

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 кремнийорганических соединений, содержащих атомы галоидов в органических группах, связанных с атомом кремния. Эти исследования вызваны перспективностью использования указанных соединений в синтезе полиорганосилоксанов.

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.

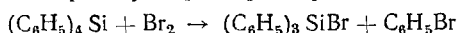
### ОГЛАВЛЕНИЕ

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

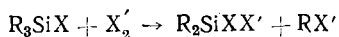
### I. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

#### 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>:

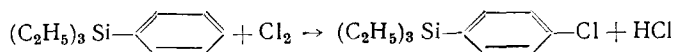


или при галоидировании триалкилгалоидсилана<sup>7</sup>:



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 алкилалкильных 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 сульфурла. 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 *трис*-(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  $\text{CH}_3(\text{CCl}_3)_2\text{SiCl}_2$  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 иницирования 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 ацетилциклогексилсульфонла лучше иницирует 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  $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{Si}$  <sup>39</sup>. При фотохимическом хлорировании метокситрихлорсилана <sup>40, 41</sup> образуется смесь  $\text{CH}_2\text{ClOSiCl}_3$  и  $\text{CCl}_3\text{OSiCl}_3$  <sup>42</sup>.

При использовании фтора в качестве инициатора хлорирование метилхлорсиланов протекает в темноте <sup>43, 44</sup>. Из диметилдихлорсилана этим методом получен  $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$  с выходом 50,2%, а при хлорировании триметилхлорсилана —  $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$  (40,9%) и  $\text{CHCl}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$  (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  $\text{Co}$  <sup>60</sup>) 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  $\text{CCl}_4$  в присутствии азо-бис-изобутиронитрила протекает медленно и сопровождается деструкцией с образованием труднорастворимых полимеров <sup>48</sup>.

При хлорировании гексаметилдисилана <sup>49</sup> получают  $(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  (25%) и  $[\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2$  (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 удастся избежать разрыва связи  $\text{Si—O—Si}$ . Например, при хлорировании октаметилциклотетrasilоксана <sup>30, 56–58</sup> получен хлорметилгептаметилциклотетrasilоксан; более глубокое хлорирование в присутствии азо-бис-изобутиронитрила приводит к образованию трудно разделимой смеси хлорзамещенных <sup>59</sup>.

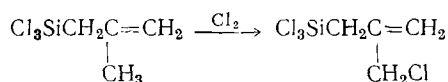
Тетраэтилсилан при иницировании УФ светом хлорируется с образованием моно- и дихлорпроизводных; реакция ускоряется пятихлористым фосфором <sup>60–62</sup>.

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 метилэтилдихлорсилана при УФ облучении образуется преимущественно хлорметилэтилдихлорсилан <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 прореагировавшего метилэтилдихлорсилана.  $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SiCl}_3$  хлорируется при 150–200° с образованием  $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{SiCl}_3$  <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  $\beta$ -хлоризопрропилтрихлорсилана <sup>72</sup>. Для получения монохлорпроизводных в случае хлорирования пропилтрихлорсиланов обязательным условием является удаление из зоны реакции продуктов хлорирования <sup>73–76</sup>.

При хлорировании  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  под действием УФ облучения <sup>77</sup> связи  $\text{C—H}$  в  $\alpha$ -положении в 6,2 раза более восприимчивы к атаке хлора, чем в  $\beta$ -положении. При отношении  $\text{Cl}_2 : \text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3 = 1,5$  и 25–100° образуется 80%  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHClSiCl}_3$  и 20%  $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{SiCl}_3$ ; в качестве примеси образуется  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{SiCl}_3$ . Преимущественное образование  $\alpha$ -хлорпроизводных имеет место также при хлорировании  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$  <sup>78</sup>. Следовательно, как  $\beta$ -ориентант группа  $\text{CF}_3$  действует сильнее, чем метилдихлорсилильная и трихлорсилильная группы.

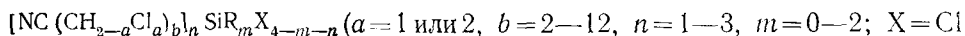
Винилтрихлорсилан в зависимости от температуры реакции хлорируется по-разному: при 200—350° протекает реакция замещения с образованием  $\text{CH}_2=\text{CClSiCl}_3$ ; при 160—200° хлор присоединяется по двойной связи с образованием  $\text{CH}_2\text{ClCHClSiCl}_3$ <sup>79</sup>. Металлитрихлорсилан 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 алкенил- и (алкенил)алкилхлорсиланов является основной реакцией<sup>21, 23, 74, 79, 83—86</sup>.

Ряд работ посвящен хлорированию гексахлордисилилметана<sup>31, 37</sup>, гексахлордисилилэтана<sup>31, 88</sup> и других соединений этого типа<sup>39, 89, 90</sup>. При фотохлорировании 1,1,3,3,5,5,7,7-октахлор-1,3,5,7-тетрасилациклооктана<sup>91</sup> образуется 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8-тридсахлор-1,3,5,7-тетрасилациклооктан.

Хлорцианалкилзамещенные силаны общей формулы



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

Хлорирование алкилхлорсиланов и алкилзамещенных эфиров ортокремневой кислоты хлористым сульфуром протекает при нагревании в присутствии перекиси бензоила<sup>93—95</sup>.

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

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

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

Этилхлорсиланы из-за более высокой температуры кипения хлорируются хлористым сульфуром 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 сульфуром 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 сульфуром 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. *трет*-Бутилтрихлорсилан образует при хлорировании  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -

$(\text{CH}_3)_2\text{CSiCl}_3$ <sup>107</sup>. Гексаметилдисилан хлорируется хлористым сульфуром до хлорметилпентаметилдисилана<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 сульфуром *бис*-(трихлорсил)метан и *бис*-(трихлорсил)этан<sup>31</sup>, а также циклокарбосиланы, 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 бромруются непосредственно бромом<sup>125–127</sup>, бромсукцинимидом<sup>128–130</sup>. При бромировании тетраэтилсилана образуется  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCHBrCH}_3$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCBr}_2\text{CH}_3$ <sup>125, 131–133</sup>. Легко бромируется тетра-*n*-пропилсилан<sup>134</sup>. Бромирование метилхлорсиланов и тетраметилсилана проводят при УФ освещении и одновременном пропускании брома и хлора<sup>135</sup>. Этилхлорсиланы при таком бромировании образуют смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -бромэтилсиланов<sup>136, 137</sup>. Гексаметилдисилоксан в этих условиях образует бромметилпентаметилдисилоксан<sup>138</sup>.  $\beta$ -Цианэтилтрихлорсилан бромируется с образованием бромцианэтилтрихлорсилана<sup>139</sup>. Бромирование 1,1,2-трифенил-1-силадициклобутана *N*-бромсукцинимидом приводит к получению 2-бром-1,1,2-трифенил-1-силадициклобутана<sup>140</sup>.

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

#### 6. Галоидирование арилгалоидсиланов, арилалкилгалоидсиланов и тетраарил(арилалкил)замещенных силанов

Прямое хлорирование фенилтриэтоксисилана 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 дифенилдихлорсилана и метилфенилдихлорсилана.

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

Хлорирование фенилхлорсиланов 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 фенилтрихлорсилана и дифенилдихлорсилана.  $\text{ICl}$  и  $\text{ICl}_3$  реагируют с фенилтрихлорсиланом при низкой температуре (–40°) с образованием  $\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{Cl}_n\text{SiCl}_3$  ( $n=1$  и 2), причем основным продуктом реакции является *m*-хлорфенилтрихлорсилан<sup>160</sup>. Реакция  $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SiCl}_3$  с  $\text{ICl}_3$  при 20° приводит к  $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SiCl}_3$ . Фотохимическое хлорирование фенилтрихлорсилана в присутствии иода при 20° приводит к образованию продукта неполного аддитивного хлорирования<sup>161</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_4\text{SiCl}_3$ .

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>158, 161, 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 фенилтрифторсилана соответственно 82:0:18<sup>164</sup>. Это показывает, что трихлорсилильная и трифторсилильная 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 фракции.

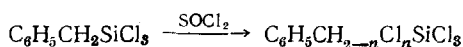
Хлорирование *p*-хлорфенилтрихлорсилана, фенилтрифторсилана<sup>164</sup> и тетрафенилсилана<sup>166</sup> осуществлено в присутствии FeCl<sub>3</sub> и SbCl<sub>5</sub> в качестве катализаторов в среде CCl<sub>4</sub> для уменьшения реакции расщепления связи Si—C.

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 сульфуром<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  $\text{Si}-\text{C}_{\text{арил}}$ , 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 иницирующих и катализирующих добавок<sup>188</sup>. При повышении температуры до 150° расщепляется связь  $\text{Si}-\text{C}_{\text{арил}}$ . 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 инициро-

вание этой реакции азо-бис-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*- $CH_3C_6H_4$ ) $CH_3SiCl_2$  в присутствии азо-бис-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-бис-изобутиронитрила является  $C_6H_5(CHCl_2)SiCl_2$ .

Хлорирование фенилметилдихлорсилана под действием  $\gamma$ -излучения ( $Co^{60}$ ) 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 фенилтрифторсилана в присутствии железа идет интенсивное расщепление связи Si—C; выход бромфенилтрифторсилана 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  $-(CH_2)_nSiCl_mR_{3-n-m}$  являются сильными орто- и пара-ориентантами и активируют бензольное кольцо в реакциях электрофильного замещения<sup>197</sup>.

Бензилтриметилсилан бромируется легче, чем бензилтрихлорсилан<sup>198</sup>; при кипячении его в растворе в  $CCl_4$  с *N*-бромсукцинимидом 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*- $CH_2BrC_6H_4Si(C_6H_5)_3$ <sup>128</sup>. При действии *N*-бромсукцинимидом на *o*- $CH_2C_6H_4Si(C_6H_5)_2H$  получен *o*- $CH_2BrC_6H_4Si(C_6H_5)_2Br$ <sup>200</sup>. *N*-бромсукцинимидом легко бромируются 2:3-бенз-1-силациклоалканы<sup>201</sup> с образованием 4-бромзамещенных.

Образование *p*-бромбензилтрифторсилана при бромировании бензилтрифторсилана 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,  $SbCl_3$ ) при 10—15° образование указанных продуктов сопровождается расщеплением связи Si—C<sub>арил</sub>. В обоих случаях группа  $CH_3SiCl_2$  является мета-ориентантом.

При бромировании  $BrC_6H_4Si(CH_3)_3$  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 гидроксильную<sup>205</sup> группы и 9-флуоренилтриметилсилана<sup>206</sup>.



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

Реакция присоединения триоргано(галоид)силильной 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>:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{CF}_2 > \text{CF}_2=\text{CFCl} > \text{CF}_2=\text{CF}_2$ .

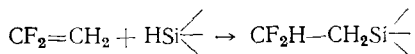
Алкилдихлорсиланы с трудом присоединяются к тетрафторэтилену в присутствии платины или палладия на носителях<sup>211, 214, 215</sup>,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>211, 213</sup> и под действием  $\gamma$ -излучения<sup>216</sup>. Лучше реакция протекает при иницировании озоном<sup>217-219</sup>; максимальный выход продуктов присоединения имеет место при иницировании реакции УФ светом<sup>220-223</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 иницирование реакции УФ светом также является наиболее эффективным<sup>225, 226</sup>.

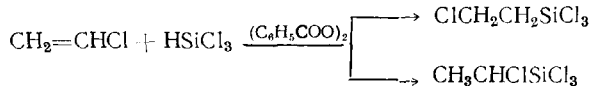
Радиационно-химический синтез под действием  $\gamma$ -облучения возможно осуществлять только при условии, что скорость полимеризации галоидолефина ниже, чем реакции присоединения. Максимальный выход продуктов присоединения имеет место при содержании в исходной смеси реагентов 1 моля олефина на 1 атом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

Олефины общей формулы  $\text{RR}'\text{C}=\text{CR}''\text{R}'''$  присоединяют гидриды кремния формулы  $\text{SiH}_{4-m-n}\text{X}_n\text{Z}_m$  (X — галоид, Z — алкил,  $n=2$  или 3,  $m=0$  или 1; R, R', R'' и R''' — 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 силильная группа становится у углеродного атома метиленовой группы:



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

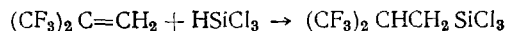


Порядок присоединения трихлорсилана к трифторхлорэтилену не установлен: по мнению одних исследователей<sup>214, 215, 228</sup>, силильная группа присоединяется к группе  $\text{CFCl}$ , по мнению других<sup>225, 226</sup>, — к группе  $\text{CF}_2$ .

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>:

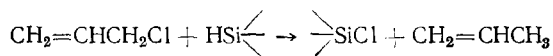


Дихлорсилан в присутствии радикальных инициаторов присоединяется к фторированным олефинам с образованием соединений общей формулы  $(\text{RCF}_2\text{CHR}'\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$ , (где  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{F}$  или перфторалкильная группа,  $\text{R}'=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$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

Дифторпропилен  $\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  присоединяет органохлорсиланы 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  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si} \cdot (\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ <sup>248, 249</sup>; реакция идет труднее, чем с хлористым аллилом.

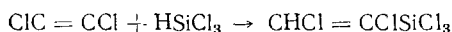
Реакция присоединения гидридсиланов к хлористому металлilu в присутствии платины на носителях<sup>214, 250, 251</sup> или  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>248–252</sup> протекает с более высокими выходами, чем в случае хлористого аллила.

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  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{SiCl}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  *o*-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>.

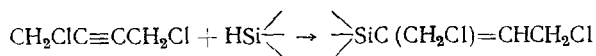
Соединения с тройной связью реагируют с гидридсиланами с образованием галоидалкенилсиланов. Этим путем был получен  $\alpha$ ,  $\beta$ -дихлорвинилтрихлорсилан<sup>255, 256</sup>:



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  $\text{RCl}_2\text{SiC}(\text{CH}_2\text{Cl})=\text{CH}_2$ <sup>257</sup>. Аналогично протека-

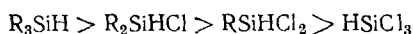
ет реакция с  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$  <sup>258</sup>. 1,4-дихлорбутин реагирует с  $\text{HSiR}_x\text{Cl}_{3-x}$  по схеме <sup>243</sup>:



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 алкилгалогидгидридсиланы по убывающей активности располагаются в ряд:



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

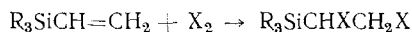
Присоединение  $\text{R}_n\text{SiHX}_{3-n}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $n=0, 1, 3$ ;  $\text{X}=\text{галогид}$ ) к виниловым эфирам типа  $\text{R}'\text{OCH}=\text{CH}_2$  ( $\text{R}'=p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,  $2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), приводящее к образованию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

Направление реакции присоединения гидридсиланов к ненасыщенным галогидгидринам зависит от положения двойной связи относительно атома углерода, связанного с галогидом <sup>265, 266</sup>.

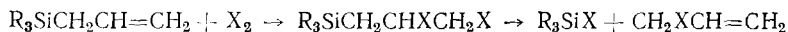
В присутствии платинохлористоводородной кислоты  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  и  $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  присоединяются к 2-хлорметилбицикло-[2, 2, 1]-гептену-5 <sup>267</sup>.

### 3. Присоединение галогидов по кратным связям алкенилсиланов

Присоединение галогидов 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  $\alpha, \beta$ -дигалогидалкилсиланы, которые термически достаточно устойчивы:



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



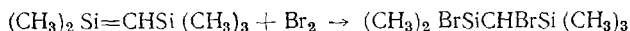
Легко распадаются при низких температурах  $\beta, \beta$ -дифторалкилзамещенные кремнийорганические соединения, а также  $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -тетрафторэтилзамещенные <sup>269</sup>. Соединения с  $\gamma$ - и более далеким положением двойной связи относительно атома кремния легко присоединяют галогиды, образуя устойчивые дигалогидалкилсиланы. Например, пиролиз  $\gamma, \gamma, \gamma$ -трифторпропилзамещенных кремнийорганических соединений наблюдается лишь при температурах выше  $550^\circ$  <sup>269</sup>. Термическая стабильность дигалогидалкилсиланов 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, 288, 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>.

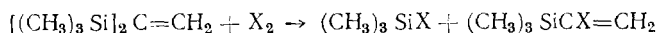
Легко присоединяют галоиды кремнийорганические соединения, содержащие силиацклоалкеновые структуры. Например, 1,1-дихлорсила-циклопентен-2 присоединяет бром в  $\text{CCl}_4$  при  $0^\circ$  с образованием 1,1-дихлор-2,3-дибромсила-циклопентена<sup>283</sup>. Аналогично протекает реакция 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисила-циклопентена 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>:



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

Реакция 1,1-бис-(триметилсилил)этилена с хлором и бромом приводит к отщеплению одной триметилсилильной 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 метилалкилсиланам 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 изопропенилтриметилсилану<sup>82, 275, 301</sup> и изокротилтриметилсилану<sup>82, 300, 302</sup> подчиняется правилу Марковникова, в то время как  $\text{HBr}$  присоединяется к  $\alpha, \beta$ -диметилвинилтриметилсила-

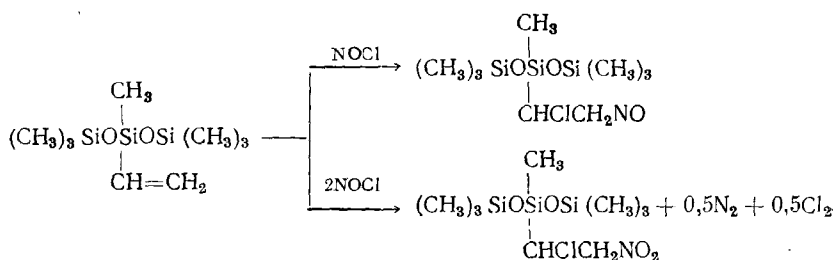
ну и  $\gamma$ ,  $\gamma$ -диметилаллилтриметилсилану вопреки правилу Марковникова<sup>82</sup>.

К силиациклопентенам галоидводороды присоединяются с образованием соответствующих галоидзамещенных силиациклопентанов<sup>283, 284</sup>.

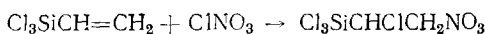
Как уже отмечалось, образующиеся при присоединении галоидводородов к  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельным силанам  $\beta$ -галоидсиланы являются весьма нестабильными соединениями, легко претерпевающими  $\beta$ -распад при действии различных реагентов<sup>173, 303</sup> или при повышенной температуре<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 триметилсилилалкадинов-1,5 присоединение к ним галоидов и галоидводородов протекает различно<sup>308</sup>: а) к триметилсилилдипропаргилу бром присоединяется по обоим тройным связям, б) к 1-триметилсилилоктадиину-1,5 — преимущественно к незамещенной кремнием тройной связи. НВг присоединяется к 1-триметилсилилгексадиину-1,5 по двузамещенной тройной связи с частичным расщеплением аддукта по связи C—Si.

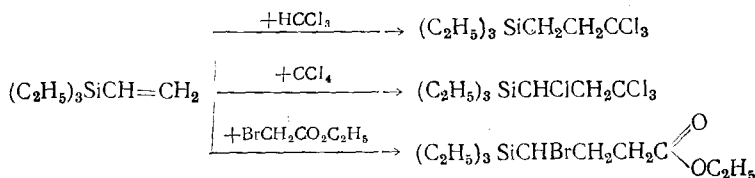
Нитрозохлорирование винилсодержащих кремнийорганических соединений протекает по двум направлениям<sup>309</sup>:



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

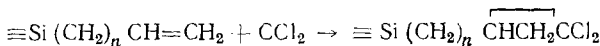


Присоединение полигалоидметанов и других галоидированных углеводородов к винилсиланам протекает с высокими выходами по реакциям<sup>280, 311–316</sup>:

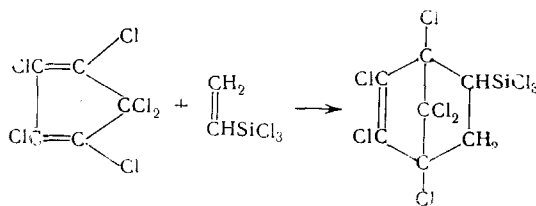


К винилсодержащим соединениям присоединяются также и полигалоидуглеводороды, содержащие фтор<sup>313, 314, 316, 318</sup>.

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

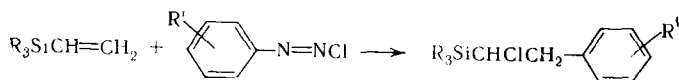


Винилтрихлорсилан легко вступает в диеновую конденсацию с циклопентадиеном и гексахлорциклопентадиеном<sup>323-327</sup>:

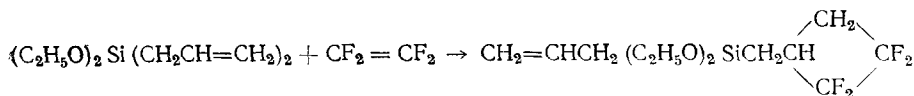


В аналогичную реакцию вступают также аллилметилдихлорсилан и 5,5-дифтортетрахлорциклопентадиен<sup>328, 329</sup>; последний реагирует легче, чем гексахлорциклопентадиен. Особенно легко вступают в реакцию диеновой конденсации с указанными соединениями алкилсиланы, содержащие у кремния водород.

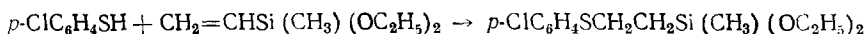
Винилсодержащие кремнийорганические соединения вступают в конденсацию Мейервейна с галоидными солями арилдиазония<sup>315</sup>:



Для получения галоидпроизводных кремнийорганических соединений использована также реакция алкилсиланов с галоидолефинами<sup>317, 330</sup>:



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



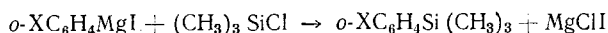
Реакция протекает при 60° под действием УФ облучения.

#### 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.

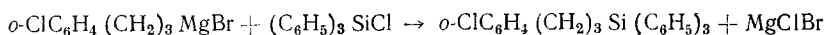
При реакции *p*-хлорфенилмагниибромид с четыреххлористым кремнием получен *p*-хлорфенилтрихлорсилан<sup>332</sup>. Взаимодействием *p*-хлорфенилмагнииодида с метилтрихлорсиланом получен *p*-хлорфенилметилдихлорсилан<sup>333</sup>, с триметилхлорсиланом — *p*-хлорфенилтриметилсилан<sup>334</sup>, с трихлорсиланом — *p*-хлорфенилдихлорсилан<sup>335</sup>; с винилтрихлорсиланом — *p*-хлорфенилвинилдихлорсилан, с аллилтрихлорсиланом — *p*-хлорфенилаллилдихлорсилан<sup>336</sup>. Аналогично реагирует и *p*-хлорфенилмагниибромид<sup>154, 333, 336, 337-341</sup>, однако *o*-хлорфенилмагниибромид в указанные реакции не вступает<sup>153</sup>. Фенильную группу с галои-

дом в орто-положении удается ввести при реакции *o*-галоидфенилмагнийдодида с органохлоридсиланами <sup>342</sup>:



(X = Cl, или F).

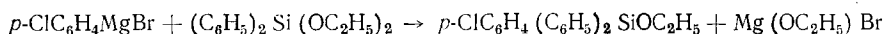
$\gamma$ -(*o*-Хлорфенил)-пропилмагнийдбромид реагирует с трифенилхлорсиланом по реакции <sup>343</sup>:



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

С помощью магнийдорганического 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 перхлорфенилалкилдихлорсиланы <sup>346</sup>.

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



Фторфенилмагнийдбромиды реагируют с четыреххлористым кремнием и алкилхлорсиланами с образованием фторфенилтрихлорсилана <sup>348</sup> и фторфенилалкилдихлорсиланов <sup>349</sup>. *p*-Фторфенилмагнийдбромид реагирует с метилтрихлорсиланом медленно, при этом образуется метил-(*p*-фторфенил)дихлорсилан. Еще труднее идет реакция с дифторфенилмагнийдбромидом, 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 фторфенилмагнийдбромидом 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 магнийдорганических 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-

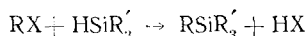
нилпроизводных. Из пентафторфениллития и четыреххлористого кремния получен тетраперфторфенилсилан<sup>385</sup>, из *m*-фторфениллития и фенилхлорсиланов синтезированы соединения формулы  $(m\text{-FC}_6\text{H}_4)_n\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_{4-n}$  ( $n=1-4$ )<sup>386</sup>.

Трибромметилтриметилсилан был получен из трибромметиллития и триметилсилана<sup>387</sup>. *p*-Бром- и *p*-хлорфенилэтиниллитий 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*-(органохлорсилил)-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>.

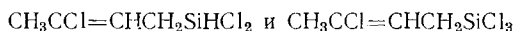
Реакция дихлор- и трихлорбензолов с трихлорсиланом и метилдихлорсиланом при 525° в паровой фазе над палладием приводит к синтезу соответствующих хлор- и дихлорфенилхлорсиланов<sup>396, 398</sup>. *p*-Дихлорбензол реагирует с метилфенилхлорсиланом<sup>399</sup> с образованием *p*-хлорфенилметилфенилхлорсилана, 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-трихлорсилилтиофен и 2-хлор-5-метилдихлорсилилтиофен.

Этот метод позволил легко получать из дихлорэтилена<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:



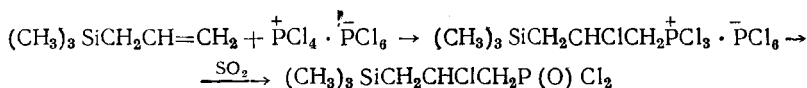


При взаимодействии дифторида кремния с гексафторбензолом<sup>407</sup> получен пентафторфенилтрифторсилан  $C_6F_5SiF_3$  и смесь изомеров *бис*-(трифторсилил)бензола.

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 параформальдегидом 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%.

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

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



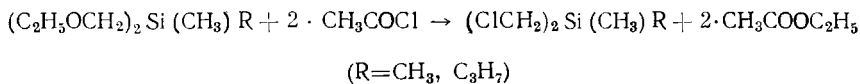
Тетра-(2,4,6-трихлорфенокси)силан и тетра-(пентахлорфенокси)силан получены из соответствующих фенолятов и четыреххлористого кремния<sup>414</sup>. Взаимодействием триорганохлорсиланов с  $CH_2FCOONa$  и триорганозетоксисиланов с  $CH_2FCOONa$  получены галоидзамещенные об- щей формулы  $R_3SiOCOCH_2X$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

При обработке карбинолов  $R_3SiC \equiv CCR'R''OH$  концентрированной соляной кислотой или хлористым сульфуром<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*-( $\beta$ -окси-этил)фенилтриметилсилана с хлористым сульфуром в присутствии  $CaCO_3$ <sup>412</sup>.

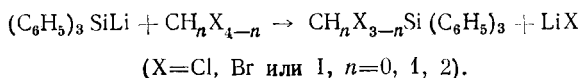
Кремнийсодержащие карбоновые кислоты при взаимодействии с хлористым сульфуром переходят в соответствующие хлорангидриды<sup>419</sup>.

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

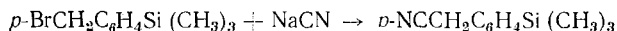
## 1. Реакции с участием галоида в органической группе

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

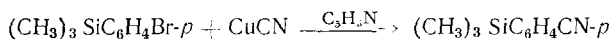
$\alpha$ -Галоидалкилзамещенные органосиланы исключительно инертны к электрофильным агентам, однако значительно более реакционноспособны к нуклеофильным агентам, чем соответствующие галоидуглеводороды.

$\alpha$ -Хлорпроизводные в большинстве реакций более реакционноспособны, чем  $\gamma$ -производные. На реакционную способность хлора в соединениях типа  $R_n(CH_3)_{3-n}SiCH_2Cl$  ( $R=C_6H_5$ ,  $p\text{-}ClC_6H_4$ ;  $n=1-3$ ) 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>.

$\alpha$ -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 нитрильную группу в бромфенилзамещенных органоалкоксисиланах получены цианфенилорганосилоксаны<sup>432, 433</sup>. Аналогично протекает замещение брома в алкильном заместителе в ароматическом кольце<sup>112</sup>:



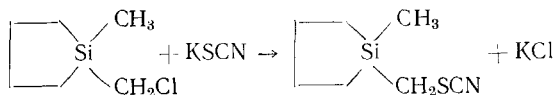
$p$ -Бромфенилтриметилсилан реагирует с  $CuCN$  в присутствии пиридина<sup>434</sup>:



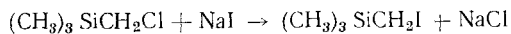
Из  $CH_2I(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$  и  $NaCH(CN)_2$  синтезирован  $(NC)_2CHCH_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ <sup>435</sup>. Аналогично получен более устойчивый  $CH_3(NC)_2CSC_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ .

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>:



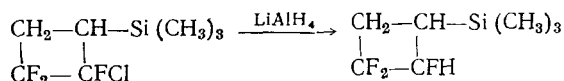
Атом хлора в органических группах может быть легко замещен на иод<sup>436-440</sup>:



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>.  $\alpha$ -Галоидалкилсиланы реагируют с  $KI$  в 3—5 раз быстрее, чем  $\gamma$ -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>.

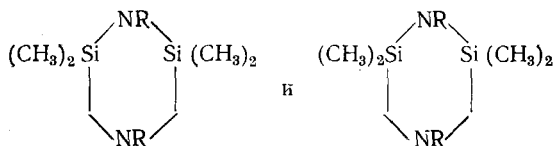
Под действием  $\text{LiAlH}_4$  галоидпроизводные тетразамещенные силаны гидрируются<sup>317</sup>:



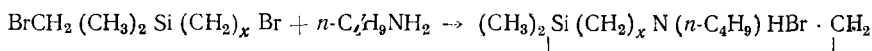
При обработке галоидалкилсиланов  $\text{AgNO}_2$  получают нитрозопроизводные, а при обработке  $\text{NaNO}_2$  — нитропроизводные (в случае  $\gamma$ -иодпропилтриэтоксисилана —  $\text{ONOC}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  и  $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , 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>:

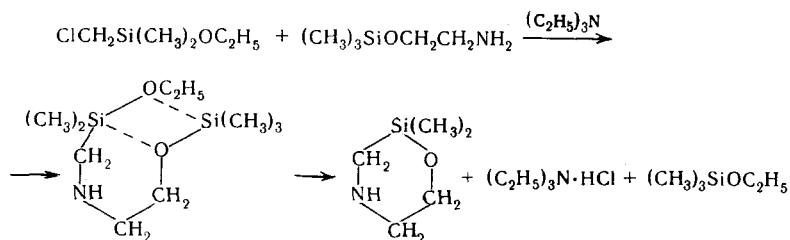


$\gamma$ -Бромпропил- и  $\delta$ -бромбутилдиметил-(бромметил)силаны реагируют с первичными аминами с образованием 3-сила-1-азапиперазинов<sup>448, 449</sup>:

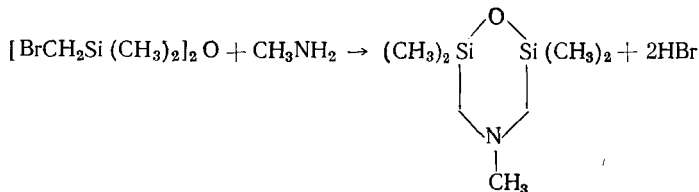


( $x=3,4$ ).

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

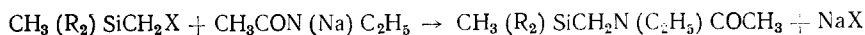


При взаимодействии 1,3-ди-(хлорметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с  $\beta$ -аминоэтокситриметилсиланом образуется 2,2,6,6-тетраметил-4-( $\beta$ -триметилсилоксиэтил)-1-окса-2,5-дисила-4-азапиперазин<sup>451, 452</sup>. 1,3-Ди-(бромметил)тетраметилдисилоксан реагирует с метиламином с образованием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



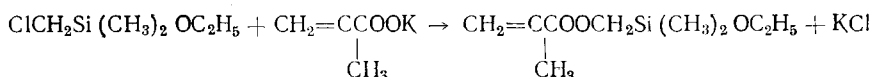
( $X$ =галогид,  $R$ =алкил).

Кремнийсодержащие амиды получают, обрабатывая галоидалкил-триалкилсиланы натрийацетидами<sup>453, 454</sup>:

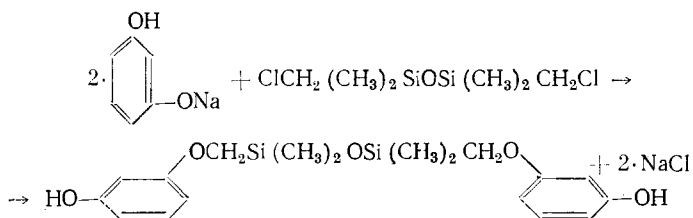


(X=галоид, R=алкил).

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:

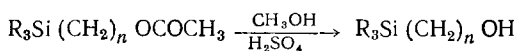


В связи с этой реакцией следует указать также на взаимодействие хлорметилсилоксанов с моно- и дунатриевыми солями двухатомных фенолов<sup>460</sup>:



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

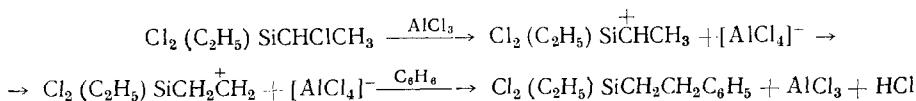
Кремнийсодержащие сложные эфиры используются для получения кремнийорганических спиртов<sup>57</sup>:



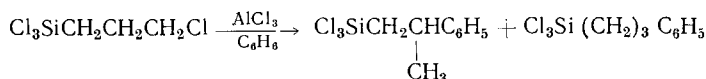
$\gamma$ -Хлоралкилтриалкилсиланы более реакционноспособны, чем  $\alpha$ -производные также в реакциях обмена хлора на алкокси-группу при действии алкоголятов натрия на хлоралкилтриалкоксисиланы<sup>470</sup> и хлоралкилтриалкилсиланы<sup>471</sup>. По этой реакции получены также простые эфиры целлюлозы — триэтилсилилметилцеллюлоза и триметилсилилметилцеллюлоза  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OCH}_2\text{SiR}_3)_x]_n$  (R=CH<sub>3</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>472</sup>.

В этих реакциях наряду с замещением хлора на эфирную группу наблюдается расщепление связи Si—C<sup>9, 10</sup>, увеличивающееся с ростом длины радикала в алкоголяте натрия<sup>473</sup>.

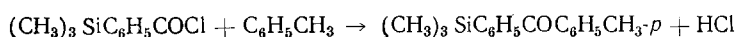
Изучение реакции взаимодействия галоидалкилхлорсиланов с ароматическими углеводородами в присутствии катализаторов Фриделя — Крафта<sup>31, 474–479</sup> показало, что  $\beta$ - и  $\gamma$ -хлоралкилхлорсиланы более реакционноспособны, чем  $\alpha$ -хлорзамещенные. Реакционная способность возрастает 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>:



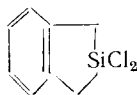
$\gamma$ -Хлоралкилзамещенные реагируют по схеме <sup>478</sup>:



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

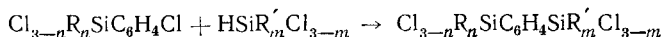


При действии  $\text{AlCl}_3$  на хлорметилбензилдихлорсилан образуется 3 : 4-бенз-1,1-дихлорсилациклопентан <sup>481</sup>:

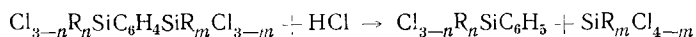
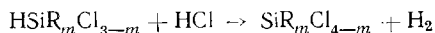
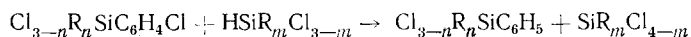


Кремнеалкилирование ароматических углеводородов дихлорметилхлорсиланами протекает нормально, но в случае  $\alpha,\alpha$ -,  $\beta,\beta$ - и  $\alpha,\beta$ -дихлоралкилзамещенных осложняется восстановлением одной связи  $\text{C}-\text{Cl}$  водородом.

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 хлорфенилтрифторсилан <sup>486</sup>.

При газофазной конденсации трихлорсилана и метилдихлорсилана с  $\text{ClC}_{10}\text{H}_6\text{SiCl}_3$  (смесь изомеров) образуются бис-(органохлорсилил)нафталины <sup>487</sup>.

При действии нуклеофильных и электрофильных реагентов на галоидалкилхлорсиланы помимо расщепления связи  $\text{Si}-\text{C}$  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  $\text{HCl}$  от монохлоралкилхлорсиланов зависит от положения хлора относительно силильной группы и убывает в ряду:  $\beta > \alpha > \gamma$ . От вторичных  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлоралкильных групп  $\text{HCl}$  отщепляется

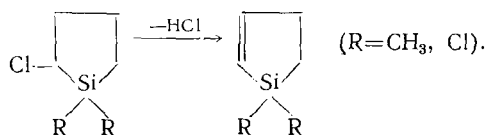
легче, чем от первичных.  $\text{HBr}$  отщепляется легче, чем  $\text{HCl}$ . При постепенной замене алкильных групп на хлор реакция  $\beta$ -распада соединений типа  $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  уступает место реакции дегидрохлорирования.

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

Полихлоралкилхлорсиланы дегидрохлорируются хинолином значительно легче, чем монохлорпроизводные.

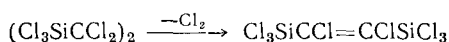
Силациклоалканы дегидрохлорируются при нагревании, а также в присутствии хинолина и *N*-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина <sup>120, 283, 512</sup> по реакции:



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

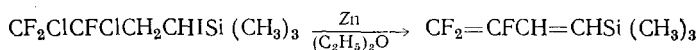
Дегидробромирование 2-цианбромэтилтрихлорсилана хинолином дает  $\beta$ -цианвинилтрихлорсилан <sup>139</sup>. Дегидрохлорированием  $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{SCH}=\text{CH}_2$  получен  $\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{SCH}=\text{CH}_2$  <sup>513</sup>.

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

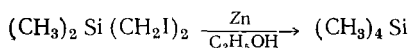


При дальнейшем дегалоидировании образуется  $\text{Cl}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiCl}_3$ . Реакция протекает при температуре выше  $100^\circ$  в присутствии меди.

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>:

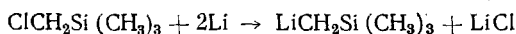


$\text{AlCl}_3$  может быть использован для дегидрохлорирования только соединений с трихлорсилильными группами; в других случаях происходит либо реакция распада, либо перегруппировка кремнийорганических сое-



Кремнийорганические соединения, содержащие галоид в ароматическом ядре, связанном с кремнием непосредственно или через алкильные группы, образуют магний- и литийорганические соединения с высоким выходом <sup>381, 388, 382, 387, 410, 480, 522-528</sup>.

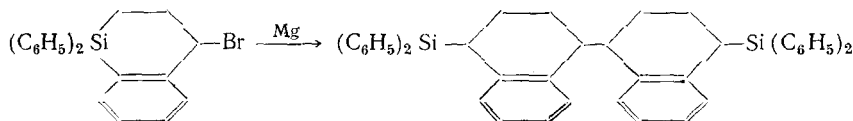
На образование литийорганических соединений существенное влияние оказывает стерический эффект органических групп, связанных с атомом кремния. Хлорметилтриметилсилан легко образует литийметилтриметилсилан <sup>529, 530</sup>:



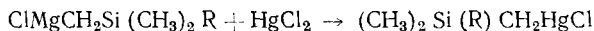
В то же время из хлорметилдиметилфенилсилана получить литийорганическое соединение не удалось <sup>531</sup>. Не вступает в реакцию с литием также  $\gamma$ -(*o*-хлорфенил)пропилтрифенилсилан. Однако все эти соединения легко образуют магнийорганические производные.

*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.

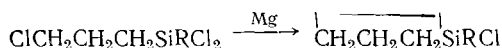
4-Бром-2,3-бенз-1,1-дифенил-1-силациклобутан реагирует с Mg по схеме <sup>201</sup>:



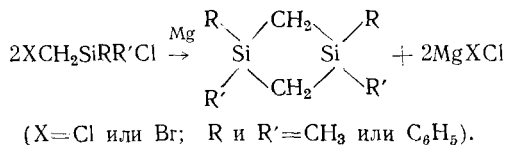
При действии сулемы магнийорганические соединения могут быть легко переведены в ртутьорганические <sup>92, 108, 471, 531, 533</sup>:



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

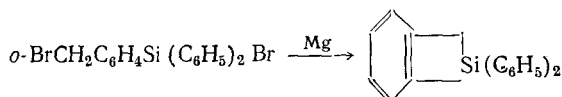


Галоидметилдиалкилхлорсиланы реагируют с магнием в эфире или тетрагидрофуране с образованием дисилациклобутанов <sup>536-540</sup>:

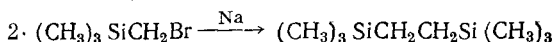


В тех же условиях BrR<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl превращается в 1,3,5-трисилациклогексан <sup>541</sup>.

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

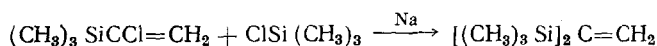


Галоидметилтриорганосиланы реагируют с натрием с образованием 1,2-триорганосиллилзамещенных этана <sup>542, 543</sup>:





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

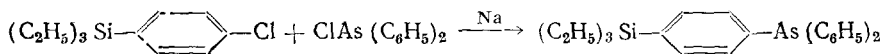


Этим методом был получен ряд дисилаолефинов <sup>545</sup>.

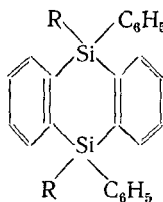
Использование в этой реакции дифункциональных соединений приводит к образованию силациклоалканов. Например,  $\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$  реагируют с натрием с образованием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

Силациклопропан, 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*-галоидфенилдиорганохлорсиланы реагируют с мелкокораздробленным 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>:

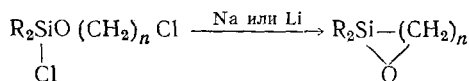


Взаимодействие  $\omega$ -(*o*-хлорфенил)-алкилдиорганосиланов с натрием приводит к образованию 2:3-бенз-1-силациклоалкенов <sup>548</sup>.  $\omega\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{R})\text{-(C}_6\text{H}_5)_2$  реагирует с натрием <sup>549</sup> с образованием *цис*- и *транс*-изомеров



$\gamma$ -(*o*-Хлорфенил)пропилтрифенилсилан реагирует с натрием с отщеплением фенильной группы и образованием 2:3-бенз-1,1-дифенилсилациклогексена-2 <sup>343</sup>. С литием эта реакция не идет, однако тот же результат может быть получен при взаимодействии с литием  $\gamma$ -(*o*-хлорфенил)-пропилдифенилсилана.

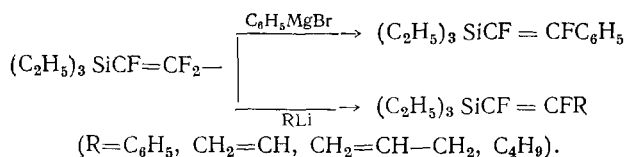
Галоидалкоксизамещенные органохлорсиланы под действием натрия или лития превращаются в циклические соединения по схеме <sup>550</sup>:



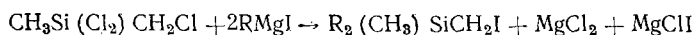
$\alpha$ - и  $\beta$ -Хлоралкилтрихлорсиланы при взаимодействии с магнием органическими соединениями ведут себя по-разному:  $\text{CH}_3\text{CHClSiCl}_3$  с  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  образует соответствующее триметильное производное, а  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  претерпевает  $\beta$ -распад с образованием в конечном итоге тетраметилсилана и этилена <sup>173</sup>. Подобная 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 реактивом Гриньяра протекает через триалкилхлорсиланы, которые образуются в результате  $\beta$ -распада; последние, реагируя

с реактивом Гриньяра, образуют тетраалкилсиланы. Параллельно с этими реакциями протекает реакция по связи C—Cl, таким образом, β-галогидалкилтрихлорсиланы 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 трихлорсиланной группе на органические группы<sup>552</sup>.

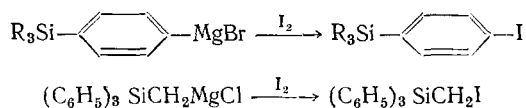
Перфторвинилтриорганосиланы легко реагируют с магни- и литий-органическими соединениями с замещением фтора в  $\beta$ -положении на органические группы<sup>553</sup>:



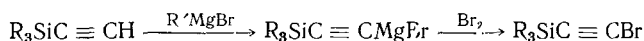
Галоидметилзамещенные органогалоидсиланы реагируют с магниевыми соединениями с заменой галоида в метильной группе



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



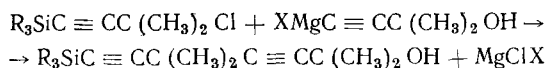
На этом же методе основано введение галоида в этинильную группу<sup>556</sup>:



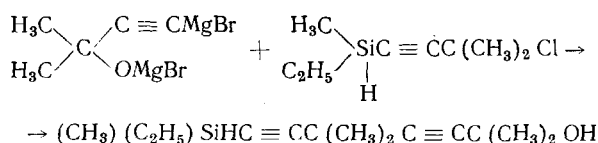
Реакция трихлорметилтриметилсилана с метилмагнийбромидом протекает с отщеплением трихлорметильной группы<sup>557</sup>.

Хлорзамещенные силиацклопентаны с  $\text{CH}_3\text{MgI}$  реагируют по-разному в зависимости от положения хлора в цикле<sup>283</sup>: 1,1,2-трихлорсилацклопентан реагирует с замещением атомов хлора у атома кремния на метильные группы с образованием 1,1-диметил-2-хлорсилацклопентана, в то время как 1,1,3-трихлорсилацклопентан под действием  $\text{CH}_3\text{MgI}$  претерпевает перегруппировку с образованием 3-бутенилтрихлорсилана, который метилируется метилмагниййодидом, переходя в  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ .

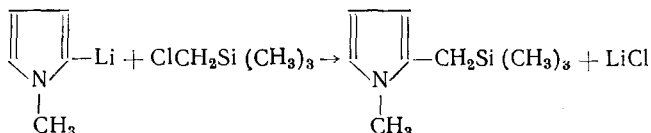
При реакции галогидпроизводных органогалогидсиланов с реактивом Июичи в первую очередь протекает замещение галоида, связанного с атомом кремния<sup>558</sup>; например из  $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}$  и  $\text{HOC}(\text{R})(\text{R}')\text{C}\equiv\text{CMgX}$  получают  $\text{HOC}(\text{R})(\text{R}')\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ . Галогидпроизводные 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:

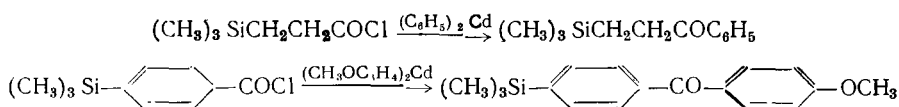


С помощью литийорганических соединений получены силлилметилпирролы<sup>563</sup>:



Есть сообщение<sup>564</sup>, что при взаимодействии хлорметилтриметилсилана с бутиллитием образуется триметилсиллилкарбен  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}$ , 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.

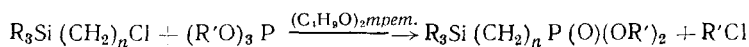
Арбузовской перегруппировкой  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ <sup>565</sup> и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ <sup>566</sup> с  $\text{R}_n(\text{R}'\text{O})_{3-n}\text{Si}(\text{CH}_2)_x\text{Cl}$  синтезированы соединения общей формулы  $\text{R}_n(\text{R}'\text{O})_{3-n}\text{Si}(\text{CH}_2)_x\text{P}(\text{O})(\text{R}'')\tex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

$\text{C}_6\text{H}_5\text{R}_3\text{P}$  хлорметилтриалкилсиланы реагируют<sup>567, 568</sup> с образованием солей фосфония



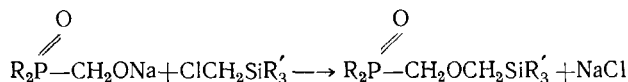
превращающихся при пиролизе в  $\text{R}'_3\text{SiCH}=\text{PR}_3$ .

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



(R и 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-(триорганосиланметоксиметил)фосфинаты получены при реакции диалкил-(натрийоксиметил)фосфинатов с хлорметилтриорганосиланами<sup>572, 573</sup>:

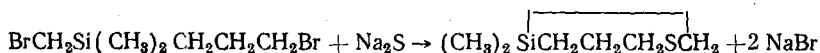


В этой реакции могут быть использованы соединения формулы  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{ONa}$ <sup>574</sup>, окиси фосфинов и их соли щелочных металлов<sup>575</sup>.

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

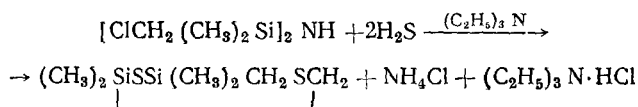
пропилметилдиэтоксисилан используется для получения  $\gamma$ -меркаптопропилметилдиэтоксисилана<sup>577</sup>.

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



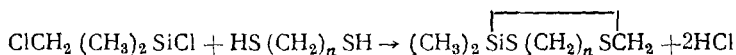
Аналогично из  $\delta$ -бромбутилпроизводного силана получается 3-сила-1-тиоциклогептан<sup>449</sup>.

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



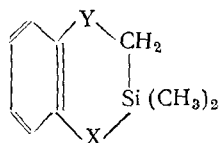
1,3-бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксан реагирует с  $\text{KSH}$  с образованием 2,2,6,6-тетраметил-1-окса-4-тио-2,6-дисилациклогексана<sup>579</sup>.

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

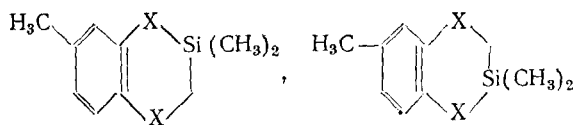


( $n=2, 3$ ).

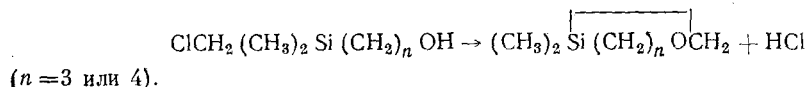
Хлорметилдиметилхлорсилан в присутствии триэтиламина реагирует с соединениями общей формулы  $o\text{-HXC}_6\text{H}_4\text{YH}$  ( $\text{X}=\text{O}$  или  $\text{NH}$ ;  $\text{Y}=\text{O}$ ,  $\text{NH}$  или  $\text{S}$ )<sup>581</sup> с образованием



Аналогично при взаимодействии хлорметилдиметилхлорсилана с 3,4-( $\text{HX}$ )<sub>2</sub> $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$  ( $\text{X}=\text{O}$  или  $\text{S}$ )<sup>582</sup> образуется смесь изомерных соединений, отвечающих формулам:



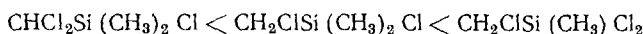
Хлорметилсодержащие кремнийорганические спирты при нагревании претерпевают внутримолекулярную конденсацию<sup>448, 449</sup>:



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

Галоидзамещенные органохалоидсиланы 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>,  $\gamma, \gamma, \gamma$ -трифторпропилметилэтилэтоксихлорсилан<sup>585</sup>. Основность триметилэтоксисилана по мере замещения метильных групп на  $\gamma, \gamma, \gamma$ -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  $\gamma, \gamma, \gamma$ -трифтор- $\alpha$ -хлорпропилметилдихлорсилана и  $\gamma, \gamma, \gamma$ -трифтор- $\beta$ -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 трифторпропилметилхлорсиланов 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  $(p\text{-XC}_6\text{H}_4)_3\text{SiOCOR}$  ( $\text{X}$  = галоид).

При гидролизе  $\gamma, \gamma, \gamma$ -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-*трис*-( $\gamma, \gamma, \gamma$ -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 тетрамер<sup>239</sup>, а из гидролизата,

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

Гидролизом  $\omega, \omega'$ -дихлор-(хлорметил)метилполисилоксанов ( $n = 1 - 5$ ) получены хлорметилметилциклосилоксаны 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  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$  водой<sup>598</sup> выделен мономерный  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Si}(\text{OH})_3$ . 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  $\text{R}_{n-3}(p\text{-XC}_6\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{OH})_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$  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*- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Y}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ;  $\text{Y} = \text{Cl}$  или  $\text{OCH}_3$ )<sup>602</sup> получены соответствующие *m*- и *p*- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$ .

Гидролизом соответствующих органохлорсиланов в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  при  $0^\circ$  получены  $(p\text{-XC}_6\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{OH})_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{F}$ )<sup>603, 604</sup>.

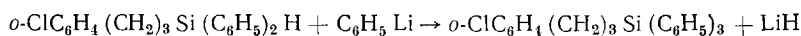
$\omega, \omega$ -Дигидроксид-(хлорметил)метилполисилоксановые олигомеры с числом силоксановых звеньев 2, 3 и 4 получены гидролизом соответствующих  $\omega, \omega$ -дихлорсодержащих соединений<sup>595</sup>.

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.

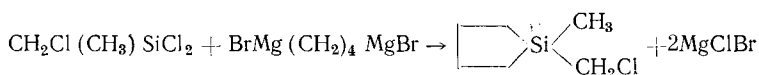
Скорость поликонденсации галоидметилметилдигидроксисиланов значительно ниже, чем диметилгидроксисилана<sup>606</sup>; в частности хлорметилметилдигидроксисилан конденсируется более, чем в 30 раз медленнее, чем диметилдигидроксисилан<sup>607</sup>.

Хлорметилдиметилгидроксисилан в присутствии триэтиламина реагирует с диметилдихлорсиланом с образованием 1,5-бис-(хлорметил)-гексаметилтрисилоксана<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>:

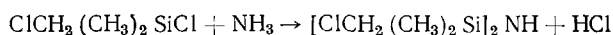


Хлорметилорганодихлорсиланы реагируют с магниийорганическими соединениями из  $\omega, \omega$ -дибромалканов, образуя силациклоалканы<sup>436, 610</sup>:



При гидрировании хлорметилхлорсиланов типа  $\text{CH}_3\text{---}_n\text{Cl}_n\text{SiCl}_3$ <sup>611</sup> или  $\text{CH}_2\text{ClSiR}_{3-n}\text{Cl}_n$ <sup>448</sup> образуются соответствующие гидридсиланы. При гидрировании орстанохлорсиланов с трифторпропильными 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 взрывает.

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

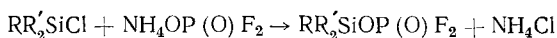
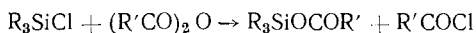


При аммонолизе  $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$  образуются в основном  $[\text{CF}_3\text{CHFCF}_2(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\text{Si}]_2\text{NH}$  и циклосилазаны<sup>612</sup>.

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

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 алкокси-

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 обуславливает 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 активизирует 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 алкенилсиланов могут быть использованы в реакциях присоединения.  $\gamma$ -Трифторпропилалкенилхлорсиланы 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  $\text{Pt/C}$  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  $\gamma$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma$ -трифторпропильные расщепление силоксановой связи нуклеофильными 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>.

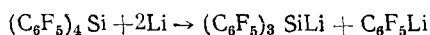
Галоидалкил(арил)содержащие оргоаноцетоксисиланы вступают в реакцию конденсации с алкоголями металлов. Реакцией  $\text{R}_n\text{R}'_{3-n}\text{SiOCOCH}_3$  с  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо})_3$  получены соединения общей формулы  $\text{R}_n\text{R}'_{3-n}\text{SiOAl}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-изо})_2$  ( $\text{R}=\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$  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

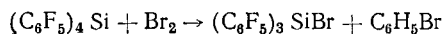
При действии водной  $\text{NaOH}$  на гексахлорциклогексилметилдихлорсилан отщепление  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$  сопровождается дегидрохлорированием и образованием 1,2,4-трихлорбензола с выходом 86,6%; гексахлорциклогексилхлорметилдихлорсилан распадается с образованием помимо трихлорбензола также хлорметана<sup>184, 186</sup>. При взаимодействии  $\text{NaOH}$  с хлорированным диметилдихлорсиланом и *бис*-(трихлорметил)диэтоксисиланом<sup>18</sup> выход  $\text{CHCl}_3$  составляет соответственно 94,3 и 89,6%. В 1-хлорметил-1-метилсилациклопентане хлорметильная группа отщепляется уже при кипячении с хинолином<sup>512</sup>; при кипячении в присутствии воды образуется *симм.*-диметил-*бис*-(циклотетраметилен)дисилоксан. В хлорметилтрихлорсиланах моно- 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 так же, 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>.

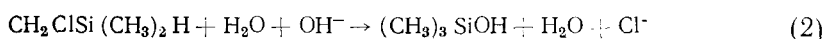
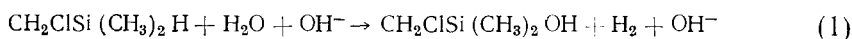
Расщепление связи Si—C имеет место и при действии натрия, например, на хлорметилтриметилсилан<sup>630</sup>, а также при реакции тетракис-(пентафторфенил)силана с литием<sup>385</sup>:



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 галоид-алкильного радикала и возрастает в ряду:  $\text{CHCl}_2 < \text{CH}_2\text{Cl} < \text{CH}_2\text{I} < \text{CH}_2\text{Br}$ .

При гидролизе  $(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  выделен  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ <sup>49</sup>.

#### 4. Физические свойства

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

Описаны: ИК 48, 78, 104, 165, 201, 242, 308, 361, 422, 436, 596, 618, 633–637 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 γ,γ,γ-трифторпропильными<sup>239</sup> и β-(трихлорметил)пропильными<sup>649</sup> группами для гидрофобизации керамических и других материалов; галоидалкилсодержащие соединения переводят в нитро- и нитритпроизводные для использования в фармацевтической промышленности<sup>446</sup>. Замена в молекулах полиорганосилоксановых жидкостей алкильных и арильных групп на галоидалкильные и галоидарильные резко изменяет их свойства, в частности возрастает энергия вязкого течения<sup>624</sup>, повышается химическая устойчивость, улучшаются их смазочные свойства<sup>650</sup>.

Одним из наиболее распространенных типов жидкостей для этих целей являются γ,γ,γ-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, α,α,γ-трибромпропильными, γ,γ,γ-трихлорпропильными<sup>316</sup>, β-(перфторалкил)этильными<sup>655</sup>, ω-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 сложноэфирных масел, представляя 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 гексахлорбициклопентенилметил<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  $+100^\circ$  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>654</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  $200^\circ$ , в вакууме — до  $250^\circ$ . Политрифторпропилметилсилоксановые каучуки обладают пониженной остаточной деформацией<sup>666</sup> и лучшими технологическими свойствами<sup>667</sup> по сравнению с полидиметилсилоксановыми.

Незаполненные ариленсилоксановые вулканизаты с трифторпропильными группами<sup>663</sup> имеют сопротивление разрыву  $30 \text{ кг/см}^2$ , наполненные —  $90-105 \text{ кг/см}^2$  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 каталитической 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  $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)^{239}$ ,  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n^{377}$ ,  $\text{CHFClCF}_2$  и  $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2^{227}$  и хлорцианалкильными группами<sup>92</sup> используют для получения пластмасс, декоративных покрытий и других целей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Одабашян, В. А. Пономаренко, А. Д. Петров, Усп. химии, 30, 941 (1960).
2. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Сб. Синтез кремнийорганических мономеров, Изд. АН СССР, М., 1961 г., стр. 184.
3. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, Там же, стр. 442.
4. Э. Я. Лукевич, М. Г. Воронков, Гидроксילирование, гидрогермилирование и гидростаннилирование, Изд. АН ЛатвССР, Рига, 1964 г., стр. 44.
5. A. Polis, Chem. Ber., 19, 1012 (1886).
6. G. Gruener, Chem. Ber., 51, 1283 (1918).
7. F. C. Whitmore, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc., 68, 481 (1946).
8. F. Flood, Там же, 55, 2534 (1933).
9. R. H. Krieble, J. Elliott, Там же, 67, 1810 (1945).
10. J. L. Speier, B. Daubert, Там же, 70, 1400 (1948).
11. J. L. Speier, B. Daubert, R. Mc Gregor, Там же, 70, 1117 (1948).
12. Е. П. Михеев, А. Ф. Попов, Н. П. Филимонова, Производство и применение кремнийорганич. соед., Сб. 1, 1964, стр. 77.
13. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖПХ, 37, 132 (1964).
14. J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc., 73, 824 (1951).
15. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖПХ, 38, 211 (1965).
16. В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 199.
17. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖПХ, 36, 231 (1963).
18. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, Т. Я. Чашникова, ЖПХ, 34, 430 (1961).
19. М. Т. Филиппов, Р. В. Джагацпаян, Г. В. Моцарев, В. И. Зеткин, ЖВХО им. Менделеева, 9, 475 (1964).
20. P. D. Giorgio, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., 70, 3512 (1948).
21. L. H. Sommer, D. Bailey, G. Goldberg и др. Там же, 76, 1613 (1954).
22. F. Runge, W. Zimmerman, Chem. Ber., 87, 282 (1954).
23. C. Tamborski, H. Post, J. Org. Chem., 17, 400 (1952).
24. H. Kaesz, F. Stone, J. Chem. Soc., 1957, 1433.
25. J. L. Speier, Англ. пат. 629719 (1949); С. А., 44, 3518 (1950).
26. J. L. Speier, Англ. пат. 629491 (1949); С. А., 44, 5899 (1950).
27. J. L. Speier, Ам. пат. 2510149 (1950); С. А., 44, 8362 (1950).
28. В. А. Пономаренко, В. Ф. Миронов, ДАН, 94, 485 (1954).
29. А. Д. Петров и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 504.
30. К. А. Андрианов, Я. И. Миндлин, Н. С. Лезнов, ДАН, 94, 873 (1954).
31. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. Ф. Чернышев, ДАН, 97, 687 (1954).
32. К. А. Андрианов, М. А. Голубенко, ДАН, 104, 725 (1955).
33. J. Roberts, R. Mazur, J. Am. Chem. Soc., 73, 2509 (1951).
34. Е. П. Михнев, А. Ф. Попов, Н. П. Филимонова, Сб. Синтез и свойства мономеров, «Наука», М., 1964, стр. 168.
35. Г. В. Моцарев, В. В. Конга, В. Р. Розенберг, Е. А. Чернышев, Г. Г. Лисовский, Авт. свид. СССР 154543 (1963); РЖХим., 1964, 7Н57П.
36. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖПХ, 37, 388 (1964).
37. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖПХ, 37, 920 (1964).
38. J. D. Roberts, S. Dev, J. Am. Chem. Soc., 73, 1879 (1951).
39. Chen Vao-tso, Chen San-mei, Wang Pao-jei, Acta Chimica Sinica, 23, 124 (1957).
40. R. Frost, E. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 201 (1958).
41. H. Breederveld, H. Waterman, Research, 7, 125 (1954).
42. E. McBee, O. Pierce, Ind. Eng. Chem., 76, 1855 (1954).
43. R. Müller, R. Köhne, J. prakt. chem., 21, 165 (1963).
44. R. Müller, R. Köhne, Пат. ФРГ 1172262 (1965); РЖХим., 1965, 23Н65П.
45. Р. В. Джагацпаян и др., Авт. свид. СССР 118500 (1957); Бюллет. изобр., 1959, № 6, 10.
46. Р. В. Джагацпаян, Химич. наука и пром., 6, 761 (1959).
47. Р. В. Джагацпаян, В. И. Зеткин, Г. В. Моцарев, М. Т. Филиппов, Сб. Радиоактивные изотопы ядерного излучения в народном хозяйстве СССР, т. 1, М., Гостоптехиздат, 1961, стр. 197.
48. Г. В. Моцарев, Высокомол. соед., 4, 1087 (1962).
49. Е. А. Чернышев, Н. Г. Толстикова, А. А. Иващенко, А. А. Зеленецкая, Л. А. Лейтес, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 660.
50. J. Elliott, E. Boldebuch, 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. Gillian, Ам. пат. 2474587 (1949); С. А., 43, 7752 (1949).
54. E. Roschow, Ам. пат. 2258222 (1941); С. А., 36, 858 (1942).
55. W. Zimmerman, Chem. Ber., 87, 887 (1954).
56. А. Л. Клебанский и др., ЖОХ, 27, 3321 (1957).
57. К. А. Ржендазинская, И. К. Ставицкий, Химия и практич. применение кремнийорганич. соед., вып. 2, ЦБТИ, Л., 1958, стр. 82.
58. J. L. Spreier, Канад. пат. 498802, 498803 (1953); РЖХим., 1955, № 18, стр. 331.
59. Г. В. Моцарев, ЖПХ, 35, 839 (1962).
60. H. Gilman и др. J. Am. Chem. Soc., 75, 4531 (1953).
61. С. Н. Ушаков, А. М. Штенберг, ЖОХ, 7, 2495 (1937).
62. E. Larsson, Chabmers tek 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. B. Hatcher, R. Bunell, Ам. пат. 2684974 (1954); С. А., 50, 5725 (1956).
70. Е. П. Михеев, Е. М. Асоскова, 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. Чернышеви др., ЖОХ, 28, 619 (1959).
77. O. W. Steward, O. R. Pierce, J. Organometall. Chem., 4, 138 (1965).
78. М. А. Кадина, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 654.
79. G. Wagner, 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. Непомнина, 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. Spreier, Ам. пат. 2715134 (1955); С. А., 50, 8708 (1956).
90. B. Hatcher, R. Bunell, Ам. пат. 2684974 (1954); С. А., 50, 5725 (1956).
91. G. Fritz, G. Teichman, Chem. Ber., 95, 2361 (1962).
92. Е. J. Пере, Ам. пат. 2985679 (1961); РЖХим., 1962, 14112.
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. Mc Bride, 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. Тулеги др., Там же, 70, 2876 (1948).
108. M. Kumada, M. Ishikawa, J. Organometall. Chem., 1, 411 (1964).
109. H. C. Brown, Y. Okamoto, T. Inukai, J. Am. Chem. Soc., 80, 4964 (1958).
110. L. H. Sommer, N. S. Marans, Там же, 72, 1935 (1950).
111. И. А. Шихиев, 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 Pao-jen, Acta Chim. Sinica, 23, 291 (1957).
114. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. Б. Пухнарович, 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); C. A., **49**, 1541 (1955).
117. L. H. Sommer, O. F. Bennett, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1008 (1957).
118. G. D. Cooper, M. Prober, 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. Петрови др., Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1468.
122. R. J. Fessenden, F. Freeman, 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); C. A., **55**, 25732 (1961).
125. E. Larsson, L. Knopp, Acta Chem. Scand., **1**, 268 (1947).
126. E. Larsson, Egl. fysicorg. sällskap. 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. Knopp, 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. Pipe, Lieb. Ann., **222**, 354 (1884).
135. J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc., **73**, 826 (1951).
136. J. L. Speier, Англ. пат., 688460 (1952); C. A., **48**, 1419 (1954).
137. J. L. Speier, Ам. пат. 2640064 (1953); C. A., **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. H. Gilman, W. H. Atwel, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2678 (1965).
141. C. Agres, 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. Rochow, Ам. пат. 2258219 (1941); C. A., **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. H. A. 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. Джагацпаян, С. Б. Барденштейн, В. И. Колбасов, В. И. Зеткин, ЖОХ, **35**, 1178 (1965).
162. A. Hupgar, 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. Авилова, 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); C. A., **48**, 4002 (1954).
168. L. Frost, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3855 (1956).
169. R. Bunell, Ам. пат. 2469154 (1949); C. A., **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. Daubort, 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; С. А., **45**, 2505 (1951).
180. Э. Баламутова и др., ЖОХ, **34**, 1916 (1960).
181. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖОХ, **31**, 2004 (1964).
182. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖПХ, **39**, 204 (1966).
183. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖПХ, **38**, 2797 (1965).
184. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖОХ, **32**, 909 (1962).
185. Г. В. Моцарев, А. А. Энглин, В. Р. Розенберг, Авт. свид. СССР 144485 (1962); РЖХим., **1963**, 3Н102.
186. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖОХ, **33**, 255 (1963).
187. Г. В. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖОХ, **32**, 3727 (1962).
188. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, В. Р. Розенберг, Сб. Проблемы органического синтеза, М.-Л., «Наука», 1965 г., стр. 237.
189. Г. В. Моцарев, 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. Моцарев, В. Р. Розенберг, ЖОХ, **33**, 2947 (1963).
192. Р. В. Джагацпаян, М. Т. Филиппов, Г. В. Моцарев, В. И. Зеткин, Н. Г. Корешкова, Авт. свид. СССР 125564 (1960); РЖХим., **1962**, 6П306.
193. А. Я. Якубович, Г. В. Моцарев, ЖОХ, **23**, 412 (1958).
194. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, ЖОХ, **26**, 2622 (1956).
195. Г. В. Моцарев, А. Я. Якубович, ЖОХ, **27**, 1318 (1957).
196. G. Drefani, D. Lorenz, 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. Wagner, Tetrahedron Letters, **1962**, 815.
200. H. Gilman, W. H. Atwell, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5589 (1964).
201. H. Gilman, O. L. Marrs, J. Org. Chem., **30**, 325 (1965).
202. Г. В. Моцарев, 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. Shaw, J. Chem. Soc., **1955**, 1420.
207. C. A. Mackenzie, L. Spialter, M. Schoffman, Англ. пат. 684597, (1952), С. А., **48**, 2761 (1954).
208. G. H. Wagner, Ам. пат. 2637738 (1953); С. А., **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. 1, 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); С. А., **51**, 14786 (1957).
218. A. Zappel, Пат. ФРГ 949659 (1956); С. А., **53**, 3061 (1959).
219. A. Zappel, Ам. пат. 2839557 (1958); С. А., **52**, 13777 (1958).
220. A. M. Geyer, R. N. Haszeldine, Nature, **178**, 808 (1956).
221. A. M. Geyer, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1957**, 1038.
222. A. M. Geyer, 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. M. Prober, Ам. пат. 3099670 (1963); РЖХим., **1965**, 12Н36П.

228. P. 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. Plumb, 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. Plumb, J. Chem. Soc., **1965**, 2101.
236. R. N. Haszeldine, M. J. Newlands, J. B. Plumb, Англ. пат., 978622 (1964); РЖХим., **1965**, 24Н51П.
237. G. W. Holbrock, 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-Abbady, 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. Koerner, 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. Непомнина, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 2140.
249. В. В. Непомнина, 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. Алнев, 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. Гасанова, Р. Султанов, 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. Commun., **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. Kanazashi, *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, *Ам. пат.* 2605273 (1952); *С. А.*, **47**, 3869 (1953).  
280. D. Seyferth, T. Wada, G. E. Maciel, *Inorg. Chem.*, **1**, 232 (1962).  
281. Л. М. Гвердцители, Т. П. Доксопуло, М. М. Ментешашвили, 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. Hummer, G. Sonntag, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **342**, 121 (1966).  
285. G. Fritz, J. Grobe, *Там же*, **311**, 325 (1961).  
286. Л. Л. Шуковская, Р. И. Пальчик, А. Н. Лазарев, *ДАН*, **164**, 357 (1965).  
287. G. Fritz, J. Grobe, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **309**, 98 (1961).  
288. K. C. Frisch, R. B. Joung, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4853 (1952).  
289. А. Д. Петров, Л. Л. Шуковская, *ЖОХ*, **25**, 1128 (1955).  
290. А. Д. Петров, С. И. Садых-Задс, *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); *С. А.*, **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. Lilly, *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. Simmons, *Там же*, **1964**, 1890.  
308. М. П. Форот, О. А. Музовская, А. Д. Петров, *ЖОХ*, **35**, 707 (1965).  
309. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, Л. М. Хананашвили, *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. *Англ. пат.* 769499 (1956); *С. А.*, **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**, 15Т130П.  
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 Цзу-вань, *Acta chim. Sinica*, **30**, 360 (1964).  
322. J. Cudlin, J. Schraml, V. Chvalovsky, *Collect. Czechosl. Chem. Comm.*, **29**, 1476 (1964).  
323. M. Kleiman, *Шведск. пат.* 154352 (1956); *РЖХим.*, **1958**, 8909.  
324. *Ам. пат.* 2697089 (1954); *С. А.*, **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. Моцарев, ЖОХ, **23**, 1547 (1953).
333. C. Burkhard, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6275 (1952).
334. C. Burkhard, Там же, **68**, 2103 (1946).
335. A. Barry, 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. Grüttner, 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. Rosenberгидр., Там же, **73**, 968 (1951).
347. M. Kumada, 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. Клейновская, ЖОХ, **30**, 3380 (1960).
353. L. A. Wall R. E. Donald, W. J. Pummer, 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. Моцарев ЖОХ, **29**, 2395 (1959).
361. S. Kohman, S. Fukugawa, J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sect., **72**, 1307 (1958).
362. D. Lewis, G. Gainer, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2931 (1952).
363. В. Чугунов, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 942.
364. К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, Н. Н. Соколов, Там же, **1960**, 1224.
365. В. Лосев, ЖОХ, **33**, 3695 (1963).
366. G. Grüttner, 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. Е. Ј. Рере, Ам. пат. 3053873, 1962; РЖХим., **1964**, 13Н74П.
378. Чжан Хун-чжи, Фэн Хань-бао, Фэн Синь-дэ, 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. Merker, M. J. Scott, J. Organometall. Chem., **4**, 98 (1966).  
388. H. Hartman, M. K. A'ssar, 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. Barry, D. E. Hook, Ам. пат. 2469355 (1949); С. А., **43**, 5791 (1949).  
392. A. J. Barry, Англ. пат. 671710 (1952); С. А., **47**, 4909 (1953).  
393. A. J. Barry, J. W. Cilkey, D. E. Hook, Ind. Eng. Chem., **51**, 89 (1959).  
394. A. J. Barry, 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-лыан, 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. Birchall, 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. Команич, 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. P. L. Timms, D. D. Stump, R. A. Kent, J. L. Margrave, 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. Шаптин, С. А. Голубцов, ЖОХ, **36**, 364 (1966).  
414. P. Goerge, A. Newkirk, J., Org. Chem., **25**, 1645 (1960).  
415. G. Schoft, 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**, ХН91.  
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. Kramer, 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 (1955).  
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**, 13199.  
428. Chin Tang-huang, Рао Jon-wang, Acta Chim Sinica, **25**, 341 (1959); С. А., **54**, 16375 (1960).  
429. P. Mazerolles, Bull. Soc. Chim. France, **1965**, 464; РЖХим., **1965**, 23Ж313.  
430. K. Shina, M. Kumada, Mem. Fac. Engng. Osaka City. Univ., **3**, 195 (1961); РЖХим., **1963**, 17Ж243.  
431. Е. J. Рере, Ам. пат. 3053874 (1962); РЖХим., **1964**, 11Н96П.  
432. Е. J. Рере, 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. C. Eaborn, J. C. Jeffrey, J. Chem. Soc., **1954**, 4266.
438. I. H. Sommer, W. P. Barie, D. R. Waynberg, J. Am. Chem. Soc., **81**, 251 (1959).
439. R. W. Bott, C. Eaborn, T. W. Swaddle, J. Organometall. Chem., **5**, 233 (1966).
440. R. J. Fessenden, M. D. Coon, J. Med. Chem., **7**, 561 (1964).
441. Е. J. Пере, 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. Niederprüm, W. Simmler, Chem. Ber., **96**, 965, (1963).
448. R. J. Fessenden, M. D. Coon, J. Org. Chem., **29**, 1607 (1964).
449. R. J. Fessenden, M. D. Coon, 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. C. Eaborn, 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. Ebersson, Acta. Chem. Scand., **8**, 1083 (1954).
463. L. H. Sommer, G. M. Goldbary, G. J. Barnes, L. S. Stone, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1609 (1954).
464. I. 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. Пухнарович, А. М. Склянова, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1019.
468. R. J. Fessenden, J. G. Larsen, M. D. Coon, 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. Одищ, ДАН, **65**, 269 (1954).
471. M. Kumada, M. Ishikawa, S. Maeda, K. Ikaга, 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. Benkeser, H. R. Krysiaк, 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. Van der 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. Машанцкер, Там же, **1956**, 550.
500. A. N. Pines, G. H. Wagner, Ам. пат. 2820048 (1958); *РЖХим.*, **1960**, 2095П.
501. A. N. 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. Непомнина, Там же, **1959**, 1231.
506. S. Munkett, R. Müller, *Chem. Ber.*, **92**, 1012 (1959).
507. В. Ф. Миронов, В. В. Непомнина, *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.* **2**, стр. 161.
510. В. Ф. Миронов, В. В. Непомнина, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1963**, 2142.
511. В. Ф. Миронов, В. В. Непомнина, 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. H. Beyer, 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. Sommer, J. Gold, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1976 (1947).
517. K. Shina, M. Kumada, *J. Org. Chem.*, **23**, 139 (1958).
518. L. H. Sommer, 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, *Высокомолекуляр. соед.*, **7**, 350 (1965).
522. R. A. Benkeser, H. R. Krysiak, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2421 (1953).
523. K. C. Frisch, P. D. Suroff, 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. Кочешков, *ЖОХ*, **35**, 1625 (1965).
529. R. H. Baney, R. J. Krager, *Inorg. Chem.*, **3**, 1657 (1964).
530. J. W. Connolly, G. Urry, 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. Sommer, 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. Beyer, *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. Kriner, *J. Org. Chem.*, **29**, 1601 (1964).
540. H. Gilman, W. H. Atwell, *J. Organometall. Chem.*, **2**, 277 (1964).
541. G. Fritz, W. Kemmerling, *Zschr. 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. A. M. Meston, Англ. пат. 908300, 1962; РЖХим., **1963**, 14Т88П.
548. H. Gilman, O. L. Marrs, J. Org. Chem., **29**, 3175 (1964).
549. H. Gilman, E. A. Luech, W. Stendel, Там же, **27**, 1836 (1962).
550. W. H. Knoth, 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. Seyferth, 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. C. Eaborn, D. E. Webster, J. Chem. Soc., **1957**, 4449.
556. Л. Л. Шуковская, 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. Игонина, 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. Koerner, G. Rossmu, Пат. ФРГ 1163816 (1964); РЖХим., **1965**, 13Р477П.
578. M. Schmidt, M. Wieber, Inorg. Chem., **1**, 909 (1962).
579. M. Schmidt, M. Wieber, Chem. Ber., **94**, 1426 (1961).
580. Л. Л. Бурштейн, Ю. А. Южелевский, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, ЖОХ, **33**, 2789 (1963).
581. M. Wieber, M. Schmidt, J. Organometall. Chem., **1**, 22 (1963).
582. M. Wieber, M. Schmidt, Там же, **2**, 129 (1964).
583. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, ДАН, **127**, 1213 (1959).
584. R. H. Grobe, G. Ertel, 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. Ларионова, 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. Chrzczonowicz, J. Chojnowski, Roczn. Chem., **36**, 1459 (1962); РЖХим., **1963**, 24Ж303.

596. S. Chrzczonowicz, J. Chojnowski, *Roczn. Chem.*, **34**, 1517 (1960).
597. M. Wieber, 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. Berge, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **297**, 32 (1958).
600. G. Schott, H. Berge, 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. Chrzczonowicz, *Bull. Acad. polon. sci., Ser. sci. chim.*, **13**, 143 (1965).
606. S. Chrzczonowicz, J. Chojnowski, Там же, **10**, 161 (1962).
607. S. Chrzczonowicz, J. Chojnowski, *Roczn. Chem.*, **36**, 1293 (1962).
608. M. Wieber, 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. Stone, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1433.
612. Д. Я. Жинкин, 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. Крешков, В. А. Дроздов, И. Ю. Орлова, *ЖОХ*, **36**, 525 (1966).
616. В. О. Рейхсфельд, В. А. Прохорова, *ЖОХ*, **35**, 1821 (1965).
617. Н. Л. Копнова, В. С. Чугунов, А. Л. Клебанский, *ЖОХ*, **35**, 2022 (1965).
618. E. Fischer, G. Schott, A. D. Petrow, *J. prakt. chem.*, **21**, 149 (1963).
619. R. N. Haszeldine, M. J. Newlands, J. B. Plumb, *Англ. пат.* 978621, 1964; *РЖХим.*, **1965**, 24С287П.
620. G. Schott, H. Werner, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **329**, 229 (1964).
621. В. О. Рейхсфельд, 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, *Ам. пат.* 3065252, 1962; *РЖХим.*, **1964**, 13Н73П.
627. Н. Л. Копнова, 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. Plumb, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 147.
630. J. W. Connolly, G. Urry, *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. LeGrow, *Canad. J. Chem.*, **43**, 1175 (1965).
636. М. Т. Филиппов, Р. В. Джагацпаян, 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. Yamamori, 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. Balckley, *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); *РМХим.*, 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. Currie, *Ам. пат.* 3115472 (1963); *РЖХим.*, 1965, 14Н88П.  
664. J. W. Keil, *Ам. пат.* 3050411 (1962); *РЖХим.*, 1964, 16С438П.  
665. L. B. Brunner, *Ам. пат.* 3070555 (1962); *РЖХим.*, 1964, 24С511П.  
666. T. D. Talcott, *Ам. пат.* 3065201 (1962); *РЖХим.*, 1964, 15С499П.  
667. J. V. Fenner, *Ам. пат.* 3024214 (1962); *РЖХим.*, 1963, 9Т483.  
668. С. Б. Долгоплоск, 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. Konkle, T. D. Talcott, *Ам. пат.* 2934515 (1960); *РЖХим.*, 1962, 23П413.  
672. К. А. Андрианов, 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. Roschow, *Пат. ФРГ* 975940 (1962); *РЖХим.*, 1963, 22Т198П.

Институт элементоорганических соединений

АН СССР, Москва

Всесоюзный электротехнический ин-т

им. В. И. Ленина, Москва