

УДК 546.287 + 547.7

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ МОНОАЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Э. Я. Лукевиц и А. Е. Пестунович

Обобщены литературные данные и исследования в области кремнийорганических производных гетероциклов, содержащих один атом азота в цикле.

Рассмотрены методы получения, физические, химические и биологические свойства и практическое применение кремнийорганических производных азотсодержащих гетероциклов, в которых атом кремния связан с атомами углерода или азота гетероцикла непосредственно, а также через атом кислорода или углеродную цепь.

Библиография — 350 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1994
II. Соединения, содержащие группировку Si—C _n -гетероцикл	1995
III. Соединения, содержащие Si—N-связь	2007
IV. Соединения, содержащие Si—O-связь	2015

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние годы кремнийорганические производные азотсодержащих гетероциклов завоевали видное место как в химии кремнийорганических соединений, так и в химии гетероциклических соединений. Достаточно отметить их успешное применение в хроматографическом анализе природных соединений, все расширяющееся использование их в синтезах труднодоступных производных пиридина, пиримидина, птеридина и пурина, а также разработанные на их основе новые методы синтеза нуклеозидов и пенициллинов, чтобы убедиться в той важной роли, которую кремнийорганические производные азотсодержащих гетероциклов играют в препаративной органической химии. С другой стороны, изучение реакций кремнийорганических соединений с производными азотсодержащих гетероциклов и исследование химических, физических и физико-химических свойств полученных соединений дают ценную информацию о строении и реакционной способности этих гетероциклов.

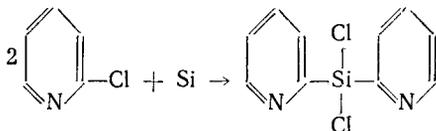
Впервые данные по кремнийорганическим производным азотсодержащих гетероциклов систематизированы в обзоре¹, включающем сведения о работах, опубликованных до 1965 г. К настоящему времени количество работ в этой области и разнообразие их содержания настолько увеличилось, что целесообразно обобщить их в отдельных обзорах. Мы считали необходимым, в первую очередь, рассмотреть результаты исследований по кремнийорганическим производным азотсодержащих гетероциклов с одним атомом азота в цикле, опубликованные до ноября 1970 г.

II. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ГРУППИРОВКУ Si—C_n—ГЕТЕРОЦИКЛ

А. Методы получения

1. Прямой синтез

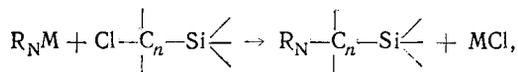
Возможности применения прямого синтеза, являющегося основным промышленным способом получения алкил- и арилхлорсиланов, в ряду азотсодержащих гетероциклических соединений почти не изучены. Лишь в двух патентах указано, что при пропускании 2-хлорпиридина над кремнием или кремниймедным сплавом при 350—380° образуется бис-(2-пиридил)дихлорсилан^{2, 3}:



Аналогично реагирует и 2-бромпиридин. Галогенпроизводные других гетероциклов в этой реакции не применялись.

2. Металлоорганический синтез

Общий метод получения кремнийорганических производных азотсодержащих гетероциклов, в которых атом кремния связан с углеродным атомом гетероцикла непосредственно, а также с атомами углерода и азота гетероцикла через углеродную цепь, основан на взаимодействии литий-, калий- или магнийорганических производных гетероциклов с органилхлорсиланами ($n=0$) или органил (хлоралкил)силанами ($n>0$):



(R_N=N-(при $n > 0$) или C-гетерил; M=Li, K, MgBr)

По этому способу, используя С-литийорганические производные, были получены N-метил-2-пиррилсиланы⁴, N-бензил-5-индолинилсиланы⁵, N-алкил-1- и N-алкил-3-карбазолилсиланы^{6, 7}, 2-бензотиазолилсиланы⁷, 2-пиридилсиланы⁸⁻¹⁰, 3-пиридилсиланы^{11, 12}, β-2- и β-(4-пиридил)этилсиланы^{13, 14}, 2,3,5,6-тетрахлор-4-пиридилсиланы¹⁵ и 10-метил-9,10-дигидро-9-акридилсиланы¹⁶. При этом выходы триорганилпиридилсиланов⁸⁻¹¹ колеблются от 16 до 50%. Трифенил(N-алкил-3-карбазолил)силаны образуются с большими выходами, чем 1-изомеры. Так, например, если 9-этил-3-карбазолиллитий образует трифенил(9-этил-3-карбазолил)силан с выходом 64%, то выход 1-изомера составляет лишь 8%. Выход последнего несколько повышается при применении вместо трифенилхлорсилана трифенилбромсилана⁷. Такая замена хлорсилана на бромсилан приводит к повышению выхода с 5 до 19% трифенил(2-бензотиазолил)силана⁷.

N-Литийорганические производные применяли для получения пиперидов триорганилсилилуксусных кислот из их эфиров¹⁷.

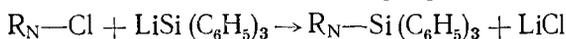
N-Калиевые производные азотсодержащих гетероциклов использованы для синтеза кремнийорганических фталимидов¹⁸⁻²¹, а также триорганил(N-пиррилметил)силанов⁴.

При взаимодействии пиколилкалия с галогенсиланами образуются пиридилметилсиланы²². Если исходный пиколилкалий получен из амида калия, то после его реакции с триметилхлорсиланом из реакционной сме-

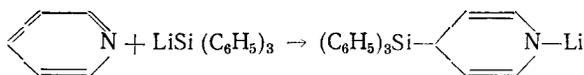
си кроме триметил(2-пиридилметил)силана удается выделить и 2-бис-(триметилсилил)метилпиридин²².

C-Магнийорганические производные применены для получения триалкил(2-пиридил)силанов^{11, 23}, диорганил(2,3,5,6-тетрахлор-4-пиридил)силанов¹⁵ и триорганил(8-алкокси-5-хинолил)силанов²⁴.

Для получения C-силилированных производных азотсодержащих гетероциклов можно применять также кремнийметаллоорганические соединения, в частности трифенилсилиллитий и (триорганилсилил)органиллитий. При этом, в случае галогензамещенных гетероциклов, протекает реакция замещения атома галогена на триорганилсилильную группу:



а в случае незамещенных гетероциклов — реакция присоединения, например,



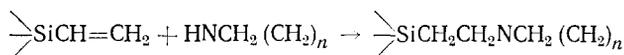
Так, при взаимодействии трифенилсилиллития с пентахлорпиридином в растворе тетрагидрофурана (ТГФ) при -70° образуется трифенил(2,3,5,6-тетрахлор-4-пиридил)силан²⁵ (наряду с гексафенилдисиланом и 4,4'-октахлордипиридиллом), при реакции с 2- и 3-бром(9-алкил)карбазолами — трифенил(9-алкилкарбазолил)силаны^{7, 26}, при реакции с 2-, 3- и 4-хлор(10-этил)фенотиразином — соответствующие трифенил(10-этилфенотиразинил)силаны²⁶. Трифенилсилиллитий расщепляет связь C—O, в N-алкоксиметилпиперидинах с образованием трифенил(N-пиперидилметил)силана²⁷.

Трифенилсилиллитий присоединяется к пиридину²⁸ в положение 1,4 и к акридину^{16, 29} в положение 9, 10. Аналогично протекает реакция акридина с *p*-триметилсилилфенилмагнийбромидом³⁰. В случае же хинолина присоединение *p*-триметилсилилфениллития³¹ и 2-трифенилсилил-5-тиениллития³² происходит в положение 1, 2.

Присоединение триметилсилилфениллития к карбонильной группе 2-пиридилфенилкетона приводит к образованию триметилсилилфенил(2-пиридил)фенилкарбинола³³.

3. Аминирование алкенилсиланов

Азиридин^{34–42}, пирролидин^{36, 37}, пиперидин^{36, 37, 39, 43} и пергидроазепин⁴⁴ присоединяются к винилсиланам в присутствии лития, натрия, калия или их амидов:



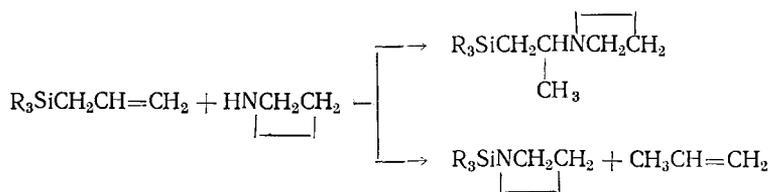
Присоединение пирролидина и пиперидина к триэтилвинилсилану в присутствии металлического лития начинается при комнатной температуре и протекает с некоторым саморазогреванием^{36, 37}. Выходы продуктов реакции через 2 часа составляют 70—72%. Скорость присоединения азиридина значительно ниже (выход 39%), а пиррол в этих условиях не присоединялся к триэтилвинилсилану даже в течение 25 час.³⁷

При нагревании триэтилвинилсилана с азиридином в присутствии натрия в течение 7 час. при 100° триэтил[2-N-азиридинилэтил]силан образуется с выходом 90%. В присутствии амида натрия эта реакция заканчивается уже через 2 часа при 50° . Метилдифенилвинилсилан легко присоединяет азиридин даже при комнатной температуре.

Скорость реакции присоединения пиперидина к триорганилвинилсиланам в присутствии пиперидида лития в зависимости от органических радикалов, связанных с атомом кремния, увеличивается в ряду диметилэтокси- < триэтил- < триметил- < диметилфенил- < метилдифенил³⁹, что, по-видимому, связано с повышением в этом ряду полярности двойной связи, способствующим нуклеофильной атаке. Понижение скорости реакции в случае этоксипроизводных может быть обусловлено тем, что часть катализатора расходуется на расщепление Si—OC₂H₅-связи³⁹. Скорость реакции присоединения пиперидина к триорганилвинилсиланам в растворе ТГФ примерно в два раза выше, чем при проведении реакции в бензоле или гептане³⁹. Применение ТГФ позволяет также иногда понизить температуру реакции аминирования и повысить выход продуктов реакции³⁸.

При взаимодействии органилвинилгидридсиланов с азиридином в присутствии лития одновременно протекают реакции дегидроконденсации и присоединения, притом относительная скорость последней возрастает при переходе от диэтилвинилсилана к дифенилвинилсилану. Введение азиридинового радикала у атома кремния также повышает скорость реакции присоединения⁴⁰.

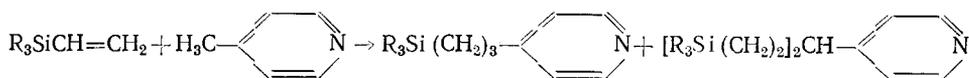
Удаление двойной связи от атома кремния в соединениях R₃Si(CH₂)_nCH=CH₂ (n=0, 1, 2) понижает скорость реакции присоединения азиридида. При этом в случае аллилсиланов наряду с присоединением часто наблюдается β-распад^{34, 45}:



Триметил(γ-бутенил)силан не вступает в реакцию с азиридином в присутствии NaNH₂ даже при нагревании до 100°. В противоположность этому *p*-(триметилсилил)стирол легко присоединяет азиридин³⁴ уже при 50°.

Присоединение пиперидина к 1-триэтилсилилбутадену-1,3 в присутствии натрия дает смесь продуктов 1,4- и 3,4-присоединения⁴⁶, а при взаимодействии 1-триметилсилилбутен-3-ина-1 с пиперидилитием кроме нормального продукта присоединения к двойной связи образуется и соответствующий ему алленовый амин⁴⁷.

При нагревании триметилвинилсилана с 4-метилпиперидином при 55° в присутствии натрия в течение 3—6 часов образуются продукты моно- (43%) и диприсоединения (49%)⁴⁸:

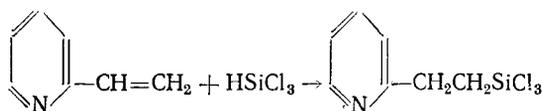


Применение в качестве катализатора металлического калия изменяет соотношение продуктов реакции в сторону увеличения выхода дисилилпроизводного (30 : 60).

4. Гидросилилирование гетерилалкенов и -алкинов

Трихлорсилан присоединяется к 2-винилпиперидину в присутствии триэтиламина и трибутиламина, образуя с высоким выходом (91% в случае триэтиламина) β-(2-пиперидилэтил)трихлорсилан⁴⁹. Однако эта реакция

гладко протекает и в отсутствие каких-либо катализаторов^{49–53}:



Высокие выходы продуктов гидросилилирования наблюдаются также при взаимодействии трихлорсилана с 4-винилпиридином и 2,6-диметил-4-винилпиридином⁵⁴.

Первой стадией этой реакции является образование комплекса $\text{HSiCl}_3 \cdot n\text{V}$ (V-винилпиридин, $n=3$ для 4-винилпиридина, $n=4$ для 2-винилпиридина)⁵⁵. Комплекс трихлорсилана с 2-винилпиридином разлагается уже при комнатной температуре с выделением тепла, и образуется продукт гидросилилирования⁵⁵.

Алкилхлоргидросиланы и алкиларилхлоргидросиланы присоединяются к 2-винилпиридину, 4-винилпиридину и 2,6-диметил-4-винилпиридину в присутствии катализатора (N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин и Cu_2Cl_2) с образованием β -аддуктов⁵⁶.

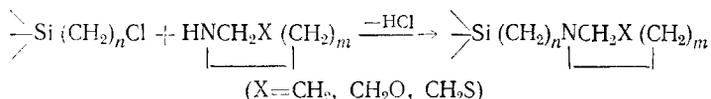
При гидросилировании 2- и 4-винилпиридинов триалкилсиланами в присутствии платинохлористоводородной кислоты образуется смесь α - и β -аддуктов с преобладанием первого⁵¹. Пентаметилдисиоксан^{57–59} и *сим*-тетраметилдисиоксан⁵⁷ в этой реакции образуют α -аддукты, гептаметилциклотетрасилоксан — смесь α - и β -изомеров⁵⁷.

В присутствии платинохлористоводородной кислоты осуществлено также гидросилилирование 2-аллилоксипиридина^{60, 61}, N-виниллактамов^{62, 63}, N-винилсукцинимидов⁶⁴ и N-(аллилоксиметил)фталимида⁶⁵.

При гидросилировании N-пропаргилпирролидина⁶⁶, N-пропаргилперирина^{66, 67} и N-пропаргилморфолина⁶⁶ триэтилсиланом в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образуются γ -аддукты *транс*-строения. При переходе от триэтилсилана к метилдIBUTИЛСИЛАНУ, 3H-гептаметилтрисиоксану и триэтоксисилану постепенно возрастает содержание β -аддукта в продуктах реакции и в случае последнего количества γ - и β -аддуктов почти равны⁶⁷.

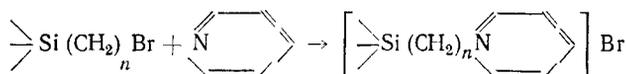
5. Амнирование (галогенорганил)силанов

Триорганил(галогеналкил)силаны в присутствии акцепторов галогеноводорода (поташ, триэтиламин, избыток гетероциклического амина) силилируют аминогруппу азиридина⁴², пирролидина^{66, 68}, пиперидина^{43, 68–70}, морфолина^{44, 68, 71}, тиаморфолина⁴⁴ и пергидроазепина^{44, 72}:



Аналогично протекает N-кремнийалкилирование фталимида¹⁸, а из диимида пиромеллитовой кислоты и *бис*-(хлорметил)тетраметилдисиоксана таким путем получены кремнийсодержащие полиимиды⁷³.

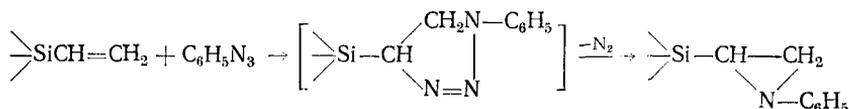
При продолжительном нагревании галогеналкилсилоксанов с пиридином образуются соответствующие кремнийорганические пиридиновые соли^{74–77}:



Кремнийорганические гетероциклические амиды и эфиры N-гетерилалканолов получены взаимодействием хлорангидридов триметилсилилбензойной и триметилсилилфенилуксусной кислот с гетероциклическими аминами ^{78, 79} и N-гетерилалканами ⁸⁰.

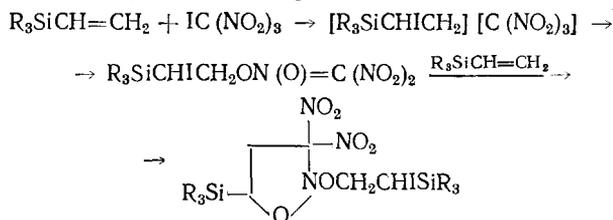
6. Реакции циклизации

Кремнийорганические производные азиридина получены взаимодействием винилсилоксанов с фенилазидом ^{58, 81} при комнатной температуре или бензилазидом ⁸² при 60—80°. Первой стадией этой реакции, возможно, является присоединение фенилазида к винильной группе с образованием пятичленного цикла, который выделяет молекулу азота и превращается в N-фенилазиридинилпроизводное:



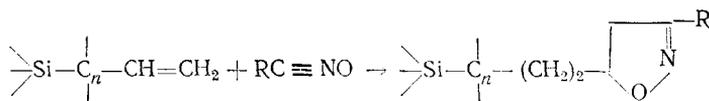
Выходы C-азиридинилпроизводных при 40-дневной реакции винилгептамилциклотетрасилоксана и 3-винилгептамилтрисилоксана с фенилазидом не превышают 11%. Аллилсилоксаны реагируют с $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ еще труднее ⁸¹. Бензилазид присоединяется к 3-винилгептамилтрисилоксану несколько легче ⁸². При проведении реакции в растворе петролейного эфира при 30—40° в течение 10 дней выход продукта реакции составлял 40,5%.

Присоединение иодтринитрометана к триметилвинилсилану в растворе CCl_4 приводит к образованию производного изоксазолидина ^{83, 84}:



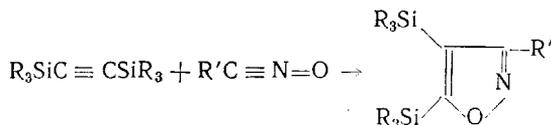
Продуктом реакции триметилаллилсилана с иодтринитрометаном является N-(триметилсилокси)-3,3-динитро-5-(триметилсилилметил)изоксазолидин ⁸³.

Кремнийорганические производные изоксазолидина синтезированы присоединением окисей нитрилов к винил-⁸⁵, аллил-⁸⁵, и винилэтинил(триорганил)силанам ^{86, 87}:

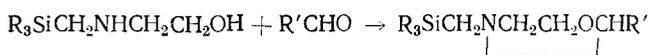


а также конденсацией винилсилоксанов с 1,4-динитробутаном в присутствии фенилендиизоцианата и триэтиламина и реакцией алкенилсилоксанов с 1,2-дихлорглиоксимом в присутствии триэтиламина ⁸⁸.

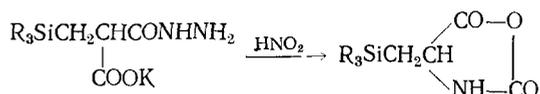
При реакции этинилсиланов с окисями нитрилов образуются изоксазолилсиланы ⁸⁵:



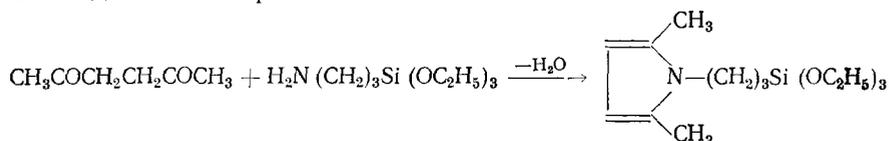
Конденсацией кремнийорганических аминоспиртов с альдегидами получены *N*-оксазолидинилалкилсиланы⁸⁹:



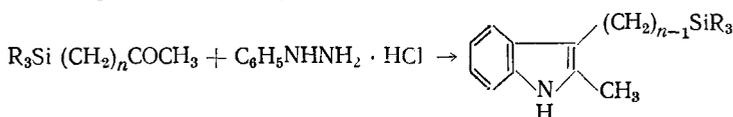
Под действием азотистой кислоты моногидразид (триметилсилилметил)малоновой кислоты циклизуется в производное оксазолидиндиона⁹⁰:



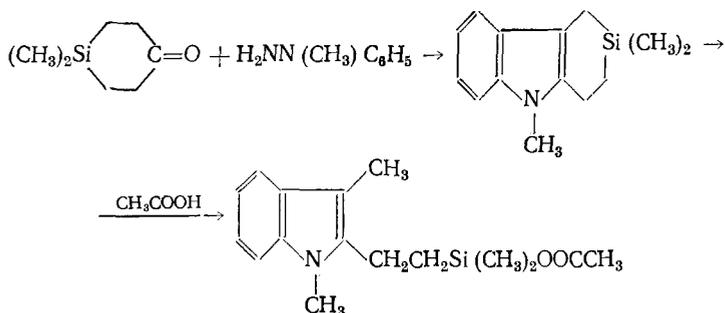
N-Пирриалкилсиланы получены из 1,4-дикетонов и аминоалкилсиланов^{91, 92}. Так, γ -(2,5-диметилпиррил)пропилтриэтоксисилан образуется при нагревании гексадиона-2,5 с γ -аминопропилтриэтоксисиланом в течение одного часа при 140—150°:



Конденсацией γ -, δ - и ϵ -кремнийсодержащих кетонов с солянокислым фенолгидразином при 170—200° в присутствии полухлористой меди получают кремнийорганические производные индола^{93—95}:

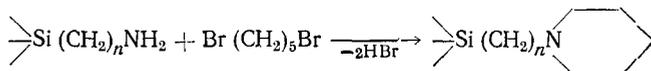


При кипячении 4,4-диметил-4-силациклогексанона с 1-метил-1-фенилгидразином в ледяной уксусной кислоте образуется диметилсилатетрагидрокарбазол, который далее превращается в производное индола⁹⁶:



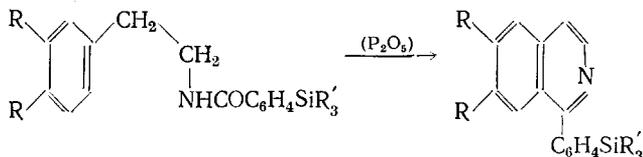
Нагревание до кипения раствора *p*-(триметилсилил)бензиламина и итаконовой кислоты в пиридине приводит к образованию *N*-(*p*-триметилсилилбензил)-4-карбокси-2-пирролидона²⁹.

Триорганил(2-пиперидиноэтил)силаны и триорганил(3-пиперидинопропил)силаны синтезированы взаимодействием 2- и 3-аминоалкилсиланов с 1,5-дибромпентаном⁹⁷:



Аналогично конденсацией аминоалкилсиланов с 2,2,4,4-тетранитропентандиолом-1,5 получены 2,2,4,4-тетранитропиперидиноалкилсиланы^{98, 99}.

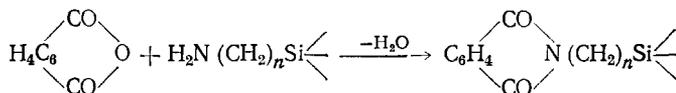
1-Триметилсилилфенил- и 1-триметилсилилбензилпроизводные изохинолина синтезированы циклизацией β -арилэтиламидов соответствующих триметилсилиларилкарбоновых кислот в толуоле под действием пятиоксида фосфора или фосфороксихлорида ⁷⁸:



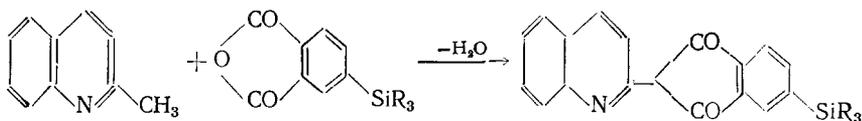
7. Другие методы

Реакцию Манниха с применением пиперидина и морфолина использовали для аминотетирования триорганилэтинилсиланов ¹⁰⁰ и (триметилсилилметил)ацетофенона ¹⁰¹.

Кремнийорганические производные сукцинимиды ^{102, 103} и фталимида ¹⁰²⁻¹⁰⁵ образуются при взаимодействии ангидридов дикарбоновых кислот с аминоалкилсиланами:

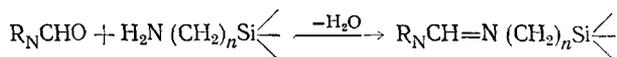


Если при этом использовать аминоалкил(алкокси)силаны, то в результате гидролиза алкоксигрупп выделяющейся при конденсации водой и дальнейшей поликонденсации фталимидоалкилсиланолов образуются полимерные продукты. Триалкилсилилфталимиды получены также нагреванием ангидридов 3- и 4-триметилсилилфталевых кислот с мочевиной при 170°. Конденсация этих же ангидридов с хинальдином приводит к образованию соответствующих хинофталонов ¹⁰⁶:



Кремнийзамещенные N-гетерилалканола получают раскрытием окспанового кольца оксиранилалкилсиланов азиридином ¹⁰⁷ или фталимидом ¹⁰⁴.

Взаимодействием гетероциклических альдегидов с аминоалкилсиланами получены кремнийорганические альдимины:

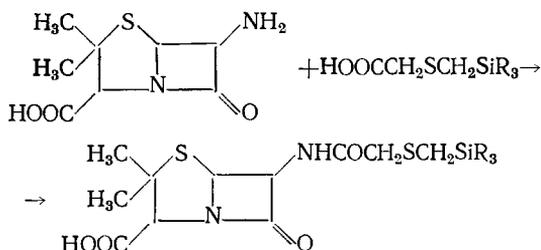


Реакция применена для получения производных индола ¹⁰⁸, оксазола ¹⁰⁸, бензизоказола ^{108, 109}, тиазола ¹⁰⁹, бензитиазола ¹⁰⁹, пиридина ¹⁰⁸ и акридина ¹⁰⁸.

Кремнийорганические производные карбазола получены реакцией карбазола с хлорангидридом триметилсилилуксусной кислоты в присутствии хлорного олова ¹¹⁰; кремнийорганические эфиры никотиновой кислоты — нагреванием хлоралкилсиланов с никотинатом натрия ¹¹¹; полимерные пиридилалкилсилилалкилены — сополимеризацией 4-винилпиридина с метилаллилсилациклобутаном ¹¹².

Кремнийсодержащий пенициллин синтезирован взаимодействием 6-аминопенициллановой кислоты с триметилсилилметилмеркаптоуксусной

кислотой в среде ацетона, с применением N,N' -дициклогексилкарбодимида в качестве конденсирующего средства¹¹³:



Б. Физические свойства

Электронные^{8, 11, 114}, колебательные^{4, 15, 17, 55, 66, 67, 83, 86, 106, 115–118} и спектры протонного магнитного резонанса (ПМР)^{9, 10, 15, 25, 46, 48, 51, 57, 65, 66, 86, 96, 115, 119} кремнийорганических производных азотсодержащих гетероциклов в основном применяли для подтверждения строения синтезированных соединений.

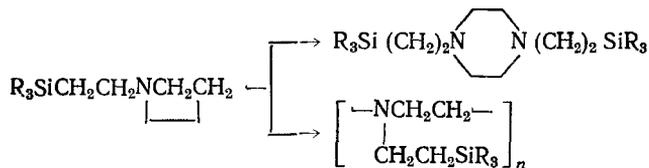
На основании сравнения расчетного и экспериментального электронного спектра триметил(2-пиридил)силана высказано предположение о взаимодействии π -электронов гетероцикла с вакантными орбиталями кремния¹¹⁴. Однако триметил(2-пиридил)силан является более сильным основанием, чем 2-трет.-бутилпиридин (pK_a , по данным потенциометрического титрования, равны 6,63 и 5,76 соответственно). Триметил(4-пиридил)силан слабее 4-трет.-бутилпиридина, основность которого выше, чем у 2-изомера¹¹⁹.

Изменения в УФ-спектрах растворов триалкил(пиридил)силанов использованы для исследования кинетики их сольволиза¹¹. Стереохимию этой реакции изучали определением оптической активности 1-нафтилфенилметил(2-пиридил)силана и продуктов его метанолиза и гидролиза⁸.

В. Химические свойства

1. Термические превращения

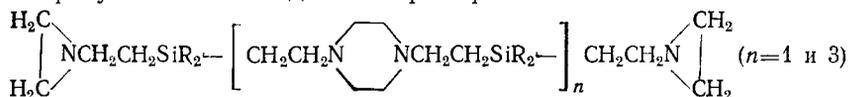
Триорганил(2-N-азиридинилэтил)силаны после нагревания при 200° в течение 5 час. остаются неизменными. Повышение температуры до 250–300° приводит к образованию значительных количеств продуктов термического превращения, причем наряду с продуктами циклодимеризации в производные пиперазина образуются и продукты большего молекулярного веса за счет раскрытия азиридинового кольца^{117, 118, 120}:



При нагревании триэтил(2-N-азиридинилэтил)силана в присутствии иодистого натрия единственным продуктом реакции является соответствующее производное пиперазина, выход которого повышается с 22% при молярном соотношении реагентов 1:0,2 до 50% при их эквимолярном соотношении¹²⁰. Выход полимера и степень полимеризации в значительной мере зависят от природы радикалов, связанных с атомом кремния. Так, например, если $R = C_2H_5$, то при его нагревании при 275°

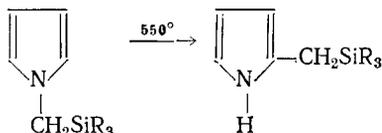
образуется тетрамер с выходом $\sim 7\%$. В случае же диметилфенил- и диметилэтоксипроизводных получают 70—80% соединений с $n=5-9$ ¹¹⁷. Комплексы азиридирилалкилсиланов с хлористым цинком полимеризуются уже при 100°, образуя полимеры с $n=80-300$ ¹¹⁷.

Диалкилди(2-N-азиридирилэтил)силаны при нагревании до 250—300° образуют линейные ди- и тетрамеры¹¹⁸:



Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию сшитых нерастворимых полимеров¹¹⁸.

Нагревание триметил(N-пиррилметил)силана при 550° вызывает его изомеризацию в триметил(2-пиррилметил)силан⁴:



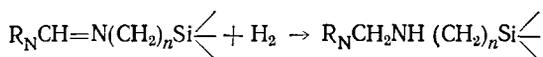
2. Восстановление

Восстановление кремнийорганических производных азотсодержащих гетероциклов применяли для получения производных с гидрированными кольцами, а также для превращения функциональных групп, находящихся в боковой цепи гетероцикла или же связанных с атомом кремния.

Так, каталитическим восстановлением ($\text{H}_2 + \text{PtO}_2$) пиридилсиланы³³ и пиридилалкилсилоксаны¹²¹ были превращены в соответствующие пиперидилсиланы и пиперидилалкилсилоксаны, а трифенил(9-акридил)силан ($\text{Zn} + \text{HCl}$) — в трифенил(9,10-дигидро-9-акридил)силан¹⁶.

Алюмогидридом лития восстанавливались циано- и карбэтоксигруппы карбофункциональных индолилсиланов⁵, амидные группы замещенных пиперидил- и морфолидорганилсиланов⁷⁸, алкоксигруппы азиридирилалкил (алкокси)силанов³⁸.

Альдимины, полученные из гетероциклических альдегидов и кремнийорганических аминов, каталитически гидрировались в амины:

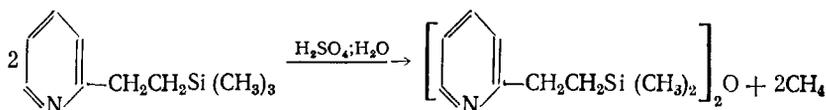


Так были получены производные индола¹²², оксазола¹²², бензизоксазола¹²², пиридина¹²² и акридина¹²².

Триметилсилалметилфенил(пиперидиноалкил)кетоны в присутствии никеля Ренея были восстановлены в соответствующие карбинолы¹⁰¹.

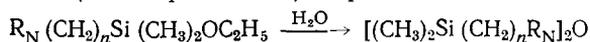
3. Реакции образования силоксанов

Триметил[β-(2-пиридил)этил]силан под действием концентрированной серной кислоты отщепляет метильную группу. В результате последующего гидролиза получен 1,3-бис[β-(2-пиридил)этил]тетраметилдисилоксан, образующий в присутствии KOH сополимеры с алкил- и ариллосилоксанами^{13, 14}:



Аналогично получены пиперидил^{97, 121} и карбазолилалкилполисилоксаны¹¹⁰.

При щелочном гидролизе диалкил(N-гетерилалкил)этоксисиланов образуются 1,3-бис(N-гетерилалкил)тетраметилдисилоксаны:



где R_N = азиридирил¹¹⁶, пирролидил⁶⁸, пиперидил⁶⁸ и морфолил⁶⁸.

Аналогично гидролизуется диметил[β -(3-метил-2-карбазолил)этил]-ацетоксисилан⁹⁶.

При щелочном гидролизе метил(2-N-азиридирилэтил)диэтоксисилана образуется циклический тример, гидролиз же 95%-ным этанолом приводит к образованию линейного трисилоксана с концевыми этокси-группами. Гидролиз избытком воды дает полисилоксановое масло, затвердевающее при стоянии¹¹⁶.

Полисилоксаны получены при гидролизе метил(2-сукцинимидоэтил)дихлорсилана⁶⁴, (3-сукцинимидопропил)триэтоксисилана^{102, 103}, (3-фтал-имидопропил)триэтоксисилана^{102, 103} и метил[γ -(2-пиридилокси)пропил]диэтоксисилана⁶¹. Полисилоксановые смолы, полученные при гидролизе [β -(2-пиридил)этил]трихлорсилана и его 4-аналога не теряют растворимость в инертных растворителях даже после нагревания до 105° в течение 24 час.^{49, 50, 54}.

4. Десилилирование

Связь атома кремния с гетероциклом (Si — C) в трифенил(9-этил-3-карбазолил)силане и трифенил(9-этил-1-карбазолил)силане легко расщепляется хлористым водородом в ледяной уксусной кислоте⁷. При этом частично расщепляется и связь Si—C₆H₅.

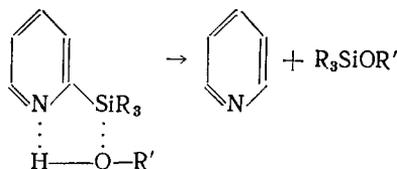
Триметил(9-этил-3-карбазолил)силан при реакции протодесилилирования HClO₄ в водном метаноле является более реакционноспособным, чем соответствующие производные дибензофурана и дибензотиофена⁶.

Трифенил(9-этил-1-карбазолил)силан расщепляется раствором щелочи в водном диоксане или этаноле, но заметно труднее, чем соответствующие производные дибензофурана и дибензотиофена. Трифенил-(9-этил-3-карбазолил)силан в указанных условиях оказывается устойчивым⁷.

Триметил(2-пирридилметил)силан спиртовой щелочью расщепляется значительно труднее триметилбензилсилана⁴.

Связь Si — CH₂CO в пиперидиде метилдиэтилсилилуксусной кислоты¹⁷ количественно расщепляется 5%-ной соляной кислотой даже при 0°.

Триметил(2-пиридил)силан в отличие от 3- и 4-изомеров легко реагирует с водой, метанолом или этанолом, образуя пиридин и триметилсиланол или триметилалкоксисилан^{11, 123}. Относительные скорости десилилирования при 50° в воде, метаноле и этаноле составляют 740 : 120 : 1. Высшие спирты в эту реакцию не вступают. Реакция десилилирования триметил(2-пиридил)силана водой ингибируется кислотами, в то время как щелочи не изменяют ее скорости. Реакция имеет первый порядок по силану, большую отрицательную энтропию активации и не обнаруживает изотопного эффекта. На основании этих данных можно предполагать, что десилилирование протекает через пятичленный циклический комплекс¹¹:

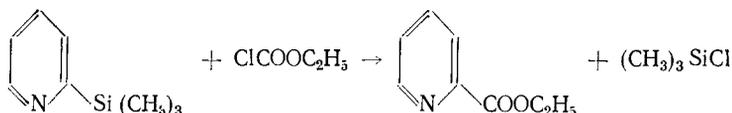


Выдвинутый механизм подтверждается тем, что гидролиз и метанолиз оптически активного 1-нафтилфенилметил (2-пиридил)силана протекает с сохранением конфигурации⁸.

Триметил (2-пиридил)силан гидролизуется значительно быстрее триметил (2-пиридил)германия, но медленнее триметил (2-пиридил)станнана¹²⁴. Относительные скорости гидролиза Si, Ge и Sn-производных — 1 : 10⁻⁴ : 22.

Скорость метанолиза триалкил (2-пиридил)силанов в зависимости от радикалов, связанных с атомом кремния, уменьшается в следующем порядке: диметил > триметил > трифенил > триэтил¹⁰. Скорость расщепления Si—C-связи метиламещенных 2-триметилсилилпиридинов 2-(СН₃)₃Si(С₅Н₃Н)R водой в зависимости от положения R и относительная скорость десилилирования при 30,2°: 4-метил-(1,70) > 6-метил-(1,59) > 3-метил-(1,58) > H(1) > 5-метил(0,71). Эта же последовательность в основном сохраняется и при метанолизе. Исключение составляет лишь триметил (3-метил-2-пиридил)силан, который в этом случае оказывается наименее реакционноспособным^{9, 125}.

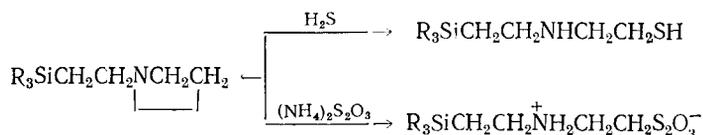
Триметил (2-пиридил)силан легко десилилируется под действием хлорангидридов карбоновых кислот и эфиров хлоругольной кислоты¹²⁶:



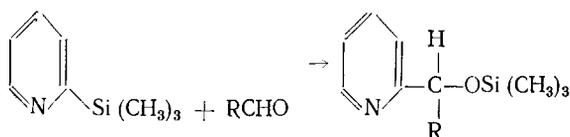
Связь Si—C в триметил (2-пиридилметил)силане расщепляется при действии 95%-ного водного этанола с образованием гексаметилдисилоксана. Но, в отличие от триметил (2-пиридил)силана, при этом требуется продолжительное нагревание, причем реакция катализируется щелочами и особенно кислотами²². Скорость реакции падает в ряду триметил (4-пиридилметил)силан > триметил (2-пиридилметил)силан > 2-бис(триметилсилил)метилпиридин. Особенно сильно различаются скорости гидролиза в кислой среде двух последних соединений, вероятно, из-за стерических факторов, которые затрудняют протонизацию атома N, предшествующую атаке атома Si.

5. Другие реакции

Азиридиновое кольцо в триметил (2-N-азиридинилэтил)силане и триметил (3-N-азиридинилпропил)силане раскрывается под действием сероводорода или тиосульфата аммония с образованием соответствующих кремнийорганических производных 2-аминоэтантиола и 2-аминоэтантисерной кислоты⁴²:



Триметил (2-пиридил)силан присоединяется к альдегидам по схеме^{127, 128}:



Проведен также ряд обычных превращений с участием функциональных групп, связанных с гетероциклом. К ним относятся превращения $CN \rightarrow CONH_2 \rightarrow NH_2 \rightarrow OH$ в 2- и 4-замещенных триметил(3-пиридил)силанах¹², алкилирование⁹⁶ и винилирование^{129, 130} NH-группы в триалкилсилилиндолах, переаминирование 3-диметиламинометил-5-триметилсилилиндола пиперидином⁵, превращение фталимидалкилсиланов в аминоалкилсиланы действием гидразингидрата^{18, 20, 21}, получение триметилсилилзамещенных производных индиго¹³¹.

Г. Биологические свойства

Токсичность триалкил(пиперидилметил)силанов для белых мышей мало зависит от природы алкильных групп, связанных с атомом Si и колеблется в пределах от 45 до 90 мг/кг^{132, 133}. Триалкил(3-пиперидинопропил)силаны несколько более токсичны, чем 2-пиперидилэтил- и пиперидилметилпроизводные¹³²⁻¹³⁴. Триэтил(3-пиперидилпропил-1)силан ($LD_{50} = 195$ мг/кг) менее токсичен, чем соответствующие этиленовое и этильное производные^{64, 132}. Токсичность метилдиэтокси(3-N-гетерилпропил)силанов уменьшается при переходе от производного пиперидина к производным морфолина и тиаморфолина^{135, 136}.

Гидрохлориды метилдиэтил(2-пиперидилэтил)силана и триэтил(3-пиперидилпропил)силана нарушают координацию движений белых мышей при дозах в 8,2 и соответственно в 7,3 раза меньших средней смертельной¹³².

Триалкил(3-пиперидилпропил)силаны обладают фунгистатическим действием по отношению к патогенным грибам *Candida albicans*, *Epidermophyton Kaufmann—Wolf* и *Trychophyton gypseum*. Минимальная концентрация соединения, подавляющая рост *Epidermophyton Kaufmann—Wolf*41 в зависимости от радикалов, связанных с атомом кремния, уменьшается в ряду метилдиэтил, метилдипропил > метилдиамил > метилдибутил и для последнего силана составляет 12,5 мкг/мл.

Д. Практическое применение

Пирриалкилсилоксаны и пиперидилалкилсилоксаны применяются как смазочные масла^{97, 121} и модификаторы различных масел и смол¹²¹. Пиридилсилоксаны² и (пиридилалкил)силоксаны⁴⁷ использованы для получения ионнообменных смол.

Продукт согидролиза метил[β-(4-пиридил)этил]диэтоксисилана и диметилдихлорсилана⁵⁵, а также 2-пиридилоксиалкилполисилоксаны⁶⁰ применяли для получения эластомеров. Полисилоксановые эластомеры на основе пирриалкилсилоксанов⁹², пирролидонилалкилсилоксанов⁶² и сукцинимидоалкилсилоксанов⁶⁴ имеют повышенную маслостойкость. Азиридинилалкоксиалкилсилоксаны образуют на поверхности различных материалов покрытия, устойчивые к воздействию органических растворителей¹⁰⁷.

Пирриалкилсиланы предложены в качестве антиоксидантов¹³⁷, а добавки диметил(пиперидилметил)этоксисилана ускоряют процесс образования полиуретановых пенoplastов⁶⁸.

Соли пиридилалкилполисилоксанов применяют в качестве эмульгаторов^{23, 76}, а также для гидрофобизации текстильных материалов^{74, 75, 79} и повышения их огнестойкости⁷⁵.

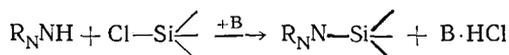
III. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ СВЯЗЬ Si — N

А. Методы получения

1. Взаимодействие галогенсиланов с гетероциклическими аминами

Общим методом получения кремнийорганических производных азотистых гетероциклов, содержащих Si—N-связь, является реакция гетероциклических аминов с галогенсиланами. При этом в случае гетероциклов с незамещенной N—H-связью образуются N-силилгетероциклы, а в случае третичных гетероциклических аминов, в зависимости от строения галогенсилана, образуются комплексы или же реакция вообще не протекает.

N-Силилирование азотсодержащих гетероциклов можно представить общей схемой:



где R_NNH — азиридин^{138–142}, пирролидин^{143–147}, сукцинимид¹⁴⁸, ангидриды N-карбокси- α -аминокислот¹⁴⁹, фталимид^{65, 150}, пиперидин^{43, 143, 146, 151–155}, морфолин^{152, 155–159}, пергидроазепин¹⁵⁶ и ϵ -капролактан^{160, 161}.

В качестве акцепторов (B) выделяющегося галогеноводорода применяются аммиак¹³⁸, триэтиламин^{138, 140, 143, 149, 150, 156, 160, 161}, пиридин^{65, 138}, или избыток самого гетероциклического амина^{139, 141, 146, 147, 153, 154, 159}. Реакцию можно осуществить без растворителя¹⁵³, в растворе диэтилового эфира^{151, 161}, пентана^{140, 144}, бензола^{138, 139, 142, 143, 154, 159}, ТГФ¹⁴⁹ или диметилформамида (ДМФ)¹⁵⁰. N-Силилпирролидин и N-силилпиперидин получены из иодсилана и соответствующих аминов в газовой фазе¹⁴⁶.

Таким путем быстро и легко получают триорганил(N-гетерил)-силаны и диорганил-бис(N-гетерил)силаны.

Скорость реакции диорганилдихлорсиланов с ϵ -капролактамом в зависимости от органических радикалов, связанных с атомом кремния, уменьшается в ряду¹⁶¹

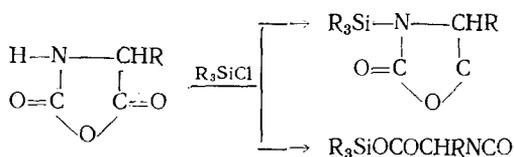


Для получения хорошего выхода органил-трис(N-гетерил)силанов нередко требуется продолжительное нагревание реагентов^{154, 156}. Тетрапирролидилсилан получен с выходом 50% нагреванием четыреххлористого кремния с избытком пирролидина¹⁴⁷. В аналогичной реакции с пиперидином в эфирном растворе образуется смесь пиперидилтрихлорсилана, дипиперидилдихлорсилана и трипиперидилхлорсилана¹⁵¹. Для получения тетрапиперидилсилана трипиперидилхлорсилан приходится нагревать с пиперидином при 250–270° в течение 12 часов¹⁵¹. При реакции морфолина с четыреххлористым кремнием получен только триморфолилхлорсилан¹⁵⁹.

Исследование стереохимии реакции 1-нафтилфенилметилхлорсилана с пирролидином показало, что их взаимодействие протекает с обращением конфигурации¹⁴⁴.

В некоторых случаях при получении N-гетерилсиланов из хлорсиланов побочные процессы снижают выход N-гетерилсиланов. Так, например, при реакции хлорсиланов с азиридином наряду с силилированием происходит также раскрытие азиридинового кольца, которое в отсутствие акцепторов хлористого водорода, становится основным направлением реакции^{139, 146}. Два продукта образуются при силилировании ангидридов N-карбокси- α -аминокислот триметилхлорсиланом при 0° в присут-

ствии триэтиламина ¹⁴⁹:



Повышение температуры реакции способствует образованию ациклического продукта и полимеризации ¹⁴⁹.

При реакции пиридина с галогенсиланами в зависимости от строения последних образуются как ионные, так и молекулярные комплексы. Бромсилан ^{162, 163}, иодсилан ¹⁶²⁻¹⁶⁴, дибромсилан ^{162, 163}, диодсилан ^{162, 163} и четырехиодистый кремний ^{163, 165-168} образуют с пиридином электропроводящие в растворе ацетона комплексы, которым приписывают следующие структуры: $[\text{2C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SiH}_3]^+\text{X}^-$, $[\text{4C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SiH}_2]^2+2\text{X}^-$ и $[\text{4C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SiI}_2]^2+2\text{I}^-$. Дихлорсилан и хлорсилан в присутствии пиридина образуют токонепроводящий комплекс $\text{H}_2\text{SiCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ^{162, 163}. Фторсилан и дифторсилан разлагаются под действием пиридина ¹⁶³. Четырехфтористый кремний ^{162, 167-172}, четыреххлористый кремний ^{162, 165, 167, 170, 172-178} и четырехбромистый кремний ^{162, 165, 167, 170, 179} образуют с пиридином, хинолином и изохинолином комплексы типа $\text{SiX}_4 \cdot 2\text{L}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L}=\text{пиридин}, \text{хинолин}, \text{изохинолин}$). Сведения о получении комплексов иного строения ^{166, 177, 180-182} не подтвердились ^{162, 168, 170, 178, 183}.

Акцепторная способность тетрагалогенсиланов по отношению к пиридину уменьшается в порядке $\text{SiCl}_4 \sim \text{SiBr}_4 > \text{SiF}_4$, так как теплоты образования ($-\Delta H$) комплексов типа $\text{SiX}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ тоже уменьшаются при переходе от хлор- (27,7 ккал/моль) и бром- (26,8 ккал/моль) к фторпроизводному (17,9 ккал/моль) ^{167, 184, 185}. Значения ($-\Delta H$), приведенные в других работах ^{170, 186}, явно завышены.

При взаимодействии смешанных тетрагалогенидов кремния с пиридином получены комплексы $\text{SiClBr}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{SiCl}_3\text{Br} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{SiCl}_3\text{I} \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и $\text{SiCl}_2\text{I}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ¹⁸⁷. Последним двум соединениям приписано ^{187, 188} ионное строение: $[\text{3C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SiCl}_3]^+\text{I}^-$ и $[\text{4C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SiCl}_2]^2+2\text{I}^-$.

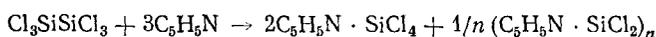
Трихлорсилан с пиридином образует комплекс состава 1 : 2 ^{162, 167, 168}, с 4-винилпиридином — 1 : 3 ⁵⁵, а с 2-винилпиридином — 1 : 4 ⁵⁵. Трифторсилан и трибромсилан с пиридином дают комплексы состава 1 : 4 ¹⁶³. При взаимодействии метилбромсилана и метилиодсилана с пиридином получены комплексы состава 1 : 2, тогда как метилхлорсилан в этих условиях количественно диспропорционируется в метилсилан и метилдихлорсилан ¹⁸⁹. Последний с пиридином дает весьма неустойчивый комплекс неустановленного состава. Наибольшее влияние строения галогенсиланов на стехиометрию пиридиновых комплексов наблюдается у иодсиланов. Так, если метилиодсилан образует с пиридином комплекс состава 1 : 2, то метилдиодсилан 1 : 4, а диметилдиодсилан и триметилиодсилан 1 : 1 ^{163, 189}. Триметилбромсилан дает с пиридином неустойчивый продукт неустановленного состава ¹⁶³. Триметилфторсилан, триметилхлорсилан, диметилдихлорсилан и метилтрихлорсилан с пиридином не взаимодействуют ^{163, 167, 173, 189}. Положительные результаты работ ^{190, 191} в этом отношении не подтвердились.

Получены также комплексы галогенсиланов с N-окисью пиридина ¹⁹², пиколином ^{167, 168}, 2-гексилпиридином ¹⁶⁴, 2,4-диметилпиридином ¹⁶⁶, 2,2-дипиридилем ^{164, 165, 182, 193-204} и фенантролином ^{187, 196, 204}.

Трифенилиодсилан (труднее трифенилбромсилан, но не трифенилхлорсилан) присоединяет молекулу 2,2'-дипиридила с образованием

комплекса, который в растворе дихлорметана диссоциирует на иоданион и катион трифенил(дипиридил)силикония, в котором оба атома азота образуют координационные связи с атомом кремния¹⁹³.

Реакции гексахлордисилана и гексабромдисилана с пиридином протекают с расщеплением Si—Si-связи¹⁸⁷:

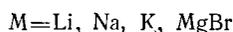
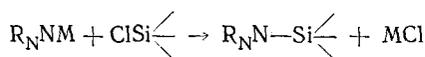


Пентафторсиликат тетрапропиламмония образует с пиридином неустойчивый комплекс²⁰⁵.

Подобно галогенсиланам комплексы с пиридином образуют и ряд других кремнийорганических соединений: тетраизоцианат²⁰⁶, тетранитрат²⁰⁷ и оксалат²⁰⁸ кремния, силиттетракарбонил кобальта и силитпентакарбонил марганца^{209–211}. N-Окись поли-2-винилпиридина (ПВПО) образует комплекс с кремневой кислотой²¹². Возможно, что комплексобразованием и объясняется повышение под влиянием ПВПО устойчивости макрофагов к действию кварцевой пыли^{213, 214}.

2. Металлоорганический синтез

Для получения Si—N-производных нередко в реакцию с хлорсиланами вводят не сам гетероциклический амин, а его N-металлопроизводное:



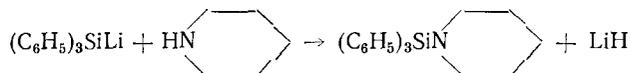
Таким образом, используя N-литийзамещенные гетероциклы, были получены N-органисилилпроизводные пиррола^{215, 216} и пирролидина¹⁴⁴. При этом реакция 1-нафтилфенилметилхлорсилана с пирролидилитием протекает с обращением конфигурации¹⁴⁴.

Взаимодействием 9-карбазолилнатрия с четыреххлористым кремнием в бензольном растворе получен ди(9-карбазолил)дихлорсилан²¹⁷.

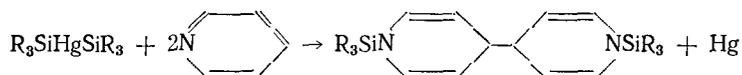
На основе N-калийзамещенных гетероциклов синтезированы N-пиррилсиланы^{143, 218–220} (а не C-пиррилсиланы, как это считалось ранее), сукцинимидосиланы²²¹, фталимидосиланы^{63, 221} и N-индолилсиланы¹⁴³. При этом индолилкалий реагирует с триметилхлорсиланом труднее, чем пиррилкалий¹⁴³.

N-Пиррилсиланы получены также из пиррилмагнийбромида и органилхлорсиланов^{215, 216, 218, 222, 223}. Аналогично через магниорганические производные получены пирролидил-, пиперидил- и морфолил-силаны²²⁴.

Трифенилсилиллитий силилирует пиперидин с образованием трифенилпиперидилсилана²²⁵:

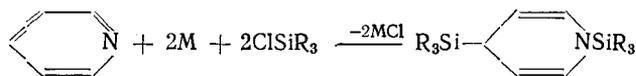


Реакция бис(триметилсилил)ртути с пиридином приводит к образованию 1,1'-бис(триметилсилил)-1,1',4,4'-тетрагидро-4,4'-дипиридила²²⁶:



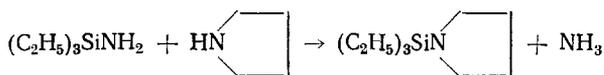
Аналогично реагируют 2- и 4-метилпиридин.

1,4-Бис(триметилсилил)-1,4-дигидропиридин получен реакцией пирридина с триметилхлорсиланом в присутствии щелочных металлов²²⁷:



3. Силилирование аminosиланами и силизанами

При нагревании до кипения триэтиламиносилана с пирролидином в течение 6 час. образуется триэтилпирролидилсилан с выходом 95%¹⁴³:



Пиперидин вступает в эту реакцию несколько труднее. Выход триэтилпиперидилсилана достигает 89% лишь после 10-часового кипячения реакционной смеси¹⁴³. Аналогично реагирует 2-аминотиазол²²⁸.

Для N-триметилсилилирования пиперидина⁴², пергидроазепина¹⁵⁶, морфолина¹⁵⁶, 2-аминотиазола и 2-аминобензтиазола²²⁹, δ- и ε-капролактамов¹⁶⁰, а также эфиров пролина и триптофана²³⁰ вместо триалкил(амино)силанов применяли триметил(диалкиламино)силаны.

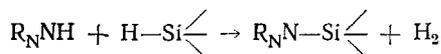
Гексаметилдисилазан силилирует NH-группу гетероциклов значительно труднее триалкил(амино)силанов. Часто для протекания этой реакции необходимо присутствие каталитических количеств сульфата^{218, 231} или хлорида аммония²³¹. Так, даже после 12-часового нагревания до кипения пиррола с гексаметилдисилазаном никакого взаимодействия не наблюдалось. В присутствии же сульфата аммония выход триметил(N-пиррил)силана уже через два часа составил 50%²³¹. Индол оказался несколько более реакционноспособным, чем пиррол²³¹.

При трехчасовом нагревании до кипения смеси пиперидина с гексаметилдисилазаном без катализатора выход триметилпиперидиносилана составляет лишь 16%. В присутствии триметилхлорсилана он возрастает до 35%. Добавление хлорида или сульфата аммония повышает выход триметилпиперидилсилана до 52—55%²³⁰. Выход продукта силилирования зависит также от природы растворителя и является наибольшим, если реакция проводится в хиолине (61%). Хорошими растворителями являются также толуол (54%) и декалин (54%). В диэтиловом эфире триметилпиперидилсилан вообще не образуется²³⁰.

Реакция азотсодержащих гетероциклов с гексаметилдисилазаном была применена также для получения N-(триметилсилил)пирролидона²³², N-(триметилсилил)сукцинимиды²²¹ и N-(триметилсилил)индолина²³¹.

4. Силилирование гидросиланами

Гидросиланы в присутствии щелочных металлов или Pd/C вступают в реакцию дегидроконденсации с гетероциклическими соединениями, содержащими N—H-связь:



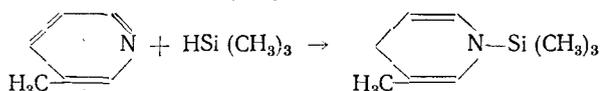
Таким образом силилировались азиридин^{35, 39, 233, 234}, 2-замещенные азиридины²³⁵, пирролидин²³⁶ и пиперидин²³⁷.

Реакция с азиридином протекает легче, чем со вторичными алифатическими аминами и пиперидином, и может катализироваться калием, натрием и литием. С максимальной скоростью силилирование азиридина

протекает в случае триоргансиланов, содержащих фенильные и бензильные радикалы. Триалкилсиланы реагируют медленнее, а в случае алкоксиланов скорость дегидроконденсации оказывается наименьшей. При взаимодействии азиридина с винилсиланами реакция дегидроконденсации конкурирует с присоединением азиридина к винильной группе³⁹. 2,2-Диметилазиридин реагирует труднее 2-метил- и 2-фенилазиридина²³⁵.

Дегидроконденсация оптически активного 1-нафтилфенилметилсилана с пирролидином в присутствии палладия на угле протекает с обращением конфигурации²³⁶.

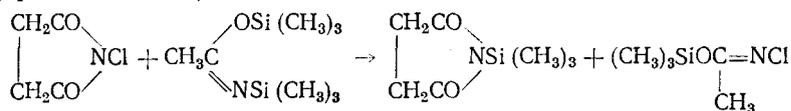
Триметилсилан реагирует с пиридином в присутствии палладия на угле с образованием N-триметилсилил-1,2-дигидропиридина (выход после 25 час. при 30° ~ 25%), N-триметилсилил-1,4-дигидропиридина (35%), N,N'-бис-(триметилсилил)-1,1'-дигидро-4,4'-бипиридина (25%), N-триметилсилил-1,2,3,6-тетрагидропиридина (12%) и ряд других триметилсилилгидропиридинов²³⁸⁻²⁴⁰. При этом Pd/C является более активным катализатором, чем Rd/C, двухлористый Pd, Pt и Ru/C. Однако Rd/C действует более селективно, направляя процесс в основном в сторону образования N-триметилсилил-1,4-дигидропиридина²³⁹. В случае 3-метилпиридина имеет место количественное присоединение триметилсилана в положение 1,4 в присутствии Pd/C²³⁹:



4-Метилпиридин реагирует в 4 раза медленнее пиридина, а осуществить присоединение триметилсилана к 2-метилпиридину вообще не удалось²³⁹.

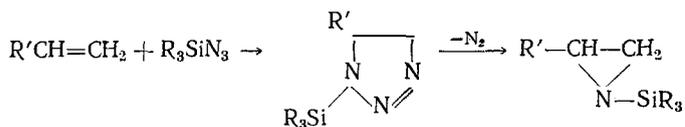
5. Другие методы

N-Триметилсилилсукцинимид получен реакцией N-хлорсукцинимида с бис(триметилсилил)ацетамидом^{241, 242}:



Это же соединение образуется при взаимодействии N-бромсукцинимида с этиловым эфиром триметилсилилуксусной кислоты²⁴², триметилбромсиланом в присутствии стирола²⁴³ и гексаалкилдисиланами^{244, 245}. Фталимид и гомодигидрокарбостирол силилируются бис(триметилсилил)ацетамидом подобно сукцинимиду^{246, 247}.

Триметил(2-органил-N-азиридинил)силаны получены при термораспаде N-триметилсилилпроизводных дигидротриазола-1,2,3, промежуточно образовавшегося при присоединении триметилазидосилана к алкенам²⁴⁸:



N-Органилсилилмочевины получены присоединением пиперидина к изоцианатосиланам²⁴⁹. При взаимодействии трифеноксихлорсилана с гек-

саметилендиамином наблюдалось образование трифенокси (N-пергидроазепинил)силана, что, вероятно, является результатом циклизации первично образовавшегося трифенокси (6-аминогексиламино)силана²⁵⁰.

Б. Физические свойства

Электронные^{198, 222, 239}, колебательные спектры^{55, 146, 147, 156, 159, 161, 168, 188, 196, 205, 206, 209, 210, 218, 234, 239, 243, 251–254} и спектры ПМР^{140, 147, 156, 239, 243, 247, 255} N-гетерилсиланов систематически не изучались. В большинстве случаев спектроскопические данные были использованы лишь для подтверждения строения синтезированных соединений.

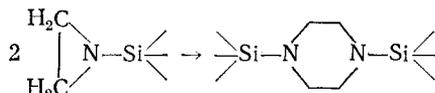
В ряде случаев сделана попытка отнесения полос в ИК-спектрах поглощения, соответствующих валентным колебаниям Si—N. К ν_{as} Si—N отнесены полосы поглощения при 695 $см^{-1}$ для пирролидилсилана^{146, 253}, 705 $см^{-1}$ для пиперидилсилана¹⁴⁶, 910 $см^{-1}$ для пиперидилиодсилана²⁵⁴, 932 $см^{-1}$ для пиперидилхлорсилана²⁵⁴, 945–950 $см^{-1}$ для органилпиперидилсиланов¹⁵⁶, 960 $см^{-1}$ для органилморфолилсиланов¹⁵⁶, 975 $см^{-1}$ для триморфолилхлорсилана¹⁵⁹ и ~ 1057 $см^{-1}$ для триметил (N-пиррил)силана²¹⁸. На основании спектроскопических данных проведены квантово-химические расчеты N-пиррилсиланов и сделан вывод о наличии $p_{\pi}-d_{\pi}$ -взаимодействия в их молекулах^{222, 223}. Спектры ПМР подтверждают существование такого взаимодействия и в молекуле триметил (N-азиридинил)силана²⁵⁵.

Рентгеноструктурным анализом²⁵⁶ установлена centrosymmetricная *trans*-конфигурация комплекса $2C_5H_5N \cdot SiF_4$ с расстоянием Si—N, равным 1,93 Å.

В. Химические свойства

1. Термические превращения

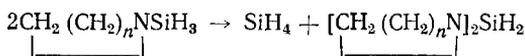
Триорганил (N-азиридинил)силаны при нагревании до 250° превращаются в производные пиперазина²⁵⁷:



Введение в реакционную смесь платинированного угля не влияет на выходы продуктов реакции. Добавление азобисизобутиронитрила позволяет получить более высокие выходы даже при снижении температуры реакции до 200°.

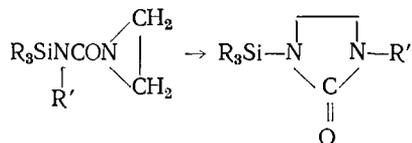
Природа органических радикалов, связанных с атомом кремния в молекуле триорганил (N-азиридинил)силана, в значительной мере влияет на их реакционную способность. Так, если при нагревании триэтил (N-азиридинил)силана при 250° в течение 5 час. выход N,N'-бис-(триметилсиллил)пиперазина составляет лишь 25%, то в случае диэтилфенилпроизводного выход производного пиперазина достигает 40%, а этилдиэтоксид (N-азиридинил)силан в этих условиях не претерпевает никаких изменений²⁵⁷.

N-Силлилпирролидин и N-силлилпиперидин при нагревании в запаянной трубке при 260° диспропорционируются¹⁴⁶:



В противоположность этому триалкил (N-пиррил)силаны не изменяются при нагревании до 260° в течение 12 часов²¹⁸.

Производные мочевины, полученные взаимодействием органил (N-азиридирил)силанов с изоцианатами, уже при 140° перегруппировываются в производные имидазолидинона-2¹⁴⁰:



2. Десилилирование

Разрыв Si—N-связи в N-гетерилсиланах с отщеплением силильной группы происходит под действием различных реагентов: хлористого водорода^{144, 146, 258}, галогенидов серы¹⁴³, фосфора^{229, 259} и бора²⁷⁰, ацилгалогенидов¹⁵⁵, N-галогенамидов карбоновых кислот²⁴², воды^{144, 155, 156, 159, 168, 174, 216, 218}, спиртов^{168, 218, 238–240, 261}, сероводорода²⁵⁸, и кислородных соединений серы²⁵⁸, аммиака^{218, 230, 258}, N,N'-диалкилмочевин^{247, 262, 263} и алюмогидрида лития^{144, 145}.

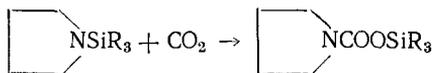
Реакцию применяли как для получения гетероциклических соединений (например, 1,4-дигидропиридина^{238–240}) и их производных (например, N-пиррилфосфинов²⁵⁹, N,N'-бис-(пиперидил)сульфида¹⁴³), так и для силилирования соединений, содержащих активный водород (например, N-метил-N-оксиметилформамида²⁶¹, N,N'-диалкилмочевин^{247, 262, 263}).

При исследовании стереохимии гидролиза¹⁴⁴ и расщепления трехфтористым бором²⁶⁰ оптически активного 1-нафтилфенилметилпирролидилсилана было установлено, что эти реакции протекают с обращением конфигурации, а расщепление хлористым водородом и восстановление алюмогидридом лития с сохранением конфигурации¹⁴⁴.

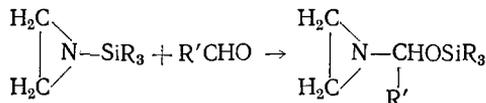
В ряде случаев реакции, которые при комнатной температуре протекают с расщеплением Si—N-связи, при более низкой температуре могут привести к образованию аддуктов с сохранением этой связи. Так, например, при —88° пирролидилсилан и пиперидилсилан с хлористым водородом дают комплекс типа C₅H₁₀NSiH₃·2HCl, разлагающийся с разрывом Si—N-связи при повышении температуры¹⁴⁶. Пиперидилсилан и пирролидилсилан при —46° образуют аддукты состава 1 : 1 с иодсиланом^{146, 254}.

3. Присоединение к карбонилсодержащим соединениям

Триорганил (N-гетерил)силаны присоединяются к окиси углерода (а также к сероуглероду) по схеме²⁶⁴:

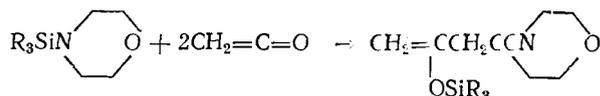


Реакция триорганил (N-азиридирил)силанов с алифатическими, ароматическими и гетероциклическими альдегидами приводит к образованию триорганил (N-азиридирилорганокси)силанов^{265, 266}:

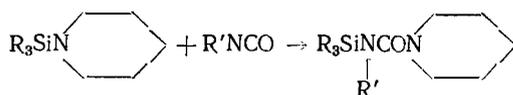


Аналогично присоединяются N-(триметилсилил)пирролидон^{261, 267} и N-(триметилсилил)сукцинимид²⁶¹ к бензальдегиду и триметилпирролидилсилан и триметилпиперидилсилан — к хлоралю²⁶⁸.

Триметилморфолилсилан реагирует при комнатной температуре с кетеном с образованием морфолида β -(триметилсилокси)винилуксусной кислоты^{269, 270}:

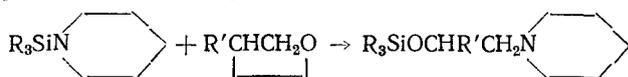


Присоединение триорганил(N-азиридинил)силанов¹⁴⁰ и триорганилпиперидинилсилана²⁷¹ к органилизотиоцианатам приводит к образованию N-триорганилсилилзамещенных мочеви:



4. Реакции с оксиранами и лактонами

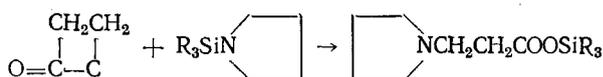
Реакция триметилпиперидилсилана с органилоксиранами при 80° протекает с раскрытием оксиранового кольца по схеме^{272, 273}:



Необходимым условием ее осуществления является присутствие сильных электроноакцепторных заместителей в радикале R' органилоксирана. Так, например, если при взаимодействии триметилпиперидилсилана с трихлорметиллоксираном выход триметил(1-трихлорметил-2-пиперидилэтокси)силана уже через 1,3 часа составляет 89%, то в случае хлорметиллоксирана выход продукта реакции даже после нагревания в течение 22 часов не превышает 45%, а метилоксиран с триметилпиперидилсиланом в запаянной ампуле при 80° не реагирует вообще.

По аналогичной схеме протекает взаимодействие органилоксиранов с N-(триметилсилил)пирролидоном^{274, 275}.

Триметилпирролидилсилан, триметилпиперидилсилан и триметилморфолилсилан реагируют с β -пропиолактоном при нагревании до 80°, образуя триметилсилильные эфиры β -N-гетерилпропионовой кислоты^{224, 276, 277}:



Триметилпирролидилсилан реагирует быстрее соответствующих пиперидил- и диэтиламиносиланов²⁷⁶.

Г. Практическое применение

Триалкилпиперидилсиланы и триалкилморфолилсиланы применяют в качестве катализаторов гидросилилирования акрилонитрила трихлорсиланом, способствующих образованию β -изомера^{152, 157, 158, 278}.

Триметилморфолилсилан и метилфенилдипирролидилсилан использовались при получении кремнийорганических полимеров²⁷⁹.

Дигидропиридилсиланы ингибируют окисление и повышают светостойкость различных полимеров²⁴⁰.

Кремнийорганические производные азиридина использованы для получения водо- и маслоотталкивающих тканей^{138, 142}.

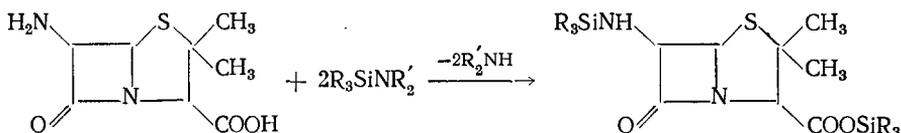
IV. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ СВЯЗЬ Si—O

А. Методы получения

Для получения кремнийорганических производных азотистых гетероциклов, содержащих связь Si—O, применяли ряд общих методов силилирования гидроксильной группы.

Хлорсиланами в присутствии третичных аминов силилировались N-оксиметилфталимид^{150, 280}, 2-оксипиридин^{281–283} (в работе²⁸³ утверждается, что получен продукт N-силилирования), 2- и 4-пиридилалканола²⁸⁴, 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксид^{285–289}, N-карбоксиангидриды окси- α -аминокислот²⁹⁰, пролин²⁹¹, пиколиновая²⁹², никотиновая²⁹³ и 6-аминопенициллановая^{294–296} кислота.

Триметилсилильный эфир 6-триметилсилиламинопенициллановой кислоты образуется с выходом 29% при нагревании до 60° в течение 3 час. суспензии кальциевой соли 6-аминопенициллановой кислоты с триметилхлорсиланом в присутствии триэтиламина. При применении вместо кальциевой соли натриевой выход продукта реакции понижается до 25%²⁹⁴. Это же соединение с выходом 98,5% образуется при взаимодействии 6-аминопенициллановой кислоты с триметил(диэтиламино)силаном при 80–150° с одновременной отгонкой выделяющегося в процессе реакции диэтиламина²⁹⁴:



Аналогично получают триметилсилильный эфир 7-триметилсилиламиноцефалоспороановой кислоты²⁹⁷.

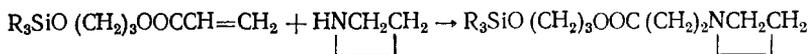
Нагревание 6-аминопенициллановой кислоты с гексаметилдисилазаном в атмосфере азота при 120° в течение 3 час. дает триметилсилильный эфир 6-триметилсилиламинопенициллановой кислоты с выходом 64,5%^{294, 298}.

Силазаны применяли также для силилирования пенициллинов^{299–301}, линкомицина^{302, 303}, оксипролина^{304, 305}, триптофана³⁰⁴, пиридил-^{306, 307}, пиперидил-^{307, 308} и морфолилалканола³⁰⁹ и 8-оксихинолина³¹⁰.

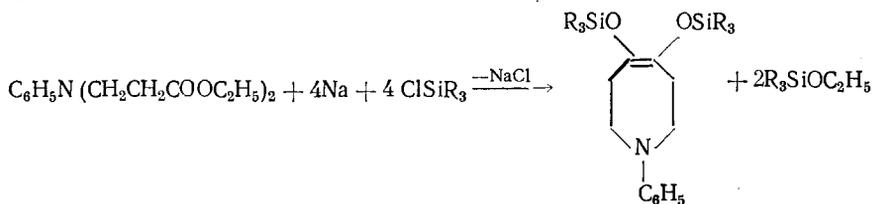
Оксиндол и триптофан силилировались также бис(триметилсилил)-ацетамидом^{246, 247}.

Ряд реакций, приводящих к образованию производных азотистых гетероциклов, содержащих Si—O-связь, рассматривались уже ранее при обсуждении химических свойств соединений со связями Si—C и Si—N. К ним относятся реакции триалкил(2-пиридил)силанов с альдегидами^{127, 128}, реакции N-гетерилсиланов с альдегидами^{261, 264–268}, оксиранами^{272–275}, кетеном^{269, 270} и лактонами^{224, 276, 277}.

Азиридин, азетидин и пирролидин присоединяются к двойной связи триалкилвинилокисиланов и 3-(триметилсилокси)пропиловых эфиров акриловой кислоты с образованием соответствующих 2-(N-гетерил)этокисиланов и 3-(триметилсилокси)пропиловых эфиров β -(N-гетерил)-пропионовой кислоты³¹¹.



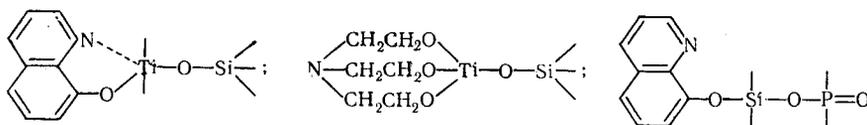
При нагревании *N,N*-бис-(β -карбэтоксиэтил)анилина с натрием и триметилхлорсиланом в растворе толуола происходит циклизация и силилирование с образованием 4,5-бис-(триметилсилокси)-1-фенил-2,3,6,7-тетрагидроазепина³¹²:



Триорганилсиланола³¹³ и 1,1,3,3-тетраорганилдисилоксандиола^{314–317} образуют комплексы с пиперидином, пиколином и хинолином.

При действии *N*-окси-2-оксипиридина на кремневую кислоту образуется комплекс, который был охарактеризован превращением в хлорид, гексахлорстаннат и тетрахлорферрат³¹⁸ и разделен на оптические антиподы при помощи динатриевой соли дибензоил-*L*-тартрата³¹⁹.

Хинолиноксититаносилоксаны^{320–341}, циклические нитрилотриэтилен органилсилоксититанаты³⁴² и хинолиноксисилилфосфаты³⁴³ получают общими методами, используемыми для образования группировок $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ ³⁴⁴ и $\text{P}-\text{O}-\text{Si}$ ³⁴⁵.



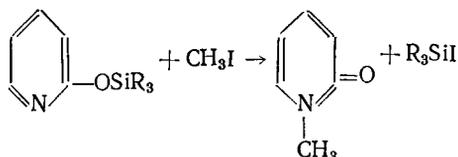
Б. Физические, химические и биологические свойства

Исследованием УФ-спектров оксинатосиланов было показано, что дифенил-бис(оксинато)силан ($\lambda_{\text{макс}} = 370 \text{ нм}$) в отличие от триметил-оксинатосилана и диметил-бис(оксинато)силана имеет хелатное строение с шестивалентным атомом кремния³¹⁰.

Методом ПМР установлено наличие высокой частоты инверсии атома азота в молекуле триалкил[α -(*N*-азиридирил)алкокси]силанов³⁴⁶. Спектры ПМР^{272, 346, 347} и ЭПР^{286, 287} применяли также для подтверждения строения синтезированных соединений.

Большинство кремнийорганических производных азотистых гетероциклов, содержащих связь $\text{Si}-\text{O}$, легко гидролизуются водой^{224, 273, 283, 310, 312}. Связь $\text{Si}-\text{O}$ в них расщепляется под действием метанола²⁷² и уксусной кислоты²⁷².

Пиридоксисиланы легко реагируют с галогеналкилами^{281, 283}. Так, в отличие от α -пиридона, вступающего в реакцию с иодистым метилом только при 100° под давлением, 2-(триметилсилокси)пиридин уже при кратковременном нагревании с ним на водяной бане образует с хорошим выходом *N*-метил- α -пиридон²⁸¹:



2-(Триметилсилокси)пиридин взаимодействует с 1-бром-2,3,4,6-тетраацетилглюкозой в присутствии AgClO_4 уже при комнатной температуре, образуя N-2,3,4,6-тетраацетилглюкозид α -пиридона²⁸¹.

Триметилсилильные эфиры б-триметилсилиламинопенициллановой кислоты при взаимодействии с ангидридами или хлорангидридами карбоновых кислот превращаются в триметилсилильные эфиры пенициллинов, которые при гидролизе водой с хорошим выходом дают соответствующие пенициллины^{294—296, 298, 299, 348, 349}. Аналогично получают цефалоспорины²⁵⁷.

Комплекс бензилпенициллина с метилсиликонатом калия оказался эффективным при лечении вирусного заболевания миксоматоза, на которое ни метилсиликонат калия, ни бензилпенициллин, взятые в отдельности, не действуют³⁵⁰. Таким образом было показано, что спектр активности пенициллина может быть расширен за счет применения его комплекса с метилсиликонатом калия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Я. Лукевиц, Кандид. диссерт. ИОС АН ЛатвССР, Рига, 1965.
2. B. A. Bluestein, Ам. пат. 2584665 (1952); С. А., 46, 4279 (1952).
3. British Thomson-Houston Co. Ltd., Англ. пат. 685187 (1952); С. А., 47, 4647 (1953).
4. B. A. Ashby, J. Organomet. Chem., 5, 405 (1966).
5. I. Belsky, D. Gertner, A. Zilkha, J. Org. Chem., 33, 1348 (1968).
6. C. Eaborn, J. A. Sperry, J. Chem. Soc., 1961, 4921.
7. R. H. Meen, H. Gilman, J. Org. Chem., 20, 73 (1955).
8. D. G. Anderson, D. E. Webster, J. Chem. Soc. (B), 1968, 878.
9. D. G. Anderson, D. E. Webster, J. Organomet. Chem., 13, 113 (1968).
10. D. G. Anderson, D. E. Webster, J. Chem. Soc. (B), 1968, 1008.
11. D. G. Anderson, M. A. M. Bradney, D. E. Webster, Там же, 1968, 450.
12. Y. Sakata, K. Adachi, Y. Akahori, E. Hayashi, J. Pharm. Soc. Japan, 87, 1374 (1967); С. А., 68, 59649a (1968).
13. Англ. пат. 757855 (1956); С. А., 51, 15600 (1957).
14. L. H. Sommer, Ам. пат. 2838515 (1958); РЖХим., 1959, 83215П.
15. S. S. Dua, H. Gilman, J. Organomet. Chem., 12, 234 (1968).
16. H. Gilman, G. D. Lichtenwalter, J. Org. Chem., 23, 1586 (1958).
17. Л. К. Маслий, И. Л. Добросердова, ЖОХ, 37, 2554 (1967).
18. L. H. Sommer, J. Rockett, J. Am. Chem. Soc., 73, 5130 (1951).
19. R. L. Schaaf, P. T. Kan, C. T. Lenk, E. P. Deck, J. Org. Chem., 25, 1986 (1960).
20. D. Gertner, H. Rosen, A. Zilkha, Israel J. Chem., 3, 235 (1966); С. А., 65, 9011 (1966).
21. Э. Лукевиц, М. Г. Воронков, ЖОХ, 38, 2322 (1968).
22. C. Eaborn, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., 1955, 3306.
23. British Thomson Houston Co., Ltd., Англ. пат. 685186 (1952); С. А., 48, 2783 (1954).
24. Л. И. Аристов, Г. И. Костина, М. П. Грошева, Докл. 2-й межвуз. конф. по химии орг. компл. соед., Томский унив., 1963, 93; РЖХим., 18Ж235 (1964).
25. S. S. Dua, H. Gilman, J. Organomet. Chem., 12, 299 (1968).
26. H. Gilman, J. W. Diehl, J. Org. Chem., 26, 2938 (1961).
27. D. Wittenberg, D. Aoki, H. Gilman, J. Am. Chem. Soc., 80, 5933 (1958).
28. D. Wittenberg, H. Gilman, Chem. a. Ind., 1958, 390.
29. G. D. Lichtenwalter, Diss. Abstr., 20, 1587 (1959).
30. E. Hayashi, S. Ohsumi, T. Maeda, J. Pharm. Soc. Japan, 79, 967 (1959); С. А., 53, 21947 (1959).
31. H. Gilman, E. A. Weipert, T. Soddy, F. N. Hayes, J. Org. Chem., 22, 1169 (1957).
32. H. Gilman, M. A. Plunkett, J. Am. Chem. Soc., 71, 1117 (1949).
33. F. J. McCarty, C. H. Tilford, M. G. Van Campen, Там же, 79, 472 (1957).
34. Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, И. А. Грушевенко, ДАН, 158, 404 (1964).
35. Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, И. А. Грушевенко, Л. Г. Баталова, Междунар. симп. по кремнийорг. химии, Научн. сообщ. Прага, 1965, 323.
36. Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, И. А. Грушевенко, Г. Л. Камнева, ДАН, 167, 106 (1966).
37. Н. С. Наметкин, И. А. Грушевенко, В. Н. Перченко, Кремнийорганические соединения, Тр. совещ., М., 1, 47 (1966).

38. Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, М. Э. Кузовкина, И. А. Грушевенко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 1139.
39. Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, И. А. Грушевенко, Г. Л. Камнева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2074.
40. Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, М. Э. Кузовкина, ДАН, **182**, 842 (1968).
41. И. А. Грушевенко, Синтез и некоторые превращения β -(N-этиленмино)этил-силанов, Автореферат кандид. диссерт., ИХС АН СССР, М., 1967.
42. S. F. Thames, L. H. Edwards, J. Heteroc. Chem., **5**, 115 (1968).
43. Э. Лукевиц, А. Е. Пестунович, М. Г. Воронков, Химия гстероциклич. соед., **1969**, 647.
44. Э. Лукевиц, А. Е. Пестунович, М. Г. Воронков, Там же, **1968**, 949.
45. Н. С. Наметкин, И. А. Грушевенко, В. Н. Перченко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 737.
46. М. Д. Стадничук, Т. М. Слета, А. А. Петров, ЖОХ, **38**, 2573 (1968).
47. А. А. Петров, В. А. Кормер, М. Д. Стадничук, Там же, **31**, 1135 (1961).
48. B. Stripanovic, H. Pines, Chem. Comm., **1969**, 1361.
49. S. Nozakura, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 784 (1956).
50. J. F. Brown, Ам. пат. 2924601 (1960); С. А., **54**, 15406 (1960).
51. Н. С. Наметкин, И. Н. Ляшенко, Т. И. Чернышева, С. Н. Борисов, В. А. Пестунович, ДАН, **174**, 1105 (1967).
52. И. Н. Ляшенко, Автореф. кандид. диссерт., ИХС АН СССР, М., 1969.
53. Э. М. Мовсумзаде, Автореф. кандид. диссерт. ИХ, Баку, 1970.
54. F. E. Cislak, Ам. пат. 2854455 (1958); С. А., **53**, 5292 (1959).
55. И. Н. Ляшенко, Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 2628.
56. В. А. Bluestein, Ам. пат. 3071561 (1963); С. А., **59**, 1682 (1963).
57. Н. С. Наметкин, И. Н. Ляшенко, В. А. Пестунович, Т. И. Чернышева, С. Н. Борисов, М. Г. Воронков, ДАН, **174**, 1338 (1967).
58. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, Л. М. Хананашвили, J. Organomet. Chem., **4**, 360 (1965).
59. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, Л. М. Хананашвили, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 321.
60. L. A. Haluska, Ам. пат. 3355425 (1967); С. А., **68**, 22395 (1968).
61. L. A. Haluska, Франц. пат. 1437281 (1966); С. А., **66**, 28884 (1967).
62. L. A. Haluska, Ам. пат. 3249586 (1966); С. А., **65**, 2296 (1966).
63. Англ. пат. 1097453 (1968); Brit. Pat. Abstr., **8**, № 4, 3 (1968).
64. T. C. Wu, Ам. пат. 3444128 (1969); С. А., **71**, 40019 (1969).
65. И. А. Шихиев, В. М. Ширалиев, Г. Ф. Аскеров, ЖОХ, **39**, 1299 (1969).
66. Э. Лукевиц, А. Е. Пестунович, В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, Там же, **40**, 624 (1970).
67. Э. Лукевиц, А. Е. Пестунович, В. А. Пестунович, Э. Э. Лиепиньш, М. Г. Воронков, Там же, **41**, 1585 (1971).
68. H. Niedergriem, W. Simmler, Пат. ФРГ 1244181 (1967); С. А., **67**, 108744t (1967).
69. J. R. Elliott, Ам. пат. 2754311 (1956); С. А., **51**, 4423 (1957).
70. P. D. George, J. R. Elliott, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3493 (1955).
71. К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 577.
72. Э. И. Шабарова, М. Г. Воронков, Изв. АН ЛатвССР, **1967**, 321.
73. S. Nishizaki, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **68**, 574 (1965).
74. Франц. пат. 1396643 (1965); С. А., **63**, 8404 (1965).
75. J. K. James, Ам. пат. 2738290 (1956); С. А., **50**, 9754 (1956).
76. W. Simmler, Пат. ФРГ 1231701 (1967); С. А., **66**, 76148 (1967).
77. Union Carbide Corp., Neth. Appl. 6, 517, 163 (1966); С. А., **65**, 18618 (1966).
78. T. Belsky, D. Gertner, A. Zilkha, Canad. J. Chem., **46**, 1921 (1968).
79. J. W. Gilkey, R. W. Alsgaard, Ам. пат. 3268465 (1966); С. А., **65**, 20278 (1966).
80. L. F. Cason, J. R. Rhone, Ам. пат. 2789122 (1958); РЖХим., **1959**, 58141.
81. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, Л. М. Хананашвили, ДАН, **158**, 868 (1964).
82. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, Л. М. Хананашвили, ЖОХ, **36**, 168 (1966).
83. В. А. Тартаковский, Г. А. Швехгеймер, Н. И. Собцова, С. С. Новиков, Там же, **37**, 1163 (1967).
84. Н. И. Собцова, Автореф. кандид. диссерт., МИНГП им. И. М. Губкина, Москва, 1967.
85. C. Fritsch, M. Lefort, Франц. пат. 1371325 (1964); С. А., **62**, 1689 (1965).
86. И. Г. Колокольцева, В. Н. Чистоклетов, М. Д. Стадничук, А. А. Петров, ЖОХ, **38**, 1820 (1968).

87. М. Д. Стадничук, Автореф. докт. диссерт., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1969.
88. Франц. пат. доп. 84686 (1965); С. А., **63**, 4332 (1965).
89. Э. Лукевиц, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, ЖОХ, **39**, 2297 (1969).
90. L. H. Somberg, Ам. пат. 2774778 (1956); С. А., **52**, 3851 (1958).
91. R. M. Pike, Франц. пат. 1184098 (1956); Цит. по V. Bazant, V. Chvalovsky, J. Rathousky, *Organosilicon Compounds*, Publ. House, Czech. Acad. Sci., Prague, 1965, т. 2 (1), стр. 605.
92. R. M. Pike, Ам. пат. 2881184 (1959); С. А., **53**, 16152 (1959).
93. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. К. Роман, Химия гетероциклич. соед., **1968**, 1135.
94. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. К. Роман, Авт. свид. СССР 262905 (1967); Бюл. изобр., 1970, № 7, 28.
95. В. К. Роман. Автореф. кандид. диссерт., Иркутский ИОХ, СО АН СССР, Иркутск, 1968.
96. L. M. Rice, B. S. Sheth, T. B. Zalucky, M. E. Freed, *J. Org. Chem.*, **35**, 2451 (1970).
97. Англ. пат. 758168 (1956); С. А., **51**, 15599 (1957).
98. M. V. Frankel, Ам. пат. 3214432 (1965); С. А., **63**, 18153 (1965).
99. E. E. Hamel, *Tetrahedron*, **19**, Suppl. I, 85 (1963).
100. О. Г. Ярош, Н. В. Комаров, Н. И. Шергина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 2818.
101. Е. М. Черкасова, Г. С. Еркомаишвили, Т. Н. Маковская, Чжао Бингэ, ДАН, **145**, 841 (1962).
102. А. А. Жданов, В. И. Пахомов, Н. И. Шалдо, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 2538.
103. А. А. Жданов, В. И. Пахомов, Н. И. Шалф, Высокомолекул. соед., **12Б**, 628 (1970).
104. S. Brunolf, *Acta chem. Scand.*, **11**, 724 (1957).
105. F. F. Holub, Ам. пат. 3325450 (1967); С. А., **67**, 64913 (1967).
106. H. Hopff, P. Gallegra, *Helv. chim. acta*, **51**, 253 (1968).
107. G. E. Ham, Ам. пат. 3322694 (1967); С. А., **67**, 33651z (1967).
108. R. J. Lisanke, Ам. пат. 3022270 (1962); С. А., **56**, 15547 (1962).
109. R. J. Lisanke, Ам. пат. 3008922 (1962); С. А., **56**, 8744 (1962).
110. E. V. Wilkus, A. Berger, Ам. пат. 3410822 (1968); С. А., **70**, 38673e (1969).
111. O. Cerny, J. Hajek, S. Koristek, Пат. ЧССР 125147 (1967); С. А., **69**, 67530 (1968).
112. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. А. Полетаев, В. И. Завьялов, ДАН, **175**, 1068 (1967).
113. Т. М. Воронкина, И. Т. Струков, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, **34**, 1464 (1964).
114. E. Heilbronner, V. Horglung, H. Bock, H. Alt, *Angew. Chem.*, **81**, 537 (1969).
115. M. Weiner, *J. Organomet. Chem.*, **23**, С 20 (1970).
116. Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, И. А. Грушевенко, А. Я. Сидериду, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1129.
117. Н. С. Наметкин, М. С. Шарафутдинов, В. Н. Перченко, А. Я. Сидеру, Г. В. Сорокин, ДАН, **189**, 1264 (1969).
118. Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, И. А. Грушевенко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2078.
119. D. G. Anderson, J. R. Chipperfield, D. E. Webster, *J. Organomet. Chem.*, **12**, 323 (1968).
120. Н. С. Наметкин, И. А. Грушевенко, В. Н. Перченко, ДАН, **162**, 347 (1965).
121. N. G. Creasey, J. A. C. Watt, Англ. пат. 1059914 (1967); С. А., **66**, 95176 (1967).
122. R. J. Lisanke, Ам. пат. 3008923 (1962); С. А., **56**, 8745 (1962).
123. D. G. Anderson, M. A. M. Bradney, B. A. Loveland, D. E. Webster, *Chem. a. Ind.*, **1964**, 505.
124. D. G. Anderson, D. E. Webster, *J. Chem. Soc.*, (B), **1968**, 765.
125. D. G. Anderson, M. A. M. Brandney, D. E. Webster, *Internat. Symp. on Organosilicon Chem.*, Prague, **1965**, 270.
126. F. H. Pinkerton, S. F. Thames, *J. Organomet. Chem.*, **24**, 623 (1970).
127. F. H. Pinkerton, S. F. Thames, *J. Heteroc. Chem.*, **6**, 433 (1969).
128. T. Ogawa, M. Yasui, M. Matsui, *Agricult. Biol. Chem.*, **34**, 970 (1970).
129. Н. В. Комаров, В. К. Роман, Химия гетероцикл. соед., **1970**, 130.
130. Н. В. Комаров, В. К. Роман. Авт. свид. СССР 282322 (1969); Бюл. изобр., **1970**, № 30, 34.
131. H. Hopff, U. Guyer, *Ann.*, **739**, 144 (1970).
132. Э. Я. Лукевиц, А. А. Кименис, Э. А. Решетилова, А. Е. Пестунович, М. Г. Воронков, Изв. АН ЛатвССР, **1970**, № 11, 143.
133. Э. Я. Лукевиц, А. Е. Пестунович, Э. А. Решетилова, М. Г. Воронков, 4-я конф. по химии и примен. кремнийорг. соед., Тбилиси, **1968**, 48.

134. М. Г. Воронков, Э. Лукевич, Усп. химии, **38**, 2173 (1969).
135. З. Агаре, М. Г. Воронков, С. Гутберга, Г. Зелчан, А. Зиле, А. Кименис, Л. Крузметра, Э. Лукевич, Кремнийорганические соединения, Тр. совещ., М., **4**, 25 (1966).
136. Э. Лукевич, М. Г. Воронков, А. Е. Пестунович, А. А. Кименис, С. З. Гутберга, З. А. Агаре, Изв. АН ЛатвССР, **1968**, № 4, 93.
137. А. Г. Рускаерт, С. Домен, Ам. пат. 3397246 (1968); С. А., **69**, 105871 (1968).
138. J. Heyna, A. Bauer, Пат. ФРГ 834990 (1952); С. А., **51**, 14819 (1957).
139. K. Naito, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., **8**, 200 (1957); РЖХим., 1958, 74098.
140. O. J. Scherer, M. Schmidt, Chem. Ber., **98**, 2243 (1965).
141. С. З. Ивин, В. К. Громоненков, Г. В. Конопатова, ЖОХ, **37**, 1681 (1967).
142. N. C. Shane, H. G. Weiland, Ам. пат. 3336157 (1967); С. А., **67**, 74434 (1967).
143. L. Birkofer, P. Richter, A. Ritter, Chem. Ber., **93**, 2804 (1960).
144. L. H. Sommer, J. D. Citron, C. L. Frye, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5684 (1964).
145. L. H. Sommer, J. D. Citron, Там же, **89**, 5797 (1967).
146. B. J. Aylett, J. Emsley, J. Chem. Soc. (A), **1967**, 1918.
147. G. E. Manoussakis, J. A. Tossidis, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **5**, 733 (1969).
148. M. J. Hurwitz, P. L. De Benneville, Ам. пат. 2876234 (1959); С. А., **53**, 12238 (1959).
149. G. Greber, H. R. Kricheldorf, II Symp. intern. sur la chimie des composés organiques du silicium, Bordeaux, **1968**, 83.
150. И. А. Шихнев, В. М. Ширалнев, ЖОХ, **40**, 1075 (1970).
151. H. Breederveld, H. J. Watermann, Research (London), **5**, 537 (1952).
152. R. A. Pike, R. L. Schank, J. Org. Chem., **27**, 2190 (1962).
153. R. L. Schaaf, P. T. Kap, C. T. Lenk, Там же, **26**, 1790 (1961).
154. L. Tansjö, Acta chem. scand., **11**, 1613 (1957).
155. D. Martin, K. Witke, P. Reich, K. Nadolski, Chem. Ber., **101**, 3185 (1968).
156. Э. Лукевич, А. Е. Пестунович, Р. Л. Гайле, В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, ЖОХ, **40**, 620 (1970).
157. R. A. Pike, Англ. пат. 906536 (1962); С. А., **56**, 12946 (1962).
158. R. A. Pike, Ам. пат. 3020301 (1962); С. А., **56**, 12946 (1962).
159. G. Condorelli, S. Gurrieri, S. Musumeci, Ann. chim. (Rome), **56**, 1134 (1966).
160. K. Rühlmann, B. Rupprich, Ann., **686**, 226 (1965).
161. К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Л. М. Хананашвили, Д. Ш. Ахобадзе, Р. Ш. Ткешелашвили, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 1157.
162. H. J. Campbell-Ferguson, E. A. V. Ebsworth, Chem. a. Ind., **1965**, 301.
163. H. J. Campbell-Ferguson, E. A. V. Ebsworth, J. Chem. Soc. (A), **1966**, 1508.
164. B. J. Aylett, R. A. Sinclair, Chem. a. Ind., **1965**, 301.
165. I. R. Beattie, T. Gilson, M. Webster, G. P. McQuillan, J. Chem. Soc., **1964**, 238.
166. E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1082 (1960).
167. U. Wannagat, R. Schwarz, H. Voss, K. G. Knauf, Ztschr. anorg. allg. Chem., **277**, 73 (1954).
168. U. Wannagat, K. Hensen, P. Petesch, Monatsh., **98**, 1407 (1967).
169. A. Comey, F. W. Smith, Am. Chem. J., **10**, 294 (1888).
170. J. N. Miller, M. Onyszchuk, Proc. Chem. Soc., **1964**, 290.
171. U. Wannagat, H. Bürger, Angew. Chem., **76**, 497 (1964).
172. Н. М. Алпатова, Ю. М. Кесслер, Ж. структ. химии, **5**, 332 (1964).
173. I. R. Beattie, G. J. Leigh, J. Inorg. Nucl. Chem., **23**, 55 (1961).
174. A. Harden, J. Chem. Soc., **51**, 47 (1887).
175. R. Hulme, G. J. Leigh, I. R. Beattie, J. Chem. Soc., **1960**, 366.
176. T. S. Piper, E. G. Rochod, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4318 (1954).
177. W. R. Trost, Canad. J. Chem., **29**, 877 (1951).
178. U. Wannagat, F. Vielberg, Ztschr. anorg. allg. Chem., **291**, 310 (1957).
179. J. Reynolds, J. Chem. Soc., **95**, 513 (1911).
180. J. Gubeau, H. Grosse-Ruyken, Ztschr. anorg. allg. Chem., **264**, 230 (1951).
181. S. Prasad, K. N. Chatterjee, J. Indian Chem. Soc., **35**, 901 (1958).
182. W. R. Trost, Nature, **169**, 289 (1952).
183. I. R. Beattie, Quart. Rev., **17**, 382 (1963).
184. U. Wannagat, Angew. Chem., **69**, 516 (1957).
185. U. Wannagat, F. Vielberg, H. Voss, K. Hensen, W. Sarholz, Monatsh. Chem., **100**, 1127 (1969).
186. J. N. Miller, M. Onyszchuk, J. Chem. Soc., **1967**, 1132.
187. U. Wannagat, K. Hensen, F. Vielberg, Monatsh. Chem., **99**, 431 (1968).
188. I. R. Beattie, T. R. Gilson, G. A. Ozin, J. Chem. Soc. (A), **1968**, 2772.
189. H. J. Campbell-Ferguson, E. A. V. Ebsworth, Internat. Symp. on Organosilicon Chem., Prague, **1965**, 259.

190. Y. Tsuji, T. Tsukada, Японск. пат. 3771 (1954); C. A., **49**, 9692 (1955).
191. M. Rebeck, J. Schurz, H. Spörk, Monatsh. Chem., **98**, 1161 (1967).
192. K. Issleib, H. Reinhold, Ztschr. anorg. allg. chem., **314**, 113 (1962).
193. J. Y. Corey, R. West, J. Am. Chem. Soc., **85**, 4034 (1963).
194. S. Herzog, F. Krebs, Naturwiss., **50**, 330 (1963).
195. R. Taube, S. Herzog, Ztschr. Chem., **2**, 225 (1962).
196. U. Wannagat, K. Hensen, P. Petesch, F. Vielberg, Monatsh. Chem., **98**, 1415 (1967).
197. R. West, в кн.: Organosilicon Chemistry, London, 1966, стр. 1.
198. T. Tanaka, G. Matsubayashi, A. Shimizu, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **3**, 275 (1967).
199. S. Herzog, F. Zimmer, Ztschr. Chem., **7**, 396 (1967).
200. S. Herzog, F. Krebs, Там же, **8**, 149 (1968).
201. D. Kummer, H. Köster, M. Speck, Internat. Symp. on Organomet. Chem., Bristol, **1969**, D 8.
202. I. R. Beattie, P. J. Jones, M. Webster, J. Chem. Soc. (A), **1969**, 218.
203. D. Kummer, H. Köster, Angew. Chem., **81**, 897 (1969).
204. U. Wannagat, K. Hensen, J. Petesch, Monatsh. Chem., **98**, 1423 (1967).
205. H. C. Clark, K. R. Dixon, J. G. Nicolson, Inorg. Chem., **8**, 450 (1969).
206. E. Schnell, G. Wersin, Monatsh. Chem., **92**, 647 (1961).
207. I. R. Beattie, G. J. Leigh, J. Chem. Soc., **1961**, 4249.
208. V. G. Schott, G. Henneberg, Ztschr. anorg. allg. Chem., **352**, 36 (1967).
209. B. J. Aylett, J. M. Campbell, Chem. Comm., **1967**, 159.
210. B. J. Aylett, J. M. Campbell, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **3**, 137 (1967).
211. B. J. Aylett, J. M. Campbell, J. Chem. Soc. (A), **1969**, 1920.
212. P. F. Hoyt, E. T. Nasrallah, J. Chem. Soc. (B), **1968**, 233.
213. H. W. Schlipköter, A. Brokhaus, Deutsch. med. Ztschr., **95**, 920 (1960).
214. М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Э. Я. Лукевич, Кремний и жизнь, «Зинатне», Рига, 1971.
215. K. C. Frisch, R. M. Cary, Am. пат. 2845435 (1959); C. A., **53**, 1380 (1959).
216. K. C. Frisch, R. M. Cary, J. Org. Chem., **21**, 931 (1956).
217. M. Kadonaga, Японск. пат. 1381 (1953); C. A., **48**, 12178 (1954).
218. R. Fessenden, D. F. Crowe, J. Org. Chem., **25**, 598 (1960).
219. J. Reynolds, J. Chem. Soc., **95**, 505 (1909).
220. J. Reynolds, Там же, **95**, 508 (1909).
221. E. Frainnet, R. Calas, C. Esclamadon, Bull. soc. chim. France, **1961**, 886.
222. J. Nagy, P. Hencsei, E. Gergö, Ztschr. anorg. allg. Chem., **367**, 293 (1969).
223. J. Nagy, P. Hencsei, E. Gergö, Period. Polytech. Chem. Eng. (Budapest), **12**, 353 (1969); C. A., **71**, 60521w (1969).
224. K. Itoh, S. Sakai, Y. Ishii, J. Org. Chem., **31**, 3948 (1966).
225. H. Gilman, G. D. Lichtenwalter, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3319 (1960).
226. H. P. Becker, W. P. Neumann, J. Organomet. Chem., **20**, P3 (1969).
227. R. A. Sulzbach, Там же, **24**, 307 (1970).
228. E. Larsson, C. G. Carlsson, Acta chem. scand., **4**, 45 (1950).
229. H. G. Henning, G. Haack, Ztschr. Chem., **6**, 261 (1966).
230. K. Rühlmann, K. Liebsch, C. Michael, J. prakt. Chem., **32**, 225 (1966).
231. R. Fessenden, D. F. Crowe, J. Org. Chem., **26**, 4638 (1961).
232. P. L. Venneville, M. J. Hurwitz, Am. пат. 2876209 (1959); РЖХим., **1960**, 70491 П.
233. Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, Л. Г. Баталова, Авт. свид. СССР 165166 (1963); Бюл. изобр., **1964**, № 18, 13.
234. Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, Л. Г. Баталова, ДАН, **158**, 660 (1964).
235. Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, Г. К. Кадоркина, Там же, **187**, 106 (1969).
236. L. H. Sommer, J. E. Lyons, J. Am. Chem. Soc., **91**, 7061 (1969).
237. Н. С. Наметкин, М. И. Гевенян, Н. А. Припула, Т. И. Чернышева, ДАН **186**, 595 (1969).
238. N. C. Cook, J. E. Lyons, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3283 (1965).
239. N. C. Cook, J. E. Lyons, Там же, **88**, 3396 (1966).
240. N. C. Cook, Франц. пат. 1481448 (1967); C. A., **68**, 12860x (1968).
241. L. Birkofer, H. Dickopp, Tetrahedron Letters, **1965**, 4007.
242. L. Birkofer, H. Dickopp, Chem. Ber., **101**, 2585 (1968).
243. L. Birkofer, E. Krämer, Там же, **102**, 427 (1969).
244. R. Calas, E. Frainnet, Y. Dentone, C. r., **259**, 3777 (1964).
245. N. Wiberg, F. Raschig, Angew. Chem., **77**, 130 (1965).
246. J. F. Klebe, H. Finkbeiner, D. M. White, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3390 (1966).
247. J. F. Klebe, Acc. Chem. Res., **3**, 299 (1970).
248. E. Eittenhuber, K. Rühlmann, Chem. Ber., **101**, 743 (1968).
249. R. M. Pike, E. B. Moynahan, Inorg. Chem., **6**, 168 (1967).

250. R. Schwarz, F. Weigel, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **268**, 291 (1952).
251. Р. Р. Шагидуллин, Н. П. Гречкин, *Химия гетероцикл. соед.*, **1967**, 305.
252. Р. Р. Шагидуллин, Н. П. Гречкин, *ЖОХ*, **38**, 150 (1968).
253. C. Glidewell, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 279.
254. J. Emsley, Там же, **1968**, 1009.
255. Р. Г. Костяновский, А. К. Прокофьев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 473.
256. V. A. Bain, R. C. G. Killean, M. Webster, *Acta Crystallogr. (B)*, **25**, 155 (1969).
257. Н. С. Наметкин, В. Н. Перченко, Л. Г. Баталова, *ДАН*, **160**, 1087 (1965).
258. U. Wannagat, K. Hensen, P. Petesch, F. Vielberg, H. Voss, *Monatsh. Chem.*, **99**, 438 (1968).
259. R. Schmutzler, *Angew. Chem.*, **76**, 893 (1964).
260. L. H. Sommer, J. D. Citron, G. A. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4729 (1969).
261. L. Birkofer, H. Dickopp, *Chem. Ber.*, **101**, 3579 (1968).
262. J. F. Klebe, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3399 (1964).
263. J. F. Klebe, Франц. пат. 1442585 (1966); С. А., **66**, 85854s (1967).
264. L. Birkofer, K. Krebs, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 885.
265. Н. С. Наметкин, Л. Г. Баталова, В. Н. Перченко, Н. И. Тер-Асатурова, *Химия гетероцикл. соед.*, **1967**, 106.
266. Н. С. Наметкин, Г. К. Кадоркина, И. И. Чигиринова, В. Н. Перченко, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 2049.
267. L. Birkofer, H. Dickopp, *Angew. Chem.*, **76**, 648 (1964).
268. K. Itoh, M. Fukui, Y. Ishii, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 3867.
269. I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, A. S. Kostyuk, N. I. Savelyeva, V. K. Krysin, *J. Organomet. Chem.*, **17**, 241 (1969).
270. А. С. Костюк, Ю. И. Бауков, И. Ф. Луценко, *ЖОХ*, **40**, 626 (1970).
271. J. F. Klebe, J. V. Bush, J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4400 (1964).
272. K. Itoh, S. Sakai, Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, **32**, 2210 (1967).
273. Y. Ishii, *Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shorei-kai Kenkyu Hokoku*, **13**, 479 (1967); С. А., **69**, 96842z (1968).
274. L. Birkofer, H. Dickopp, II Symp. intern. sur la Chimie des composés organiques du silicium, Bordeaux, **1968**, 19.
275. L. Birkofer, H. Dickopp, *Chem. Ber.*, **102**, 14 (1969).
276. K. Itoh, Y. Kato, S. Sakai, Y. Ishii, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **70**, 935 (1967); С. А., **68**, 28973x (1968).
277. K. Itoh, Y. Kato, S. Sakai, Y. Ishii, *Chem. Com.*, **1967**, 36.
278. Э. Я. Лукевич, М. Г. Воронков, Гидросилилирование, гидрогермирование и гидростанилирование, Изд. АН ЛатвССР, Рига, 1964.
279. J. C. Goossens, Ам. пат. 3305525 (1967); С. А. **66**, 76492v (1967).
280. F. Senge, H. Schnell, Англ. пат. 1127729 (1968); С. А., **70**, 4270f (1969).
281. L. Birkofer, A. Ritter, H. P. Kühllthau, *Chem. Ber.*, **97**, 934 (1964).
282. R. M. Ismail, Франц. пат. 1475896 (1967); С. А., **68**, 13178t (1968).
283. R. M. Ismail, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 663 (1966).
284. C. F. H. Allen, D. M. Burgess, Ам. пат. 2500110 (1950); С. А., **44**, 5744 (1950).
285. Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 718.
286. Г. Ф. Павелко, Э. Г. Розанцев, Там же, **1967**, 2466.
287. Э. Г. Розанцев, Г. Ф. Павелко, А. Л. Бугаченко, М. Б. Нейман, Там же, **1967**, 2306.
288. Э. Г. Розанцев, Г. Ф. Павелко, *Высокомоле. соед.*, **9Б**, 866 (1967).
289. Э. Г. Розанцев, Л. А. Скрипко, В. А. Родионов, Л. С. Огиренко, Г. Н. Марченко, И. А. Алтынбаев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 1040.
290. E. F. Schoenewaldt, Ам. пат. 3435046 (1969); С. А., **70**, 115564z (1969).
291. R. Kricheldorf, *Synthesis*, **1970**, 259.
292. G. H. Searle, C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3897.
293. Ю. К. Юрьев, З. В. Белякова, В. П. Волков, *ЖОХ*, **29**, 1463 (1959).
294. B. O. H. Sjöberg, A. V. Ekstrom, Бельг. пат. 628231 (1963); С. А., **61**, 1870 (1964).
295. С. А. Robinson, Пат. ФРГ 1923624 (1969); С. А., **72**, 43665z (1970).
296. С. А. Robinson, J. J. Nescio, Пат. ФРГ 1800698 (1969); С. А., **71**, 49936t (1969).
297. Англ. пат. 1073530 (1967); С. А., **68**, 12984g (1968).
298. Англ. пат. 1008468 (1965); С. А., **64**, 17611 (1966).
299. L. Birkofer, Бельг. пат. 615401 (1962); С. А., **59**, 2826 (1963).
300. J. L. Spreier, Ам. пат. 2746956 (1956); С. А., **51**, 1246 (1957).
301. J. L. Spreier, Пат. ФРГ 952345 (1956); С., **1957**, 13753.
302. R. L. Houtmann, Южноафр. пат. 6703991 (1968); С. А., **71**, 81697 (1969).
303. R. L. Houtmann, Франц. пат. 1561493 (1969); *Bull. Offic., Prop. Ind.*, **10**, 4489 (1969).

304. K. Rühlmann, J. Hils, H. J. Graubau, J. prakt. Chem., **32** [4], 37 (1966).
305. B. Halpern, J. W. Westly, Tetrahedron Letters, **1966**, 2283.
306. L. T. Senello, F. A. Kummerow, C. J. Argoudelis, J. Heteroc. Chem., **4**, 295 (1967).
307. Э. Лукевиц, ЖОХ, **37**, 1390 (1967).
308. Э. Лукевиц, Л. И. Либерт, М. Г. Воронков, ЖОХ, **39**, 806 (1969).
309. L. Fishbein, W. L. Zielinski, J. Chromatogr., **28**, 418 (1967).
310. M. Wada, R. Okawara, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **5**, 355 (1969).
311. H. Uelzmann, D. C. Hidingger, Пат. ФРГ 1908264 (1968); С. А., **72**, 67085 (1970).
312. K. Rühlmann, H. Seefluth, H. Becker, Chem. Ber., **100**, 3820 (1967).
313. M. Lindheimer, J. Rouviere, A. Monnier, J. Salvinien, С. г., **269С**, 364 (1969).
314. P. I. Prescott, T. G. Selin, Франц. пат. 1374620 (1964); С. А., **62**, 7797 (1965).
315. P. I. Prescott, T. G. Selin, Ам. пат. 3222369 (1965); С. А., **64**, 5136 (1966).
316. T. G. Selin, Ам. пат. 3231575 (1966); Offic. Gaz., **822**, 1427 (1966).
317. C. R. Spork, Ам. пат. 3328347 (1967); РЖХим., 1 С 379 П (1969).
318. A. Weiss, D. R. Harvey, Angew. Chem., **76**, 818 (1964).
319. D. R. Harvey, A. Weiss, Там же, **77**, 347 (1965).
320. L. W. Breed, W. J. Haggerty, J. Org. Chem., **27**, 257 (1962).
321. H. H. Takimoto, J. V. Rust, Там же, **26**, 2467 (1961).
322. H. H. Takimoto, J. V. Rust, Ам. пат. 3153000 (1964); С. А., **62**, 258 (1965).
323. A. Hofer, H. Kukertz, M. Sander, Angew. Chem., **77**, 511 (1965).
324. R. A. Sutton, J. Wood, Англ. пат. 1029040 (1966); С. А., **65**, 3999 (1966).
325. К. А. Андрианов, И. А. Лавыгин, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1857.
326. К. А. Андрианов, И. А. Лавыгин, Высокомоле. соед., **7**, 1000 (1965).
327. К. А. Андрианов, И. А. Лавыгин, Там же, **7**, 1585 (1965).
328. К. А. Андрианов, И. А. Лавыгин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1895.
329. К. А. Андрианов, И. А. Лавыгин, Р. И. Кобзова, Г. С. Тубянская, Ю. А. Швецов, Авт. свид. СССР, 165897 (1963), Бюл. изобр., **1964**, 18, 60; С. А., **62**, 6637 (1965).
330. К. А. Андрианов, И. А. Лавыгин, Н. В. Перцова, Изв. АН СССР, Неорг. матер., **1**, 1001 (1965).
331. К. А. Андрианов, И. А. Лавыгин, Ю. А. Швецов, ЖОХ, **35**, 689 (1965).
332. К. А. Андрианов, Ш. В. Пичхадзе, В. В. Комарова, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 261.
333. К. А. Андрианов, Ш. В. Пичхадзе, В. М. Новиков, И. А. Лавыгин, Там же, **1962**, 2138.
334. К. А. Андрианов, Ш. В. Пичхадзе, А. И. Ногайдели, Ц. Н. Вардосанидзе, Сообщ. АН ГрузССР, **33**, 557 (1964).
335. К. А. Андрианов, Э. И. Федин, И. А. Лавыгин, Н. В. Горская, Б. Д. Лаврухин, ДАН, **166**, 349 (1966).
336. Л. И. Аристов, Н. М. Ровкина, Изв. Томского политех. инст. **126**, 23 (1964).
337. Ш. В. Пичхадзе, Автореф. кандид. диссерт., МИТХТ, М., 1962.
338. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Ц. Н. Вардосанидзе, Авт. свид. СССР, 190 022 (1967); Бюлл. изобр., **1967**, 1, 74; РЖХим., **1968**, 9 С 273 П.
339. К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Высокомоле. соед., **9Б**, 677 (1967).
340. К. А. Андрианов, Ц. Н. Вардосанидзе, А. И. Ногайдели, С. Е. Якушкина, Там же, **10А** 257 (1968).
341. Л. Н. Жинкина, В. В. Северный, Т. Ф. Алтухова, Пласт. массы, **1969**, № 1, 26.
342. H. J. Cohen, J. Organomet. Chem., **5**, 413 (1966).
343. H. Grunze, M. Meisel, Ztschr. Chem., **9**, 346 (1969).
344. С. Н. Борисов, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевиц, Кремнеэлементоорганические соединения, «Химия», Л., 1966.
345. С. Н. Борисов, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевиц, Кремнеорганические производные фосфора и серы, «Химия», Л., 1968.
346. В. А. Пестунович, М. Г. Воронков, В. Н. Перченко, Ю. Ю. Попел, Л. Г. Баталова, Н. С. Наметкин, Химия гетероцикл. соед. **1969**, 753.
347. Y. Ishii, K. Itoh, I. K. Lee, M. Fukui, S. Sakai, см.²⁷⁴ стр. 95.
348. K. W. Glombitza, Kongr. Pharm. Wiss., Munster, **1963**, 491; С. А., **62**, 7744 (1965).
349. K. W. Glombitza, Ann., **673**, 166 (1964).
350. J. Janet, Procès-Verbaux Seances Soc. Sci. Phys. Nat. Bcrdeaux, **1963—1964**, 142; С. А., **63**, 18902 (1965).

Лаборатория химии
элементоорганических соединений и пестицидов
Института органического синтеза
АН ЛатвССР, Рига