

УДК 547.435 : 661.718.5

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОСПИРТОВ

Э. Я. Лукевиц, Л. И. Либерт и М. Г. Воронков

Обобщены литературные данные и исследования авторов в области кремнийорганических производных аминоспиртов.

Рассмотрены методы получения, физические, химические и биологические свойства и практическое применение кремнийорганических производных аминоспиртов, в которых атом кремния связан с гетероатомами аминоспирта непосредственно, а также через углеродную цепь.

Библиография — 204 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2005
II. Кремнийорганические производные аминоспиртов, в которых атом кремния непосредственно связан с гетероатомом аминоспирта	2006
III. Кремнийорганические производные аминоспиртов, в которых атом кремния связан с гетероатомом аминоспирта через углеродную цепь	2016
IV. Кремнийорганические производные аминоспиртов, одновременно содержащие группировки $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{Si}-\text{C}_\alpha-\text{N}$	2018

I. ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес исследователей к изучению свойств и превращений аминоспиртов и их производных обусловлен по крайней мере двумя причинами: специфичными биологическими свойствами и высокой реакционной способностью, связанной с полифункциональностью и наличием конкурирующих реакционных центров в их молекуле. Достаточно отметить, что многие аминоспирты и их производные являются биогенными аминами, играющими весьма важную роль в жизненных процессах организмов (холин, ацетилхолин). С другой стороны, на основе аминоспиртов создано немало лекарственных препаратов, широко применяющихся в медицине (эфедрин, пентафен, димедрол, новокаин, дикаин, спазмолитин, адреналин, устимон и др.). Кроме того, аминоспирты являются хорошими комплексообразователями и служат для удаления из растворов ионов различных металлов. Комплексы аминоспиртов могут быть использованы в качестве моделей оксидаз и, по всей вероятности (после детального исследования их биологических свойств), найдут применение в медицине.

Исследования физических, химических и биологических свойств кремнийорганических производных аминоспиртов дали ценную информацию о влиянии аминогруппы на прочность и реакционную способность связи $\text{Si}-\text{O}$ в молекулах (аминоалкокси)силанов, о степени внутримолекулярного взаимодействия атома азота аминоалкоксигруппы с атомом кремния, приводящего к образованию прочной донорно-акцепторной связи $\text{Si}\leftarrow\text{N}$ в молекулах циклических кремнийорганических производных триэтанолamina — силатранов, о зависимости между строением и биологической активностью кремнийорганических производных аминоспиртов, среди которых открыты чрезвычайно токсичные соединения — 1-арилсилатраны. Не меньшее значение имеет применение кремнийор-

ганических производных аминоспиртов в качестве гидрофобизаторов, отвердителей эпоксидных смол, диспергирующих агентов и полупродуктов для получения специальных полимеров.

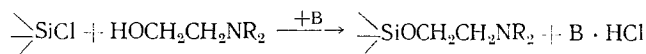
Результаты исследований в этой интересной и весьма перспективной области химии кремнийорганических соединений, опубликованные до мая 1969 г., обобщены в настоящей статье.

II. КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОСПИРТОВ, В КОТОРЫХ АТОМ КРЕМНИЯ НЕПОСРЕДСТВЕННО СВЯЗАН С ГЕТЕРОАТОМОМ АМИНОСПИРТА

А. Методы получения (аминоалкокси) силианов

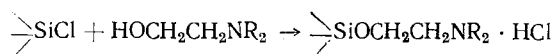
1. Взаимодействие хлорсиланов с аминоспиртами

При взаимодействии хлорсиланов и четыреххлористого кремния с этаноламином и его N-замещенными в присутствии акцепторов хлористого водорода в первую очередь протекает силилирование гидроксильной группы аминоспирта с образованием (аминоалкокси)силианов¹⁻¹⁴:

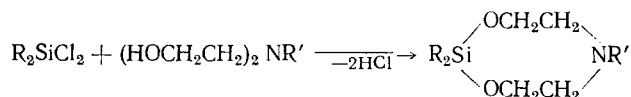


Реакцию осуществляют в растворе хлороформа^{5, 15}, диэтилового^{5, 8, 9} или петролейного эфира¹¹, бензола^{13, 14}. В качестве акцепторов хлористого водорода применяют аммиак^{8, 15}, триэтиламин^{5, 9, 10}, пиридин¹⁴ или избыток самого аминоспирта^{5, 11, 13}. Таким образом были получены кремнийорганические производные этаноламина^{5, 8, 13}, его N-производных^{1, 9-11}, 3-(α -пиридил)пропанола¹⁰, аминобутанолов¹⁴.

При эквимольном соотношении реагентов образующийся хлористый водород связывается самим (аминоалкокси)силианом, превращающимся в хлоргидрат^{5, 7, 16-20}.



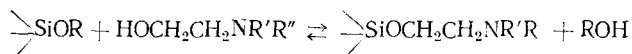
Взаимодействие триалкилхлорсиланов с диэтаноламином протекает аналогично реакции с моноэтаноламином: в первую очередь силилируются обе гидроксильные группы, а лишь затем при избытке триалкилхлорсилана и аминогруппа^{5, 7}. В патентах^{16, 19, 20} отмечено, что при реакции алкилтрихлорсиланов с диэтаноламином образуются хлоргидраты 2-[(2'-оксиэтил)-амино] этоксисиланов, а при реакции четыреххлористого кремния с ди- и триэтаноламином в присутствии аммиака — и полимеры¹⁵. При взаимодействии диметилдихлорсилана с N-этилдиэтаноламином в присутствии триэтиламина получено циклическое соединение²¹:



В работе²² указано, что в экзотермической реакции SiCl_4 с диэтаноламином образуется осадок. Это приписано комплексообразованию за счет свободной электронной пары азота и вакантных 3d-орбит атома кремния. Удивительно, что при этом автор совершенно не учитывает возможность реакции замещения с участием гидроксильных групп.

2. Алкоголиз алкоксисиланов и ацилоксисиланов аминоспиртами

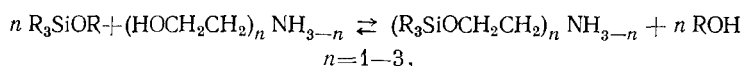
При нагревании алкоксисиланов с этаноламином и его N-производными с одновременной отгонкой выделяющегося спирта образуются соответствующие (аминоалкокси)силаны:



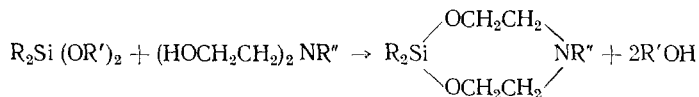
Реакцию проводят в присутствии каталитических количеств гидроксида калия⁹, метилата натрия^{13, 29}, аминоалкоголята натрия^{1, 3, 6, 24}, тетраалкоксититана^{25, 26} или в отсутствие катализаторов^{1, 6, 13, 27–37}.

Для получения (аминоалкокси)силанов чаще всего используют этоксисиланы^{1–3, 6, 13, 23–25, 27–42}, но могут быть применены также метокси-^{1, 9, 26}, *n*-пропокси-^{33, 40}, *i*-пропокси-³³ и бutoксисиланы^{34, 43}. Из алкоксисиланов в реакцию с этаноламином и его N-замещенными ввели триорганалкоксисиланы³, диорганилдиалкоксисиланы^{1, 9, 23–27, 31, 32, 37}, органилтриалкоксисиланы^{1, 27, 28, 31, 32}, тетраалкоксисиланы^{13, 29–31, 33–36} и полиалкоксисилоксаны^{34, 38–42, 44}. Во всех случаях происходит замещение всех алкоксигрупп у атома кремния аминоалкоксигруппами с образованием соответствующих ди-, три- и тетра-(аминоалкокси)силанов. Попытки выделить смешанные эфиры из продуктов переэтерификации тетраэтоксисилана или тетраизопропоксисилана этаноламином при молярном соотношении реагентов от 1 : 1 до 1 : 3 не увенчались успехом³³. Тем не менее, при взаимодействии тетраэтоксисилана с 2-(диэтиламино)-этанолом (молярное соотношение 5 : 2) получен диэтокси-*бис*-[2-(диэтиламино)-этокси] силан¹³. Смешанные (аминоэтокси) фурфуроилкоксисиланы, содержащие от одной до трех фурфуроилкоксигрупп, получены переэтерификацией тетраэтоксисилана смесью этаноламина и фурфуроилового спирта²⁹.

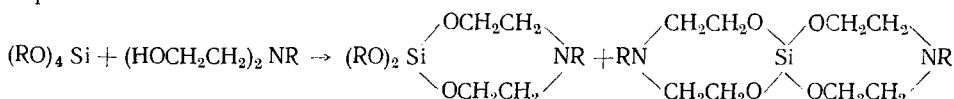
В молекулы диэтанолamina и триэтанолamina при помощи реакции переэтерификации удается ввести две и, соответственно, три триэтилсилильные группы^{3, 6, 7}:



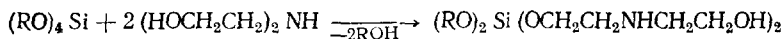
При взаимодействии диорганилдиалкоксисиланов с диэтаноламином и его N-замещенными получены легко полимеризующиеся циклические продукты^{21, 27, 43, 45–47}:



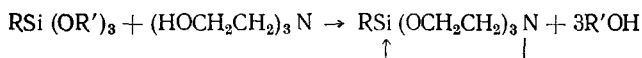
Обычно в реакцию вводят этоксисиланы и осуществляют ее в отсутствие катализатора. Однако наилучшие выходы (80–86%) достигаются при использовании диалкилдибутоксисиланов в присутствии каталитического количества соответствующего аминоалкоголята натрия⁴³. При взаимодействии органилтриалкоксисиланов с диэтаноламином образуются полимеры⁴⁸. Реакция тетраалкоксисиланов с диэтаноламином также приводит к образованию полимеров^{34, 49}. В некоторых случаях, однако, удалось выделить низкомолекулярные соединения циклического строения⁴⁷:



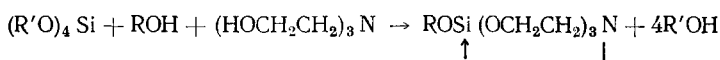
Весьма вероятно, что промежуточно образуются ациклические соединения, циклизирующиеся при перегонке^{13, 47}:



Реакция органилтриалкоксисиланов^{47, 50–53} и тетраалкоксисиланов^{47, 50, 51, 53–56} с триэтаноломином (молярное соотношение 1:1) приводит не к образованию полимеров, а к мономерным внутрикомплексным циклическим соединениям — силатранам*, стабилизированным вследствие наличия в их молекуле трансаннулярной координационной связи Si←N:



Если реакцию тетраэтоксисилана с триэтаноломином проводить в присутствии фенолов^{50, 61} или карбоновых кислот^{50, 62}, то продуктами ее являются соответствующие 1-арилокси- и 1-ацилоксисилатраны:



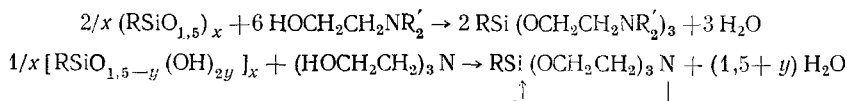
В некоторых случаях при взаимодействии тетраалкоксисиланов с триэтаноломином (при другом соотношении реагентов) наблюдалось образование ациклических³⁷, спироциклических⁵¹, а также полимерных продуктов перэтерификации⁵¹.

Реакция ацилоксисиланов с аминоспиртами совершенно не исследована. Лишь в одном патенте⁶³ содержится упоминание о возможности получения 2-аминоэтоксисилоксанов из ацетоксисилоксанов и этаноламина в присутствии тетраизопропоксититана. В другом патенте⁶⁴ описывается получение полимера из частично ацилированного стеариновой кислотой диметилди (гептадецокси)силана и триэтаноломина.

3. Взаимодействие силоксанов и силоксанолов с аминоспиртами

При нагревании раствора или гидрогеля кремневой кислоты с этанол-амином^{65–68} или 2-(диэтиламино) этанолом⁶⁷ происходит частичное замещение гидроксильных групп аминоалкоксигруппами, приводящее к образованию модифицированных силикагелей. Такой же обмен гидроксильных групп на аминоалкоксигруппы может происходить и при взаимодействии аминоспиртов с полиорганисилоксанолами⁶⁹. В этих реакциях силоксановая связь, по-видимому, не затрагивается.

Совершенно иной характер имеет реакция полиорганисилоэсесквисилоксанов $(RSiO_{1,5})_x$ и полиорганисилоксанолов $[RSiO_{1,5-y}(OH)_{2y}]_x$ с аминоспиртами, протекающая в присутствии KOH при нагревании в инертном растворителе с азеотропной отгонкой воды. При этом происходит расщепление связей Si—O—Si с образованием органил-трис-[2-(диалкиламино)-этокси]силанов в случае 2-(диалкиламино) этанолов¹ и 1-органисилатранов в случае триэтаноломина^{50, 57–60, 70–72}.



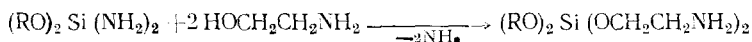
Скорость реакции возрастает с уменьшением степени конденсации исходных силоксанов, а также при переходе от алкил- к арил- и винилпо-

* Подробно о синтезе и свойствах силатранов см. в обзорах^{50, 57–59}.

лосилоксанолам. В этой реакции можно использовать и полиорганил-гидросилоксаны $(R\text{SiHO})_x$. При этом дегидраконденсация с выделением водорода протекает в отсутствие катализатора, а для расщепления силоксановой связи необходимо прибавление щелочи^{1, 71}.

4. Взаимодействие аминосиланов с аминоспиртами

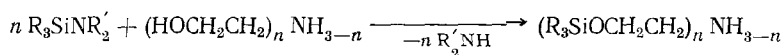
При нагревании ди(*трет.*-бутоксиди)аминосилана с этаноламином при 150—200° выделяется аммиак и образуются ди(*трет.*-бутоксиди)(2-аминоэтоксиди)силан⁷³:



Аналогично протекает взаимодействие ди(*трет.*-бутоксиди)-аминосилана с N-алкил- и N,N-диалкилэтанолaminaми и производными пропаноламина. В случае 2-(диэтиламино)-этанола выделен также продукт замещения одной аминогруппы на 2-диэтиламиноэтоксигруппу. В случае 2-(этиламино)этанола в продуктах реакции, кроме ди(*трет.*-бутоксиди)-бис-(2-этиламиноэтоксиди)силана, обнаружен и *трет.*-бутоксиди-трис-(2-этиламиноэтоксиди)силан⁷³.

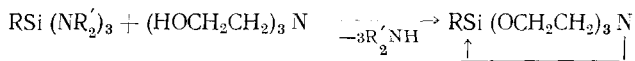
Возможность применения триэтиламиносилана для силилирования эфедрина (без указания экспериментальных условий) упоминается в кратком сообщении⁷⁴.

Триметил(диэтиламино)силан легко силилирует гидроксильные группы моно-, ди- и триэтаноламина^{4, 6, 7, 75}:



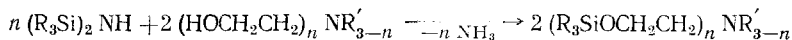
где $n=1-3$.

В случае ди- и триэтаноламина возможно осуществить последовательное замещение всех гидроксильных групп триметилсилоксильными. Применяя при этой реакции диэтиламиносиланы $\text{R}_{4-n}\text{Si}(\text{NR}'_2)_n$, содержащие от одной до трех диэтиламиногрупп, удается получить (аминоэтоксиди)силаны, содержащие от одной до трех (2-аминоэтоксиди)-или 2-(диалкиламино)-этоксигрупп^{5, 75, 76}. При $n=2$ реакция с диэтанолaminом приводит к мономерным циклическим соединениям (как и в реакции с диалкоксисиланами), а с триэтанолaminом к полимерам. При $n=3$, наоборот, диэтанолamin дает полимер, а циклическое соединение (1-органилсилатран) образуется при реакции с триэтанолaminом⁷⁵:



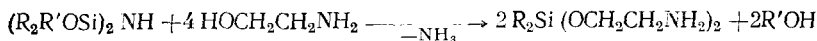
5. Взаимодействие силанов с аминоспиртами

Гексаметилдисилазан силилирует гидроксильные группы этаноламина^{6, 8, 77, 78}, его N-замещенных^{74, 79, 80}, диэтанолamina^{77, 81}, триэтанолamina⁷⁷ и гетероциклических аминоспиртов^{79, 82}. При этом силилирование происходит за счет обеих триметилсилильных групп.

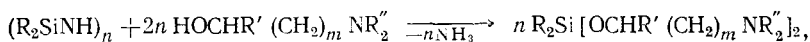


При нагревании 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диалкоксидисилазанов с этаноламином происходит расщепление силановой группировки с выделением аммиака. Последующее нагревание реакционной смеси с одновре-

менной отгонкой соответствующего алканолла приводит к образованию диметил-бис-(2-аминоэтокси)силана ⁷⁷:



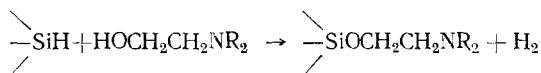
Реакция гексаметилциклотрисилазана и октаметилциклотетрасилазана с этаноламином, 2-(диалкиламином)этанолами, производными изомерных пропаноламинов и 4-аминобутанолом-1 приводят к образованию соответствующих диметил-бис-(аминоалкокси)-силанов ^{6, 77, 79, 83}:



где $R=CH_3$; $R'=H, CH_3$; $R''=H, CH_3, C_2H_5, C_4H_9, (CH_2)_5$; $n=3, 4$; $m=1-3$.

6. Дегидроконденсация гидросиланов и гидросилоксанов с аминоспиртами

Триалкилсиланы вступают в реакцию дегидроконденсации с этаноламином, его N-замещенными и 2-(пиперидино)этанолом в присутствии аминоалкоголятов натрия с образованием соответствующих (аминоалкокси)силанов ^{1, 3, 6, 74, 84}:

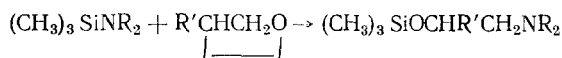


Полиалкилгидросилоксаны $(R\text{SiHO})_n$ бурно реагируют с этаноламином в отсутствие катализаторов ^{1, 85-89}. Продуктами реакции в случае циклотетрасилоксанов ($n=4$) и циклопентасилоксанов ($n=5$) являются нерастворимые в бензоле, толуоле, ксилоле и диоксане гели, которым приписывается строение $[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{O}]_n$ ⁸⁸. В случае высших олигомеров ($n \sim 13-16$) при $R=CH_3$ продуктами реакции с этаноламином также являются гели, быстро теряющие растворимость при хранении. При $R=C_2H_5$ (ГКЖ-94) экзотермическая реакция с этаноламином протекает через стадию образования каучукоподобного геля (при $60-65^\circ$), а по достижении 140° реакционная масса вновь становится жидкой и совершенно прозрачной. Полученный жидкий продукт реакции растворим в ароматических углеводородах, эфире и диоксане ⁸⁷.

7. Другие методы

Для получения отдельных представителей (аминоалкокси)силанов различного строения применяли ряд других методов, которые в настоящее время еще не приобрели общего значения.

Реакция органилоксиранов с триметил(диорганиламино)-силанами при 80° протекает с раскрытием окисного кольца по схеме ⁹⁰.

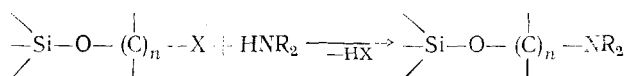


Эта, казалось бы, очень простая и перспективная реакция не может служить общим методом получения (аминоалкокси)-силанов, так как необходимым условием ее осуществления является присутствие сильных электроакцепторных заместителей в радикале R' органилоксирана. Так, например, если при взаимодействии триметилпиперидиносилана с трихлорметиллоксираном выход триметил-(1-трихлорметил-2-пиперидиноэтокси)силана уже через 1,3 часа составляет 89%, то в случае хлорме-

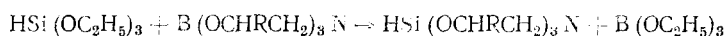
тилоксирана выход продукта реакции даже после нагревания в течение 22 часов не превышает 45%. Метилоксиран с триметилпиперидиносиланом в запаянной ампуле при 80° не реагирует вообще⁹⁰. Скорость этой реакции уменьшается также при переходе от пиперидиносиланов к диэтил- и диметиламиносиланам, что соответствует порядку уменьшения основности указанных аминов⁹⁰.

Взаимодействие оксиранилметоксисиланов с аминами может привести к образованию (аминоалкокси)силанов. В единственном известном примере подобной реакции, описанном в патенте⁹¹, в качестве амина использовался диэтилентриамин, что привело к образованию неплавких нерастворимых смол.

(Аминоалкокси)силаны могут быть получены замещением атомов галогена в (галогеналкокси)силанах на аминогруппу¹⁸:



I-Гидросилатраны, которые весьма трудно доступны на основе реакции триэтоксисилана с триалканоламинами (вследствие замещения связи Si—H), синтезированы переэтерификацией триэтоксисилана боратранами^{50, 92, 93}:



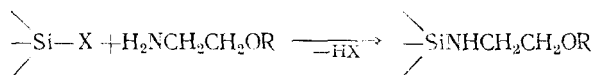
I-Триорганилсилоксититанатраны получают общими методами образования группировки Si—O—Ti⁹⁴.

Б. Методы получения кремнийорганических производных аминоспиртов, содержащих связь Si—N

Дегидроконденсация органилсиланов RSiH₃ с этаноламином и диэтанололамином протекает бурно, с разогреванием⁹⁵. Продуктам взаимодействия приписывается строение (2-оксипетиламино)силанов, содержащих связь SiN, например RSi(NHCH₂CH₂OH)₃⁹⁵⁻⁹⁹. Однако, учитывая сравнительную легкость расщепления связи Si—N спиртами^{100, 101} (в том числе этаноламином^{7, 78}) с образованием связи Si—O, предложенная структура продуктов реакции органилсиланов с этаноламином весьма сомнительна.

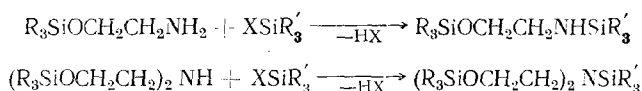
Также сомнительна структура RCH(CH₂OH)NHSi(CH₃)₃, якобы образующихся при восстановлении алюмогидридом лития-бис(триметилсилил) производных соответствующих аминокислот RCH[NHSi(CH₃)₃]·COOSi(CH₃)₃¹⁰². При гидролизе реакционной смеси влажным эфиром связь Si—N в этих соединениях вряд ли могла сохраниться. Конечный продукт гидролиза с таким же успехом мог образоваться из O-производного RCHNH₂CH₂OSi(CH₃)₃.

Кремнийорганические производные аминоспиртов, присутствие в которых связи Si—N неоспоримо доказано, пока синтезированы только из аминоэфиров, не содержащих свободной гидроксильной группы. Они получены реакцией аминоэфиров с триалкил(диэтиламино)силаном¹⁰³, триалкил(трет.-бутиламино)силаном¹⁰³, гексаметилдисиланом⁸⁰ и органилхлорсиланами в присутствии триэтиламина¹⁰³:



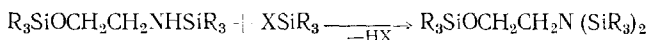
В. Методы получения кремнийорганических производных аминспиртов, одновременно содержащих связи Si—O и Si—N

Для получения кремнийорганических производных аминспиртов, содержащих одновременно связи Si—O и Si—N, применяется ряд реакций, используемых для получения (аминоалкокси)силанов: взаимодействие аминспиртов с хлорсиланами^{1, 5, 6}, диалкиламиносиланами^{6, 75, 104} и гексаметилдисилазаном⁷⁷. Применение избытка этих кремнийорганических реагентов приводит к образованию *бис*- и *трис*-(органилсилил)-производных, содержащих как связь Si—O, так и связь Si—N. Однако во многих случаях лучшие результаты при получении этих соединений дает дальнейшее силилирование аминогруппы индивидуальных (аминоалкокси)силанов^{4-7, 75, 77}:

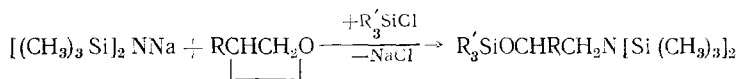


где X = Cl, (C₂H₅)₂N, (CH₃)₃SiNH, H.

Три триметилсилильные группы в молекулу этаноламина удалось ввести действием триметил(диэтиламино)силана^{6, 75} и гексаметилдисилазана⁷⁷ на его *бис*-(триметилсилильное) производное в присутствии сульфата аммония

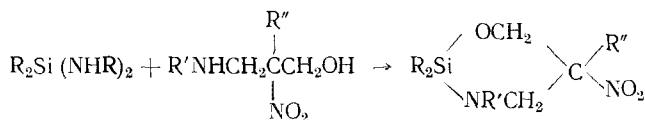


Другая реакция образования N-[2-(триорганилсилокси)этил]гексаметилдисилазанов (выход 65%) протекает по схеме^{105, 106}:



По всей вероятности, она протекает через расщепление оксиранового кольца гексаметилдисилазилнатрием с последующим силилированием промежуточно образовавшегося алкоголя триорганилхлорсиланом. Весьма удивительно, что, в отличие от триалкилхлорсиланов, диметилхлорсилан в этой реакции образует не производное аминспирта, а диметилсилил-*бис*-(триметилсилил)амин^{105, 106}.

При взаимодействии диметил-*бис*-(органиламино)силанов с 2-алкил-2-нитро-3-алкиламинопропанолом-1 (молярное соотношение 1:1) в присутствии хлористого аммония реакция протекает как по гидроксильной, так и по аминогруппе с выделением двух эквивалентов первичного амина и образованием циклического продукта¹⁰⁷:



Утверждается^{86, 88}, что продуктами взаимодействия полиалкилгидросилоксанов с этаноламином являются силоксаны, содержащие попеременно группировки SiOCH₂CH₂NH₂ и SiNHCH₂CH₂OH. Подтверждением этого служила реакция с хлористым водородом, при которой лишь половина всех аминогрупп связывалась в соль. Однако, учитывая возможность реакции соединений, содержащих связь Si—N, со спиртами с образованием связи Si—O, а также расщепления связи Si—N хлористым водородом, для подтверждения предполагаемого строения продуктов реакции требуются более надежные доказательства.

Г. Физические свойства

Исследованы ИК-спектры^{52, 108}, спектры ПМР^{60, 109} и дипольные моменты¹¹⁰ силатранов и определены их кристаллографические параметры^{111–113}. Силатраны имеют большие значения дипольных моментов (5,3–7,1 D), значительно (на 4,6–5,8 D) превышающие значения, вычисленные для структуры без учета донорно-акцепторного взаимодействия атомов азота и кремния¹¹⁰. Тем самым убедительно доказано наличие в молекулах силатранов $\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ координационной связи

$\text{N} \rightarrow \text{Si}$, длина которой в 1-фенил-силатране составляет 2,193 Å¹¹³. Наличие такой же координационной связи без всякого доказательства приписывали и циклическим кремнийорганическим производным диэтанолamina $\text{R}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ ^{46, 47}. Исследования их дипольных моментов не подтвердили это предположение⁴⁵.

Спектры ПМР (2-аминоэтокси)силанов свидетельствуют о понижении в этих соединениях (по сравнению с этоксисиланами) степени $\rho_\pi - d_\pi$ взаимодействия между атомами кислорода и кремния¹¹⁴.

Д. Химические свойства

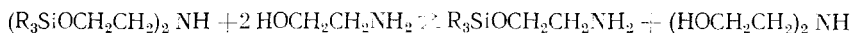
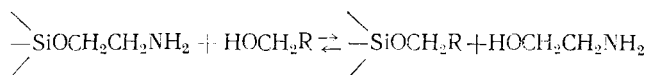
1. Гидролиз

Гидролиз аминоалкоксисиланов мало изучен. Некоторые из них легко гидролизуются водой^{6, 7, 33, 52}. В то же время указано, что соединения типа $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2)_4$, где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$, относительно устойчивы в водном растворе³³. Силатраны еще более устойчивы к влаге и гидролизуются труднее, чем соответствующие органилтриэтоксисиланы^{50, 115}. Реакция гидролиза силатранов в водной среде подчиняется кинетическому уравнению первого порядка (по силатрану). Логарифмы констант скорости реакции линейно коррелируются с константами σ^* заместителей, находящихся у атома кремния⁵⁹.

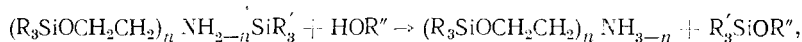
Соединения типа $\text{R}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{NHR}'$ количественно гидролизуются 30%-ным раствором щелочи^{8, 116}. В противоположность этому N-[2-(триалкилсилокси)этил]гексаметилдисилазаны не гидролизуются даже при кипячении с раствором щелочи, но легко расщепляются при действии разбавленной соляной кислоты¹⁰⁴.

2. Алкоголиз

Алкоголиз (аминоалкокси)силанов осуществляется при их нагревании со спиртами и отгонкой более низко кипящего компонента равновесной системы^{6, 7, 31, 33, 34}:



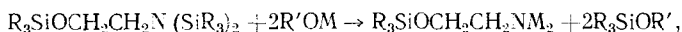
Кремнийорганические производные этаноламина и диэтанолamina, содержащие одновременно связи $\text{Si} - \text{O}$ и $\text{Si} - \text{N}$ при действии алканолов удается селективно десилилировать^{5–7, 117}:



где $n = 1, 2$.

В случае соединений силазанового типа расщепление связи $\text{Si} - \text{N}$ алканоллами протекает в присутствии каталитического количества суль-

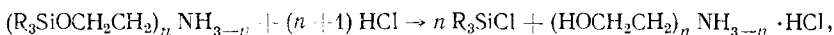
фата аммония^{6, 7, 118} или следов HCl ^{105, 106}. Если при этом для десиления использовать $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$, то образуется N-дейтерированное производное^{6, 7}:



где $\text{M} = \text{H}, \text{D}$.

3. Взаимодействие с кислотами и их ангидридами

(Аминоалкокси)силаны являются достаточно сильными основаниями и их можно титровать соляной кислотой в присутствии метилового красного⁷³. В ряде патентов отмечено образование солей (аминоалкокси)силанов с минеральными^{16, 18–20, 86, 119–121} и карбоновыми кислотами^{13, 16, 121–123}. Однако лишь в двух случаях^{5, 11} соответствующие хлоргидраты выделены в чистом виде и достаточно охарактеризованы. Трудность получения хлоргидратов (аминоалкокси)силанов объясняется легкостью расщепления связи $\text{Si} - \text{O}$ в этих соединениях под действием хлористого водорода^{6, 7, 90, 107}:



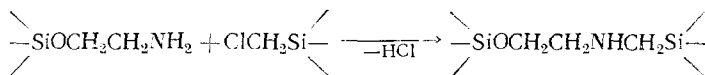
где $n = 1–3$.

Аналогично протекает расщепление этих соединений уксусной кислотой^{6, 7, 90}, а также уксусным ангидридом¹⁰⁷ и *p*-нитробензилхлоридом^{105, 106}. Реакция диорганил-бис-(2-аминоэтоксисиланов с диангидридом пиромеллитовой кислоты^{26, 63}, диизоцианатами²⁷ приводит к образованию полимеров.

4. Взаимодействие с кремнийорганическими соединениями

Силилирование аминогруппы (аминоалкокси)силанов хлорсиланами, аминсиланами и силазанами рассмотрено в разделе Б, 3.

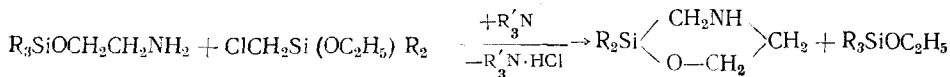
(Аминоалкокси)силаны силилируются хлоралкилсиланами^{5, 8, 116}:



При изучении скорости взаимодействия различных аминов с диметил-(хлорметил)этоксисиланом в растворе эталона получен следующий ряд убывания активности¹²⁴:



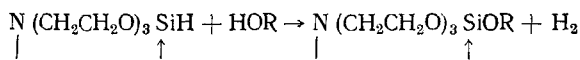
Изучение продуктов этой реакции показало, что в присутствии триэтиламина кроме силилирования аминогруппы происходит и внутримолекулярная циклизация с отщеплением триметилэтоксисилана^{9, 125}:



5. Другие реакции

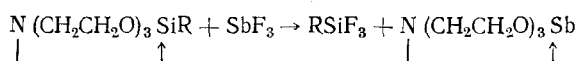
(Аминоалкокси)силаны с незамещенной аминогруппой легко оксисилируются оксираном и органилоксиранами^{5, 27, 33, 34, 42, 126}. Взаимодействием (аминоалкокси)силанов с иодистыми алкилами получены соответствующие аммониевые соли^{24, 75, 76}. В силатранах основные свойства атома азота настолько понижены вследствие образования донорно-акцепторной связи $\text{N} \rightarrow \text{Si}$, что они с иодистым метилом не реагируют^{50, 71}.

1-Гидросилатраны вступают в реакцию дегидроконденсации со спиртами и фенолом в присутствии алколюатов (фенолятов) щелочных металлов или хлористого цинка¹²⁷ и с карбоновыми кислотами в присутствии хлористого цинка⁵⁰:



Провести дегидроконденсацию 1-гидросилатрана со спиртами¹²⁷, а также гидросилилировать им олефины (циклогексен, стирол)⁹³ в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не удалось.

При взаимодействии 1-органилсилатранов со SbF_3 происходит реакция обмена по схеме¹²⁸:



1-Винилсилатран дает с AgNO_3 в водном растворе в присутствии иона фтора характерное синее окрашивание, быстро переходящее в черное. Предполагают, что реакция протекает с отщеплением винильной группы от атома кремния фтористым серебром с последующим разложением первоначально образовавшегося винилсеребра^{128, 129}.

Е. Биологические свойства

Большинство (аминоалкокси)силанов, подобно соответствующим аминспиртам, действуют на центральную нервную систему угнетающе. После их введения наблюдается подавление дыхания, двигательной активности, судороги. Однако триэтил[2-(диэтиламино)этокси]силан и фенил-трис-[2-(диэтиламино)этокси]силан обладают возбуждающим действием.

Триметил[2-(диэтиламино)этокси]силан и диметил-бис-(диэтиламино)этокси]силан понижают двигательную активность мышей и нарушают координацию движений в дозах значительно меньших средней смертельной (в 12,6 и 11,3 раза соответственно).

Производные этаноламина ряда $\text{R}_{4-n}\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_n$ с $n=1-3$ в 2—9 раз токсичнее самого этаноламина. В то же время производные 2-(диалкиламино)этанолов менее токсичны, чем соответствующий аминспирт $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$ (особенно при $\text{R}=\text{CH}_3$, C_4H_9) или имеют токсичность того же порядка (при $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$). Токсичность соединений ряда $(\text{R}_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NH}_{3-n}$, где $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , а $n=1-3$ значительно падает с увеличением числа n . В целом токсичность кремнийорганических эфиров алканоламинов невелика и колеблется в пределах от 120 мг/кг для диэтил-бис-(2-аминоэтокси)силана до 4000 мг/кг у трис-[2-(триэтилсiloкси)этил]амин^{7, 130}. Малотоксичными являются 1-алкил- и 1-алкоксилатраны^{50, 57-60, 131-134}.

В противоположность этому 1-арилсилатраны являются высокотоксичными соединениями¹³⁵. Средняя смертельная доза 1-фенилсилатрана в опытах на белых мышах при внутрибрюшинном введении составляет 0,43 мг/кг¹³² (0,33 мг/кг по данным⁵⁹). Уже при дозах 0,2—0,25 мг/кг 1-фенилсилатран вызывает выраженное двигательное возбуждение животного, сопровождающееся изменением положения хвоста (симптом Штрауба). Еще более токсичным является 1-*p*-толилсилатран ($\text{LD}_{50}=0,20$ мг/кг)⁵⁹. В отличие от теплокровных животных на лягушках дозы 1-фенилсилатрана до 30—40 мг/кг совершенно не действуют^{50, 132}.

Иодметилат триметил[2-(диметиламино)этокси]силана в опытах на прямой мышце живота лягушки показал Н-холинолитическое действие ($\text{EC}_{50}=4,5 \cdot 10^{-4}$)⁷⁶.

Ж. Практическое применение

(Аминоалкоксо)силаны применяются для гидрофобизации тканей^{15, 32, 53, 64, 136, 137}, кожи⁶⁴, стекла^{16, 120}, бумаги⁶⁴ и строительных материалов³¹. На их основе получены покрытия с повышенной адгезией к металлу^{27, 121}, с хорошими диэлектрическими и термическими свойствами^{26, 63, 64, 126}, а также покрытия для литьевых форм³⁸.

Полиаминокислосилоканы употребляются в качестве поверхностно-активных веществ⁴² и связующих для огнеупоров^{34, 39, 40, 138, 139}.

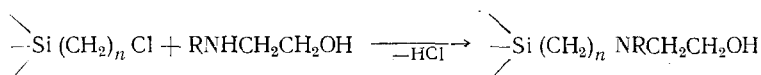
(Аминоалкокси)силаны, их соли с карбоновыми кислотами и продукты взаимодействия с оксиранами предложены в качестве отвердителей эпоксидных смол^{35, 46, 51, 126}, диспергирующих агентов^{13, 37, 119, 122, 123, 140}, понизителей вязкости в неводных системах¹³, вулканизирующих средств¹³, пластификаторов²⁵, связующих для стеклоткани^{53, 141}, полупродуктов для получения полимеров^{26, 27, 53, 63, 126}.

2,3-бис (Дифторамино) пропоксисиланы могут быть использованы как ракетное топливо и как связующее для твердого реактивного топлива²⁵.

III. КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОСПИРТОВ, В КОТОРЫХ АТОМ КРЕМНИЯ СВЯЗАН С ГЕТЕРОАТОМОМ АМИНОСПИРТА ЧЕРЕЗ УГЛЕРОДНУЮ ЦЕПЬ

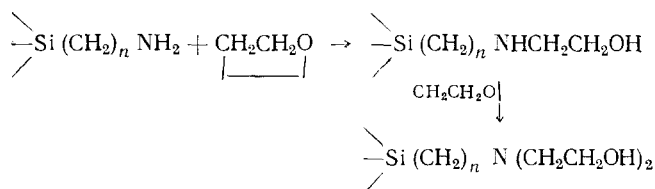
А. Методы получения

Триалкил(хлоралкил)силаны силилируют аминогруппу этанолами-
на^{2, 142}, 2-(алкиламинов)этанолов¹⁴²⁻¹⁴⁴ и диэтаноламина¹⁴⁵, образуя
кремнийорганические аминоспирты:



Аналогично протекают реакции хлоралкилсилоксанов с β -(2-оксиэти-
ламино)этиламино^{146, 147}.

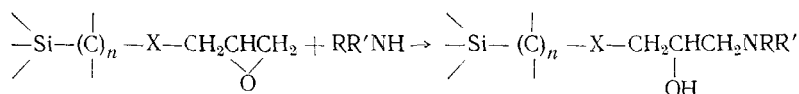
Лучшие выходы кремнийорганических аминспиртов достигнуты при оксиалкилировании кремнийорганических аминов оксиранами^{142, 145, 147:}



Аналогично проводится оксиэтилирование кремнийсодержащих ани-
линов ¹⁴⁹ и (аминоалкил)силоксанов ^{150, 151}. Вместо окиси этилена приме-
нялся также диглицидиловый эфир ^{151, 152}. Аминоалкилсиланы оксиэтили-
ровались этиленхлоргидрином ^{144, 148} и 2-хлорэтилвиниловым эфи-
ром ^{148, 153}.

Кремнийсодержащие аминокспирты легко получают взаимодействием кремнезамещенных оксиранов с аммиаком^{154, 155} или аминами^{154, 156–169}. При этом в реакцию вводили не только (оксиранилалкил)-

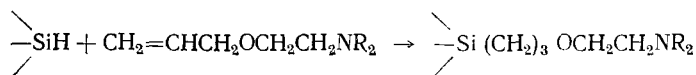
силаны, но и (оксиранилалкоксиалкил)силаны^{156, 157, 159, 161, 165, 168–173} и (оксиранилалкиламиноалкил)силаны^{156, 160, 162}.



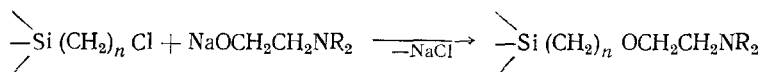
где $\text{X}=\text{CH}_2, \text{O}, \text{NR}''$.

Раскрытие оксиранового цикла триалкил[β -(1-метилоксиранил-1)этинил]силанов при действии алифатических аминов происходит у углеродного атома, стоящего непосредственно у тройной связи, что в отличие от (оксиранилалкил)силанов приводит к образованию первичных кремнийсодержащих ацетиленовых аминспиртов¹⁷⁴.

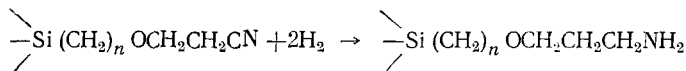
Для синтеза кремнийорганических эфиров аминспиртов применяли также гидросилирование алкиленовых эфиров аминспиртов гидросиланами и гидросилоксанами в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^{175, 176}:



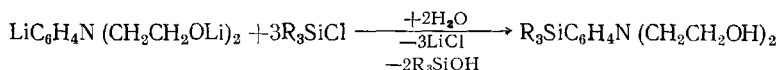
реакция (хлоралкил)силанов с aminoалкоголями натрия в растворе толуола^{177, 178}:



а также каталитическое восстановление продуктов цианэтилирования кремнийорганических спиртов в присутствии никеля Ренея¹⁷⁹:



Из других реакций образования кремнийорганических аминспиртов и их эфиров можно отметить восстановление кремнийсодержащих аминокислот¹⁸⁰ и эфиров цианкислот¹⁸¹ алюмогидридом лития¹⁸⁰ или боргидридом натрия¹⁸¹, взаимодействие кремнийорганических диазокетонс с этаноламином^{182, 183}, ацилирование аминспиртов, хлорангидридами триорганисилилбензойных кислот¹⁸⁴ и, наконец, литийорганический синтез по схеме¹⁸⁵:



Б. Химические свойства

Кремнийорганические аминспирты и их эфиры вступают в ряд реакций, общих для аминспиртов: образование хлоргидратов^{116, 142, 173} и четвертичных аммониевых солей^{143, 173, 175, 176}, сложных эфиров^{76, 143, 145}, оксазолидинов под действием альдегидов¹⁴⁴, окисей аминоэфиров^{175, 176}, замещение гидроксильной группы на хлор действием хлористого тионила^{142, 143} и силилирование диалкиламиносиланами⁵, а также сочетание с диазониевыми солями в случае N-(триорганисилиларил)-замещенных¹⁸⁵.

В. Биологическая активность и практическое применение

Соли (аминоалкил)триалкилсилилбензоатов с органическими кислотами и их четвертичные аммониевые соли оказывают анальгетическое и местноанестезирующее действие¹⁸⁴. Ряд хлоргидратов типа $[R_3SiC_6H_4COOCH_2NHR_2^+][Cl^-]$ обладает антибактериальной активностью против *S. haemolyticus* и *M. avium*¹⁸⁴.

Диалкиламиноэтиловые эфиры триметилсилилфенилоксипропионовых кислот обладают антихолинэргической активностью, а некоторые из них проявляют защитное действие при отравлении фосфорорганическими соединениями¹⁸⁶.

Иодметилаты триметил[N-метил-N-(2-ацетоксиэтил)аминометил]силана и триметил[N-метил-N-(2-бензоилоксиэтил)аминометил]силана обладают Н-холинолитической активностью, ганглиоблокирующим и гипотензивным действием⁷⁶.

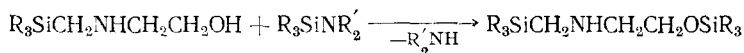
Полисилоксаны, содержащие оксиэтиламиноалкильные или диалкиламиноалкоксигруппы, их соли и окиси могут быть применены в качестве эмульгаторов^{147, 175, 176}, поверхностно-активных веществ¹⁴⁷, покрытий для стекловолокна^{146, 152}, антикоррозийных покрытий для металлов¹⁵⁰, а также для получения пенопластов¹⁸⁷.

Полисилоксаны типа $[CH_3Si(O)(CH_2)_4N(CH_2CH_2OH)]_n$ используются для флокуляции водных суспензий глин и для связывания ионов меди и железа¹⁵¹.

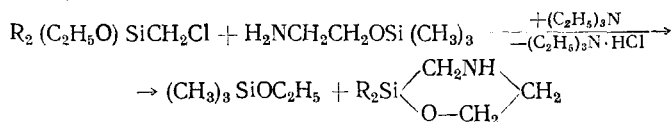
IV. КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОСПИРТОВ, ОДНОВРЕМЕННО СОДЕРЖАЩИЕ ГРУППИРОВКИ $Si-O-C$ и $Si-C_n-N$

А. Методы получения

Ациклические кремнийорганические производные аминоспиртов типа $\begin{matrix} \diagup \\ Si \\ \diagdown \end{matrix} OCH_2CH_2NRCH_2Si \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$, одновременно содержащие группировки $Si-O-C$ и $Si-C_n-N$, получены силилированием кремнийсодержащих аминоспиртов триорганил(диалкиламино)силанами^{5, 7} и силилированием триалкил(2-аминоэтоксисиланов хлоралкилсиланами^{5, 8, 116}:



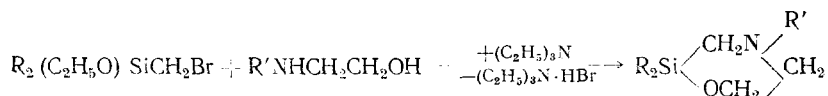
Если вместо триалкил(хлорметил)силанов применять алкил(хлорметил)алкоксисиланы типа $(R'O)_3-nR_nSiCH_2Cl$, то кроме замещения в аминогруппе при нагревании протекает и внутримолекулярная циклизация с отщеплением триметилалкоксисилана^{9, 125 *}. Так, например, при $n=2$ реакция протекает по схеме:



В случае диметил-бис-(2-аминоэтоксисилана образуются циклические соединения такого же строения. Кроме того, происходит расщепление связи $Si-CH_2Cl$ в исходных (хлоралкил)силанах с дальнейшим метилированием связи NH в образовавшихся циклических соединениях.

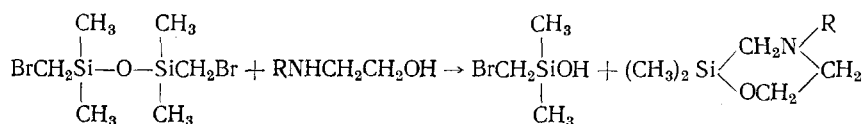
* По патентным данным¹⁸⁸ при этом получен и нециклический продукт замещения.

При взаимодействии диалкил(бромметил)этоксисиланов с 2-(N-органиламино)этанолами в присутствии триэтиламина происходит замещение в аминогруппе и внутримолекулярная конденсация с выделением этанола, что также приводит к образованию производных 2-силаморфолина ^{189–192}:

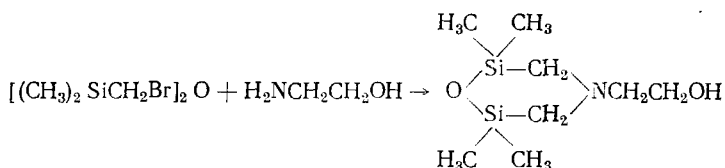


Вместо диалкил(бромметил)этоксисиланов в этой реакции можно использовать и диалкил(бромметил)хлорсиланы, однако выход производных 2-силаморфолина в таком случае уменьшается (с 62 до 37%) ¹⁹². При R'=H циклическое производное этаноламина удалось получить только используя для алкилирования диметил(бромметил)хлорсилан. В случае же диметил(бромметил)этоксисилана продуктом реакции является соответствующее производное 2-(N-метиламино)этанола, образование которого объясняют расщеплением связи Si—CH₂Br этанолом и метилированием этаноламина освободившимся при этом бромистым метилом ¹⁹³.

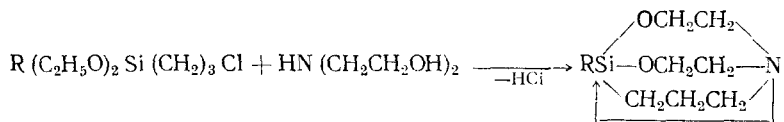
Реакция 1,3-бис(бромметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с 2-(N-алкиламино)этанолами протекает с расщеплением силоксановой связи ^{192–194}:



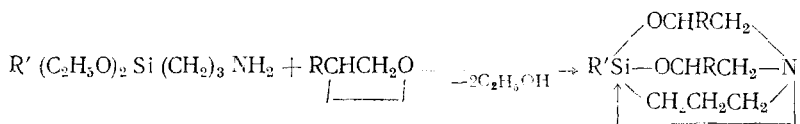
В случае этаноламина получен продукт замещения аминогруппы, образовавшийся без расщепления силоксановой связи ^{192, 193, 195, 196}:



При взаимодействии органил(3-хлорпропил)диэтоксисиланов с диэтаноломином в присутствии триэтиламина происходит силилирование аминогруппы, а затем внутримолекулярная переэтерификация с выделением этанола и образованием циклических соединений (1-органил-2-карбасилатранов) ^{4, 197, 198}:



Такие же соединения образуются и при взаимодействии алкил(3-аминопропил)диэтоксисиланов и (3-аминопропил)триэтоксисилана с оксиганами ^{198, 199}:



Указывается, что циклизация имеет место и в случае (4-аминобутил)производных¹⁹⁹. В ряде работ и патентов приведены другие примеры проведения подобной реакции для получения продуктов, применяемых для обработки стеклоткани или получения адгезидов. Однако продуктам реакции приписывается ациклическое строение, а возможность их циклизации не обсуждается²⁰⁰⁻²⁰⁴.

Б. Физические, химические и биологические свойства

Сравнительно высокие экспериментальные значения дипольных моментов 2-карбасилатранов (4,2—4,9 D), значительно превышающие дипольные моменты, рассчитанные без учета наличия связи $N \rightarrow Si$ (0,2—0,8D), свидетельствуют о существовании в их молекулах устойчивой трансаннулярной координационной связи $N \rightarrow Si$ ^{4, 7, 45, 198}. В соответствии с этим они при комнатной температуре не титруются соляной кислотой и даже при продолжительном нагревании не реагируют с иодистым метилом¹⁹⁸.

1-Фенил-2-карбасилатран при внутривенном введении белым мышам вызывает выраженное двигательное возбуждение, сопровождающееся симптомом Штрауба, свидетельствующим о возбуждении спинного мозга. При дозах, близких к средней смертельной ($LD_{50}=8$ мг/кг), это соединение вызывает клоникотонические судороги¹⁹⁸.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Воронков, Л. И. Либерт, Э. Я. Лукевиц, ЖОХ, **37**, 1673 (1967).
2. Э. Лукевиц, М. Г. Воронков, Л. И. Либерт, А. Е. Пестунович, Кремнийорганические соединения, Тр. совещ., М., **4**, 65 (1966).
3. Э. Лукевиц, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, ЖОХ, **38**, 400 (1968).
4. E. Lukevics, L. I. Libert, M. G. Voronkov, II Symposium international sur la Chimie des composés organiques du silicium, Bordeaux, **1968**, 123.
5. Э. Лукевиц, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, ЖОХ, **39**, 1462 (1969).
6. Э. Я. Лукевиц, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., **1969**, 362.
7. Л. И. Либерт, Кремнийорганические производные аминспиртов, автореф. канд. дис., Рига, 1969.
8. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 577.
9. А. А. Жданов, В. И. Пахомов, И. А. Архипов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1768.
10. C. F. H. Allen, D. M. Burness, Ам. пат. 2500110 (1950); С. А., **44**, 5744 (1950).
11. H. Gilman, G. N. R. Smart, J. Org. Chem., **19**, 441 (1954).
12. F. A. Henglein, H. Gräser, Makromol. Chem., **26**, 236 (1958).
13. J. O. Koehler, H. Lamprey, Adv. Chem. Ser., **23**, 217 (1959).
14. G. W. Pedlow, C. S. Miner, Ам. пат. 2566365 (1951); С. А., **46**, 3069 (1952).
15. L. Orthner, M. Reuter, F. Jakob, E. Wolf, Пат. ФРГ 1124047 (1962); С. А., **57**, 4544 (1962).
16. C. L. Frye, Ам. пат. 2814572 (1957); С. А., **52**, 5450 (1958).
17. H. Holtschmidt, G. Oertel, Angew. Chem., **74**, 795 (1962).
18. I. Janeczarski, A. Mazur, T. Gnat, Польшк. пат. 52717 (1967); С. А., **68**, 49046п (1968).
19. Midland Silicones Ltd., Англ. пат. 786452 (1957); С. А., **52**, 11119 (1958).
20. Midland Silicones Ltd., Англ. пат. 789950 (1958); С. А., **52**, 11119 (1958).
21. В. П. Давыдова, М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов, Химия и практ. прим. кремнийорганич. соед., **1**, 204 (1958).
22. W. R. Frost, Canad. J. Chem., **29**, 877 (1951).
23. К. Д. Петров, Е. С. Лагучева, В. И. Пухова, ЖОХ, **30**, 3015 (1960).
24. E. Larsson, Acta chem. scand., **8**, 898 (1954).
25. S. F. Reed, Ам. пат. 3334124 (1967); С. А., **67**, 90925г (1967).
26. Dow Corning Corp., Neth. Appl. 6414419 (1965); С. А., **64**, 6787 (1966).
27. N. V. Unilever, Франц. пат. 1364168 (1964); С. А., **61**, 14901 (1964).
28. О. К. Лукевиц, Л. А. Май, Кремнийорганич. соед., Тр. сов., М., **1**, 55 (1966).
29. Л. М. Прутков, И. К. Санин, И. В. Каменский, Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак, Авт. свид. СССР, 190899 (1965); Изобр., пром. обр., тов. зн, **1967**, № 3, 26.

30. A. D. Abbot, R. Wright, A. Goldschmidt, W. T. Stewart, R. O. Bolt, J. Chem. Eng. Data, **6**, 437 (1961).
31. S. Beinfest, P. Adams, H. Milius, Ам. пат. 2885419 (1959); С. А., **53**, 19876 (1959).
32. L. J. Clapsadle, Ам. пат. 2541154 (1951); С. А., **45**, 4056 (1951).
33. H. G. Emblem, A. K. Harrison, J. Appl. Chem., **12**, 5 (1962).
34. H. G. Emblem, N. A. Hurt, Там же, **12**, 366 (1962).
35. E. Griebisch, M. Wallis, Пат. ФРГ 1125 171 (1962); РЖХим., **1963**, 13Т, 212.
36. G. Klein, H. Nienburg, Герм. пат. 637532 (1935); С., **1937**, I, 1014.
37. J. O. Koehler, H. Lamprey, Ам. пат. 2989412 (1961); С. А., **60**, 16104 (1964).
38. W. H. Duesburg, C. Atkins, Ам. пат. 2568364 (1951); С. А., **46**, 782 (1952).
39. H. G. Emblem, Англ. пат. 907773 (1962); С. А., **57**, 16167 (1962).
40. H. G. Emblem, A. K. Harrison, Ам. пат. 3079656 (1963); С. А., **59**, 10318 (1963).
41. H. G. Emblem, A. K. Harrison, Англ. пат. 948134 (1964); С. А., **61**, 5518 (1964).
42. H. G. Emblem, N. A. Hurt, Ам. пат. 3110601 (1963); С. А., **60**, 3163 (1964).
43. М. Г. Воронков, Ю. П. Ромадан, Химия гетероциклич. соед., **1966**, 879.
44. H. G. Emblem, N. A. Hurt, Англ. пат. 948133 (1964); РЖХим., **1965**, 15Н75П.
45. И. Б. Мажейка, Л. И. Либерт, Э. Я. Лукевиц, М. Г. Воронков, Химия гетероциклич. соед., **1968**, 561.
46. A. B. Finestone, Ам. пат. 2953545 (1960); С. А., **55**, 4045 (1961).
47. A. B. Finestone, Ам. пат. 3133108 (1964); РЖХим., **1965**, 20С170П.
48. S. Nitzsche, M. Wick, E. Wohlfahrt, Пат. ФРГ 1205279 (1965); С. А., **64**, 5276 (1966).
49. E. J. Friihauf, J. P. Wonsack, Франц. пат. 1386077 (1965); С. А., **62**, 14901 (1965).
50. Г. И. Зелчан, Силатраны, автореф. кандид. дис., ИОС АН ЛатвССР, Рига, 1967.
51. A. B. Finestone, Пат. ФРГ 1131681 (1962); С. А., **58**, 4598 (1963).
52. C. L. Frye, G. E. Vogel, J. A. Hall, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 996 (1961).
53. C. M. Samour, Ам. пат. 3118921 (1964); С. А., **60**, 10715 (1964).
54. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, авт. свид. СССР 163722 (1964); Бюл. изобр. **1964**, № 20, 15.
55. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Химия гетероциклич. соед., **1965**, 210.
56. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Сб. Методы получения химических реактивов и препаратов, ИРЕА, М., **14**, 159 (1966).
57. М. Г. Воронков, Pure Appl. Chem., **13**, 35 (1966).
58. М. Г. Воронков, В кн. Organosilicon Compounds, London, 1966, стр. 35.
59. М. Г. Воронков, Вестн. АН СССР, **38**, № 10, 48 (1968).
60. M. G. Woronkow, G. I. Seltshan, A. F. Lapsina, W. A. Pestunowitsch, Ztschr. Chem., **8**, 214 (1968).
61. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Химия гетероциклич. соед., **1966**, 511.
62. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Там же, **1970**, № 11.
63. D. E. Green, Ам. пат. 3338859 (1967); С. А., **67**, 91256k (1967).
64. Chemische Fabrik Pforsee, G. m. b. H., Англ. пат. 820529 (1959); С. А., **55**, 1090 (1961).
65. И. Е. Неймарк, В. М. Чертов, Р. Ю. Шейнфайн, Н. С. Кругликова, ДАН, **132**, 1356 (1960).
66. М. В. Поляков, З. З. Высоцкий, В. В. Стрелко, П. П. Гущин, Авт. свид. СССР 170914 (1964); С. А., **63**, 14102 (1965); Бюл. изобр., **1965**, № 10, 17.
67. R. K. Iler, Ам. пат. 2739075 (1959); С. А., **50**, 11564 (1956).
68. Régie nationale des usines Renault, Франц. пат. 1055966 (1954); С. А., **53**, 14386 (1959).
69. B. Holland, R. F. Sellers, Англ. пат. 822859 (1959); С. А., **54**, 5158 (1960).
70. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Авт. свид. СССР 162139 (1964); Бюл. изобр., **1964**, № 9, 24.
71. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Химия гетероциклич. соед., **1965**, 51.
72. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Сб. Методы получения химических реактивов и препаратов, ИРЕА, М., **14**, 158 (1966).
73. P. A. Di Giorgio, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 3254 (1949).
74. R. Calas, J. Valade, J. Bouchilloux, Bull. soc. chim. France, **1964**, 1722.
75. Э. Лукевиц, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, ЖОХ, **38**, 1838 (1968).
76. А. Кименис, Р. Витоль, Э. Лукевиц, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, Изв. АН ЛатвССР, **1969**, № 12, 108.
77. Э. Я. Лукевиц, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, ЖОХ, **39**, 806 (1969).
78. R. N. Roberts, J. A. Johnston, B. W. Fuhr, Anal. Biochem., **10**, 282 (1965).
79. Э. Лукевиц, ЖОХ, **37**, 1390 (1967).
80. J. Diekmann, J. B. Thomson, C. Djerassi, J. Org. Chem., **33**, 2271 (1968).

81. R. Suffis, T. J. Sullivan, W. S. Henderson, J. Soc. Cosmetic Chem., 16, 783 (1965).
82. L. Fishbein, W. L. Zielinski, J. Chromatogr., 28, 418 (1967).
83. Э. Лукевиц, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, Авт. свид. СССР 242891 (1968); Изобр., пром. обр., тов. зн., 1969, № 16, 29.
84. Б. Н. Долгов, Н. П. Харитонов, М. Г. Воронков, ЖОХ, 24, 1178 (1954).
85. Л. А. Май, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1965, 759.
86. Л. Май, Г. Краст, Авт. свид. СССР 164428 (1965); Бюл. изобр., 1964, № 15, 58; С. А., 61, 16190 (1964).
87. Л. А. Май, Г. Б. Краст, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1964, 717.
88. Л. А. Май, Г. Б. Краст, Там же, 1965, 488.
89. Л. А. Май, Г. Б. Краст, Междунар. симп. по кремнеорг. хим., Научн. сообщ., Прага, 1965, 28.
90. K. Itoh, S. Sakai, Y. Ishii, J. Org. Chem., 32, 2210 (1967).
91. K. Yamamoto, Японск. пат. 3498 (1961); С. А., 57, 3483 (1962).
92. Г. И. Зелчан, М. Г. Воронков, Авт. свид. СССР 192209 (1967); Изобр. пром. обр., тов. зн., 1967, № 5, 58.
93. Г. И. Зелчан, М. Г. Воронков, Химия гетероциклич. соед., 1967, 371.
94. H. J. Cohen, J. Organomet. Chem., 5, 413 (1966).
95. В. А. Прохорова, В. О. Рейхсфельд, ЖОХ, 33, 2617 (1963).
96. В. А. Прохорова, Исследование реакционной способности моноорганосиланов. Автореф. канд. дис. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1964.
97. В. О. Рейхсфельд, Тр. Конф. по проблеме применен. коррел. уравн. в орг. хим., Тарту, 1, 214 (1962).
98. В. О. Рейхсфельд, Полифункциональные мономерные и полимерные органогидриды кремния, Автореф. докт. дис. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1967.
99. В. О. Рейхсфельд, В. А. Прохорова, ЖОХ, 35, 1830 (1965).
100. R. Fessenden, J. S. Fessenden, Chem. Rev., 61, 361 (1961).
101. U. Wapnagat, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 6, 225 (1964).
102. P. S. Venkateswaran, T. J. Bardos, J. Org. Chem., 32, 1256 (1967).
103. P. L. De Benneville, M. J. Hurwitz, Ам. пат. 2847409 (1958); С. А., 53, 12746 (1959).
104. J. Hils, V. Hagen, H. Ludwig, K. Rühmann, Chem. Ber., 99, 776 (1966).
105. R. Calas, N. Duffaut, J.-P. Picard, С. г., 265 (C), 516 (1967).
106. N. Duffaut, J.-P. Picard, R. Calas, Bull. soc. chim. France, 1967, 747.
107. M. Szretter-Szmid, T. Urbanski, Tetrahedron Letters, 1967, 2131.
108. Ю. П. Егоров, М. Г. Воронков, Т. Б. Луценко, Г. И. Зелчан, Химия гетероциклич. соед., 1966, 24.
109. А. Н. Егорочкин, В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Там же, 1965, 300.
110. М. Г. Воронков, И. Б. Мажейка, Г. И. Зелчан, Там же, 1965, 58.
111. Я. Я. Блейделис, Там же, 1967, 188.
112. Я. Я. Блейделис, Там же, 1967, 431.
113. J. W. Turley, F. R. Voeg, J. Amer. Chem. Soc., 90, 4026 (1968).
114. В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевиц, Л. И. Либерт, ТЭХ, 5, 657 (1969).
115. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Химия гетероциклич. соед., 1969, 450.
116. Dow Corning Ltd., англ. пат. 686068 (1953); С. А., 48, 3385 (1954).
117. Л. И. Либерт, Конф. молодых ученых-химиков Прибалтийских республик и Белорусской ССР, Рига, 1968, 120.
118. Э. Лукевиц, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, 4-я конф. по химии и примен. кремнийорг. соед. Тбилиси, 1968, 47.
119. H. C. Beasley, Ам. пат. 2990230 (1961); С. А., 55, 24042 (1961).
120. C. L. Frye, Пат. ФРГ 1209919 (1966); С. А., 64, 16145 (1966).
121. J. W. Keil, Ам. пат. 2902389 (1959); С. А., 54, 1920 (1960).
122. R. E. Gulick, Ам. пат. 2913432 (1959); С. А., 54, 3995 (1960).
123. J. O. Koehler, H. Lamprey, Ам. пат. 2985604 (1961); С. А., 55, 22929 (1961).
124. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Изв. АН СССР, ОХИ, 1959, 278.
125. А. А. Жданов, В. И. Пахомов, И. А. Архипов, Пласт. массы, 1966, № 2, 19.
126. H. G. Emblem, N. A. Hurt, S. A. Grow, Ам. пат. 3299166 (1967); С. А., 66, 56189 у (1967).
127. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Химия гетероциклич. соед., 1969, 43.
128. R. Müller, Organometallic Chem. Rev., 1, 359 (1966).
129. R. Müller, C. Dathé, J. prakt. Chem., [4], 22, 232 (1963).
130. Э. Лукевиц, С. З. Гутберга, Л. И. Либерт, А. А. Кименис, М. Г. Воронков, Изв. АН ЛатвССР, 1969, № 8, 60.
131. З. Атаре, М. Г. Воронков, С. Гутберга, Г. Зелчан, А. Зиле, А. Кименис, Л. Крузметра, Э. Лукевиц, Кремнийорганические соединения, Тр. совещ., М., 4, 25 (1966).

132. Я. Балткайс, М. Воронков, Г. Зелчан, Изв. АН ЛатвССР, **1964**, № 2, 102.
133. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, ЖВХО им. Менделеева, **10**, 586 (1965).
134. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, IX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, реф. докл. и сообщ., М., **1965**, № 5, 10.
135. М. Г. Воронков, Э. Лукевиц, Усп. химии, **38**, 2173 (1969).
136. Н. G. Emblem, Ам. пат. 3222200 (1965); С. А., **64**, 11375 (1966).
137. L. H. Vincent, Ам. пат. 3258382 (1966); РЖХим., **1968**, 2С421П.
138. Н. G. Emblem, E. W. Fothergill, Ам. пат. 3270382 (1966); С. А., **65**, 15043 (1966).
139. Н. G. Emblem, C. E. Oxley, Англ. пат. 1009717 (1965); С. А., **64**, 4771 (1966).
140. J. O. Kochler, H. Lamprey, Англ. пат. 863412 (1961); С. А., **55**, 20454 (1961).
141. A. J. Barry, E. P. Plueddemann, Франц. пат. 1492467 (1967); С. А., **68**, 10576w (1968).
142. Э. Я. Лукевиц, А. Е. Пестунович, М. Г. Воронков, ЖОХ, **37**, 1392 (1967).
143. Э. Я. Лукевиц, М. Г. Воронков, ЖОХ, **38**, 2325 (1968).
144. Э. Я. Лукевиц, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, ЖОХ, **39**, 2297 (1969).
145. Э. Я. Лукевиц, М. Г. Воронков, ЖОХ, **38**, 2322 (1968).
146. R. J. Lisanke, R. A. Pike, Ам. пат. 3152161 (1964); С. А., **61**, 16263 (1964).
147. W. Simmler, W. Kruckenberg, Пат. ФРГ, 1196869 (1965); С. А., **63**, 9986 (1965).
148. Н. В. Комаров, Э. В. Серебренникова, ЖОХ, **37**, 2120 (1967).
149. В. Каппер, Ам. пат. 3247280 (1966); С. А., **64**, 19 906 (1966).
150. Н. H. Ender, Пат. ФРГ 1243807 (1967); С. А., **67**, 101113 (1967).
151. E. L. Morehouse, Ам. пат. 3032577 (1962); С. А., **57**, 9882 (1962).
152. A. Marzocchi, N. S. Janetos, Ам. пат. 3252825 (1966); С. А., **65**, 7465 (1966).
153. Н. В. Комаров, Э. В. Серебренникова, Авт. свид. СССР 199885 (1966); Изобр. пром. обр., тов. зн, **1967**, № 16, 25.
154. С. И. Садых-Заде, А. Д. Петров, Азерб. хим. ж., **1962**, № 5, 105.
155. S. Brynolf, Acta Chem. Scand., **11**, 724 (1957).
156. Ф. А. Гасанова, Синтез и некоторые превращения кремнийсодержащих эпоксидных соединений, автореф. канд. дис. ин-т нефтехим. произ. АН АзербССР, Баку, **1966**.
157. Ф. А. Гасанова, Р. Султанов, С. И. Садых-Заде, Азерб. хим. ж., **1964**, № 4, 47.
158. Р. Б. Бабаева, Синтез и реакции непредельных кремнийсодержащих эпоксидных соединений, автореф. канд. дис. Ин-т нефтехим. произ. АН АзербССР, Баку, **1968**.
159. С. И. Садых-Заде, Р. Б. Бабаева, Уч. зап. Азерб. гос. унив., сер. хим., **1966**, № 1, 81.
160. С. И. Садых-Заде, Ф. А. Гасанова, Р. А. Султанов, ЖОХ, **37**, 739 (1967).
161. С. И. Садых-Заде, Р. Султанов, Ф. А. Гасанова, ДАН АзербССР, **19**, № 12, 95 (1963).
162. С. И. Садых-Заде, Р. А. Султанов, Ф. А. Гасанова, Авт. свид. СССР 185921 (1965); Бюл. изобр., **1966**, № 18, 42.
163. N. Bilow, R. E. Lawrence, W. J. Patterson, J. Polymer Sci., **A1**, 5, 2595 (1967).
164. S. Brynolf, Acta chem. scand., **10**, 883 (1956).
165. G. E. Ham, Ам. пат. 3322694 (1967); С. А., **67**, 33651z (1967).
166. E. P. Plueddemann, Ам. пат. 3057901 (1962); С. А., **58**, 9333 (1963).
167. E. P. Plueddemann, G. Fanger, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 2632 (1959).
168. R. Becker, A. Geslerich, H. Kroening, Пат. ГДР 57101 (1966); С. А., **68**, 79594g (1968).
169. Р. А. Султанов, И. А. Худаяров, С. И. Садых-Заде, ЖОХ, **39**, 396 (1969).
170. С. И. Садых-Заде, Р. Б. Бабаева, Азерб. хим. ж., **1966**, № 2, 38.
171. С. И. Садых-Заде, Р. Б. Бабаева, А. Салимов, ЖОХ, **36**, 695 (1966).
172. Dow Corning Corp., Neth. Appl. 6414467 (1965); С. А., **64**, 838 (1966).
173. W. G. Reid, Бельг. пат. 666745 (1966); С. А., **65**, 13759 (1966).
174. Ф. Я. Первеев, Р. А. Богаткин, ЖОХ, **35**, 801 (1965).
175. E. L. Morehouse, Франц. пат. 1432545 (1966); С. А., **65**, 20162 (1966).
176. Union Carbide Corp., Neth. Appl. 6409873 (1965); С. А., **63**, 11614 (1965).
177. P. Buchheit, H. Marwitz, S. Nietzsche, Ам. пат. 3341563 (1967); С. А., **67**, 100590u (1967).
178. Wacker-Chemie G. m. b. H., Франц. пат. 1365095 (1964); С. А., **61**, 16094 (1964).
179. В. М. Вдовин, Р. С. Султанов, Т. А. Смадкова, Л. Х. Фрейдлин, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2007.
180. M. Frankel, M. Broze, D. Gertner, A. Zilkha, J. Chem. Soc. (C), **1966**, 249.
181. H. Niederprüm, E. M. Horn, W. Simmler, Пат. ФРГ 1216873 (1966); РЖХим., **1968**, 4Н149П.

182. А. П. Крючкова, Исследования в области производных кремнийорганических карбоновых кислот, автореф. канд. дис. Моск. ин-т нефтехим. газ. пром., М., 1966.
183. Г. А. Швехгеймер, А. Г. Крючкова, ЖОХ, **37**, 1160 (1967).
184. L. F. Cason, J. R. Rhone, Ам. пат. 2789122 (1957); РЖХим., **1959**, 5841П.
185. S. V. Sunthakar, H. Gilman, J. Org. Chem., **18**, 47 (1953).
186. I. Belsky, D. Gertner, A. Zilkha, J. Med. Chem., **11**, 448 (1968).
187. A. Reischl, W. Simmler, E. Müller, Пат. ФРГ 1114632 (1966); РЖХим., **1968**, 2С461П.
188. H. Niederprüm, W. Simmler, Пат. ФРГ 1244181 (1967); С. А., **67**, 108744т (1967).
189. M. Dahm, H. Niederprüm, W. Simmler, Пат. ФРГ 1229290 (1966); С. А., **66**, 29558 m (1967).
190. Farbenfabriken Bayer A.-G., Neth. Appl. 6603595 (1965); С. А., **66**, 46479 d (1967).
191. D. Goelitz, H. Sattlegger, W. Simmler, Kolloid-Ztschr., Ztschr. Polym., **218**, 1 (1967); С. А., **67**, 91291т (1967).
192. W. Simmler, Chem. Ber., **96**, 349 (1963).
193. W. Simmler, W. Meise, H. Walz, Ztschr. anorg. allg. Chem., **314**, 245 (1962).
194. W. Simmler, H. Niederprüm, H. Sattlegger, Chem. Ber., **99**, 1368 (1966).
195. W. Simmler, Там же, **94**, 1585 (1961).
196. W. Simmler, W. Meise, H. Walz, Angew. Chem., **73**, 547 (1961).
197. Э. Я. Лукевич, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, Авт. свид. СССР, 235027 (1968); Откр., изобр. пром. обр. тов. зн., **1969**, № 5, 14.
198. Э. Лукевич, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, ЖОХ, **39**, 1784 (1969).
199. E. L. Morehouse, Ам. пат. 3032576 (1962); С. А., **57**, 9881 (1962).
200. В. Б. Лосев, М. С. Асланова, Н. Я. Войцехович, Ю. В. Мейтин, Г. Е. Фридман, Пласт. массы, **1967**, № 10, 61.
201. S. Sterman, J. G. Marsden, SPE Tech. Papers, **1963**, 67; С. А., **60**, 1883 (1964).
202. S. Sterman, J. G. Marsden, Ам. пат. 3259518 (1966); С. А., **65**, 15619 (1966).
203. S. Sterman, J. G. Marsden, Mod. Plast., **43**, № 11, 133 (1966).
204. Wacker-Chemie S. m. b. H., Франц. пат. 1408103 (1965); С. А., **63**, 13 317 (1965).

Лаборатория химии элементоорганических соединений
Института органического синтеза
АН ЛатвССР, Рига