

УДК 547.284 : 547.245

## КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ

*Н. В. Комаров и В. К. Роман*

В настоящее время одной из важнейших областей химии кремнийорганических соединений является химия карбофункциональных органосиланов и силоксанов<sup>1-6</sup>. Полисилоксаны, содержащие в боковых цепях винильные, интирильные, гидроксильные и другие функциональные группы, обладают повышенной механической прочностью по сравнению с алкилсилоксанами, хорошей совместимостью с многими материалами и уже нашли промышленное применение. Оргачисиланы и силоксаны с карбонильными группами в органических радикалах также используют для производства новых продуктов<sup>7-11</sup>. Из патентных данных известно, что поликетоалкилсилоксаны обладают улучшенной адгезией к поверхности металлов<sup>12</sup>. Предлагаемый обзор ставит своей задачей дать описание способов получения и свойств кремнийсодержащих кетонов. В опубликованных ранее монографиях<sup>3, 13</sup> и обзорной статье<sup>14</sup> по карбофункциональным органосиланам разделя, посвященные кремнийорганическим кетонам, носят отрывочный и неполный характер.

Библиография — 180 наименований.

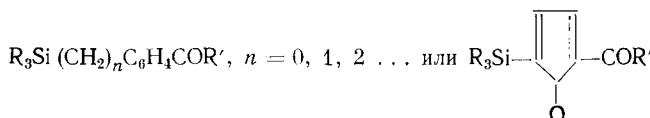
## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1220
II. Методы синтеза кремнийорганических кетонов	1221
III. Свойства кремнийорганических кетонов	1230

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Первые сведения о кремнийорганических соединениях, содержащих карбонильные группы, относятся к 1903 г.<sup>15</sup>. Однако интенсивное изучение данной области начали после 1950 г. Соммер, Андрианов, Петров, Брук, Гильман и ряд других исследователей. Названия этих соединений чаще всего производят от названия органического кетона с указанием положения силильной группы. Например, соединение  $(CH_3)_3SiCH_2 \cdot COCH_3$  называют 1-триметилсилилпропан-2, или триметилсилилацетон. Иногда за основу названия берут силан, например, триметилбензоилсилан  $(CH_3)_3SiCOC_6H_5$ .

В зависимости от взаимного положения кремния и карбонильной группы силилкетоны типа  $R_3SiCOR'$ ,  $R_3SiCH_2COR'$ ,  $R_3Si(CH_2)_2COR'$ ,  $R_3Si(CH_2)_3COR'$ ,  $R_3Si(CH_2)_4COR'$  и т. д. называют соответственно  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ - и т. д. кремнийорганическими кетонами. Между силильной и кетогруппами может находиться также ароматический или гетероциклический радикал, например,



Известны также кремнийсодержащие  $\beta$ -дикетоны и кетоэфиры типа



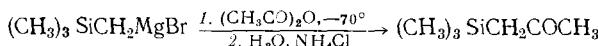
## II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

Большинство методов синтеза принципиально не отличается от методов получения органических кетонов, хотя присутствие атома кремния несомненно накладывает отпечаток на характер реакций. Единственным общим способом, позволяющим получать кремнийорганические кетоны различного строения, является металлоорганический синтез. Из других методов большое распространение получили реакция Фриделя — Крафтса, синтез с помощью ацетоуксусного эфира, реакция Караша и окисление кремнийсодержащих спиртов и углеводородов.

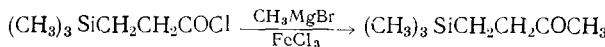
### 1. Металлоорганический синтез

Кремнийорганические кетоны получают с помощью литий-, натрий-, калий-, кадмий- и магнийорганических соединений, причем наиболее широко используется магнийорганический синтез.

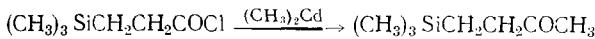
Еще в 1947 г. Уитмор и Соммер<sup>16</sup> пытались получить триметилсилил-ацетон взаимодействием хлористого ацетила с триметилсилилметилмагнийхлоридом. Однако при этом были выделены лишь продукты распада, включая ацетон. Это соединение позднее получил Хаузер<sup>17</sup> реакцией уксусного ангидрида с триметилсилилметилмагнийбромидом в более мягких условиях:



4-Триметилсилилбутанон-2 синтезирован из хлорангидрида триметилсилилпропионовой кислоты и метилмагнийбромида в присутствии  $\text{FeCl}_3$ <sup>18</sup>:



Этот кетон был получен также с применением кадмийорганического соединения<sup>19</sup>:



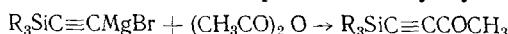
$\gamma$ -Кремнийсодержащие кетоны с хорошими выходами получаются при действии магнийорганических соединений на нитрилы кремнийорганических карбоновых кислот<sup>20-23</sup>:



где  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

Аналогичным способом получены  $\delta$ - и  $\epsilon$ -силилкетоны<sup>24, 25</sup>, кремний-ацетиленовые катоны<sup>26, 27</sup>, силилкетоны ароматического и гетероциклического рядов<sup>28, 29</sup>. Вместе с тем при взаимодействии диметил- $\alpha$ -цианизонпропоксихлорисилана  $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiOC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$  с реактивами Гриньяра реакция идет не только CN-группе, но и по связям Si—Cl и Si—O и приводит к образованию сложной смеси веществ, из которой не удалось выделить индивидуальных продуктов<sup>30</sup>.

Комаров и Ярош<sup>31, 32</sup> получили  $\alpha$ -кремнийацетиленовые кетоны реакцией триалкилсилилэтинилмагнийбромидов с уксусным ангидридом:



где  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

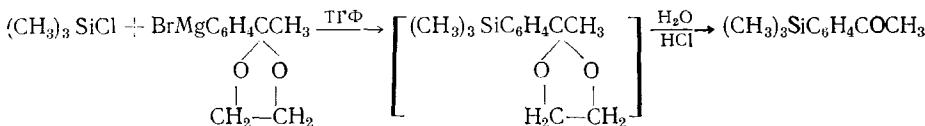
Эта же реакция с хлорангидридами уксусной и бензойной кислот приводит к образованию исключительно третичных кремнийорганических диацетиленовых спиртов.

Взаимодействием *p*-триэтилсилилмагнийбромбензола с ангидридами кислот получены *p*-триэтилсилилфенилалкил(арил)-кетоны<sup>33</sup>:

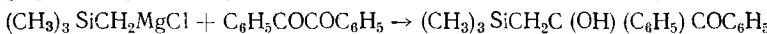


где R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

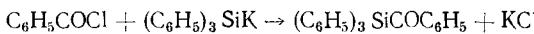
*p*-Триметилсилилацетофенон образуется с хорошим выходом в результате реакции между магнийпроизводным этиленового кетала 4-бромацетофенона и триметилхлорсиланом в тетрагидрофуране (ТГФ)<sup>34</sup>:



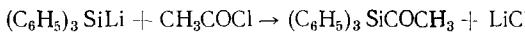
Кремнийорганические кетоспирты получаются при добавлении бензила к эфирному раствору триметилсилилметилмагнийхлорида<sup>35</sup>:



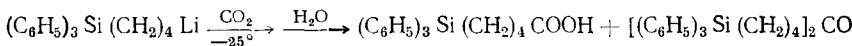
Обработка бензоилхлорида суспензией трифенилсилилкалия в эфире приводит к синтезу трифенилбензоилсилана с выходом 4%<sup>36</sup>:



При взаимодействии трифенилсилиллития с избытком ацетилхлорида образуется ацетилтрифенилсилан также с незначительным выходом<sup>37</sup>:

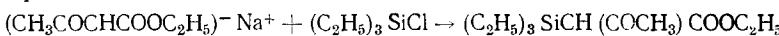


В то же время реакция трифенилсилиллития с уксусным ангидридом не привела к ожидаемому кетону<sup>38</sup>. *Bis*- $\epsilon$ -кремнийсодержащий кетон неожиданно был получен в качестве побочного продукта при синтезе  $\epsilon$ -кремнийорганической кислоты по следующей реакции<sup>39</sup>:



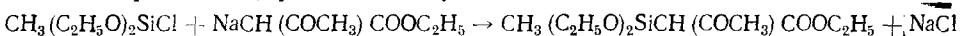
## 2. Синтез с помощью ацетоуксусного эфира

Первые сведения о натрийацетоуксусном синтезе кремнийорганических кетонов относятся к 1947 г., когда Гильман<sup>40</sup> пытался получить триэтилсилилацетат реакцией натрийацетоуксусного эфира с триэтилхлорсиланом по схеме:



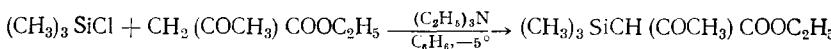
Однако при этом единственным выделенным продуктом оказался этил- $\beta$ -триэтилсилоксикротонат  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOC}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ .

Андранианову<sup>41</sup>, осуществлявшему аналогичную реакцию с метилдиэтоксихлорсиланом, удалось получить силилацетатат:

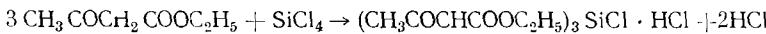


При омылении этого соединения в щелочной среде не происходит отрыва сложноэфирной группы от кремния, а идет лишь частичный гидролиз этоксилных групп, связанных с кремнием. В кислой же среде происходит почти полный отрыв сложноэфирной группы и образуется неплавкий и нерастворимый порошок.

В дальнейшем было показано, что силилацетоацетаты удобнее получать конденсацией в мягких условиях органохлорсиланов с ацетоуксусным эфиром в присутствии триэтиламина<sup>42</sup>:

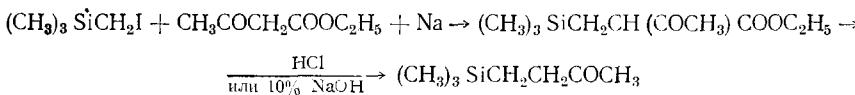


Ацетоуксусный эфир реагирует с  $SiCl_4$  на холода с образованием хлоргидрата триацетоацетилсиланда в виде призм<sup>42, 43</sup>:

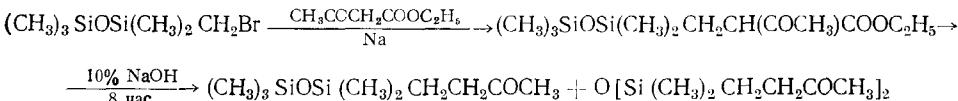


В то же время при нагревании до  $100^\circ$  и одновременном пропускании через смесь сухого воздуха эта реакция приводит к образованию желтых кристаллов диацетоацетилдихлорсилана  $(CH_3 COCH_2 COOC_2H_5)_2 SiCl_2$ <sup>44</sup>.

Более пригодными для натрийацетоуксусного синтеза кремнийорганических кетонов оказались органосиланы, содержащие галоид в органическом радикале. Так, Соммер<sup>19, 45</sup> получил 4-тритметилсилан-2 по следующей схеме:

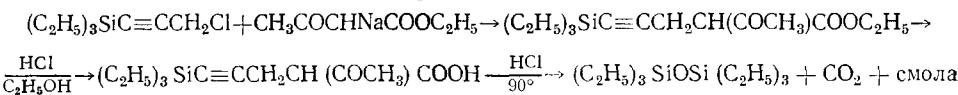


При реакции монобромгексаметилдисилоксана с натрийацетоуксусным эфиром и последующем гидролизе получающегося кетоэфира образуется смесь кетосилоксанов<sup>46</sup>:



Аналогично синтезированы  $\epsilon$ -кремнийорганический кетон<sup>24</sup>  $(CH_3)_3 Si(CH_2)_4 COCH_3$  и кремнийорганический кетоэфир жирноароматического ряда<sup>47</sup>  $(CH_3)_3 SiC_6H_4 CH_2 CH (COCH_3) COOC_2H_5$ .

Первичные  $\gamma$ -кремнийсодержащие ацетиленовые хлориды при реакции с натрийацетоуксусным эфиром также образуют кремнийорганические кетоэфиры<sup>48</sup>. При нагревании последних с 10%-ной  $HCl$  получают ся кремнийацетиленовые кетокислоты. Более продолжительное кипячение их приводит к разрыву  $Si-C$ -связи с образованием гексаэтилдисилоксана в качестве основного продукта:

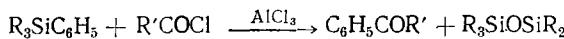


Выделить ожидаемые кремнийацетиленовые кетоны  $R_3 SiC \equiv CCH_2 COCH_3$  не удалось.

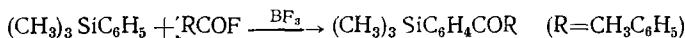
Вторичные  $\gamma$ -кремнийацетиленовые хлориды в натрийацетоуксусном синтезе ведут себя аналогичным образом<sup>27</sup>.

### 3. Реакция Фриделя — Крафтса

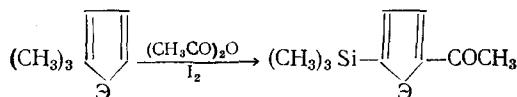
Реакция Фриделя — Крафтса является удобным методом получения кремнийорганических кетонов ароматического и гетероциклического рядов, хотя она и не всегда протекает успешно вследствие неустойчивости  $Si-C$ -связи к действию кислых реагентов<sup>49</sup>. Так, например, при взаимодействии триэтилфенилсилана<sup>50</sup>, а также арилгалоидсиланов<sup>51</sup> с хлорангидридами кислот в присутствии хлористого алюминия вместо ожидаемых кремнийорганических кетонов типа  $R_3 SiC_6H_4 COR'$  обычно получаются органические кетоны и гексаалкилдисилоксан:



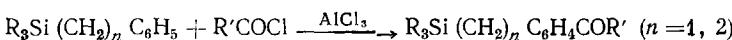
Успешное ацилирование фенилсиланов по Фриделя — Крафтса<sup>52</sup> удалось осуществить в мягких условиях действием ацетил- и бензоилфторида на триметилфенилсилан в присутствии  $\text{BF}_3$ :



Ацилирование 2-тиенилтриметилсилана и 2-фурилтриметилсилана уксусным ангидрилом легко происходит в присутствии иода<sup>53</sup>:

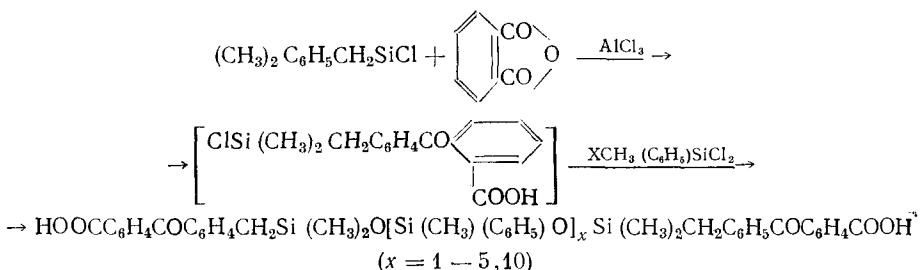
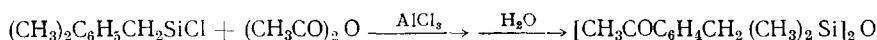


В отличие от фенилсиланов, ацилирование бензилсиланов<sup>54</sup> и  $\beta$ -фенилэтилтриалкилсиланов<sup>55</sup> хлористыми ацилами при помощи  $\text{AlCl}_3$  происходит без разрыва Si—C-связи:



Установлено, что вследствие сопряжения связи Si—C с ароматическим кольцом, триметилбензилсилан в реакции ацилирования примерно в 24 раза, а  $\beta$ -фенилэтилтриметилсилан — в 16 раз активнее бензола.

Реакция Фриделя — Крафтса была успешно использована Андриановым для синтеза различных производных бензилсилоксанов<sup>10, 56—59</sup>:

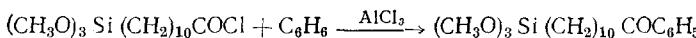


Кремнийорганические кетоны получают также методом Фриделя — Крафтса на основе хлорангидридов кремнийорганических карбоновых кислот. Так, толуол и анизол ацилируются в *p*-положение *m*- и *p*-триметилсилилбензоилхлоридом<sup>60</sup>:



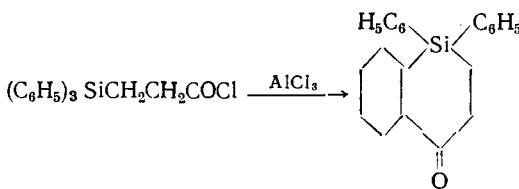
где  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{OCH}_3$ .

В качестве ацилирующих средств могут быть использованы хлорангидриды кремнийорганических карбоновых кислот с аллоксигруппами при атоме кремния. Например, конденсация триметоксисилилундеканоилхлорида с бензолом в присутствии хлористого алюминия приводит к образованию соответствующего кетона<sup>61</sup>:



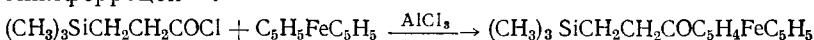
Аналогично<sup>62</sup> получают кетосиланы состава  $\text{X}_m\text{R}_{3-m}\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{COR}'$ ,  $m=0-3$ ,  $n=2-10$ .

Интересно отметить<sup>63</sup>, что хлорангидрид 3-трифенилсилилпропионовой кислоты при действии  $\text{AlCl}_3$  циклизуется в 2:3-бензо-1,1-дифенил-1-силациклогексен-2-он-4:

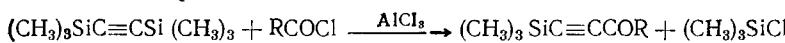


Подобная циклизация наблюдается также в случае хлорангидрида 4-трифенилсилилмасляной кислоты.

При конденсации  $\beta$ -триметилсилилпропионилхлорида с ферроценом в присутствии  $AlCl_3$  был выделен с 76%-ным выходом  $\beta$ -триметилсилилпропионилферроцен<sup>64</sup>:

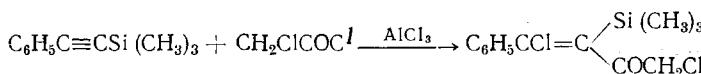


Весьма интересную реакцию открыли Биркофер с сотр.<sup>65</sup>, которые обнаружили, что действие хлорангидридов или ангидридов кислот на *бис*-триметилсилилацетилен в присутствии хлористого алюминия приводит к получению силированных алкинов:



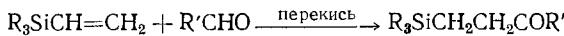
где  $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_4NO_2, CH_2Cl$ . Выходы кетонов достигают 90%.

Аналогичным путем протекает и следующая реакция:



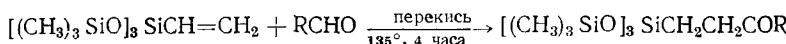
#### 4. Реакция Кааша<sup>66</sup>

Соммер<sup>67</sup>, а затем Петров и Чернышев<sup>68, 69</sup> получили кремнийсодержащие кетоны присоединением масляного и бензойного альдегидов к винил- и  $\gamma$ -бутенилсиланам в присутствии перекисей диацетила и бензоила:



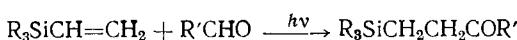
где  $R = CH_3, C_2H_5; R' = C_3H_7, C_6H_5$ .

С небольшими выходами кремнийорганические кетоны образуются также при нагревании эквимолекулярной смеси *трист*- (триметилсилокси)венилсилана с альдегидами в автоклаве в присутствии перекиси *трет*-бутила<sup>70</sup>:



где  $R = CH_3, C_6H_5, o-HOC_6H_4$

Брук<sup>71</sup> присоединил бензальдегид к винилтрифенилсилану при УФ-облучении и получил соответствующий кетон с выходом 12%. Нами показано, что фотохимическая реакция альдегидов с винилалкил- и винилаллоксисиланами имеет общий характер и может служить удобным методом получения  $\gamma$ -кремнийсодержащих кетонов различного строения и в том числе кетонов, содержащих легко омыляющиеся алкооксигруппы при атоме кремния<sup>72-73</sup>:



где  $R = CH_3, C_2H_5, C_2H_5O; R' = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9-i, C_6H_5$  и др.

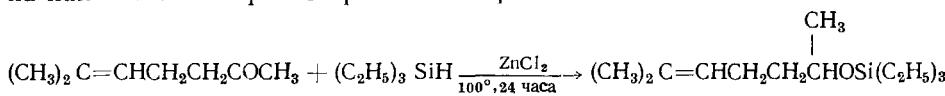
Выходы кетонов достигают 90%. В то же время реакцию радикального присоединения альдегидов к аллилсиланам осуществить не удалось.

### 5. Взаимодействие гидридсиланов с ненасыщенными кетонами

Петров и Садых-Заде<sup>74, 75</sup> показали, что присоединение органогидридсиланов к  $\alpha$ ,  $\beta$ -этиленовым кетонам в присутствии катализатора Спайера не приводит к получению ожидаемых кремнийорганических кетонов. Реакция происходит в положение 1,4 с образованием кремнийсодержащих простых виниловых эфиров.



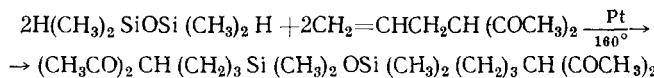
Кала<sup>76</sup> исследовал взаимодействие между гидридсиланами и ненасыщенными кетонами с изолированной двойной связью. При этом реакция триэтилсилана с 2-метил-2-гептен-6-оном в присутствии хлористого цинка как катализатора не привела к образованию кетона.



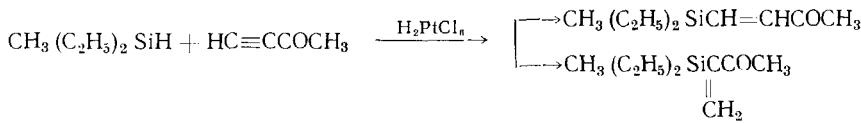
Нами<sup>77, 78</sup> исследована реакция гидросиланов с аллилацетоном под влиянием платинохлористоводородной кислоты и показана пригодность ее для синтеза  $\varepsilon$ -кремнийсодержащих кетонов.



Выходы кетонов достигают 75—85 %. В последнее время Худобин и Харитонов<sup>79</sup> получили  $\varepsilon$ -кремнийсодержащие кетоны присоединением триорганосиланов к непредельным кетонам с изолированной двойной связью при нагревании в присутствии коллоидного никеля. Клотц и Кукертц<sup>12</sup> синтезировали  $\varepsilon$ -дикетосодержащие силоксаны с выходом 42 % взаимодействием симм-тетраметил дисилоксана с аллилацетонилакетоном в присутствии платины в автоклаве:



Машляковский и Челпанова<sup>80</sup> изучили взаимодействие бутинона- $\omega$  с метилдиэтилсиланом и установили, что в отличие от метилвинилкетона реакция происходит в положение 1,2 с образованием смеси *цис*- и *транс*-изомеров. Комаров и Пухнаревич<sup>81</sup> на основе изучения ИК- и ПМР-спектров, газо-жидкостной и тонкослойной хроматографии, а также встречным синтезом показали, что в условиях этой реакции фактически получается смесь  $\beta$ - и  $\gamma$ -кремнеэтиленовых кетонов.

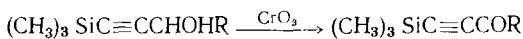


Использование полярных аprotонных растворителей (ТГФ, диоксан) позволяет осуществить избирательное гидросилилирование метилэтилкетона и выделить хроматографически чистые  $\gamma$ -производные кетонов<sup>82</sup>.

### 6. Окисление кремнийсодержащих спиртов и углеводородов

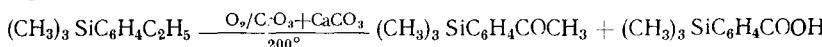
Кремнийорганические кетоны можно получать окислением кремнийсодержащих вторичных спиртов и жирноароматических кремнеуглеводородов. В качестве окислителей обычно применяют перманганат калия,

хромовую смесь, дициклогексилкарбодиимид. Этим путем получены<sup>83-87</sup>  $\alpha$ -силилкетоны  $R_3SiCOR'$  и  $\beta$ -силилкетоны<sup>71, 87</sup>  $R_3SiCH_2COR'$ . При окислении хромовым ангидридом вторичных кремнийсодержащих спиртов ацетиленового и этиленового ряда одним из нам<sup>88, 89</sup> впервые получены кремнийорганические ацетиленовые кетоны.



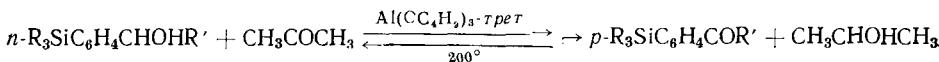
где  $R = CH_3, C_2H_5, CH = CH_2$ . Аналогично получены кремнийорганические кетоны этиленового ряда<sup>90</sup>  $R_3SiCH = CHCOR'$ .

Окисление *o*-, *m*- и *p*-триметилсилилэтилбензолов кислородом в присутствии окиси хрома и карбоната кальция дает смесь триметилсилилакетофенонов с триметилсилилбензойными кислотами<sup>91</sup>:



Выходы кетонов 15—20%.

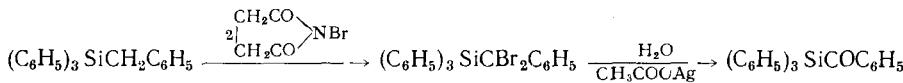
При нагревании вторичных кремнийсодержащих ароматических спиртов с избытком ацетона в присутствии *трет*-бутилата алюминия с выходами 19—42% выделены соответствующие кетоны (реакция Оппенауэра)<sup>33</sup>:



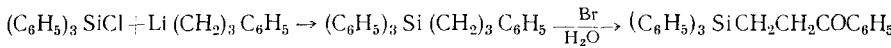
где  $R = CH_3, C_2H_5, R' = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_6H_5$ .

## 7. Гидролиз кремнийорганических дигалоидопроизводных

Гидролиз кремнийсодержащих дигалоидопроизводных углеводородов служит важным методом синтеза  $\alpha$ -кремнийорганических кетонов. Первый  $\alpha$ -силилкетон был получен в 1957 г. Бруком<sup>36</sup> из трифенилбензилсилина по схеме:



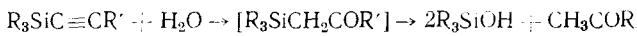
Аналогично синтезированы гидрокси- и метоксибензоилсиланы  $C_6H_5COSi(C_6H_5)_2OR$ ;  $R = H, CH_3$ ; галогенбензилбензоилсиланы  $C_6H_5COSi(C_6H_5)_2CXYC_6H_5$ ;  $Y = Cl, Br; X = H, Cl, Br$ ; дибензоилсиланы  $(C_6H_5CO)_2SiR_2$ ;  $R = CH_3, C_6H_5$ ; бензоилметил- $\alpha$ -нафтилфенилсилан  $CH_3(C_6H_5)(C_{10}H_7)SiCOC_6H_5$ <sup>92, 93</sup>. Все реакции протекают с хорошими выходами. Подобным образом осуществлен синтез  $\gamma$ -кремнийорганического кетона<sup>71</sup>:



Получить этим методом  $\beta$ -силилкетон не удалось: выделены лишь продукты распада.

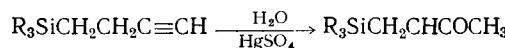
## 8. Гидратация кремнеацетиленов

Попытки провести гидратацию триалкилсилилацетиленов и *бис*-триалкилсилилацетиленов оказались неудачными. В результате реакции, по-видимому, образуются силилкетоны с  $\beta$ -положением карбонильной группы, распадающиеся по схеме<sup>94, 95</sup>:



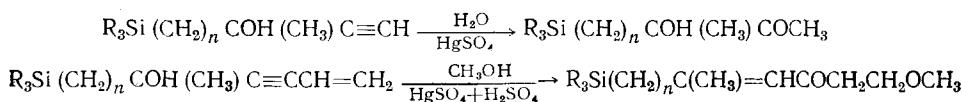
где  $R = CH_3, C_2H_5$ ;  $R' = C_6H_5, (CH_3)_3Si$  и др.

Гидратацию по Кучерову тройной связи триалкилвинилэтинилсиланов  $R_3SiC\equiv CCH=CH_2$  и диалкил-бис-(винилэтинил) силианов  $R_2Si(C\equiv CCH=CH_2)_2$  также не удалось осуществить: в мягких условиях наблюдалась лишь частичная полимеризация указанных соединений, в жестких условиях происходил разрыв Si—C-связи<sup>96, 97</sup>. И лишь из монозамещенных алкинилсиланов с тройной связью в  $\gamma$ -положении к атому кремния получены соответствующие кетоны<sup>98</sup>:



где  $R=CH_3, C_2H_5$ .

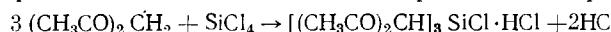
Синтезированы также кремнийорганические  $\alpha$ -кетоспирты<sup>99</sup> и алкоксиалкилкетоны<sup>100</sup> из соответствующих кремнийсодержащих ацетиленовых и винилацетеновых спиртов:



где  $n=2-4$ ;  $R$  = алкил.

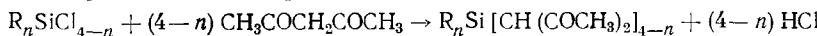
## 9. Конденсация функциональных силианов с $\beta$ -дикетонами

Дильтей<sup>15</sup> в 1903 г. нашел, что ацетилацетон легко реагирует с четыреххлористым кремнием с образованием кристаллического хлоргидрата. В результате реакции обычно замещаются три атома хлора по схеме:



Четвертый атом хлора не замещается даже при избытке дикетона. В дальнейшем эта реакция была распространена на бензоилацетон и дibenзоилметан<sup>101</sup>, а также на  $SiBr_4$ <sup>102</sup>.

При конденсации тетраацетоксисилиана с ацетилацетоном в молярном отношении 1 : 2 образуется кристаллический бис-(2,4-пентандиено)-диацетатосилиан  $[(CH_3CO)_2]_2Si(OCOCH_3)_2$ <sup>103, 104</sup>. Вест<sup>105</sup> получил рядmono-, ди- и триалкилсиллилпроизводных ацетилацетона:

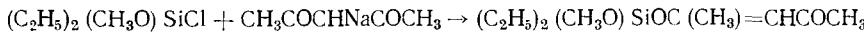


где  $n=1-3$ ;  $R=CH_3, C_2H_5, C_6H_5$

Триметилсилильное производное ацетилацетона получено также по следующей схеме<sup>106</sup>:

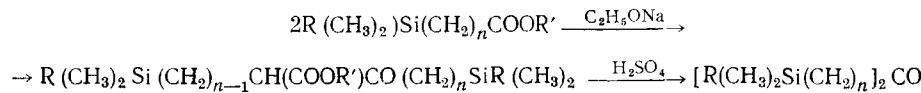


Реакцией диэтилметоксихлорсилана с ацетилацетонатом натрия получен силиловый эфир енольной формы ацетилацетона<sup>107</sup>:

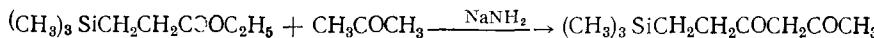


## 10. Сложноэфирная, кротоновая и бензоиновая конденсации

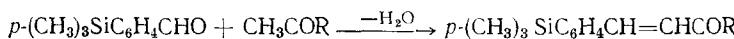
Эфиры типа  $R(CH_3)_2Si(CH_2)_nCOOR'$  конденсируются в присутствии натрийамида алкоголята натрия<sup>108</sup>, дизопропиламиномагнезиблоромида<sup>108, 109</sup> и  $(CH_3)_2N \cdot MgBr$ <sup>110</sup> в кремнийсодержащие  $\beta$ -кетоэфиры. Последние при обработке сильной минеральной кислотой гидролизуются в кетоны<sup>108-111, 130</sup>:



Триметилсилилметилэтилацетат конденсируется с ацетоном в присутствии амида натрия в соответствующий  $\beta$ -дикетон<sup>18</sup>:



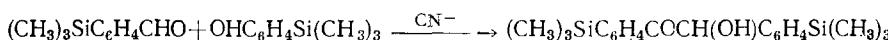
Осуществлена конденсация *p*-триметилсилилбензальдегида с ацетоном, пинаколином, ацетофеноном и циклогексаноном<sup>28, 112</sup>. При наличии в кетоне одной активной метиленовой группы реакция происходит однозначно по схеме:



где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ .

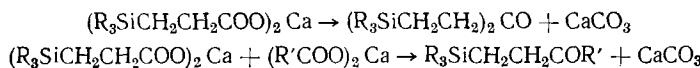
При двух активных метиленовых группах возможна дальнейшая конденсация за счет второй группы.

При нагревании спиртового раствора *p*-триметилсилилбензальдегида с цианистым калием происходит бензоиновая конденсация, приводящая к образованию *бис*-кремнийсодержащего ароматического кетоспирта<sup>28</sup>:



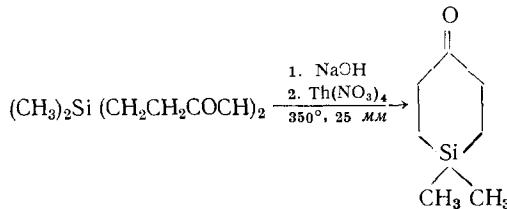
## 11. Пиролиз солей кремнийорганических кислот

При сухой перегонке кальциевых солей кремнийорганических кислот и их смесей с солями органических кислот образуются кремнийсодержащие кетоны симметричного и несимметричного строения<sup>113</sup>:



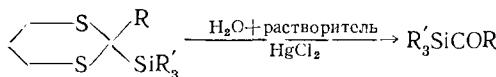
где  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}' = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ .

Выходы кетонов составляют 13—28 %. Пиролизом ториевой соли двухосновной кремнийорганической кислоты получен с выходом 35 % диметилсилациклогексанон<sup>114</sup>:



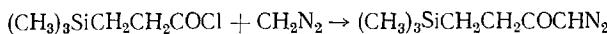
## 12. Прочие методы

Ряд  $\alpha$ -силилкетонов получен гидролизом 2-кремнийзамещенных 1,3-дитианов<sup>84, 115</sup>:



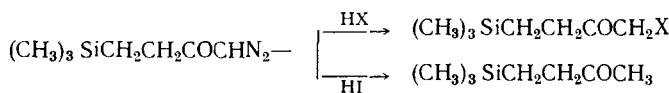
где  $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  и др.

При взаимодействии хлорангидрида  $\beta$ -(триметилсилил) пропионовой кислоты с диазометаном образуется диазометил- $\beta$ -(триметилсилил)-этилкетон<sup>116, 117</sup>:



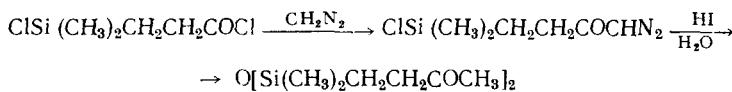
Последний реагирует с галоидводородными кислотами и уксусной кислотой с образованием галоид- и ацетоксизамещенных кремнийорганических кетонов.

нических кетонов, а при обработке их превращается в 4-тритметилсилилбутанон-2:

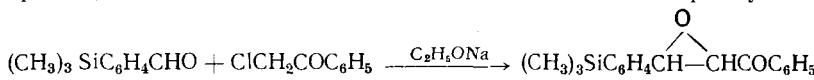


где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OCOCH}_3$ :

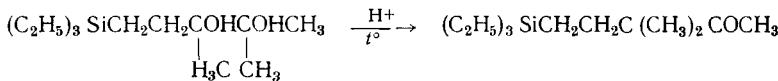
Диазометод использован также для получения дикетоалкилсилоксана по схеме:



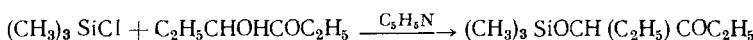
Имеется публикация<sup>118</sup>, в которой сообщено о синтезе 1-(*p*-тритметилсилилфенил)-2-бензоилэтиленоксида конденсацией по Дарзану:



В результате пинаколиновой перегруппировки кремнийорганического гликоля нами синтезирован  $\delta$ -кремнийсодержащий кетон<sup>99</sup>:



Кремнийсодержащие кетоны могут быть получены силилированием оксикетонов<sup>119</sup>:

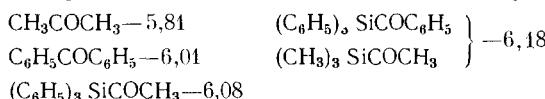


### III. СВОЙСТВА КРЕМНИИОРГАНИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

Свойства кремнийорганических кетонов в значительной степени зависят от взаимного расположения атома кремния и карбонильной группы. Для  $\alpha$ - и  $\beta$ -силилкетонов характерной особенностью является неустойчивость связи  $\text{Si}-\text{C}$  к действию большинства нуклеофильных и электрофильных реагентов. Кремнийсодержащие кетоны с более удаленным положением атома кремния относительно  $\text{C}=\text{O}$ -связи вступают в различные реакции по карбонильной группе без разрыва связи кремний — углерод.

Эти особенности кремнийорганических кетонов находят отражение в их УФ- и ИК-спектрах. Изучение спектров показало, что характеристическое поглощение карбонильной группы этих соединений определяется, с одной стороны, структурой молекулы в целом, а с другой зависит от взаимного положения карбонила и кремния. Карбонильные группы  $\alpha$ -силилкетонов обладают аномальной полярностью, приближающей их к карбоксилат-иону и  $\beta$ -дикетонам ( $6,2$ — $6,45 \mu\text{к}$ )<sup>120</sup>.

Полярность связи  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\mu\text{к}$  (ИК-спектры)



Было высказано предположение<sup>71, 121</sup>, что аномальные спектральные эффекты  $\alpha$ -силилкетонов объясняются взаимодействием неподеленных электронов кислородного атома карбонильной группы с вакантными  $d$ -орбитами кремния. По мере удаления кремния от карбонила влияние силильной группы уменьшается и полоса поглощения карбонильной группы  $\alpha$ -силилкетонов ( $1618 \text{ см}^{-1}$  для бензоилсиланов и  $1645 \text{ см}^{-1}$  для

ацетил- и пропионилсиланов) поднимается до  $1667\text{ см}^{-1}$  в  $\beta$ -силилкетонах и достигает  $1716\text{ см}^{-1}$  в случае  $\gamma$ -силилкетонов, значения, обычного для алифатических кетонов<sup>116, 122-124</sup>.

Уайтс и Аголини<sup>125</sup> считают, что основной причиной понижения частоты поглощения карбонильной группы  $\alpha$ -силилкетонов является индуктивный эффект атома кремния, вызывающий увеличение количества электронов на карбонильном кислороде, что повышает основность карбонильной группы кетонов ряда  $\text{R}_3\text{SiCOCH}_3$  по сравнению с их углеродными аналогами.

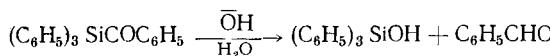
В связи с тем, что свойства  $\alpha$ - и  $\beta$ -силилкетонов значительно отличаются от свойств кетонов с более удаленным от атома кремния положением карбонильной группы, эти кетоны выделены нами в отдельные группы. Ароматические силилкетоны, кремнийациетиленовые кетоны формулы  $\text{R}_3\text{SiC}\equiv\text{CCOR}'$ , комплексы кремнегалогенидов с  $\beta$ -дикетонами и  $\beta$ -кетоэфирами вследствие взаимного влияния атома кремния и карбонильной группы также обладают рядом особенностей.

### 1. $\alpha$ -Силилкетоны

$\alpha$ -Силилкетоны, в отличие от углеродных аналогов, окрашены в желтый, оранжевый или красный цвет<sup>36, 83</sup>. Очевидно, атом кремния действует в них как хромофор<sup>120</sup>. Эти кетоны термически устойчивы. Так, например, при нагревании до  $250^\circ$  трифенилбензоилсилан почти не изменяется. При  $365^\circ$  происходит некоторое разложение, но и в этом случае возвращается 70% исходного соединения<sup>36</sup>. Алкилсилилкетоны и алкиларилсилилкетоны являются жидкостями, арилсилилкетоны — твердые кристаллические вещества.

Химические свойства  $\alpha$ -силилкетонов изучал Брук. Их основная особенность — высокая лабильность по отношению к химическим реагентам. Большинство бензоилсиланов легко гидролизуется на воздухе<sup>92</sup>. Вследствие взаимодействия неподеленных электронов кислородного атома карбонильной группы с вакантными  $d$ -орбитами кремния действие нуклеофильных реагентов обычно вызывает распад молекулы кетона по связи  $\text{Si}-\text{C}$ . Подобный распад происходит и при УФ-облучении бензоилсиланов. И только реакции гидрирования, взаимодействия с фенилтидразином и некоторыми реактивами Гриньяра протекают без расщепления связи углерод—кремний.

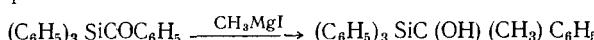
При обработке  $\alpha$ -силилкетонов этанолом в присутствии водной щелочи желтый цвет кетона исчезает через несколько минут и образуются силанол и альдегид<sup>36, 126</sup>:



Подобная реакция происходит при хроматографическом разделении  $\alpha$ -силилкетонов на активной окиси алюминия.

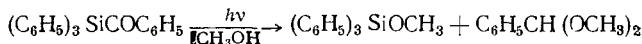
При действии этилата натрия на трифенилбензоилсилан главным продуктом является бензидрилоксияэтоцидифенилсилан  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOSi} \cdot (\text{OC}_6\text{H}_5) (\text{C}_6\text{H}_5)_2$  наряду с небольшими количествами продуктов расщепления — бензидрола и дифенилдиэтоксисилана<sup>126, 127</sup>.

Обработка трифенилбензоилсилана фениллитием не приводит к ожидаемому спирту: выделены только продукты распада, включая трифенилсиланол и тетрафенилсилан<sup>36</sup>. Метилмагнийиодид и бензилмагнийхлорид взаимодействуют с бензоилтрифенилсиланом нормально с образованием спиртов<sup>120, 128</sup>:



В то же время реагенты Гриньара, имеющие  $\beta$ -атомы водорода ( $C_2H_5MgBr$ ,  $C_3H_7MgBr$ ), действуют главным образом как восстановители. Никакой реакции не происходит между трифенилбензоилсиланом и *трет*-бутилмагнийхлоридом, и только реакция расщепления по Si—C-связи происходит при взаимодействии этого кетона с фенилмагнийбромидом.

Попытки приготовить оксим трифенилбензоилсилана не привели к успеху вследствие разложения его на трифенилсиланол и бензальдегид<sup>36</sup>. Однако трифенилбензоилсилан образует кристаллические гидразоны<sup>129</sup>. Бензоилтрифенилсилан легко восстанавливается литийалюминийгидридом<sup>120</sup> в карбинол ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>OH<sup>131</sup>. При УФ-облучении бензоилтрифенилсилана в метаноле в течение 2 часов образуется трифенилметокси-силан<sup>130, 131</sup>:



Обработка  $\alpha$ -силилкетонов диазометаном приводит к образованию смеси  $\beta$ -силилкетонов с изомерными им силоксиалкенами<sup>132</sup>:



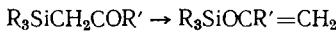
Изучена реакция Виттига с  $\alpha$ -силилкетонами<sup>133</sup>. Бензоилсиланы дают силоксиалкены, а алкилсилилкетоны вступают в нормальную реакцию Виттига.

## 2. $\beta$ -Силилкетоны

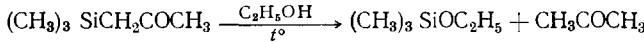
Отличительной чертой  $\beta$ -кремнийсодержащих кетонов также является химическая нестабильность. Они распадаются при действии как нуклеофильных, так и электрофильных реагентов<sup>18</sup>.  $\beta$ -Силилкетоны, образующиеся при гидратации триалкилсилилацетиленов, не удается выделить вследствие распада их на триалкилсиланол и органический кетон<sup>95</sup>:



$\beta$ -Кетосиланы при нагревании до 80—175°, а также в присутствии иодной ртути подвергаются изомеризации в силоксиалкены<sup>134—137</sup>:



При обработке триметилсилилацетона 2,4-динитрофенилгидразином в 85%-ном этаноле, содержащем  $H_2SO_4$ , происходит расщепление Si—C-связи и образование 2,4-динитрофенилгидразона ацетона<sup>17</sup>. Распад этого кетона происходит также при кипячении его с этанолом



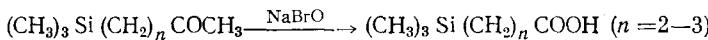
Триметилсилилацетон ( $CH_3)_3SiCH(C_6H_5)COCH_3$  более устойчив и образует 2,4-динитрофенилгидразон. Еще более устойчив фенацилтрифенилсилан ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, получаемый окислением соответствующего карбинола смесью хромового ангидрида с серной кислотой<sup>71</sup>.

## 3. $\gamma$ -, $\delta$ - и $\epsilon$ -Силилкетоны

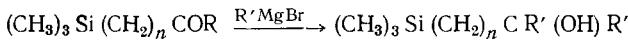
Связь Si—C в  $\gamma$ -,  $\delta$ - и  $\epsilon$ -кремнийсодержащих кетонах, в отличие от  $\alpha$ - и  $\beta$ -силилкетонов, устойчива к действию нуклеофильных и электрофильных реагентов. В реакциях окисления, восстановления и конденсации они ведут себя подобно органическим кетонам. Кроме того, для них характерны некоторые специфические реакции, обусловленные наличием атома кремния.

Восстановление  $\gamma$ -силилкетонов литийалюминийгидридом приводит к образованию вторичных кремнийсодержащих спиртов<sup>71, 138—140</sup>. Окисле-

ние 4-тритиометилбутилбутанона-2<sup>19</sup> и 5-тритиометилпентанона-2<sup>24</sup> гидробромитом натрия дает кремнийорганические кислоты:

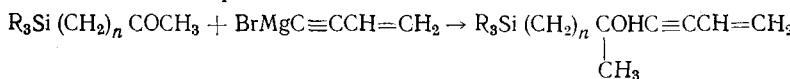


При взаимодействии с магнийбромалкилами получаются третичные кремнийорганические спирты<sup>19, 20, 22, 24, 140</sup>:



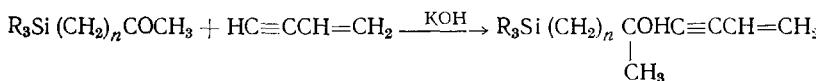
где  $R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $R' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $n = 2, 4$ .

Реакция магнийбромвинилацетилена с  $\gamma$ -,  $\delta$ - и  $\epsilon$ -кремнийорганическими кетонами протекает нормально с образованием кремнийсодержащих винилацетиленовых спиртов<sup>100</sup>:

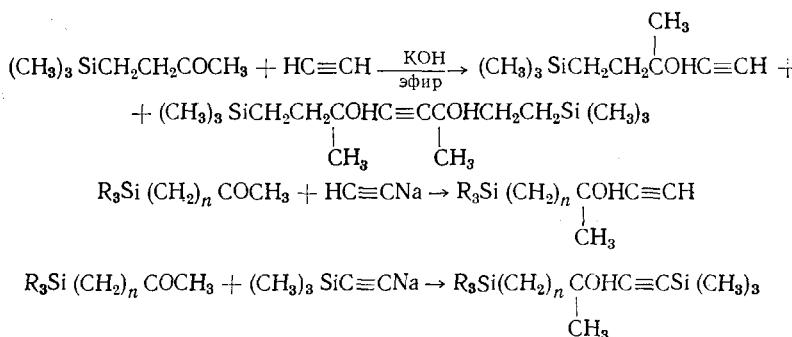


где  $R = CH_3, C_2H_5$ ;  $n = 2 - 4$ .

Эти спирты также синтезированы нами с выходом до 80% взаимодействием кремнийорганических кетонов с винилацетиленом в присутствии едкого кали:



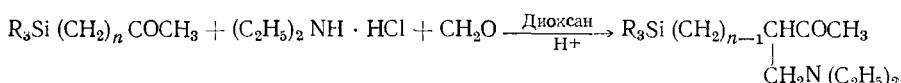
γ-, δ- и ε-Кремнийорганические кетоны вступают во взаимодействие с ацетиленом по реакции Фаворского, а также с натрийацетиленом и его производными, с образованием кремнийацетиленовых карбинолов и гликолей<sup>99, 141–142</sup> с хорошими выходами:



где  $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $n = 2-4$ .

Реакция с 2,4-дinitрофенилгидразином<sup>20, 22, 24, 68, 98, 113, 140</sup>, 3,5-дinitротрбензоилгидразидом<sup>143</sup>, гидроксиламином<sup>20, 168, 144, 145</sup> и семикарбазидом<sup>67, 68, 140</sup> приводит к получению кристаллических кремнийсодержащих гидразонов, оксимов и семикарбазонов.

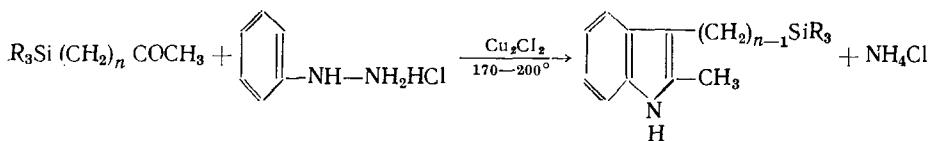
Конденсация кремнийсодержащих кетонов с вторичными аминами и формальдегидом по Маннihu требует сравнительно жестких условий и обязательного применения растворителя — диоксана или спирта<sup>146, 147</sup>:



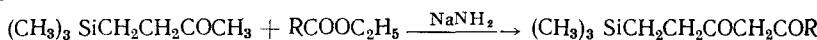
где  $R = CH_3, C_2H_5$ ;  $n = 2-4$ .

Выходы кремнийорганических аминокетонов составляют 40—45 %. Их водорастворимые хлоргидраты физиологически активны: понижают кровяное давление, возбуждают дыхание и обладают спазмолитическим действием. Токсичность этих соединений находится в пределах 250—320 мг/кг.

Взаимодействие солянокислого фенилгидразина с  $\gamma$ -,  $\delta$ - и  $\epsilon$ -кремнийорганическими кетонами по Фишеру приводит к образованию производных индола с кремнийуглеводородным заместителем в  $\beta$ -положении<sup>148</sup>:



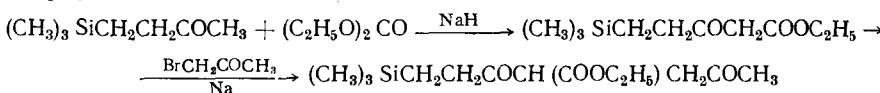
$\gamma$ -Кремнийсодержащие кетоны способны вступать в конденсацию со сложными эфирями в присутствии амида натрия, превращаясь в кремнийорганические  $\beta$ -кетоны<sup>18, 149, 150</sup>:



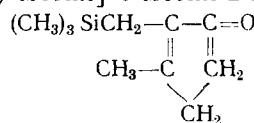
где R = CH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.

По константам диссоциации кремнийорганические  $\beta$ -дикетоны являются более слабыми кислотами, чем ацетилацетон, вследствие индуктивного влияния триметилсилильной группы. Подобно органическим аналогам, они являются хорошими хелатирующими агентами и легко образуют комплексные соединения с солями двухвалентной меди, никеля и бария<sup>18, 149, 151, 152</sup>. Обычно хелаты содержат две молекулы кетона на ион металла.

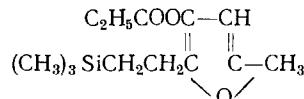
При нагревании 4-триметилсилилбутанона-2 с диэтилкарбонатом в присутствии гидрида натрия образуется  $\beta$ -кетоэфир, последующая обработка которого бромацетоном и натрием дает кремнийсодержащий ди-кетоэфир<sup>18, 153, 154</sup>:



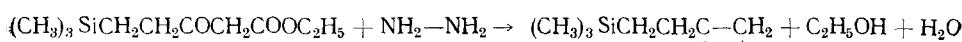
Последний при кипячении с водным раствором едкого натра циклизуется в [(триметилсилил)-метил]-3-метил-2-цикlopентен-1-он:



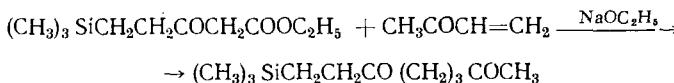
а при обработке смесью серной и уксусной кислот образует кремнийсодержащее производное фурана:



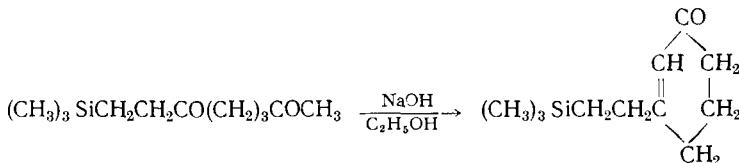
Кремнийорганические  $\beta$ -кетоэфиры конденсируются с гидразингидратом в кристаллические пиразолоны<sup>18</sup>:



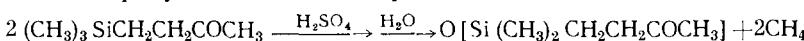
Натрийпроизводное кремнийсодержащего  $\beta$ -кетоэфира присоединяется к метилвинилкетону, с образованием  $\delta$ -дикетона (реакция Михаэля)<sup>18, 155</sup>:



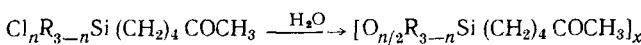
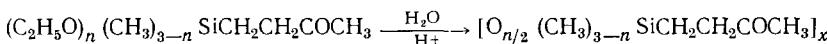
Полученный дикетон при обработке спиртовой щелочью циклизуется в 3-[2-(треметилсилил)-этил]-2-циклогексен-1-он:



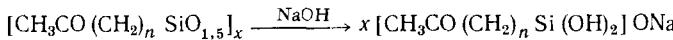
При действии концентрированной серной кислоты на  $\gamma$ - или  $\epsilon$ -кремнийсодержащие кетоны отщепляется одна метильная группа от атома кремния и образуются соответствующие кетосилоксаны<sup>7-9, 19, 109, 156-160</sup>:



$\gamma$ - и  $\epsilon$ -Кетоалкилсилоксаны линейного и циклического строения легко получаются при гидролизеmono- ди- и трифункциональных этокси- и хлоркетоалкилсиланов<sup>159, 160</sup>:



Кипячение кетоалкилсилоксанов с разбавленной щелочью приводит к образованию водорастворимых кетоалкилсиликатов (мононатриевых солей кетоалкилсилантириолов):



где  $n=2,4$ .

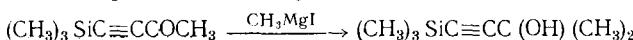
При фотолизе кремнийорганических кетонов происходит главным образом расщепления<sup>161</sup>.

#### 4. Кремнийацетиленовые кетоны общей формулы $\text{R}_3\text{SiC}\equiv\text{CCOR}'$

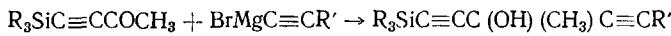
Химию этих кетонов изучили Комаров и Пухнаревич<sup>89, 162-171</sup>. Основной особенностью их является пониженная реакционная способность тройной связи в реакциях с нуклеофильными реагентами. Эта особенность обусловлена сопряжением тройной связи с  $3d$ -орбитами атома кремния, а также взаимным влиянием кремния и карбонильной группы. Присоединение электрофильных агентов и реакции по карбонильной группе происходят по обычной схеме, характерной для органических аналогов<sup>163</sup>.

##### a. Реакции по карбонильной группе

Реакция 4-треметилсилилбутин-3-она-2 с метилмагнийиодидом приводит к получению третичного спирта:



При взаимодействии с винилэтинилмагнийбромидом образуются кремнийацетиленовые гомологи карбинала Назарова, а с магнийбромфенилацетиленом — кремнийорганические диацетиленовые спирты с изолированными тройными связями<sup>164, 165</sup>:



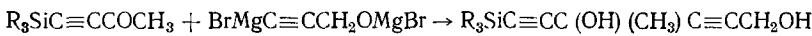
где  $R=CH_3, C_2H_5$ ;  $R'=C_6H_5, CH=CH_2$ .

Реакцией с димагнийдибромацетиленом были синтезированы бис-кремневые триацетиленовые гликоли с изолированными тройными связями<sup>166</sup>:



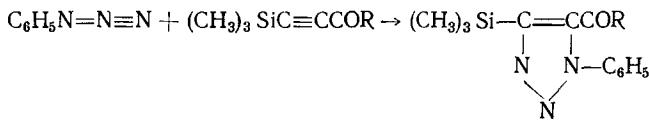
где  $R=CH_3, C_2H_5$ .

Взаимодействие кремний- $\alpha, \beta$ -ацетиленовых кетонов с магний-производными ацетиленовых спиртов приводит к синтезу кремнийорганических диацетиленовых гликолей<sup>167</sup>:



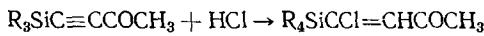
Кремний- $\alpha, \beta$ -ацетиленовые кетоны вступают в реакции с 2,4-динитрофенилгидразином, семикарбазидом, 3,5-динитробензоилгидразидом и гидразингидратом с образованием соответствующих гидразонов<sup>143</sup>.

В результате присоединения фенилазида к триметилсилилалкионам получены кремнийзамещенные триазолы<sup>65</sup>.



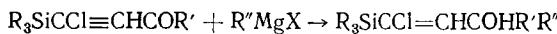
### б. Реакции по тройной связи

При пропускании хлористого водорода через раствор кремний- $\alpha, \beta$ -ацетиленового кетона в ледяной уксусной кислоте образуются кремнийзамещенные  $\beta$ -хлорвинилкетоны<sup>168, 169</sup>:



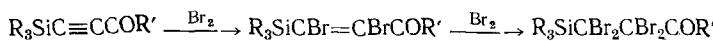
где  $R=CH_3, C_2H_5$ .

Последние являются густыми маслянистыми жидкостями, быстро темнеющими на свету с образованием вязких полимеров. В химическом отношении они менее реакционноспособны, чем органические аналоги. Они не вступают в реакции диенового синтеза с циклопентадиеном и гексахлорциклогексадиеном, не обменивают атом хлора на аллокси-, ацетокси- и гидроксильную группы в обычно применяемых для этого условиях. При взаимодействии кремнийсодержащих  $\beta$ -хлорвинилкетонов с реактивами Гриньяра получены третичные хлораллиловые спирты с хорошими выходами<sup>170</sup>:



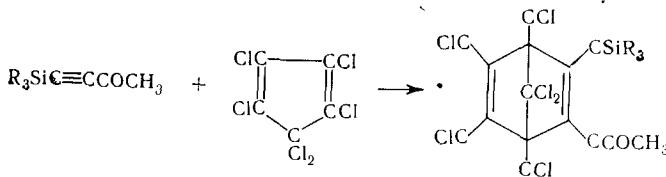
где  $R=R'=CH_3C_2H_5$ ;  $R''=CH_3, C_6H_5$ ;  $X=BrI$

Кремний- $\alpha, \beta$ -ацетиленовые кетоны способны присоединять по кратной связи как одну, так и две молекулы брома, но присоединение второй молекулы проходит с большим трудом<sup>89</sup>:



В отличие от органических аналогов, исследуемые кетоны не присоединяют водород, в обычных условиях в присутствии никеля Ренэя и катализатора Линдлара. Гидрирование в автоклаве при 25 ат приводит к образованию предельных кетонов, не содержащих атома кремния.

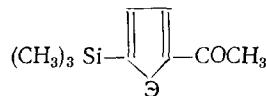
В реакциях с циклопентадиеном и гексахлорцикlopентадиеном выделить аддукты удалось только в случае гексахлорцикlopентадиена, причем потребовались жесткие условия, и выходы соединений были низкими, тогда как органические  $\alpha,\beta$ -ацетиленовые кетоны уже при комнатной температуре реагируют с циклопентадиеном<sup>171</sup>:



Взаимодействие кремний- $\alpha,\beta$ -ацетиленовых кетонов со спиртами и фенолами в присутствии этилата натрия и с диэтиламином обычно сопровождается расщеплением —Si—C-связи. С уксусной и хлоруксусной кислотами в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ — $\text{HgO}$  и при УФ-облучении реакция не идет. С меркаптанами в присутствии метилата натрия или при длительном УФ-облучении реакция также не происходит, тогда как органические ацетиленовые кетоны легко присоединяют одну или две молекулы меркаптана. Попытка осуществить гидратацию кремний- $\alpha,\beta$ -ацетиленовых кетонов под влиянием солей окиси ртути привела лишь к образованию продуктов распада по связи кремний — углерод.

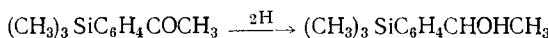
### 5. Ароматические и гетероциклические силилкетоны

Особенность кремнийсодержащих ароматических кетонов типа  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{COR}$  заключается в нестойкости Si—Cарил-связи к действию таких электрофильных реагентов, как  $\text{AlCl}_3$ <sup>50, 51</sup>, а кетонов типа  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COR}$  — к действию окислителей<sup>56</sup>. В то же время окисление гетероциклических кетонов происходит без разрыва Si—C-связи<sup>53, 172</sup>, где Э=O, S:

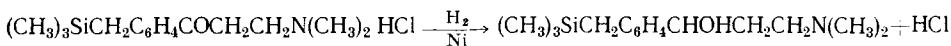


При действии восстановителей, магнийорганических соединений, 2,4-динитрофенилгидразина, гидроксиламина, семикарбазида и в реакции Манниха кетоны этого класса ведут себя подобно органическим аналогам.

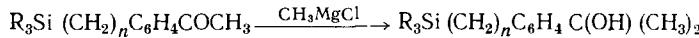
Восстановление 4-триметилсилалацетофенона боргидридом натрия происходит по обычной схеме<sup>173</sup>:



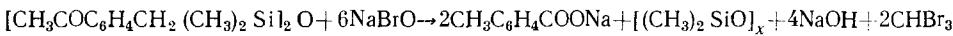
Аналогичным путем из дикетона  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3)_2$  получается гликоль с выходом 91 %. Гидрированием хлоргидратов кремнийорганических аминокетонов над никелем Ренэя получены вторичные аминоспирты, причем наряду с восстановлением имеет место деструкция аминокетонов<sup>174</sup>.



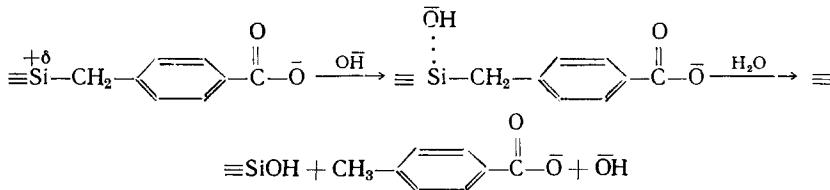
С магнийбромэтилом хлоргидраты кремнийорганических аминокетонов образуют кремнийсодержащие третичные аминоспирты. Кремнийорганические третичные спирты получены также по Гриньяру из бензил- и  $\beta$ -фенилэтилтриалкилсилокетонов<sup>55</sup>:



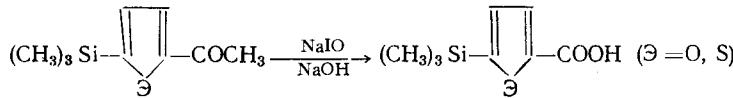
Окисление *бис*-(ацетобензил)-тетраметилдисилоксана гипобромитом натрия в щелочной среде сопровождается распадом молекулы по связи кремний — углерод<sup>56</sup>:



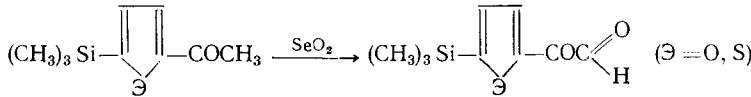
Сравнительно легкое отщепление бензилкарбоксигруппы, по-видимому, связано с перемещением реакционного центра по системе сопряженных связей, в результате чего электронная плотность на атоме кремния снижается и затем Si—C-связь разрывается под действием нуклеофильного агента:



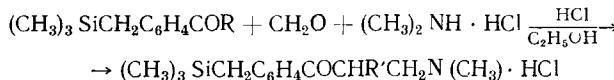
Окисление 2-ацетил-5-триметилсилурана и 2-ацетил-5-триметилсилитиофена гипоидитом происходит без разрыва Si—C-связи и дает соответствующие кислоты<sup>53</sup>:



Двуокись селена окисляет вышеуказанные соединения в кремнийсодержащие глиоксали с выходом 40—70%<sup>172</sup>:



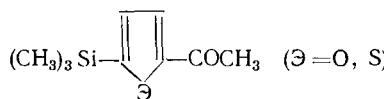
Конденсация триметилсилобензилалкилкетонов с диметиламином и паравормом по Манниху приводит к кремнийорганическим аминокетонам<sup>174</sup>. Однако аминокетоны при этом не были выделены в чистом виде.



где  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; \text{R}'=\text{CH}_3$ .

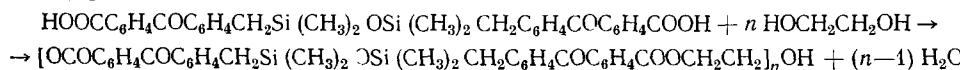
Ароматические кремнийсодержащие кетоны  $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_4\text{COR}'$ , где  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; \text{R}'=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3, \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3; n=0-2$ , реагируют с 2,4-динитрофенилгидразином с образованием кристаллических 2,4-динитрофенилгидразонов<sup>33-34, 52, 55, 60, 91</sup>. Реакция 2,4-динитрофенилгидразина с кетодисилоксантами строения  $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COR}]_2$  может происходить по обеим карбонильным группам<sup>56, 57</sup>.

При действии семикарбазида на кремнийсодержащие ароматические кетоны получаются кристаллические семикарбазоны<sup>34, 60, 91</sup>.  
Гетероциклические кетоны типа

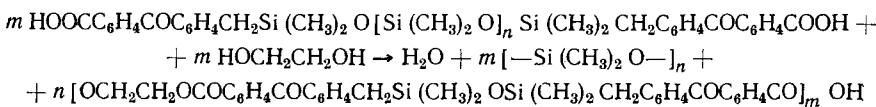


также легко образуют семикарбазоны. В случае *p*-триметилсилилацетофенона  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$  получен кристаллический оксим<sup>34</sup>.

В одной из работ сообщается о реакции поликонденсации кремнийорганических кетодикарбоновых кислот с гликолем при 170—190° в атмосфере азота<sup>58</sup>:

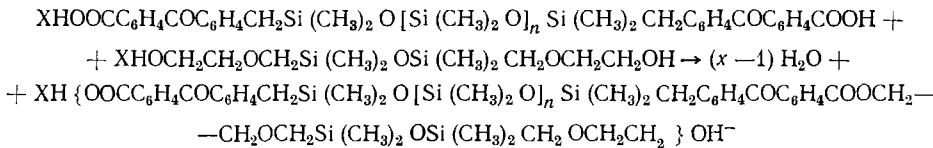


В процессе поликонденсации кремнийорганических кетокислот, содержащих более двух диметилсиликсановых звеньев, может происходить перегруппировка в циклические полидиметилсиликсаны и полиэфиры с дисилоксановым звеном:



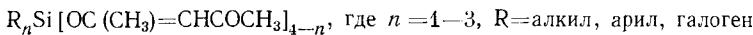
Эти полиэфиры представляют собой стеклоподобные низкоплавкие продукты, хорошо растворимые в органических растворителях.

Поликонденсация кремнийсодержащих дикетодикарбоновых кислот с *bis*-( $\beta$ -оксиэтоксигеметил)тетраметилдисилоксаном протекает по схеме<sup>10</sup>:



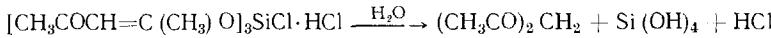
## 6. Комплексы кремнийгалогенидов с $\beta$ -дикетонами и $\beta$ -кетоэфирами

На основании изучения ИК-спектров и спектров ЯМР Вест<sup>105</sup>, Андрианов<sup>107</sup> и Хестер<sup>175</sup> установили, что комплексы ацетилацетона с кремнийгалогенидами имеют строение  $\sigma$ -силил-производных:



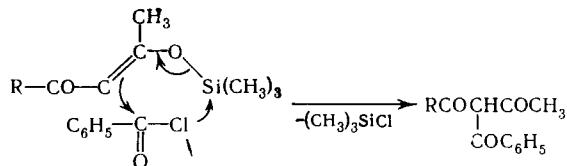
Для триэтилсилилпроизводного этилацетоацетата Андрианов<sup>41</sup> предложил структуру с С-силил-связью  $\text{R}_3\text{Si}[\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5]$ , а Гильман<sup>40</sup> и Вест<sup>176</sup> енольное строение  $\text{R}_3\text{SiOC}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ .

Характерное свойство соединений этого класса — неустойчивость как в кислой, так и в щелочной среде. В водных растворах  $\text{HCl}$  они медленно гидролизуются, в щелочной среде гидролиз происходит мгновенно<sup>105, 107, 177, 178</sup>:



При действии бензоилхлорида на 2-триметилсиликепентен-2-он-4 происходит распад молекулы в результате возможного взаимодействия.

3d-орбит кремния со свободными электронными парами атома хлора бензоилхлорида<sup>179</sup>:



Взаимодействие комплексов с хлоридами тяжелых металлов приводит к образованию кристаллических двойных солей<sup>15, 43, 102, 105</sup>:



где R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, M = Rb, Cu, Zn, Fe, Au, Pt, Sn *n*-валентность металла.

При действии на [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH=C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)O]<sub>3</sub>SiCl·HCl серной кислоты или азотнокислого серебра образуются соответственно кристаллический сульфат [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH=C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)O]<sub>3</sub>Si(HSO<sub>4</sub>) и нитрат [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH=C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)O]<sub>3</sub>SiNO<sub>3</sub><sup>101</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 87.
2. Р. Н. М и л с, Ф. М. Л ю и с, Силикены, «Химия», М., 1964.
3. V. B a z a n t, V. C h v a l o v s k y, J. R a t h o u s k y, Organosilicon Compounds, Prague, Publishing House Czechoslovak Academy Science, 1965.
4. С. Н. Б о р и с о в, М. Г. В о р о н к о в, Э. Я. Л у к е в и ц, Кремнеэлементоорганические соединения, «Химия», Л., 1966.
5. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений (гетероцепные полимеры), под ред. В. В. Коршака, «Наука», М., 1966.
6. К. А. А н д р и а н о в, Методы элементоорганической химии, Кремний, «Наука», М., 1968.
7. L. H. S o m m e r, Ам. пат. 2591736 (1952); С. А., 46, 6435 (1952).
8. L. H. S o m m e r, Англ. пат. 688017 (1953); С. А. 47, 7256 (1953).
9. L. H. S o m m e r, Пат. ФРГ 901289 (1954); С. А., 49, 1363 (1955).
10. К. А. А н д р и а н о в, Л. И. М а к а р о в а, Н. М. Ж а р к о в а, Высокомол. соед., 2, 1378 (1960).
11. P. L. D e В е п п е н е в и л л е, M. J. H u r w i z t, Ам. пат. 2775605 (1956); С. А., 51, 7401 (1957); РЖХим., 1958, 65301.
12. H. E. K l o t z, H. K u c k e r t z, Пат. ФРГ 1193504 (1964); С. А., 63, 18154 (1965).
13. C. E a b o r g, Organosilicon Compounds, London, Butterworths Scientific Publication, 1960.
14. P. G e o r g e, M. R o v e r, J. E l l i o t t e, Chem. Revs, 56, 1067 (1956).
15. W. D i l t h e y, Ber., 36, 923 (1903).
16. F. C. W h i t m o r e, L. H. S o m m e r, J. G o l d, R. E. V a n S t r i e n, J. Am. Chem. Soc., 69, 1551 (1947).
17. C. R. H a u s e r, C. R. H a n c e, Там же, 74, 5091 (1952).
18. L. H. S o m m e r, R. P. R i o c h, Там же, 76, 1606 (1954).
19. L. H. S o m m e r, N. S. M a g a n s, Там же, 72, 1935 (1950).
20. А. Д. П е т р о в, С. И. Садых-Заде и В. М. В д о в и н, ДАН, 100, 711 (1955).
21. А. Д. П е т р о в, В. Ф. М и р о н о в, В. М. В д о в и н С. И. Садых-Заде, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 256.
22. А. Д. П е т р о в, В. М. В д о в и н, ЖОХ, 29, 2910 (1959).
23. В. М. В д о в и н, Р. С у л т а н о в, Е. Д. Л у б у ж, А. Д. П е т р о в, ДАН, 138, 831 (1961).
24. L. H. S o m m e r, F. P. M a c k a y, O. W. S t e w a r d, P. G. C a m p b e l l, J. Am. Chem. Soc., 79, 2764 (1957).
25. А. Д. П е т р о в, В. М. В д о в и н, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1490.
26. М. Ф. Ш о с т а к о в с к и й, Л. М. К а л и б е р д о, Н. В. К о м а р о в, Там же, 1961, 703.
27. М. Ф. Ш о с т а к о в с к и й, Н. В. К о м а р о в, В. Б. П у х н а р е в и ч и А. М. С к л я н о в а, Там же, 1962, 1019.
28. Y. S a k a t a, Yakugaku Zasshi, 82, 929 (1962); С. А., 59, 653 (1963).
29. Э. Я. Л у к е в и ц, М. Г. В о р о н к о в, ХГС, 1965, 39.
30. А. Д. П е т р о в, В. М. В д о в и н, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1366.
31. Н. В. К о м а р о в, О. Г. Я р о ш, Азт. свид. СССР, 177885; Бюлл. изобр., 1966, № 22.

32. Н. В. Комаров, О. Г. Ярош, ЖОХ, **37**, 264 (1967).
33. Р. J. Campagn a and H. W. Post, J. Org. Chem., **19**, 1753 (1954).
34. R. G. Neville, J. Org. Chem., **24**, 111 (1959).
35. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, А. Д. Снегова, ДАН, **112**, 79 (1957).
36. A. G. Brook, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4373 (1957).
37. D. Wittenberg, H. Gilman, Там же, **80**, 4529 (1958).
38. H. Gilman, D. G. Peterson, J. Org. Chem., **23**, 1895 (1958).
39. D. Wittenberg, H. Gilman, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2677 (1958).
40. H. Gilman, R. N. Clark, Там же, **69**, 967 (1947).
41. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 569.
42. A. Rosenheim, W. Loewestamm, L. Singer, Ber., **36**, 1833 (1903).
43. W. Dilthey, Ann. Chem., **344**, 300 (1905).
44. Ю. Н. Вольвов, П. М. Глазер, И. Я. Райкина, Сб. статей общей химии, Изд. АН СССР, **1953**, стр. 976.
45. L. H. Sommег, Ам. пат. 2635108 (1953); С. А., **47**, 6697 (1953).
46. E. Larsson, Kung. Fyssiograf. Saltskap. Lund. Förh. **26**, 145 (1956); С. А., **51**, 16282 (1957); РЖХим, **1958**, 11365.
47. Lin Tzu-Sun, Wu Shih-Huei, Hsu Lin-Yuen, Yu Tung-Yin, Acta chim. Sinica, **26**, 7 (1960); С. А., **55**, 18654 (1961).
48. М. Ф. Шостаковский, В. П. Кузнецова, Н. В. Комаров, ЖОХ, **31**, 2504 (1961).
49. W. E. Evison, F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **1931**, 2774.
50. Б. Н. Долгов, О. К. Панина, ЖОХ, **18**, 1293 (1948).
51. А. Я. Якубовичи Г. В. Мощарев, Там же, **23**, 771 (1953).
52. H. H. Szmant, S. Skendrovich, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2282 (1954).
53. R. A. Venkeser, R. B. Currie, Там же, **70**, 1780 (1948).
54. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев и И. А. Кулиш, ДАН, **100**, 929 (1955).
55. Е. А. Чернышев, Э. Н. Клюкина, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1601.
56. К. А. Андрианов, В. А. Однинец, А. А. Жданов, ЖОХ, **29**, 1499 (1959).
57. К. А. Андрианов, Е. А. Однинец, А. А. Жданов, Там же, **29**, 2702 (1959).
58. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. А. Однинец, Высокомол. соед., **1**, 704 (1959).
59. К. А. Андрианов, Т. А. Угарова, М. А. Сипягина, ЖОХ, **31**, 234 (1961).
60. R. A. Venkeser, H. R. Krysiak, J. Am. Chem. Soc., **76**, 599 (1954).
61. R. Calas, N. Duffault, Rev. frac. corps gras., **3**, 5 (1956).
62. Франц. пат. 1460166 (1957); Organomet. comp., **10**, 208 (1967).
63. D. Wittenberg, P. B. Talukdar, H. Gilman, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3608 (1960).
64. E. V. Wilkus, W. H. Rauscher, J. Org. Chem., **30**, 2890 (1965).
65. L. Birkofer, A. Ritter, H. Uhlenbrauck, Chem. Ber., **96**, 3280 (1963).
66. M. S. Kharasch, N. H. Urry, B. M. Kuderna, J. Org. Chem., **14**, 248 (1949).
67. L. H. Sommer, D. L. Bailey, G. M. Goldberg, C. E. Buck, T. S. Buse, E. J. Evans, F. C. Whithmore, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1613 (1954).
68. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, М. Биску, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 256.
69. Е. А. Чернышев, Там же, **1960**, 80.
70. J. C. Marsden, Ам. пат. 2989559 (1961); С. А., **55**, 22132 (1961).
71. A. G. Brook, J. B. Pierece, Canad. J. Chem., **42**, 298 (1964).
72. Н. В. Комаров, В. К. Роман и Л. И. Комарова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1464.
73. В. К. Роман, Синтез и некоторые превращения  $\gamma$ -,  $\sigma$ -,  $\varepsilon$ -кремнийорганических кетонов, Кандид. диссерт., Иркутск, ИОХ, 1968.
74. А. Д. Петров, С. И. Садых-Заде, ДАН, **121**, 119 (1958).
75. С. И. Садых-Заде, А. Д. Петров, ЖОХ, **29**, 3194 (1959).
76. R. Calas, E. Fraipnet, J. Bonastre, C. r., **251**, 2987 (1960); С. А., **55**, 10350 (1961).
77. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. К. Роман, Авт. свид. СССР, 161745 (1963); Бюлл. изобр., **1964**, № 8.
78. Н. В. Комаров, В. К. Роман, ЖОХ, **35**, 2017 (1965).
79. Ю. Н. Худобин, Н. П. Харитонов, Авт. свид. СССР, 170969 (1965); РЖХим, **1966**, 8Н94П.
80. Л. Н. Машляковский, Л. Ф. Челпанова, ЖОХ, **35**, 2009 (1965).
81. Н. В. Комаров, В. Б. Пухнаревич, С. П. Сущинская, Г. А. Калабин, В. Г. Сахаровский, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1968**, 839.
82. В. Б. Пухнаревич, С. П. Сущинская, В. Г. Сахаровский, Н. В. Комаров, Тезисы докладов III Всес. конф. по химии ацетилена, Душанбе, **1968**, 85.
83. A. G. Brook and G. J. D. Peddle, J. Organomet. Chem., **5**, 106 (1966).
84. A. G. Brook, J. M. Duff, P. F. Jones, N. R. Davis, J. Am. Chem. Soc., **89**, 431 (1967).

85. A. G. Brook, J. B. Pierce, *J. Org. Chem.*, **30**, 2566 (1965).
86. G. J. D. Reddle, *J. Organomet. Chem.*, **14**, 115 (1968).
87. И. И. Собцева, Исследование в области кремнийорганических нитросоединений, Кандид. диссерт., Московский ин-т нефтяной и газовой промышленности, 1967.
88. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. Б. Пухнarevich, Англ. пат. 1059666 (1967); С. А., **66**, 95184П (1967).
89. В. Б. Пухнarevich, Исследование в области непредельных кремнеорганических кетонов, Кандид. диссерт., ИОХ, Иркутск, 1965.
90. Н. В. Комаров, С. В. Кирпиченко, Э. С. Косяцина, Г. А. Калабин, *ЖХХ*, **38**, 2104 (1968).
91. R. G. Severson, R. J. Rosscur, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4557 (1954).
92. A. G. Brook and G. J. D. Reddle, *Canad. J. Chem.*, **41**, 2351 (1963).
93. A. G. Brook, W. W. Limburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 832 (1963).
94. А. Д. Петров, Л. Л. Щуковская, *ДАН*, **86**, 551 (1952).
95. А. Д. Петров, Л. Л. Щуковская, *ЖХХ*, **25**, 1128 (1955).
96. А. Д. Петров, С. И. Садых-Заде, *ДАН*, **85**, 1297 (1952).
97. А. Д. Петров, С. И. Садых-Заде, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 722.
98. С. И. Садых-Заде, Ю. П. Егоров, А. Д. Петров, *ДАН*, **113**, 620 (1957).
99. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. К. Роман, *ЖХХ*, **38**, 382 (1968).
100. Н. В. Комаров, В. К. Роман, *ЖХХ*, **37**, 1663 (1967).
101. W. Dilthey, *Ber.*, **36**, 3207 (1903).
102. W. Dilthey, *Ber.*, **36**, 1595 (1903).
103. R. M. Pike, R. R. Luongo, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1403 (1965).
104. R. M. Pike and R. R. Luongo, Там же, **88**, 2972 (1966).
105. R. West, Там же, **80**, 3246 (1958).
106. J. F. Klebe, Там же, **86**, 3399 (1964).
107. К. А. Андрианов, А. А. Ждалов, Э. А. Каштина, *ЖХХ*, **32**, 297 (1962).
108. L. H. Sotter, Англ. пат. 709691 (1954); *J. Appl. Chem.*, **5**, 1—239 (1955), Abstr.
109. L. H. Sotter, R. P. Pioch, N. S. Magans, G. M. Goldberg, J. Rockett, J. Kerlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2932 (1953).
110. L. H. Sotter, Ам. пат. 2672474 (1954) С. А., **49**, 3241 (1955).
111. Англ. пат. 709689 (1954); С. А., **49**, 6301 (1955).
112. Б. Н. Долгов, Н. Е. Глушкова, Н. П. Харитонов, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1069.
113. Д. Н. Андреев, Э. В. Кухарская, Там же, **1958**, 1397.
114. R. A. Venkates, E. W. Venpnett, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5414 (1958).
115. E. J. Cogey, D. Selbach, R. Freedman, Там же, **89**, 434 (1967).
116. Г. А. Шейхтлер, А. П. Крючкова, *ЖХХ*, **37**, 1160 (1967).
117. А. П. Крючкова, Исследование в области производных кремнийорганических карбоновых кислот, Кандид. диссерт., Московский ин-т нефтяной и газовой промышленности, 1967.
118. V. F. Martinov, Jen-Shih Cho, *Acta chim. Sinica*, **26**, 18 (1960); С. А., **55**, 17611 (1961).
119. K. Ruhmann, S. Rogedda, *J. prakt. Chem.*, **12**, 18 (1960).
120. A. G. Brook, M. A. Quigley, G. J. D. Reddle, N. W. Schwartz, C. M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5102 (1960).
121. D. F. Harnisch, R. West, *Inorg. Chem.*, **2**, 1082 (1963).
122. М. Ф. Шостаковский, Н. И. Шергина, Г. И. Каган, Н. В. Комаров, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 189.
123. W. K. Musker, R. W. Ashby, *J. Org. Chem.*, **31**, 4237 (1966).
124. W. K. Musker, G. J. Larson, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 627 (1966), РЖХим. **1967**, 17B352.
125. K. Yates, F. Agolini, *Canad. J. Chem.*, **44**, 2229 (1966).
126. A. G. Brook, N. V. Schwartz, *J. Org. Chem.*, **27**, 2311 (1962).
127. A. G. Brook, Там же, **25**, 1072 (1960).
128. A. G. Brook, C. M. Wagner, W. W. Limburg, *Canad. J. Chem.*, **45**, 1231 (1967).
129. R. A. Vaughn, W. A. Moscher, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3048 (1958).
130. A. G. Brook, R. Kivisikk, G. E. Legrow, *Canad. J. Chem.*, **43**, 1175 (1965).
131. A. G. Brook, J. M. Duff, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 454 (1967).
132. A. G. Brook, W. W. Limburg, Там же, **89**, 704 (1967).
133. A. G. Brook, S. A. Fieldhouse, *J. Organomet. Chem.*, **10**, 235 (1967); С. А., **58**, 13090 (1968).
134. О. В. Литвинова, Ю. И. Бауков, Н. Ф. Луценко, *ДАН*, **173**, 578 (1967).
135. Ю. И. Бауков, Г. С. Бурлаченко, О. В. Дудукина, И. Ф. Луценко, *Вестник МГУ, сер. хим.*, **1967**, 124.
136. О. В. Дудукина, Е. Н. Крамарова, И. Ф. Луценко, Ю. И. Бауков, *J. Organomet. Chem.*, **11**, 35 (1968).
137. A. G. Brook, D. M. MacRae, W. W. Limburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5493 (1967).

138. S. Вгулolf, Acta chem. scand., **10**, 1143 (1956); РЖХим., **1957**, 37694.
139. T. Perklev, Svensk. Kem. Tidskr., **65**, 253 (1953); С. А., **49**, 1541 (1955).
140. S. Вгулolf, Acta chem. scand., **11**, 724 (1957).
141. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. К. Роман, Авт. свид. СССР, 161742 (1963); Бюлл. изобр., **1964**, № 8.
142. В. К. Роман, Н. В. Комаров, Химия ацетилена, Труды конф., «Наука», М., 1967, стр. 143.
143. М. Ф. Шостаковский, Л. И. Комарова, В. Б. Пухнаревич, Н. В. Комаров, В. К. Роман, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 382.
144. L. H. Sommer, Ам. пат. 2672473 (1954); С. А., **49**, 3241 (1955).
145. L. H. Sommer, Англ. пат. 709690 (1954); С. А., **49**, 6300 (1955).
146. Н. В. Комаров, В. К. Роман, Авт. свид., 199837; Бюлл. изобр. **1967**, № 16.
147. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. К. Роман, М. И. Игнатьева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 209.
148. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. К. Роман, ХГС, **1968**, 1135.
149. L. H. Sommer, Ам. пат. 2634282 (1953); С. А., **47**, 6700 (1953).
150. Англ. пат. 709689 (1954); С. А., **49**, 6301 (1955).
151. Le Grand G. Van Uitert, W. C. Fernelius, J. Am. Chem. Soc., **75**, 457 (1953).
152. Le Grand G. Van Uitert, W. C. Fernelius, Там же, **75**, 3862 (1953).
153. L. H. Sommer, Ам. пат. 2698859 (1955); С. А., **50**, 2663 (1956).
154. L. H. Sommer, Ам. пат. 2803633 (1957); С. А., **52**, 4239 (1958).
155. L. H. Sommer, Ам. пат. 2698860 (1965); С. А., **50**, 2663 (1956).
156. L. H. Sommer, Франц. пат. 1072504 (1954); РЖХим., **1956**, 20355.
157. L. H. Sommer, N. S. Magans, G. M. Goldberg, J. Rockett, R. P. Pioch, J. Am. Chem. Soc., **73**, 882 (1951).
158. L. H. Sommer, J. M. Masterson, O. W. Steward, R. H. Leitheiser, Там же, **78**, 2010 (1956).
159. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. К. Роман, Н. И. Голованова, ЖОХ, **38**, 2309 (1968).
160. В. К. Роман, М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, Труды конф. Иркутского областн. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, Иркутск, **1967**, 163.
161. H. G. Kuivila, R. L. Maxfield, J. Organomet. Chem., **10**, 41 (1967).
162. В. Б. Пухнаревич, Н. В. Комаров, О. Г. Ярош, Химия ацетилена, «Наука», М., 1968, стр. 148.
163. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. Б. Пухнаревич, ЖОХ, **38**, 1172 (1968).
164. Н. В. Комаров, В. Б. Пухнаревич, Авт. свид. СССР, 182149; Бюлл. изобр., **1966**, № 11.
165. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. Б. Пухнаревич, О. Г. Ярош, ЖОХ, **38**, 2303 (1968).
166. Н. В. Комаров, В. Б. Пухнаревич, Авт. свид. СССР, 170970; Бюлл. изобр., **1965**, № 10.
167. Н. В. Комаров, В. Б. Пухнаревич, Авт. свид. СССР 165456; Бюлл. изобр., **1964**, № 19.
168. Н. В. Комаров, В. Б. Пухнаревич, С. П. Меньшикова, Авт. свид. СССР 186478; Бюлл. изобр., **1966**, № 19.
169. Н. В. Комаров, В. Б. Пухнаревич, С. П. Сущинская, ЖОХ, **38**, 1176 (1968).
170. Н. В. Комаров, В. Б. Пухнаревич, С. П. Сущинская, Л. А. Астрафеева, Авт. свид. СССР 194091; Бюлл. изобр., **1967**, № 8.
171. Н. В. Комаров, В. Б. Пухнаревич, Авт. свид. СССР 186475; Бюлл. изобр., **1966**, № 19.
172. R. A. Benkeser, H. Landesman, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2493 (1949).
173. A. E. Senechal, J. Wirth, R. G. Neville, J. Org. Chem., **25**, 807 (1960).
174. Е. М. Черкасова, Г. С. Еркомашвили, Т. Н. Маковская, ЧжАО БИЛ-ГЭ, ДАН, **145**, 841 (1962).
175. R. E. Hester, Chem. a. Ind., **1963**, 1397.
176. R. West, J. Org. Chem., **23**, 1552 (1958).
177. S. K. Dhar, V. Doron, S. Kirschner, J. Am. Chem. Soc., **80**, 753 (1958).
178. S. K. Dhar, V. Doron, S. Kirschner, Там же, **81**, 6372 (1959).
179. L. Birkofe, A. Ritter, H. Vergnaleken, Chem. Ber., **99**, 2518 (1966).
180. L. H. Sommer, Англ. пат. 710249 (1954); J. Appl. Chem. **5**, i-87 (1955), Abstr. Сиб. Отд. АН СССР

Иркутский институт органической химии