

УДК 547.435 : 661.718.5

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОСПИРТОВ

Э. Я. Лукевич, 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 $\text{Si}-\text{C}_n-\text{N}$	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 триэтаноламина — 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.

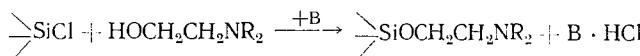
Результаты исследований в этой интересной и весьма перспективной области химии кремнийорганических соединений, опубликованные до мая 1969 г., обобщены в настоящей статье.

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

А. Методы получения (аминоалкокси) силанов

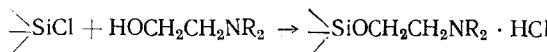
1. Взаимодействие хлорсиланов с аминоспиртами

При взаимодействии хлорсиланов и четыреххлористого кремния с этианоламином и его N-замещенными в присутствии акцепторов хлористого водорода в первую очередь протекает силилирование гидроксильной группы аминоспирта с образованием (аминоалкокси) силанов¹⁻¹⁴:

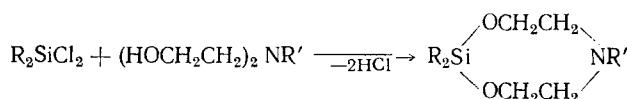


Реакцию осуществляют в растворе хлороформа^{5, 15}, диэтилового^{5, 8, 9} или петролейного эфира¹¹, бензола^{13, 14}. В качестве акцепторов хлористого водорода применяют аммиак^{8, 15}, триэтиламин^{5, 9, 10}, пиридин¹⁴ или избыток самого аминоспирта^{5, 11, 13}. Таким образом были получены кремнийорганические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

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



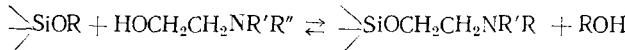
Взаимодействие триалкилхлорсиланов с диэтаноламином протекает аналогично реакции с моноэтаноламином: в первую очередь силируются обе гидроксильные группы, а лишь затем при избытке триалкилхлорсилана и аминогруппа^{5, 7}. В патентах^{16, 19, 20} отмечено, что при реакции алкилтрихлорсиланов с диэтаноламином 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 аллоксисиланов и ацилоксисиланов аминоспиртами

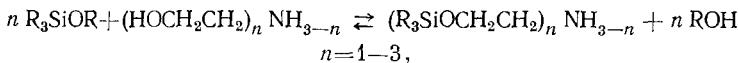
При нагревании аллоксисиланов с этианоламином и его N-производными с одновременной отгонкой выделяющегося спирта образуются соответствующие (аминоаллоксии) силаны:



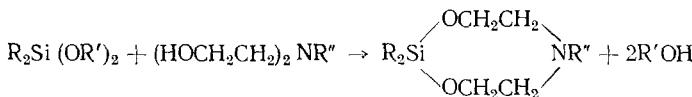
Реакцию проводят в присутствии катализитических количеств гидроксида калия⁹, метилата натрия^{13, 29}, аминоалкоголята натрия^{1, 3, 6, 24}, тетрааллоксититана^{25, 26} или в отсутствие катализаторов^{1, 6, 13, 27–37}.

Для получения (аминоаллоксии) 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 бутоксисиланы^{34, 43}. Из аллоксисиланов в реакцию с этианоламином и его N-замещенными вводили триорганиаллоксисиланы³, диорганилдиаллоксисиланы^{1, 9, 23–27, 31, 32, 37}, органилтриаллоксисиланы^{1, 27, 28, 31, 32}, тетрааллоксисиланы^{13, 29–31, 33–36} и полиаллоксисилоксаны^{34, 38–42, 44}. Во всех случаях происходит замещение всех аллоксигрупп у атома кремния аминосилогруппами с образованием соответствующих ди-, три- и тетра-(аминоаллоксии) силанов. Попытки выделить смешанные эфиры из продуктов переэтерификации тетраэтоксисилана или тетраизопропоксисилана этианоламином 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) фурфурилоксисиланы, содержащие от одной до трех фурфурилоксигрупп, получены переэтерификацией тетраэтоксисилана смесью этианоламина и фурфурилового спирта²⁹.

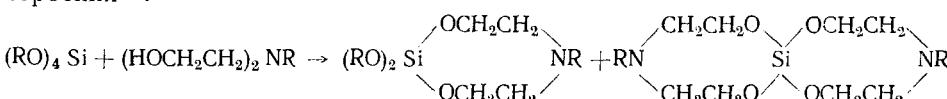
В молекулы диэтаноламина и триэтаноламина при помощи реакции переэтерификации удается ввести две и, соответственно, три триэтилсилильные группы^{3, 6, 7}:



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



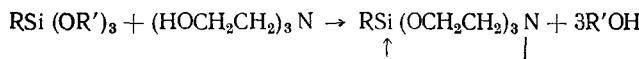
Обычно в реакцию вводят этоксисиланы и осуществляют ее в отсутствие катализатора. Однако наилучшие выходы (80–86%) достигаются при использовании диалкилдибутоксисиланов в присутствии катализитического количества соответствующего аминоалкоголята натрия⁴³. При взаимодействии органилтриаллоксисиланов с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



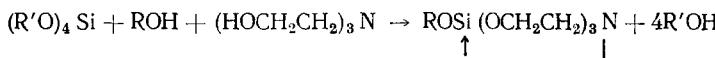
Весьма вероятно, что промежуточно образуются ациклические соединения, циклизирующиеся при перегонке^{13, 47}:



Реакция органилтриалкоксисиланов^{47, 50-53} и тетраалкоксисиланов^{47, 50, 51, 53-56} с триэтаноламином (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 $Si \leftarrow N$:



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



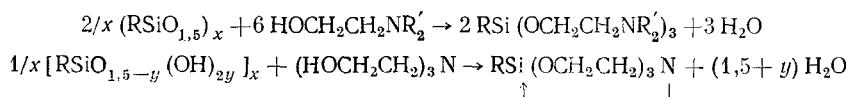
В некоторых случаях при взаимодействии тетраалкоксисиланов с триэтаноламином (при другом соотношении реагентов) наблюдалось образование ациклических³⁷, спироциклических⁵¹, а также полимерных продуктов переэтерификации⁵¹.

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

3. Взаимодействие силоксанов и силоксанолов с аминоспиртами

При нагревании раствора или гидрогеля кремневой кислоты с этаноламином⁶⁵⁻⁶⁸ 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 полиорганилсилоксанолами⁶⁹. В этих реакциях силоксановая связь, по-видимому, не затрагивается.

Совершенно иной характер имеет реакция полиорганилсилосесквисилоксанов $(RSiO_{1,5})_x$ и полиорганилсилоксанолов $[RSiO_{1,5-y}(OH)_{2y}]_x$ 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-трист- [2-(диалкиламино)-этокси] силанов в случае 2-(диалкиламино)этанолов¹ и 1-органилсилатранов в случае триэтаноламина^{50, 57-60, 70-72}.



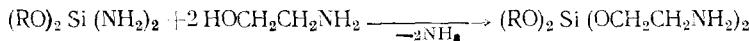
Скорость реакции возрастает с уменьшением степени конденсации исходных силоксанов, а также при переходе от алкил- к арил- и винилпо-

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

лисилоксанолам. В этой реакции можно использовать и полиорганил-гидросилоксаны $(RSiHO)_x$. 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*-бутокси)диаминосилана с этианоламином при 150—200° выделяется аммиак и образуются ди(*трет*-бутокси)ди(2-аминоэтокси)силан⁷³:



Аналогично протекает взаимодействие ди(*трет*-бутокси)-диаминосилана с N-алкил- и N, N-диалкилэтаноламинами 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*-бутокси)-бис-(2-этиламиноэтокси)силана, обнаружен и *трет*-бутокси-*трис*-(2-этиламиноэтокси)силан⁷³.

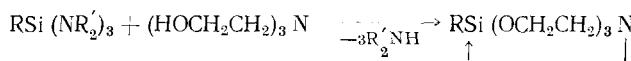
Возможность применения триэтиламиносилана для силилирования эфедрина (без указания экспериментальных условий) упоминается в кратком сообщении⁷⁴.

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



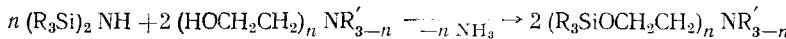
где $n=1-3$.

В случае ди- и триэтаноламина возможно осуществить последовательное замещение всех гидроксильных групп триметилсилоксильными. Применяя при этой реакции диэтиламиносиланы $R_{4-n}Si(NR'_2)_n$, содержащие от одной до трех диэтиламиногрупп, удается получить (аминоэтокси)силаны, содержащие от одной до трех (2-аминоэтокси)-или 2-(диалкиламино)-этоксигрупп^{5, 75, 76}. При $n=2$ реакция с диэтаноламином приводит к мономерным циклическим соединениям (как и в реакции с диалкоксисиланами), а с триэтаноламином к полимерам. При $n=3$, наоборот, диэтаноламин дает полимер, а циклическое соединение (1-органилсилатран) образуется при реакции с триэтаноламином⁷⁵:



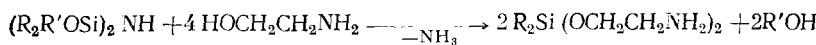
5. Взаимодействие силазанов с аминоспиртами

Гексаметилдисилазан силилирует гидроксильные группы этианоламина^{6, 8, 77, 78}, его N-замещенных^{74, 79, 80}, диэтаноламина^{77, 81}, триэтаноламина⁷⁷ и гетероциклических аминоспиртов^{79, 82}. При этом силилирование происходит за счет обеих триметилсилильных групп.

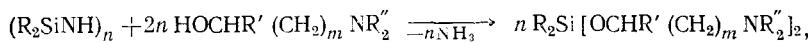


При нагревании 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диалкоксидисилазанов с этианоламином происходит расщепление силазановой группировки с выделением аммиака. Последующее нагревание реакционной смеси с одновре-

менной отгонкой соответствующего алканола приводит к образованию диметил-бис-(2-аминоэтокси) силана⁷⁷:



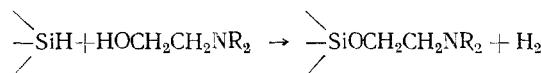
Реакция гексаметилциклотрисилазана и октаметилциклотетрасилазана с этианоламином, 2-(диалкиламино)этанолами, производными изомерных пропаноламинов и 4-аминобутанолом-1 приводят к образованию соответствующих диметил-бис-(аминоалкокси)-силанов^{6, 77, 79, 83}:



где R=CH₃; R'=H, CH₃; R''=H, CH₃, C₂H₅, C₄H₉, (CH₂)₅; n=34; m=1-3.

6. Дегидроконденсация гидросиланов и гидросилоксанов с аминоспиртами

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

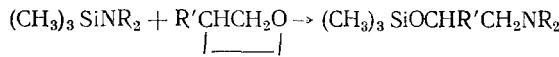


Полиалкилгидросилоксаны (RSiHO)_n бурно реагируют с этианоламином в отсутствие катализаторов^{1, 85-89}. Продуктами реакции в случае циклотетрасилоксанов (n=4) и циклопентасилоксанов (n=5) являются нерастворимые в бензоле, толуоле, ксиоле и диоксане гели, которым приписывается строение [CH₃Si(OCH₂CH₂NH₂)O]_n⁸⁸. В случае высших олигомеров (n~13-16) при R=CH₃ продуктами реакции с этианоламином также являются гели, быстро теряющие растворимость при хранении. При R=C₂H₅ (ГКЖ-94) экзотермическая реакция с этианоламином протекает через стадию образования каучукоподобного геля (при 60-65°), а по достижении 140° реакционная масса вновь становится жидкой и совершенно прозрачной. Полученный жидкий продукт реакции растворим в ароматических углеводородах, эфире и диоксане⁸⁷.

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 trimetil(диорганиламино)-силанами при 80° протекает с раскрытием окисного кольца по схеме⁹⁰:

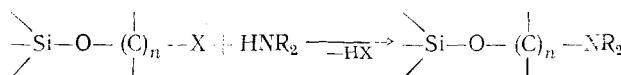


Эта, казалось бы, очень простая и перспективная реакция не может служить общим методом получения (аминоалкокси)-силанов, так как необходимым условием ее осуществления является присутствие сильных электроакцепторных заместителей в радикале R' органилоксирана. Так, например, если при взаимодействии trimetilпиперидиносила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

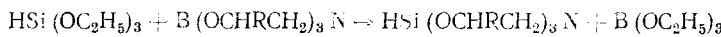
тилоксирана выход продукта реакции даже после нагревания в течение 22 часов не превышает 45 %. Метилоксиран с триметилпиперидиносиленом в запаянной ампуле при 80° не реагирует вообще⁹⁰. Скорость этой реакции уменьшается также при переходе от пиперидиносиленов к ди-этил- и диметиламиносиленам, что соответствует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

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

(Аминоалкокси)силены могут быть получены замещением атомов галогена в (галогеналкокси)силенах на аминогруппу¹⁸:



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



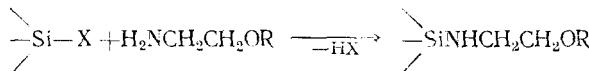
1-Триорганилсилиоксититанатраны получают общими методами образования группировки Si—O—Ti⁹⁴.

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

Дегидроконденсация органилсиленов RSiH_3 с этианоламином и диэтаноламином протекает бурно, с разогреванием⁹⁵. Продуктам взаимодействия приписывается строение (2-оксиэтиламино)силенов, содержащих связь Si—N, например $\text{RSi}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ ^{95–99}. Однако, учитывая сравнительную легкость расщепления связи Si—N спиртами^{100, 101} (в том числе этианоламином^{7, 75}) с образованием связи Si—O, предложенная структура продуктов реакции органилсиленов с этианоламином весьма сомнительна.

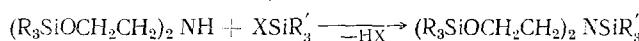
Также сомнительна структура $\text{RCH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$, якобы образующихся при восстановлении алюмогидридом лития-бис(триметилсилил) производных соответствующих аминокислот $\text{RCH}[\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3] \cdot \text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁰². При гидролизе реакционной смеси влажным эфиром связь Si—N в этих соединениях вряд ли могла сохраняться. Конечный продукт гидролиза с таким же успехом мог образоваться из O-производного $\text{RCHNH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$.

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)силеном¹⁰³, триалкил(трет.-бутиламино)силеном¹⁰³, гексаметилдисилазаном⁸⁰ и органилхлорсиленами в присутствии триэтиламина¹⁰³:



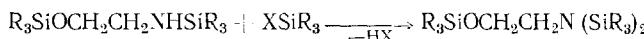
В. Методы получения кремнийорганических производных аминоспиртов, одновременно содержащих связи Si—O и Si—N

Для получения кремнийорганических производных аминоспиртов, содержащих одновременно связи Si—O и Si—N, применяется ряд реакций, используемых для получения (аминоалкокси) силанов: взаимодействие аминоспиртов с хлорсиланами^{1, 5, 6}, диалкиламиносиланами^{6, 75, 104} и гексаметилдисилазаном⁷⁷. Применение избытка этих кремнийорганических реагентов приводит к образованию *бис*- и *трист*- (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}:

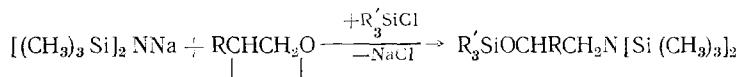


где X = Cl, (C₂H₅)₂N, (CH₃)₃SiNH, H.

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

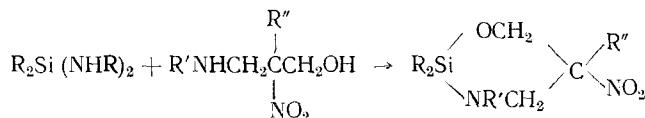


Другая реакция образования N-[2-(триорганилсилокси) этил] гексаметилдисилазанов (выход 65%) протекает по схеме^{105, 106}:



По всей вероятности, она протекает через расщепление оксиранового кольца гексаметилдисилазилнатрием с последующим силилированием промежуточно образовавшегося алкоголята триорганилхлорсиланом. Весьма удивительно, что, в отличие от триалкилхлорсиланов, диметилхлорсилан в этой реакции образует не производное аминоспирта, а диметилсилил-*бис*- (триметилсилиль) 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 попарно группировки SiOCH₂CH₂NH₂ и SiNHCH₂CH₂OH. Подтверждением этого служила реакция с хлористым водородом, при которой лишь половина всех аминогрупп связывалась в соль. Однако, учитывая возможность реакций 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 параметры¹¹¹⁻¹¹³. Силатраны имеют большие значения дипольных моментов¹⁰ ($5,3-7,1 D$), 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 $RSi(OCH_2CH_2)_3N$ координационной связи

$N \rightarrow Si$, длина которой в 1-фенил-силатране составляет $2,193 \text{ \AA}$ ¹¹³. Наличие такой же координационной связи без всякого доказательства приписывали и циклическим кремнийорганическим производным диэтаноламина $R_2Si(OCH_2CH_2)_2NH$ ^{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 $p_\pi - d_\pi$ взаимодействия между атомами кислорода и кремния¹¹⁴.

Д. Химические свойства

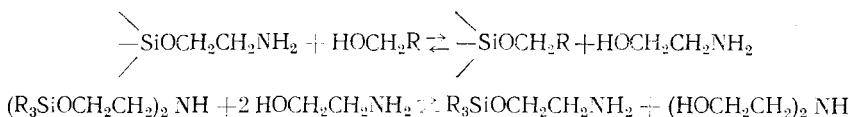
1. Гидролиз

Гидролиз аминоалкоксисиланов мало изучен. Некоторые из них легко гидролизуются водой^{6, 7, 33, 52}. В то же время указано, что соединения типа $Si(OCH_2CH_2NR_2)_4$, где $R = C_2H_5, C_4H_9$, 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.

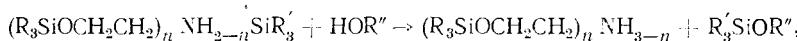
Соединения типа $R_3SiOCH_2CH_2NHR'$ количественно гидролизуются 30%-ным раствором щелочи^{8, 116}. В противоположность этому $N-[2-(триалкилсилокси)этил]гексаметилдисилазаны не гидролизуются даже при кипячении с раствором щелочи, но легко расщепляются при действии разбавленной соляной кислоты¹⁰⁴.$

2. Алкоголиз

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



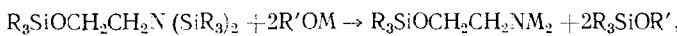
Кремнийорганические производные этаноламина и диэтаноламина, содержащие одновременно связи $Si-O$ и $Si-N$ при действии алканолов удается селективно десилилировать^{5-7, 117}:



где $n = 1, 2$.

В случае соединений силазанового типа расщепление связи $Si-N$ алканолами протекает в присутствии каталитического количества суль-

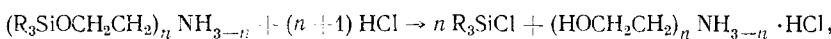
фата аммония^{6, 7, 118} или следов HCl^{105, 106}. Если при этом для десилилирования использовать C₂H₅OD, то образуется N-дейтерированное производное^{6, 7}:



где M = H, 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 Si—O в этих соединениях под действием хлористого водорода^{6, 7, 90, 107}:



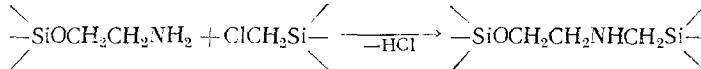
где n = 1–3.

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

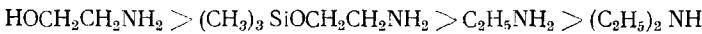
4. Взаимодействие с кремнийорганическими соединениями

Силирирование аминогруппы (аминоалкокси) силанов хлорсиланами, аминосиланами и силазанами рассмотрено в разделе Б, З.

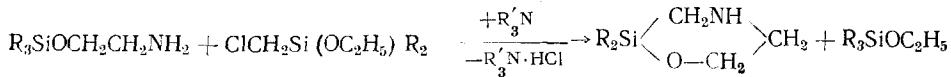
(Аминоалкокси) силаны силирируются хлоралкилсиланами^{5, 8, 116}:



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



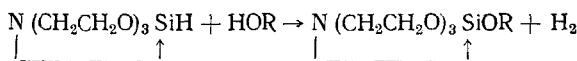
Изучение продуктов этой реакции показало, что в присутствии триэтиламина кроме силирирования аминогруппы происходит и внутримолекулярная циклизация с отщеплением триметилэтоксисилана^{9, 125}:



5. Другие реакции

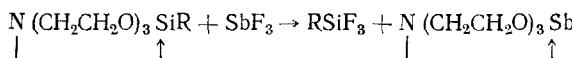
(Аминоалкокси) силаны с незамещенной аминогруппой легко оксиалирируются оксираном и органилоксиранами^{5, 27, 33, 34, 42, 126}. Взаимодействием (аминоалкокси) силанов с иодистыми алкилами получены соответствующие аммониевые соли^{24, 75, 76}. В силатранах основные свойства атома азота настолько понижены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

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



Провести дегидроконденсацию 1-гидросилатрана со спиртами¹²⁷, а также гидросилировать 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}.

E. Биологические свойства

Большинство (аминоалкокси)силанов, подобно соответствующим аминоспиртам, действуют на центральную нервную систему угнетающе. После их введения наблюдается подавление дыхания, двигательной активности, судороги. Однако триэтил[2-(диэтиламино)этокси]силан и фенил-трист-[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 аминоспирт $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_2$ (особенно при $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9$) 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 $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, 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 диметил-бис-(2-аминоэтокси)силана до 4000 мг/кг у трист-[2-(триэтилсилокси)этил]амина^{7, 130}. Малотоксичными являются 1-алкил- и 1-алкоксисилатраны^{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 ($LD_{50}=0,20$ 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 ($EC_{50}=4,5 \cdot 10^{-4}$)^{7e}.

Ж. Практическое применение

(Аминоалкокси) 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.

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

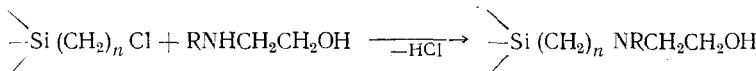
(Аминоалкокси) силаны, их соли с карбоновыми кислотами и продукты взаимодействия с оксиранами предложены в качестве отвердителей эпоксидных смол^{35, 46, 51, 126}, диспергирующих агентов^{13, 37, 119, 122, 123, 140}, понизителей вязкости в неводных системах¹³, вулканизирующих средств¹³, пластификаторов²⁵, 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

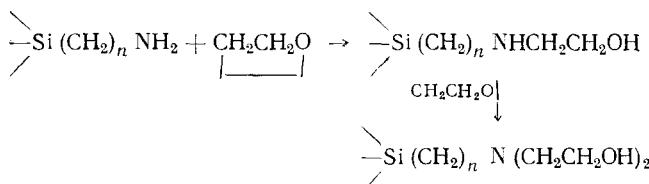
А. Методы получения

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



Аналогично протекают реакции хлоралкилсилоксанов с β -(2-оксиэтиламино)этиламином^{146, 147}.

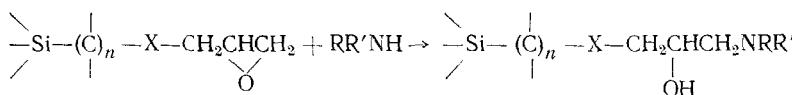
Лучшие выходы кремнийорганических аминоспиртов достигнуты при оксиалкилировании кремнийорганических аминов оксиранами^{142, 145, 147}:



Аналогично проводится оксиэтилирование кремнийсодержащих аминов¹⁴⁹ и (аминоалкил)силоксанов^{150, 151}. Вместо окиси этилена применялся также диглицидиловый эфир^{151, 152}. Аминоалкилсиланы оксиэтилировались этиленхлоргидрином^{144, 148} и 2-хлорэтилвиниловым эфиром^{148, 153}.

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

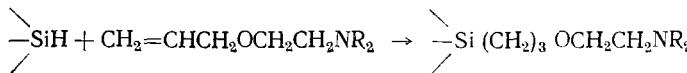
силаны, но и (оксирианилалкоксиалкил) силаны^{156, 157, 159, 161, 165, 168–173} и (оксирианилалкиламиноалкил) силаны^{156, 160, 162}.



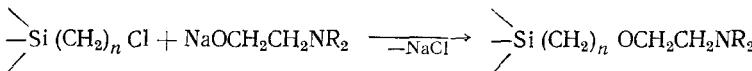
где $\text{X} = \text{CH}_2, \text{O}, \text{NR}''$.

Раскрытие оксиранового цикла триалкил[β -(1-метилоксирианил-1) этинил] силанов при действии алифатических аминов происходит у углеродного атома, стоящего непосредственно у тройной связи, что в отличие от (оксирианилалкил) силанов приводит к образованию первичных кремнийсодержащих ацетиленовых аминоспиртов¹⁷⁴.

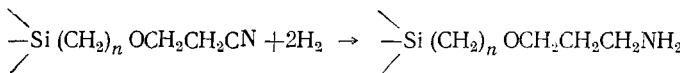
Для синтеза кремнийорганических эфиров аминоспиртов применяли также гидросилирование алкиленовых эфиров аминоспиртов гидросилинами и гидросилоксанами в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^{175, 176}:



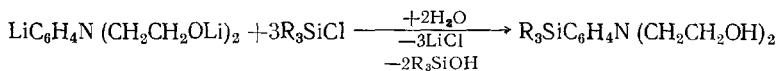
реакция (хлоралкил) силанов с аминоалкоголятами натрия в растворе толуола^{177, 178}:



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



Из других реакций образования кремнийорганических аминоспиртов и их эфиров можно отметить восстановление кремнийсодержащих амино-кислот¹⁸⁰ и эфиров цианкислот¹⁸¹ алюмогидридом лития¹⁸⁰ или боргидридом натрия¹⁸¹, взаимодействие кремнийорганических диазокетонов с этианоламином^{182, 183}, ацилирование аминоспиртов, хлорангидридами триорганилсилилбензойных кислот¹⁸⁴ и, наконец, литийорганический синтез по схеме¹⁸⁵:



Б. Химические свойства

Кремнийорганические аминоспирты и их эфиры вступают в ряд реакций, общих для аминоспиртов: 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-(триорганилсилиларил)-замещенных¹⁸⁵.

В. Биологическая активность и практическое применение

Соли (аминоалкил)триалкилсилилбензоатов с органическими кислотами и их четвертичные аммониевые соли оказывают аналгетическое 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-бензоилоксиятил)аминометил]силана обладают Н-холинолитической активностью, ганглиоблокирующим и гипотензивным действием⁷⁶.

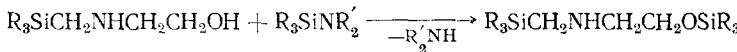
Полисилоксаны, содержащие оксиэтиламиноалкильные или диалкиламиноалкоксигруппы, их соли и окиси могут быть применены в качестве эмульгаторов^{147, 175, 176}, поверхностно-активных веществ¹⁴⁷, покрытий для стекловолокна^{146, 152}, антикоррозийных покрытий для металлов¹⁵⁰, а также для получения пенопластов¹⁸⁷.

Полисилоксаны типа $[CH_3Si(O)(CH_2)_4N(CH_2CH_2OH_2)]_n$ используются для флоккуляции водных суспензий глин и для связывания ионов меди и железа¹⁵¹.

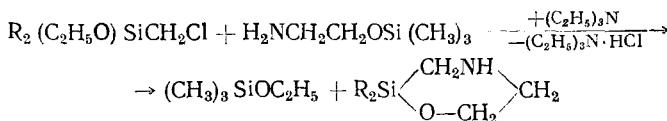
IV. КРЕМНИИОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОСПИРТОВ, ОДНОВРЕМЕННО СОДЕРЖАЩИЕ ГРУППИРОВКИ $Si-O-C$ И $Si-C_n-N$

А. Методы получения

Ациклические кремнииорганические производные аминоспиртов типа $\begin{array}{c} >SiOCH_2CH_2NRCH_2Si< \\ | \quad | \\ R-O-C \quad Si-C_n-N \end{array}$, одновременно содержащие группировки $Si-O-C$ и $Si-C_n-N$, получены силилированием кремнийсодержащих аминоспиртов триорганил(диалкиламино)силанами^{5, 7} и силилированием триалкил(2-аминоэтокси)силанов хлоралкилсиланами^{5, 8, 116}:



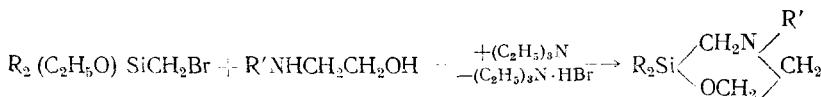
Если вместо триалкил(хлорметил)силанов применять алкил(хлорметил)алкоксисиланы типа $(R'O)_{3-n}R_nSiCH_2Cl$, то кроме замещения в аминогруппе при нагревании протекает и внутримолекулярная циклизация с отщеплением триметилалкоксисилана^{9, 125 *}. Так, например, при $n=2$ реакция протекает по схеме:



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

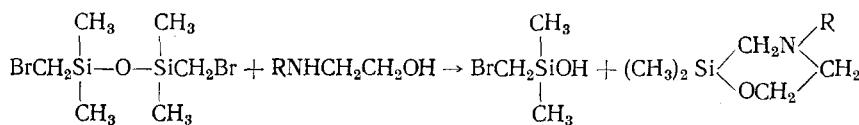
* По патентным данным¹⁸⁸ при этом получен и нециклический продукт замещения.

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-силаморфолина¹⁸⁹⁻¹⁹²:

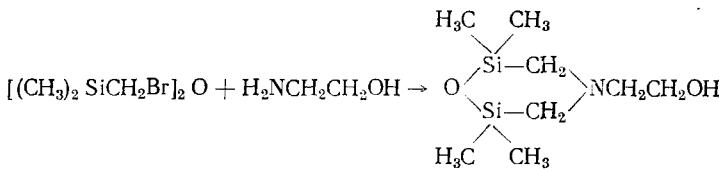


Вместо диалкил(бромметил)этоксисиланов в этой реакции можно использовать и диалкил(бромметил)хлорсиланы, однако выход производных 2-силаморфолина в таком случае уменьшается (с 62 до 37 %)¹⁹². При R'=H циклическое производное этаноламина удалось получить только используя для алкилирования диметил(бромметил)хлорсилан. 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 метилом¹⁹³.

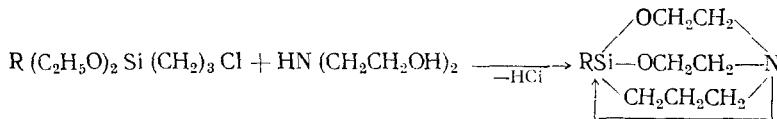
Реакция 1,3-бис(бромметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с 2-(N-алкиламино)этанолами протекает с расщеплением силоксановой связи¹⁹²⁻¹⁹⁴:



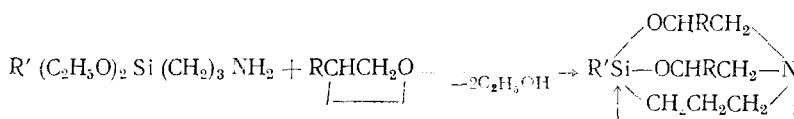
В случае этаноламина получен продукт замещения аминогруппы, образовавшийся без расщепления силоксановой связи^{192, 193, 195, 196}:



При взаимодействии органил(3-хлорпропил)диэтоксисиланов с диэтаноламином 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 оксиранами^{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—Si (0,2—0,8D), свидетельствуют о существовании в их молекулах устойчивой трансаннулярной координационной связи N—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 внутрибрюшинном 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. Лукевич, ЖОХ, **37**, 1673 (1967).
2. Э. Лукевич, М. Г. Воронков, Л. И. Либерт, А. Е. Пестунович, Кремнийорганические соединения, Тр. совещ., М., **4**, 65 (1966).
3. Э. Лукевич, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, ЖОХ, **38**, 400 (1968).
4. E. Lukevics, L. I. Libert, M. G. Vorganov, II Symposium international sur la Chimie des composés organiques du silicium, Bordeaux, 1968, 123.
5. Э. Лукевич, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, ЖОХ, **39**, 1462 (1969).
6. Э. Я. Лукевич, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., **1969**, 362.
7. Л. И. Либерт, Кремнийорганические производные аминоспиртов, 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. Wolff, 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. Janczarski, A. Mazur, T. Gnac, Польск. пат. 52717 (1967); С. А., **68**, 49046n (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. кремнийорганическ. соед., Л., 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. Лукевич, Л. А. Май, Кремнийорганическ. 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. Clapsaddle, 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. Griebsch, 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. Лукевич, 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. Bonsack, 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. Samouir, Ам. пат. 3118921 (1964); С. А., **60**, 10715 (1964).
54. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, авт. свид. СССР 165722 (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. M. G. Voronkov, Pure Appl. Chem., **13**, 35 (1966).
58. M. G. Voronkov, В кн. Organosilicon Compounds, London, 1966, стр. 35.
59. М. Г. Воронков, Вестн. АН СССР, **38**, № 10, 48 (1968).
60. M. G. Voronkov, G. I. Seltschan, 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 Pfersee, 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. Ileg, 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 реагентов и препаратов, ИРЕА, М., **14**, 158 (1966).
73. P. A. Di Giorgio, L. H. Sommer, F. C. Whitemore, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 3254 (1949).
74. R. Calas, J. Valade, J. Bouichiloux, Bull. soc. chim. France, **1964**, 1722.
75. Э. Лукевич, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, ЖОХ, **38**, 1838 (1968).
76. А. Кименис, Р. Витолинь, Э. Лукевич, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, Изв. АН ЛатвССР, **1969**, № 12, 108.
77. Э. Я. Лукевич, 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. Лукевич, ЖОХ, **37**, 1390 (1967).
80. J. Diekman, 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. А. 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 моноорганосилианов, 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. Wannagat, 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. Rüthmann, Chem. Ber., **99**, 776 (1966).
105. R. Calas, N. Duffaut, J.-P. Picard, C. r., **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. И. 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. Boeg, 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. Fruge, 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. Lampręg, Ам. пат. 2985604 (1961); С. А., **55**, 22929 (1961).
124. K. A. Andrianov, L. M. Volkova, Изв. АН СССР, ОХII, **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. Trow, 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. Dathe, 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. Балткаис, 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. Лукевич, Усп. химии, **38**, 2173 (1969).
136. H. G. Emblem, Ам. пат. 3222200 (1965); С. А., **64**, 11375 (1966).
137. L. H. Vincent, Ам. пат. 3258382 (1966); РЖХим., 1968, 2C421П.
138. H. G. Emblem, E. W. Fothergill, Ам. пат. 3270382 (1966); С. А., **65**, 15043 (1966).
139. H. 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. Лукевич, А. Е. Пестунович, М. Г. Воронков, ЖОХ, **37**, 1392 (1967).
143. Э. Я. Лукевич, М. Г. Воронков, ЖОХ, **38**, 2325 (1968).
144. Э. Я. Лукевич, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, ЖОХ, **39**, 2297 (1969).
145. Э. Я. Лукевич, 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, №196869 (1965); С. А., **63**, 9986 (1965).
148. Н. В. Комаров, Э. В. Серебренникова, ЖОХ, **37**, 2120 (1967).
149. В. Каппег, Ам. пат. 3247280 (1966); С. А., **64**, 19 906 (1966).
150. H. H. Endeg, Пат. ФРГ 1243807 (1967); С. А., **67**, 101113 (1967).
151. E. L. Morehouse, Ам. пат. 3032577 (1962); С. А., **57**, 9882 (1962).
152. A. Maggoccchi, N. S. Japetus, 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. зи, 1967, № 16, 25.
154. С. И. Садых-Заде, А. Д. Петров, Азерб. хим. ж., **1962**, № 5, 105.
155. S. Вгуполf, 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. Bilotow, R. E. Lawrence, W. J. Patterson, J. Polymer Sci., **A1**, 5, 2595 (1967).
164. S. Вгуполf, Acta chem. scand., **10**, 883 (1956).
165. G. E. Nam, Ам. пат. 3322694 (1967); С. А., **67**, 33651z (1967).
166. E. P. Plueddemann, Ам. пат. 3057901 (1962); С. А., **58**, 9339 (1963).
167. E. P. Plueddemann, G. Fanger, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 2632 (1959).
168. R. Becket, A. Gesierich, 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. Первьев, 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. Nietsche, 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. Сладкова, 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. Niedergöring, E. M. Hogn, 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. Santhakar, 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**, 2C461П.
188. H. Niedergrüm, W. Simmler, Пат. ФРГ 1244181 (1967); С. А., **67**, 108744т (1967).
189. M. Dahn, H. Niedergrüm, W. Simmler, Пат. ФРГ 1229290 (1966); С. А., **66**, 29558т (1967).
190. Farbenfabriken Bayer A.-G., Neth. Appl. 6603595 (1965); С. А., **66**, 46479 д (1967).
191. D. Goelitz, H. Sattleger, 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. Niedergrüm, H. Sattleger, 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. зи., **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 C. m. b. H., Франц. пат. 1408103 (1965); С. А., **63**, 13 317 (1965).

Лаборатория химии элементоорганических соединений
Института органического синтеза
АН ЛатвССР, Рига