C. W. Gould, J. Org. Chem., **22**, 596 (1957).
329. В. А. Пономаренко, А. Д. Снегова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 136.
330. L. W. Frost, Ам. пат. 2596967, 1952; С. А., **47**, 4365 (1953).
331. S. W. Kantor, Ам. пат. 2967192 (1961); РЖХим., **1962**, 2М405.
332. А. Я. Якубович, Г. В. Монарев, ЖОХ, **23**, 1547 (1953).
333. C. Burkhardt, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6275 (1952).
334. C. Burkhardt, Там же, **68**, 2103 (1946).
335. A. Baggy, Англ. пат. 618403 (1949); С. А., **43**, 5801 (1949).
336. R. E. Scott, K. C. Frish, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2599 (1951).
337. G. Grütter, E. Krause, Chem. Ber., **50**, 1559 (1917).
338. V. Chvalovský, V. Bažant, Collect., Czechosl. Chem. Comm., **16**, 580 (1951).
339. G. R. Lucas, R. W. Martin, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5225 (1952).
340. U. Takahashi, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **75**, 245 (1954).
341. H. Gilman, A. G. Brook, L. S. Miller, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3757 (1953).
342. C. Eaborn, K. L. Jaura, D. R. M. Walton, J. Chem. Soc., **1964**, 1198.
343. H. Gilman, O. L. Marrs, J. Org. Chem., **30**, 1942 (1965).
344. C. Eaborn, S. H. Parker, J. Chem. Soc., **1954**, 939.
345. L. W. Breed, J. Org. Chem., **25**, 1198 (1960).
346. S. Rosenberg и др., Там же, **73**, 968 (1951).
347. M. Kimada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima, K. Shina, Там же, **21**, 1264 (1956).
348. Я. И. Миндлин, К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, **1958**, 899.
349. З. С. Шашкова, К. П. Гриневич, К. А. Андрианов, Пласт. массы, **1962**, № 6, 18.
350. З. С. Шашкова, К. П. Гриневич, К. А. Андрианов, Там же, **1962**, № 5, 18.
351. J. D. Roberts, E. A. McEbbill, R. I. Armstrong, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2923 (1949).
352. К. А. Андрианов, И. А. Зубков, К. П. Гриневич, З. С. Шашкова, М. А. Клайновская, ЖОХ, **30**, 3380 (1960).
353. L. A. Wall, R. E. Donald, W. J. Rummel, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4846 (1960).
354. H. Gilman, R. K. Ingham, Там же, **77**, 1680 (1955).
355. А. Л. Клебанский, А. И. Пономарев, Хим. наука и пром., **2**, 535 (1957).
356. H. Gilman, J. J. Goodman, J. Org. Chem., **22**, 45 (1957).
357. H. H. Szmant, J. F. Anzenberger, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5346 (1950).
358. J. J. Goodman, Iowa St. Coll. J. Sci., **31**, 425 (1957).
359. А. Д. Петров, и др., ЖОХ, **27**, 2057 (1959).
360. А. Я. Якубович, Г. В. Монарев ЖОХ, **29**, 2395 (1959).
361. S. Kohman, S. Fukugawa, J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sect., **72**, 1307 (1958).
362. D. Lewis, G. Gainor, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2931 (1952).
363. В. Чугунов, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 942.
364. К. А. Андрианов, В. Е. Никитинов, Н. Н. Соколов, Там же, **1960**, 1224.
365. В. Лосев, ЖОХ, **33**, 3695 (1963).
366. G. Grütter, M. Sauer, Chem. Ber., **51**, 1283 (1918).
367. А. Д. Петров Э. Фише, ЖОХ, **32**, 698 (1962).
368. В. А. Засосов, К. А. Кочетков, Сб. статей по общей химии, т. 1, М., Изд. АН СССР, 1953, стр. 278.
369. T. Takatani, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **73**, 409 (1952).
370. J. E. Mulvaney, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **50**, 541 (1961).
371. R. N. Haszeldine, Nature, **168**, 1028 (1951).
372. R. N. Haszeldine, Angew. Chem., **66**, 693 (1954).
373. O. R. Pierce, E. T. McBee, G. F. Judd, J. Am. Chem. Soc., **76**, 474 (1954).
374. E. T. McBee, C. W. Roberts, G. F. Judd, T. S. Chao, Proc. Indiana Acad. Sci., **65**, 94 (1955).
375. O. R. Pierce, E. T. McBee, R. E. Cline, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5618 (1953).
376. E. T. McBee, C. W. Roberts, G. F. Judd, F. S. Chao, Там же, **77**, 1292 (1955).
377. E. J. Pere, Ам. пат. 3053873, 1962; РЖХим., **1964**, 13Н74П.
378. Чжан Хун-чи, Фэн Хань-бао, Фэн Синь-да, Polymer Comm., **6**, 487 (1964).
379. C. Eaborn, D. R. M. Walton, J. Organometall. Chem., **2**, 95 (1964).
380. H. Gilman, L. Miller, J. Am. Chem. Soc., **73**, 968 (1951).
381. H. Gilman и др., J. Org. Chem., **24**, 219 (1959).
382. C. J. Murphy, H. W. Post, Там же, **27**, 1485 (1962).
383. H. Gilman, H. Melvin, J. Am. Chem. Soc., **72**, 995 (1950).
384. C. R. Morgan, H. A. Hoffman, F. E. Granchelli, Там же, **75**, 4602 (1953).
385. C. Tamborski, E. J. Soloski, S. M. Dec, J. Organometall. Chem., **4**, 446 (1965).

386. H. Gilman, R. D. Gorsich, B. J. Gaj, J. Org. Chem., **27**, 1023 (1962).  
 387. R. L. Mergel, M. J. Scott, J. Organometall. Chem., **4**, 98 (1965).  
 388. H. Hartman, M. K. A'ssag, Naturwiss., **52**, 304 (1965).  
 389. А. Д. Петров, Е. Фишер, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 168.  
 390. C. L. Agree, J. Am. Chem. Soc., **71**, 300 (1949).  
 391. L. DePree, A. J. Bagg, D. E. Hook, Ам. пат. 2469355 (1949); С. А., **43**, 5791 (1949).  
 392. A. J. Bagg, Англ. пат. 671710 (1952); С. А., **47**, 4909 (1953).  
 393. A. J. Bagg, J. W. Cilkey, D. E. Hook, Ind. Eng. Chem., **51**, 89 (1959).  
 394. A. J. Bagg, Ам. пат. 2626269 (1963); РЖХим., **1953**, 977.  
 395. K. Nishikawa, Япон. пат. 669 (1953); С. А., **48**, 11481 (1954).  
 396. D. Mohler, J. E. Sellers, Ам. пат. 2598436 (1952); С. А., **47**, 3875 (1953).  
 397. Е. П. Михеев, Г. Н. Мальнова, А. Л. Клебанский, С. А. Голубцов, Н. П. Филимонова, см. <sup>57</sup>, вып. 1, ЦБТИ, Л., 1958, стр. 85.  
 398. Е. А. Чернышев, Ли Гуан-лиан, А. Д. Петров, ДАН, **127**, 808 (1959).  
 399. Г. С. Попелева, В. И. Савушкина, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, ЖОХ, **32**, 557, (1962).  
 400. Г. С. Попелева, К. А. Андрианов, А. А. Ларионова, С. А. Голубцов, ЖОХ, **34**, 1111 (1964).  
 401. J. M. Wigfall, W. M. Daniewski, R. N. Haszeldine, L. S. Holden, J. Chem. Soc., **1965**, 6702.  
 402. Е. А. Чернышев, Н. Г. Толстикова, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1964**, 1700.  
 403. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, В. В. Писаренко, ДАН, **124**, 102 (1959).  
 404. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 287.  
 405. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Д. Комарич, Там же, **1957**, 1393.  
 406. С. И. Садых-Заде, Сб. Материалы, научной конференции институтов химии АН Азерб., Арм., и Груз. ССР, Ереван, АН АрмССР, 1962, стр. 279.  
 407. R. L. Timms, D. D. Stump, R. A. Kent, J. L. Marggrave, J. Am. Chem. Soc., **88**, 940 (1966).  
 408. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. А. Одинец, ДАН, **130**, 75 (1960).  
 409. Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Н. А. Притула, Исследования в области кремнийорганических соединений, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 156.  
 410. Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, Гу Чан-ли, Н. А. Притула, ЖОХ, **31**, 1303 (1961).  
 411. Н. И. Шуйкин, И. Е. Грушко, И. Ф. Бельский, ДАН, **141**, 649 (1961).  
 412. В. Б. Лосев, Г. Е. Фридман, ЖОХ, **33**, 905, (1963).  
 413. В. В. Пономарев, А. С. Шапатин, С. А. Голубцов, ЖОХ, **36**, 364 (1966).  
 414. R. Goerg, A. Newkirk, J. Org. Chem., **25**, 1645 (1960).  
 415. G. Schott, R. Schild, Ztschr. Chem., **3**, 108 (1963).  
 416. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. П. Кузнецова, И. И. Иголина, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 510.  
 417. Н. В. Комаров, М. Ф. Шостаковский, Авт. свид. СССР 145577 (1962); РЖХим., **1963**, XН91.  
 418. И. А. Шихиев, Б. М. Гусейнзаде, Н. Г. Мехмандарова, И. А. Асланова, ЖОХ, **34**, 394 (1964).  
 419. Г. Н. Мальнова, Е. П. Михеев, Пласт. массы, **1962**, № 11, 19.  
 420. Франц. пат. 1303195 (1962); РЖХим., **1964**, 5Н84П.  
 421. K. Kramel, N. Wright, Chem. Ber., **96**, 1877 (1963).  
 422. H. Gilman, D. Aoki, J. Organometall. Chem., **1**, 449 (1964).  
 423. В. Ф. Миронов, ДАН, **108**, 266 (1956).  
 424. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, А. В. Ставицкий, В. Ф. Миронов, ДАН, **101**, 495 (1965).  
 425. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, И. А. Погонкина, ДАН, **100**, 81 (1965).  
 426. В. Ф. Миронов, И. А. Погонкина, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 707.  
 427. В. Ф. Миронов, И. А. Погонкина, Там же, **1957**, 1/199.  
 428. Chin Tang-huap, Rao Jon-wang, Acta Chim Sinica, **25**, 341 (1959); С. А., **54**, 16375 (1960).  
 429. R. Mazerolles, Bull. Soc. Chim. France, **1965**, 464; РЖХим., **1965**, 23Ж313.  
 430. K. Shina, M. Kimada, Mem. Fac. Engng. Osaka City. Univ., **3**, 195 (1961); РЖХим., **1963**, 17Ж243.  
 431. E. J. Pere, Ам. пат. 3053874 (1962); РЖХим., **1964**, 11Н96П.  
 432. E. J. Pere, Ам. пат. 2975204 (1961); РЖХим., **1962**, 13Л90.  
 433. А. И. Пономарев, А. П. Клебанский, Ю. А. Ларионова, В. В. Богданова, ЖОХ, **33**, 316 (1963).  
 434. Сакама Ясутада, J. Pharmac. Soc. Japan, **82**, 931 (1962); РЖХим., **1964**, 2Ж268.  
 435. Е. Б. Дмоховская, А. Л. Клебанский, А. И. Пономарев, ЖОХ, **34**, 702 (1964).

436. В. М. Вдовин, Н. С. Наметкин, К. С. Пущевая, А. В. Топчиев, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 274.
437. С. Еавогн, J. C. Jeffrey, J. Chem. Soc., 1954, 4266.
438. I. H. Sommer, W. P. Barie, D. R. Wauylberg, J. Am. Chem. Soc., 81, 251 (1959).
439. R. W. Bott, С. Еавогн, T. W. Swaddle, J. Organometall. Chem., 5, 233 (1966).
440. R. J. Fessenden, M. D. Coop, J. Med. Chem., 7, 561 (1964).
441. E. J. Рере, Ам. пат. 2985680 (1961); РЖХим., 1962, 14Л120.
442. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, ДАН, 98, 67 (1954).
443. R. D. George, J. R. Elliott, J. Am. Chem. Soc., 77, 3493 (1955).
444. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 577.
445. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова. Там же, 1959, 278.
446. Р. Султанов, Э. М. Халилова, С. И. Садых-Заде, Азерб. хим. журн. 1964, № 2, 97.
447. H. Niedergöt, W. Simmler, Chem. Ber., 96, 965, (1963).
448. R. J. Fessenden, M. D. Coop, J. Org. Chem., 29, 1607 (1964).
449. R. J. Fessenden, M. D. Coop, Там же, 29, 2499 (1964).
450. А. А. Жданов, В. И. Пахомов, И. А. Архипов, Пласт. массы, 1966, № 2, 19.
451. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 87.
452. В. Б. Лосев, М. Ф. Борисов, ЖОХ, 33, 258 (1963).
453. Л. К. Маслий, Б. В. Александров, Авт. свид. СССР, 159522 (1963). РЖХим., 1964, 21Н44П.
454. Л. К. Маслий, Б. В. Александров, ЖОХ, 35, 1058 (1965).
455. С. Еавогн, J. C. Jeffrey, J. Chem. Soc., 1957, 137.
456. К. А. Андрианов, Н. С. Лезнов, А. К. Дабагова, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 459.
457. К. А. Андрианов, А. К. Дабагова, ДАН, 119, 1149 (1958).
458. К. А. Андрианов, А. К. Дабагова, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1767.
459. К. А. Андрианов, А. К. Дабагова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 257.
460. К. А. Андрианов, В. И. Пахомов, М. Е. Лаптева, Пласт. массы, 1965, № 9, 20.
461. К. А. Андрианов, Н. С. Лезнов, Я. И. Миндлин, ДАН, 94, 237 (1954).
462. L. Eberson, Acta. Chem. Scand., 8, 1083 (1954).
463. L. H. Sommer, G. M. Goldbarg, G. J. Bargnes, L. S. Stone, J. Am. Chem. Soc., 76, 1609 (1954).
464. L. H. Sommer, J. H. Mesterson, O. W. Staward, K. A. Leitheiser, Там же, 78, 2010 (1956).
465. Д. Н. Андреев, Б. Н. Долгов, С. В. Бутц, ЖОХ, 32, 1275 (1962).
466. H. Gilman, W. H. Atwell, J. Org. Chem., 29, 237 (1964).
467. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. Б. Пухнаревич, А. М. Склянова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1019.
468. R. J. Fessenden, J. G. Larsen, M. D. Coop, J. S. Fessenden, J. Med. Chem., 7, 695 (1964).
469. Э. Я. Лукевич, М. Г. Воронков, Химия гетероцикл. соед., 1965, 463.
470. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, Л. М. Волкова, В. А. Одинец, ДАН, 65, 269 (1954).
471. M. Kumada, M. Ishikawa, S. Maeda, K. Ikaga, J. Organometall. Chem., 2, 146 (1964).
472. Н. В. Иванов, З. А. Роговин, Н. уен Винь Чи, Изв. вузов, Химия и хим. технол., 8, 124 (1965).
473. J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc., 70, 4142 (1948).
474. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, ЖОХ, 25, 2469 (1955).
475. Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, Ю. П. Егоров, ЖОХ, 27, 2676 (1957).
476. Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, ЖОХ, 27, 48 (1957).
477. Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, Ю. П. Егоров, Л. В. Семенов, А. Д. Петров, ЖОХ, 28, 618 (1958).
478. Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, Ю. П. Егоров, ЖОХ, 28, 2829 (1958).
479. Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, ЖОХ, 29, 1850 (1959).
480. R. A. Венкесег, H. R. Krysiak, J. Am. Chem. Soc., 76, 599 (1954).
481. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Е. Ш. Финкельштейн, Т. Н. Архипова, В. Д. Оппенгейм, ДАН, 154, 383 (1964).
482. С. А. Голубцов, Г. С. Попелева, К. А. Андрианов Авт. свид. СССР, 134688 (1961); Бюлл. изобр., 1961, № 1, 14.
483. J. G. Noltes, G. J. M. Vander Kerk, Reoneil, trav. chim., 81, 565 (1962).
484. Е. А. Чернышев, Е. В. Вагниц, В. М. Гельперина, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, сер. хим. 1964, 1807.
485. Г. С. Попелева, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, Там же, 1966, 478,

486. М. Ф. Шостаковский, Б. А. Соколов, А. И. Козненко, Л. Т. Ермакова, Р. Г. Султангареев, ЖОХ, **34**, 2620 (1964).
487. Е. А. Чернышев, Е. В. Вагниц, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, сер. хим. **1964**, 1893.
488. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, ДАН, **93**, 499 (1953).
489. В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, А. Д. Петров, ДАН, **104**, 865 (1965).
490. G. Wagner, Ам. пат. 2735859 (1956); РЖХим., **1957**, 32084П.
491. G. Wagner, Ам. пат. 2737520 (1956); РЖХим., **1957**, 78139.
492. G. Wagner, Ам. пат. 2737521 (1956); РЖХим., **1958**, 12202.
493. A. N. Pines, E. R. York, Ам. пат. 2735860 (1956); РЖХим., **1957**, 52375.
494. G. H. Wagner, A. W. Pines, Ам. пат. 2740802 (1956); РЖХим., **1958**, 22343.
495. G. H. Wagner, A. W. Pines, Ам. пат. 2752380 (1956); РЖХим., **1958**, 26096.
496. A. N. Pines, E. R. York, Ам. пат. 2736736 (1956); РЖХим., **1958**, 40603.
497. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, ДАН, **110**, 93 (1956).
498. В. Ф. Миронов, И. А. Погонкина, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 182.
499. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Д. Машанцер, Там же, **1956**, 550.
500. А. Н. Pines, G. H. Wagner, Ам. пат. 2820048 (1958); РЖХим., **1960**, 2095П.
501. А. Н. Pines, G. H. Wagner, Ам. пат. 2849472 (1958); РЖХим., **1960**, 53758П.
502. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Голубцов, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1091.
503. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Там же, **1958**, 787.
504. Ю. П. Егоров, Л. А. Лейтес, В. Ф. Миронов, Там же, **1958**, 510.
505. В. Ф. Миронов, В. В. Непомнича, Там же, **1959**, 1231.
506. S. Monkett, R. Müller, Chem. Ber., **92**, 1012 (1959).
507. В. Ф. Миронов, В. В. Непомнича, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1419.
508. J. M. T. Davidson, Chem. a. Ind., **35**, 1107 (1960).
509. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, См. <sup>2</sup>, стр. 161.
510. В. Ф. Миронов, В. В. Непомнича, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 2142.
511. В. Ф. Миронов, В. В. Непомнича, Л. А. Лейтес, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 756.
512. R. J. Fessenden, J. S. Fessenden, J. Org. Chem., **28**, 3490 (1963).
513. Н. В. Комаров, Н. Н. Власова, З. И. Михайлов, ЖОХ, **35**, 1692 (1965).
514. Н. Веуег, Пат. ГДР 21933 (1961); РЖХим., **1962**, 8П93.
515. S. Kohama, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **80**, 284 (1959).
516. F. C. Whitmore, L. H. Sommerville, J. Gold, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1976 (1947).
517. K. Shina, M. Kumada, J. Org. Chem., **23**, 139 (1958).
518. L. H. Sommerville, J. R. Gould, G. M. Goldberg, N. S. Magans, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1509 (1949).
519. G. Greber, G. Degler, Makromolek. Chem., **52**, 174 (1962).
520. J. L. Speier, Пат. ФРГ 942688 (1956); РЖХим., **1957**, 24403.
521. А. И. Пономарев, А. Л. Клебанский, Высокомол. соед., **7**, 350 (1965).
522. R. A. Benkeser, H. R. Krysak, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2421 (1953).
523. K. C. Frisch, R. D. Siroff, Там же, **75**, 1249 (1953).
524. В. А. Засосов, К. А. Кочетков, Сб. статей по общей химии, т. 1, М., Изд. АН СССР, 1953, стр. 290.
525. J. Chatt, A. A. Williams, J. Chem. Soc., **1954**, 4403.
526. J. Chatt, A. A. Williams, Там же, **1956**, 688.
527. Г. В. Голодимов, Б. Н. Долгов, В. Ф. Седова, ЖОХ, **30**, 3352 (1962).
528. Р. С. Сорокина, Е. М. Панов, К. А. Кочетков, ЖОХ, **35**, 1625 (1965).
529. R. H. Валеу, R. J. Крагер, Inorg. Chem., **3**, 1657 (1964).
530. J. W. Connolly, G. Urge, Там же, **2**, 645 (1963).
531. G. Fritz, H. Burdt, Zschr. anorg. allgem. Chem., **314**, 35 (1962).
532. G. Greber, A. Balciunas, Makromolek. Chem., **71**, 62 (1964).
533. R. West, J. Org. Chem., **23**, 1552 (1958).
534. L. H. Sommerville, C. A. Baum, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5002 (1954).
535. В. М. Вдовин, Н. С. Наметкин, П. Л. Гринберг, ДАН, **150**, 799 (1963).
536. R. Müller, R. Köhne, H. Веуег, Chem. Ber., **95**, 3030 (1962).
537. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, П. Л. Гринберг, В. И. Завьялов, Авт. свид. СССР, 166686 (1964); Бюлл. изобр., **1964**, № 23.
538. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. И. Завьялов, П. Л. Гринберг, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 929.
539. W. A. Krieger, J. Org. Chem., **29**, 1601 (1964).
540. H. Gilman, W. H. Atwell, J. Organometall. Chem., **2**, 277 (1964).
541. G. Fritz, W. Kemmerling, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **322**, 34 (1963).
542. D. C. Noller, H. W. Post, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1361 (1952).
543. A. G. Brook, K. N. Tai, H. Gilman, Там же, **77**, 6219 (1955).
544. В. Ф. Миронов, В. Г. Глухотцев, А. Д. Петров, ДАН, **104**, 865 (1955).

545. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глухонцев, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1091.
546. P. S. Skell, E. J. Goldstein, J. Am. Chem. Soc., 86, 1442 (1964).
547. А. М. Местон, Англ. пат. 908300, 1962; РЖХим., 1963, 14T88П.
548. H. Gilman, O. L. Margets, J. Org. Chem., 29, 3175 (1964).
549. H. Gilman, E. A. Luech, W. Stendel, Там же, 27, 1836 (1962).
550. W. H. Knotth, R. V. Lindsey, J. Am. Chem. Soc., 80, 4106 (1958).
551. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 675.
552. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, Ю. П. Егоров, Там же, 1957, 310.
553. D. Seydel, T. Wada, G. Raab, Tetrahedron Letters, 1960, № 22, 20; РЖХим., 1961, 203221.
554. С. Г. Майоровский, В. А. Пономаренко, Н. В. Барашкова, А. Д. Снегова, ДАН, 134, 387 (1956).
555. С. Еаворп, D. E. Webster, J. Chem. Soc., 1957, 4449.
556. Л. Л. Щуковская, Р. И. Пальчик, А. Д. Петров, ДАН, 135, 1354 (1961).
557. K. Müller, S. Reichel, Chem. Ber., 99, 793 (1966).
558. И. А. Шихиев, Ш. В. Гараева, М. И. Алиев, ЖОХ, 34, 399 (1964).
559. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. П. Кузнецова, И. И. Игниня, Н. В. Семенова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 512.
560. Н. В. Комаров, М. Ф. Шостаковский, Авт. свид. СССР 145549 (1962); РЖХим., 1963, 15Н51П.
561. И. А. Шихиев, Б. М. Гусейнзаде, Н. Д. Абдуллаев, ДАН АзербССР, 20, 13 (1964).
562. И. А. Шихиев, С. А. Рзаева, Б. М. Гусейнзаде, ЖОХ, 1966, 352.
563. B. A. Ashby, J. Organometall. Chem., 5, 405 (1966).
564. И. А. Дьяконов, И. Б. Репинская, Г. В. Голодников, ЖОХ, 35, 199 (1965).
565. Е. Ф. Бучеренко, Е. А. Чернышев, А. Д. Петров, ДАН, 143, 840 (1962).
566. Е. А. Чернышев, Е. Ф. Бучеренко, Н. А. Николаева, А. Д. Петров, ДАН, 147, 117 (1962).
567. N. E. Miller, J. Am. Chem. Soc., 87, 390 (1965).
568. N. E. Miller, Inorg. Chem., 4, 1458 (1965).
569. Е. А. Чернышев, Е. Ф. Бучеренко, А. Д. Петров, ДАН, 148, 875 (1963).
570. Е. Ф. Бучеренко, см. <sup>34</sup>, стр. 145.
571. Е. Ф. Бучеренко, Е. А. Чернышев, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 286.
572. Н. Ф. Орлов, В. П. Милешкевич, Авт. свид. СССР 172789 (1964); Бюлл. изобр., 1965, № 14, 25.
573. Н. Ф. Орлов, В. П. Милешкевич, ДАН, 164, 334 (1965).
574. Н. Ф. Орлов, В. П. Милешкевич, ДАН, 164, 344 (1965).
575. F. Fekete, Ам. Пат. 2978471 (1961); РЖХим., 1962, 10Л84.
576. К. А. Андрианов, И. К. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 456.
577. G. Koegleg, G. Rossmy, Пат. ФРГ 1163816 (1964); РЖХим., 1965, 13Р477П.
578. M. Schmidt, M. Wieberg, Inorg. Chem., 1, 909 (1962).
579. M. Schmidt, M. Wieberg, Chem. Ber., 94, 1426 (1961).
580. Л. Л. Бурштейн, Ю. А. Южелевский, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, ЖОХ, 33, 2789 (1963).
581. M. Wieberg, M. Schmidt, J. Organometall. Chem., 1, 22 (1963).
582. M. Wieberg, M. Schmidt, Там же, 2, 129 (1964).
583. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, ДАН, 127, 1213 (1959).
584. R. H. Grobe, G. Egert, K.-H. Johansen, Ztschr. Chem., 2, 280 (1962).
585. Е. Г. Каган, А. Л. Клебанский, А. В. Харламова, ЖОХ, 33, 704 (1963).
586. Е. Г. Каган, Н. В. Козлова, А. Л. Клебанский, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1965, 113.
587. Е. Г. Каган, Н. В. Козлова, А. Л. Клебанский, ЖОХ, 35, 1060 (1965).
588. В. Б. Лосев, ЖОХ, 33, 3695 (1963).
589. G. Schott, H. Kelling, R. Schild, Chem. Ber., 99, 291 (1966).
590. G. Schott, K. Deibel, Там же, 99, 301 (1966).
591. А. Л. Клебанский, Ю. А. Южелевский, Э. В. Коган, Е. Г. Каган, ЖОХ, 32, 323 (1962).
592. Ю. А. Южелевский, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, О. Н. Ларинова, ЖОХ, 34, 1780 (1964).
593. Ю. А. Южелевский, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, ЖОХ, 33, 3773 (1963).
594. G. W. Holbrook, Ам. пат. 3070617, 1962; РЖХим., 1964, 17Н118П.
595. S. Chrzcizowicz, J. Chojnowski, Roczn. Chem., 36, 1459 (1962); РЖХим., 1963, 24Ж303.

596. S. Chrzczonewicz, J. Chojnowski, Roczn. Chem., **34**, 1517 (1960).  
 597. M. Wieberg, M. Schmidt, Chem. Ber., **96**, 1016 (1963).  
 598. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. Ф. Моргунова, ЖОХ, **27**, 156 (1957).  
 599. G. Schott, H. Berg, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **297**, 32 (1958).  
 600. G. Schott, H. Berg, Там же, **297**, 44 (1958).  
 601. S. Kohama, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **82**, 69 (1961).  
 602. Z. Lasoski, Bull. Acad. polon. Sci., Ser. sci. chim., **12**, 281 (1964).  
 603. G. Schott, W. D. Sprung, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **333**, 76 (1964).  
 604. G. Schott, W. D. Sprung, Ztschr. Chem., **5**, 189 (1965).  
 605. J. Chojnowski, S. Chrzczonewicz, Bull. Acad. polon. sci., Ser. sci. chim., **13**, 143 (1963).  
 606. S. Chrzczonewicz, J. Chojnowski, Там же, **10**, 161 (1962).  
 607. S. Chrzczonewicz, J. Chojnowski, Roczn. Chem., **36**, 1293 (1962).  
 608. M. Wieberg, M. Schmidt, Angew. Chem., **74**, 903 (1962).  
 609. К. А. Андрианов, А. Д. Дабагова, Е. А. Левкович, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 97.  
 610. В. М. Вдовин, Н. С. Наметкин, К. С. Пущевая, А. В. Топчиев, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1127.  
 611. H. D. Kaesz, F. G. A. Stope, J. Chem. Soc., **1957**, 1433.  
 612. Д. Я. Жикин, Г. Н. Мальнова, ЖОХ, **34**, 1477 (1964).  
 613. G. Schott, K. Deibel, Ztschr. Chem., **3**, 106 (1963).  
 614. G. Schott, K. Kelling, Там же, **3**, 107 (1963).  
 615. А. П. Кречков, В. А. Дроздов, И. Ю. Орлова, ЖОХ, **36**, 525 (1966).  
 616. В. О. Рейхфельд, В. А. Прохорова, ЖОХ, **35**, 1821 (1965).  
 617. Н. Л. Копнина, В. С. Чугунов, А. Л. Клебанский, ЖОХ, **35**, 2022 (1965).  
 618. E. Fischer, G. Schott, A. D. Petrov, J. prakt. chem., **21**, 149 (1963).  
 619. R. N. Haszeldine, M. J. Newlands, J. B. Plumbe, Англ. пат. 978621, 1964; РЖХим., **1965**, 24C287П.  
 620. G. Schott, H. Werner, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **329**, 229 (1964).  
 621. В. О. Рейхфельд, В. А. Прохорова, ЖОХ, **35**, 693 (1965).  
 622. Э. Фишер, А. Д. Петров, ДАН, **138**, 136 (1961).  
 623. К. А. Андрианов, В. В. Северный, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1271.  
 624. В. Б. Белякова, М. Г. Померанцева, К. А. Андрианов, С. А. Голубцов, Г. С. Попелева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 2068.  
 625. Е. Г. Каган, А. Л. Клебанский, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., **1965**, 111.  
 626. P. L. Brown, J. Franklin, Am. пат. 3065252, 1962; РЖХим., **1964**, 13Н73П.  
 627. Н. Л. Копнина, В. С. Чугунов, А. Л. Клебанский, ЖОХ, **34**, 1355 (1964).  
 628. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖПХ, **37**, 747 (1964).  
 629. R. N. Haszeldine, M. J. Newlands, J. B. Plumbe, Proc. Chem. Soc., **1960**, 147.  
 630. J. W. Connolly, G. Urquhart, J. Org. Chem., **29**, 619 (1964).  
 631. G. Schott, H. Werner, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **331**, 51 (1964).  
 632. G. Schott, H. Werner, Там же, **331**, 59 (1964).  
 633. S. Kohama, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **81**, 1889 (1960).  
 634. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. А. Одинец, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1615.  
 635. A. G. Brook, R. Kivisikk, G. E. Legg, Canad. J. Chem., **43**, 1175 (1965).  
 636. М. Т. Филиппов, Р. В. Джагацланян, Г. В. Моцарев, В. И. Зеткин, ЖФХ, **36**, 1751 (1962).  
 637. Б. А. Соколов, С. Н. Хилько, Н. И. Шергина, см. <sup>34</sup>, стр. 140.  
 638. H. Sakurai, H. Yamamoto, M. Kumada, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 2024 (1965).  
 639. М. Л. Хидекель, А. Н. Егорочкин, В. А. Пономаренко, Н. А. Задорожный, Г. А. Разуваев, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1130.  
 640. И. П. Бирюков, И. А. Сафин, М. Г. Воронков, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., **1964**, 181.  
 641. И. П. Бирюков, М. Г. Воронков, И. А. Сафин, ДАН, **165**, 857 (1965).  
 642. И. П. Бирюков, М. Г. Воронков, Г. В. Моцарев, и др., ДАН, **162**, 130 (1965).  
 643. И. П. Бирюков, М. Г. Воронков, И. А. Сафин, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., **1965**, 153.  
 644. П. В. Петровский, Э. И. Федин, Л. Брайер, И. К. Шмырев, А. Д. Доннер, Ж. структ. химии, **7**, 274 (1966).  
 645. С. Г. Майрановский, В. А. Пономаренко, Н. В. Барашкова, М. А. Кадина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1951.  
 646. В. Б. Молчанов, Б. П. Чукардин, М. Ф. Борисов, К. Б. Рязанов, Пласт. массы, **1964**, № 12, 14.

647. H. Cibello, Offic. matières plast., **7**, 494 (1960).
648. D. C. Bickle, Appl. Plast., **4**, 40 (1961).
649. P. Tarrant, G. Dyckes, Ам. пат. 2934549 (1960); РЖХим., **1962**, 5П163.
650. R. Riedle, Antribstechnik, **4**, 183 (1965).
651. D. Tabor, W. O. Winer, ASZE Trans., **8**, 69 (1965).
652. O. R. Pierce, Ам. пат. 2951862 (1960); РЖХим., **1961**, 16М332.
653. H. M. Schiffer, R. W. Awe, C. L. Whipple, J. Chem. a. Engng Data, **6**, 155 (1961).
654. J. Remond, Rev. Prod. Chem., **65**, 370 (1962).
655. O. R. Pierce, Ам. пат. 2961425 (1960); РЖХим., **1962**, 17П144.
656. В. Б. Лосев, Авт. свид. СССР 166023 (1962); Бюлл. изобр., **1964**, № 21.
657. E. D. Brown, Ам. пат. 2970162 (1961); РЖХим., **1962**, 2М404.
658. E. J. Pere, Ам. пат. 2968666 (1961); РЖХим., **1963**, 4Т248.
659. P. M. Kershner, B. Greenwald, Ам. пат. 3014056 (1961); РЖХим., **1963**, 5П256П.
660. P. M. Kershner, Ind. a. Engng. Chem. Prod. Res. and Developm., **4**, 197 (1965).
661. D. L. Bailey, Ам. пат. 2970150 (1961); РЖХим., **1963**, 4Т248.
662. R. M. Murch, Ам. пат. 2947926 (1960); РЖХим., **1961**, 17М338.
663. C. C. Curre, Ам. пат. 3115472 (1963); РЖХим., **1965**, 14Н88П.
664. J. W. Keil, Ам. пат. 3050411 (1962); РЖХим., **1964**, 16С438П.
665. L. B. Виппер, Ам. пат. 3070555 (1962); РЖХим., **1964**, 24С511П.
666. T. D. Talcott, Ам. пат. 3065201 (1962); РЖХим., **1964**, 15С499П.
667. J. V. Fenneg, Ам. пат. 3024214 (1962); РЖХим., **1963**, 9Т483.
668. С. Б. Долголосик, Л. М. Чебышева, А. Л. Клебанский, Е. Ю. Шварц, Л. П. Фомина, Каучук и резина, **1963**, № 9, 1.
669. Ам. пат. 302197 (1962); РЖХим., **1963**, 20Т337П.
670. С. Н. Борисов, В. А. Марей, Каучук и резина, **1964**, 7С521.
671. G. M. Kopke, T. D. Talcott, Ам. пат. 2934515 (1960); РЖХим., **1962**, 23П1413.
672. K. A. Andrianov, С. И. Дженчельская, Ю. К. Петрашко, Пласт. массы, **1960**, № 3, 20.
673. Б. В. Молчанов, Г. В. Гребенщикова, М. Ф. Борисов, Там же, **1966**, № 4, 16.
674. Б. В. Молчанов, М. Ф. Борисов, Там же, **1964**, № 11, 22.
675. И. Ф. Богданов, Г. В. Гребенщикова, В. Б. Лосев и др., Там же, **1965**, № 2, 26.
676. R. K. Walton, R. F. Seller, W. G. Colclough, Ам. пат. 3011987 (1961); РЖХим., **1963**, 13Т127П.
677. E. G. Rochow, Пат. ФРГ 975940 (1962); РЖХим., **1963**, 22Т198П.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР, Москва  
Всесоюзный электротехнический ин-т  
им. В. И. Ленина, Москва