

УДК 547.245

СИЛИЛИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

М. В. Кашутина, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский

Обсужден механизм реакции силилирования, методы синтеза и свойства силилирующих реагентов, а также на примере наиболее характерных веществ рассмотрено силилирование различных классов соединений.

Библиография — 186 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1620
II. Механизм реакции силилирования	1620
III. Методы синтеза и свойства силилирующих реагентов	1629
IV. Методы силилирования различных классов органических соединений	1632

I. ВВЕДЕНИЕ

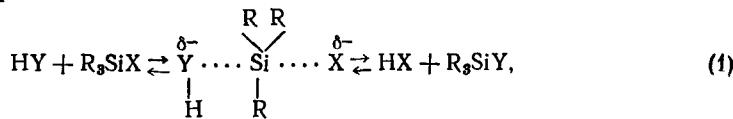
В последнее время реакция силилирования (особенно триметилсилилирования) все более широко применяется в органическом синтезе. Обычно под термином «силилирование» подразумевается введение сильной группы вместо подвижного атома водорода или металла, его замещающего, причем обязательно должна сохраняться возможность легкого удаления введенной в процессе силилирования группировки с восстановлением активного водорода.

Силилирование дает возможность модифицировать различные свойства исходных материалов: изменяет реакционную способность продуктов и, в частности, позволяет блокировать некоторые реакционные центры; улучшает растворимость соединений в неполярных растворителях; за счет исчезновения водородных связей повышается летучесть продуктов, что делает возможным использовать для их анализа и разделения газожидкостную хроматографию и масс-спектроскопию. И, наконец, в некоторых случаях после силилирования увеличивается стабильность веществ (например, $(CH_3)_3SiN_3$ по сравнению с HN_3).

Опубликована монография Пирса¹, обобщающая данные по силилированию органических соединений до 1967 года. Кроме того, имеется ряд обзоров, посвященных отдельным аспектам силилирования²⁻⁶, а также использованию сильных производных в газожидкостной хроматографии⁷⁻⁸. Однако малодоступность большинства указанных источников для русского читателя, а также появление в последние годы целого ряда новых интересных данных делает, на наш взгляд, целесообразным публикацию этого обзора.

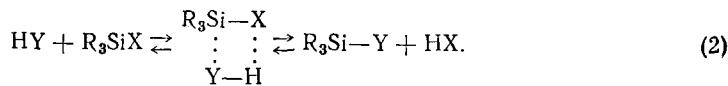
II. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ СИЛИЛИРОВАНИЯ

Большинство исследователей полагает, что реакция силилирования обратима и проходит по схеме бимолекулярного нуклеофильного замещения у атома кремния¹:

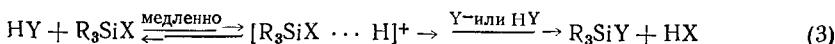


где Y — нуклеофильная часть молекулы силилируемого соединения, а X — группа, замещаемая в силилирующем соединении.

Согласно другой точке зрения⁹, реакция силилирования осуществляется через многоцентровое переходное состояние:

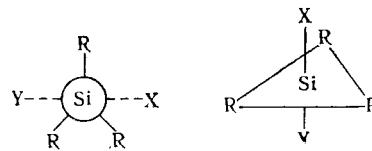


В ряде случаев лимитирующей стадией реакции считают протонирование силилирующего реагента, предшествующее нуклеофильной атаке по атому кремния¹⁰:



Имеются два критерия, позволяющие сделать выбор между тем или иным механизмом силилирования. Один из них основан на кинетическом исследовании, при котором определяется порядок реакции по реагентам и стадия, лимитирующая скорость процесса. Второй опирается на изучение реакции силилирования реагентами, содержащими асимметрический атом кремния. Такой способ выяснения механизма стал возможен благодаря детальным работам Соммера¹¹, получившего набор оптически активных соединений с асимметрическим атомом кремния и определившего их истинную конфигурацию.

Рис. 1. Геометрия переходного состояния реакции $S_{N}2-Si$

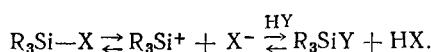


«Оптический» критерий позволяет непосредственно исследовать механизм стадии замещения у атома кремния, даже если она не является определяющей. Соммер полагает¹¹, что кремний в реакции силилирования способен образовывать переходные структуры за счет участия вакантных d -орбиталей. Рассматриваются три возможных варианта.

1. Обращение оптической конфигурации у атома кремния (здесь и далее вслед за Соммером¹¹ мы будем обозначать этот процесс $S_{N}2-Si$). В этом случае замена группы X на Y проходит по бимолекулярной схеме и переходное состояние имеет геометрию тригональной бипирамиды (см. рис. 1). Рассматриваются три возможных варианта.

2. Сохранение оптической конфигурации у атома кремния (этот процесс мы будем обозначать $S_{N}i-Si$ ¹¹). Здесь реакция также бимолекулярна, однако геометрия переходного состояния изменяется. Оно является либо тетрагональной пирамидой (см. рис. 2а), либо тригональной бипирамидой, в которой относительное расположение X и Y не такое, как на рис. 1 (см. рис. 2б).

3. Потеря оптической активности. В этом случае реакция либо проходит по механизму $S_{N}1-Si$ через образование плоского катиона силикония:



либо протекает одновременно по механизмам $S_{N}2-Si$ и $S_{N}i-Si$. Очевидно, что выбор между этими двумя вариантами дает кинетический кри-

терий процесса, характеризующий порядок реакции по каждому из реагентов.

Так как катион силикония R_3Si^+ сравнительно малостабилен¹², и реакция силилирования чаще всего проводится в аprotонных малополяр-

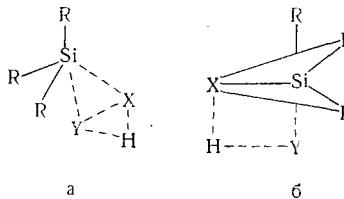


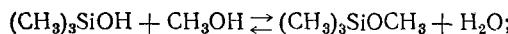
Рис. 2. Геометрия переходного состояния реакции $S_xSi \rightarrow Si$

ных растворителях, мы полагаем, что скорее всего «рациемизация» является следствием протекания реакции по бимолекулярной схеме, средней между S_N2-Si и S_Ni-Si .

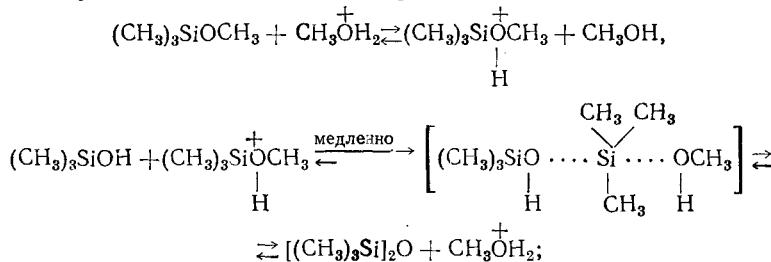
1. Кинетика реакции

Показано, что в ряде случаев стадией, определяющей скорость силилирования, является нуклеофильное замещение у атома кремния.

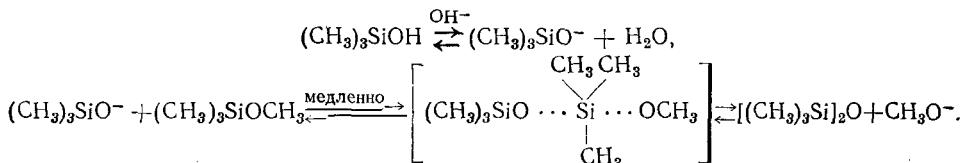
Так, Грабб¹³ установил, что силилирование триметилсиланола в метиловом спирте протекает с участием растворителя и катализируется кислотами или основаниями. Найдено, что реакция имеет первый порядок по силианолу, триметилхлорсилану и катализатору. Предложена следующая схема процесса:



и затем в случае кислого катализатора:



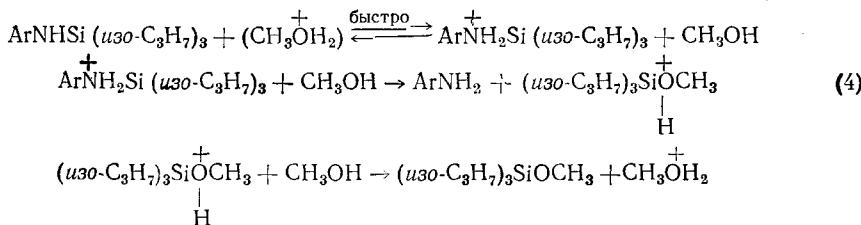
а в случае основного катализатора:



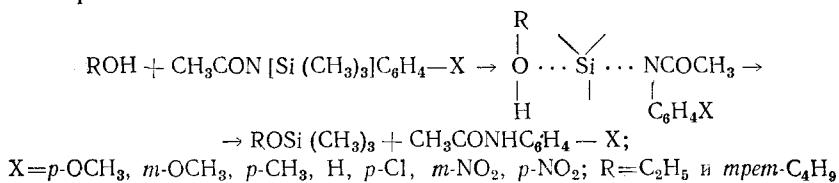
В работе¹⁴ изучена кинетика реакции метанола с силилзамещенными

аминами общей формулы $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHSiR}_3$ (где $\text{X}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Cl}, \text{F}$; R — алкил). Реакция проводилась в избытке метанола в присутствии кислых катализаторов или без них. Было показано, что она необратима, имеет первый порядок по силиламину и по катализатору. Для заместителей X в мета- и пара-положениях обнаружена линейная зави-

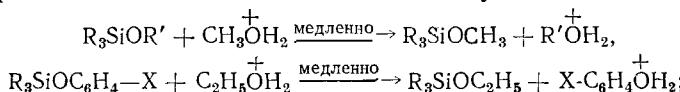
смость между $\lg K = \lg \frac{k_i}{k_0}$ и постоянными Гаммета σ заместителей (коэффициент чувствительности ρ = -2,52). Зафиксирован очень быстрый дейтерообмен между метанолом и силиламином. Учитывая данные о порядке реакции, знак и величину коэффициента чувствительности ρ и высокую энтропию активации, авторы¹⁴ предложили для описания этого процесса схему, в которой определяющей стадией является взаимодействие протонированного силиламина с метанолом (уравнение (4)):



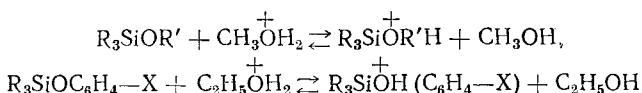
Клебе¹⁵ исследовал кинетику алкоголиза ряда N-арилзамещенных N-триметилсилиламидов, а также определил константу равновесия для взаимодействия этих соединений с N-метилацетамидом. Реакция алкоголиза имеет первый порядок по силиламиду и по спирту и ускоряется при введении электроотрицательных заместителей к атому азота. Эти же заместители сдвигают положение равновесия в сторону силицированного N-метилацетамида. Клебе считает, что определяющей стадией обоих процессов является бимолекулярное нуклеофильное замещение у атома кремния:



Скорость реакции метанолиза ментилоксисиланов¹⁶ и сольволиза триалкилфеноксисиланов^{17, 18} в присутствии основных катализаторов также определяется стадией S_N2 —Si. Каждая из этих реакций имеет общий второй порядок: первый по катализатору и первый по триоргансилоксану. Кинетические данные по этим процессам, катализируемым кислотами, не позволяют однозначно определить лимитирующую стадию, которой может оказаться как замещение у атома Si:

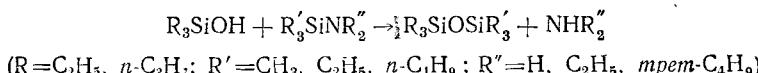


так и протонизация силилирующего реагента:



где $R = CH_3, C_2H_5$, изо- C_3H_7 , C_6H_5 ; R' — ментильный радикал; $X = H, m-Cl, p-Cl, p-OCH_3, p-CH_3$, (для $X = H, R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$, трет- C_4H_9, C_6H_5).

Установлено, что реакции силанолиза силиламинов⁹



и силирирования нитроспиртов триметилхлорсиланом¹⁹ имеют общий второй порядок, однако на основании литературных данных нельзя установить лимитирующую стадию этих процессов.

2. Стереохимия реакции

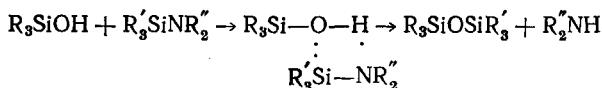
Силирирование соединений, содержащих подвижный атом водорода, с помощью оптически активных триалкилгалогенсиланов идет, как правило, с почти полным обращением конфигурации фрагмента R_3Si ²⁰⁻²⁵. Аналогично проходит силирирование воды и метанола силиламиами²⁵⁻²⁷ и силирирование метанола карбаллоксисиланами²⁸. В то же время при взаимодействии органических кислот и HCl с силиламиами может иметь место как обращение, так и сохранение оптической конфигурации^{28, 29 *}.

Из рассмотрения кинетических и стереохимических данных по реакции силирирования следует, что наиболее часто она протекает по механизму S_N2-Si . Силирирующий реагент может взаимодействовать как в нейтральной, так и в протонированной форме, причем последнее, по-видимому, предпочтительнее. Силирируемое соединение реагирует либо в виде аниона, либо как нейтральная молекула. Однако в ряде случаев реакция силирирования проходит по механизму S_Ni-Si или одновременно по механизмам S_N2-Si и S_Ni-Si .

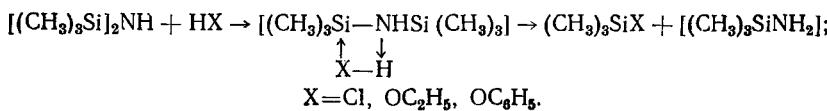
3. Дополнительные сведения о механизме силирирования

В дополнение к уже рассмотренным кинетическим и стереохимическим исследованиям следует остановиться на нескольких работах, также содержащих сведения о механизме реакции силирирования.

Для некоторых реакций постулируется гипотетический механизм S_Ni-Si , включающий многоцентровое переходное состояние. В частности, такая схема предложена для силанолиза силиламинов¹⁰:



Взаимодействие гексаметилдисилазана с соединениями, содержащими подвижный атом водорода, по мнению Беке-Горинг и Вунша³⁰, может сопровождаться образованием промежуточного комплекса **.

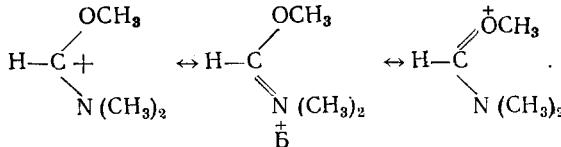


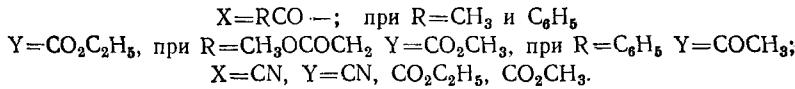
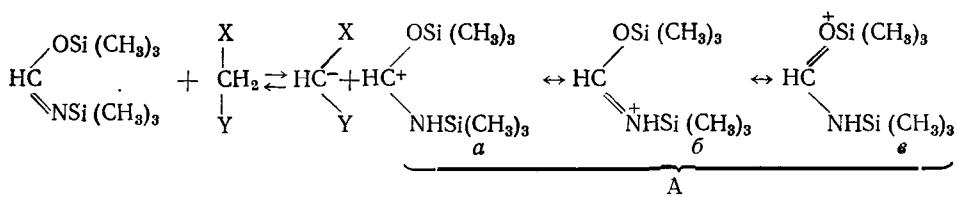
Изучая силирирование слабых C—H кислот N,O-бис-(триметилсил)формамидом, авторы работы¹⁰ предположили, что сначала происходит протонизация силирирующего реагента с образованием амбидентного катиона А ***:

* Объяснение этих результатов приведено в следующем разделе данного обзора.

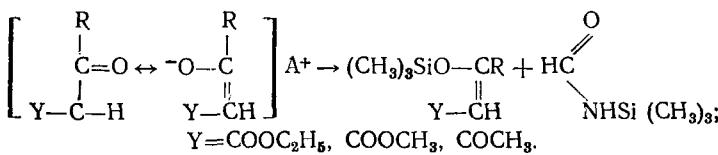
** Однако авторы не исключают другие схемы реакций.

*** Катион А можно рассматривать как силирированный аналог амбидентного катиона Б³¹:

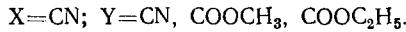
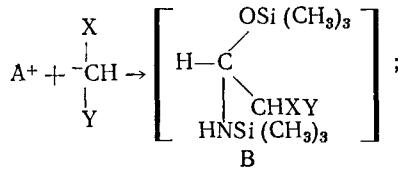




В том случае, когда анион, образующийся из С—Н кислоты, способен к таутомерии, амбидентный катион А реагирует с ним в форме (б) или (в), давая продукт О-силилирования:



Если анион С—Н кислоты не способен к таутомерии, то катион А реагирует с этим «жестким» анионом в форме (а) с образованием соединений типа В, которые неустойчивы и претерпевают дальнейшие превращения:



Итак, для реакции силилирования предлагается несколько различных механизмов *. На наш взгляд, не следует рассматривать этот процесс всегда с позиций какой-либо одной схемы, так как механизм реакции, вероятно, может меняться под влиянием ряда факторов.

4. Влияние природы замещаемой группы X в силирующем реагенте R_3SiX

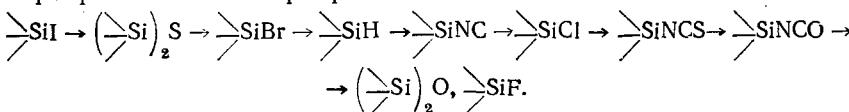
Из рассмотрения уравнения (1) следует, что скорость силилирования должна зависеть от свойств заместителя X в качестве уходящей группы **. Во-первых, желательно, чтобы X был способен делокализо-

* В дополнение к изложенному можно отметить, что для силилирования кетонов в присутствии щелочного металла предложен анион-радикальный механизм ³².

** X должен быть более электроотрицателен и менее нуклеофильен, чем Y в силируемом соединении HY. В противном случае для смещения равновесия в сторону продуктов силилирования необходимо выводить NX из сферы реакции.

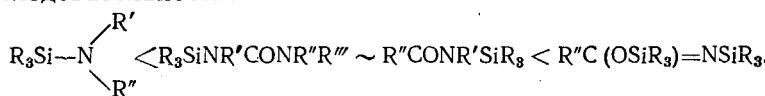
вать отрицательный заряд, возникающий на нем в переходном состоянии. Во-вторых, чем меньше $(d-p)_{\pi}$ -взаимодействие между атомом Si и группой X, тем легче проходит нуклеофильная атака по атому Si и разрыв связи Si—X. В ряде случаев скорость реакции силилирования зависит от легкости протонирования соединения R_3SiX (уравнение (3)), причем роль протонирования должна возрастать по мере ухудшения свойств X, как уходящей группы.

Определенные представления о влиянии природы группы X на легкость замещения дает конверсионный ряд, выведенный Иборном³³, а также Андерсоном и Фишером³⁴ на основании изучения реакций некоторых серебряных солей с триорганосиланами:



В этом ряду реакции соединений SiX с солью AgY протекают только слева направо.

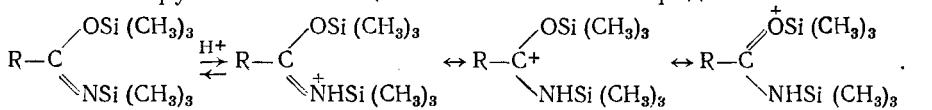
Наиболее изученными силилирующими агентами являются соединения со связью Si—N. Некоторые авторы^{1, 15} располагают эти кремний-органические производные по их силилирующей способности в следующей последовательности:



Силиламины являются менее эффективными донорами триметилсилильной группы, чем силированные мочевины и амиды. N,O-бис-(trimетилсилил)-амиды для большинства силилируемых соединений — лучшие силилирующие агенты из всех известных в настоящее время.

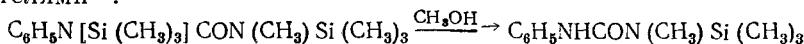
Это объясняется тем, что, во-первых, введение карбонильной группы к атому азота, связанному с кремнием, уменьшает $(p-d)_{\pi}$ -взаимодействие между Si и N и облегчает нуклеофильную атаку по атому Si. Введение второй триметилсилильной группы в молекулы силированных амидов способствует еще большему ослаблению двоесвязанности атома кремния с замещаемой группой X. Во-вторых, при переходе от силиламинов к силированным амидам и мочевинам растет способность уходящей группы X к делокализации отрицательного заряда за счет карбонильной группы.

Кроме того, N,O-бис-(trimетилсилил)-амиды легче протонируются по сравнению с силилзамещенными аминами и мочевинами, так как лучше стабилизируют возникающий положительный заряд:



На реакционную способность N-силиламидов заместитель при атоме азота в группе $-\text{CO}-\text{N}(\text{X})-\text{Si}$ также оказывает влияние.

Исследование метанолиза N-фенил-N'-метил-N,N'-бис-(trimетилсилил)-мочевины показало, что наиболее подвижна триметилсилильная группа при атоме азота, связанном с более электроотрицательными заместителями¹⁵:



Нужно отметить, что легкость протонирования силилзамещенных амидов очень сильно зависит от содержания в амиде имидной формы и от величины энергетического барьера между двумя формами (см. гла-

ву III). Понижение барьера и увеличение содержания формы (В) в смеси должно облегчать протонирование силиламинов (вследствие резонан-

сной стабилизации катиона $\text{R}-\text{C}(\text{OSi})_2^+ \text{NHR}'$), и тем самым улучшать силилирующую способность соединений.

В заключение коротко рассмотрим влияние замещаемой группы X в силилирующих реагентах со связью Si—O. Соммер с сотр.²³ изучили скорость сольволиза алкилокси- и ацилоксисиланов, $\text{R}_3\text{SiOR}'$ и $\text{R}_3\text{SiOCOR}'$. Триалкилацилоксисиланы являются более реакционноспособными, что объясняется, большей стабилизацией заряда группой $(-\text{OCOR}')^-$ по сравнению с $(\text{OR}')^-$ и уменьшением степени двоесвязности между атомом Si и замещаемой группой при переходе от аллоксисиланов к ацилоксисиланам.

5. Влияние природы силилируемого соединения HY

Механизм силилирования может определяться свойствами силилируемого соединения. Если соединение HY обладает ярко выраженными нуклеофильными свойствами, то это должно способствовать прохождению реакции по уравнению (1). Увеличение кислотности HY при сохранении достаточно сильно выраженной нуклеофильности может приводить к реализации многоцентрового циклического переходного состояния согласно уравнению (2). В том случае, если кислотность HY является определяющей, лимитирующей стадией становится протонирование силилирующего реагента (уравнение (3)).

Известно, что гидроксилсодержащие соединения силилируются легче, чем соединения со связью N—H³⁵. Возможно, это вызвано тем, что спирты являются более сильными кислотами, чем амины. Поэтому они, с одной стороны, легче протонируют силилирующий реагент (см. кислотный катализ), а, с другой стороны, легче депротонируются сами, причем анион RO⁻ нуклеофильнее, чем амин.

Скорость силилирования уменьшается в следующем ряду спиртов: $\text{CH}_3\text{OH} > n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} > n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$, что симбатно уменьшению их кислотности³⁶⁻³⁷. Уменьшение скорости силилирования в ряду $\text{RNH}_2 > \text{R}_2\text{CONH}_2 > \text{RCONHSi}(\text{CH}_3)_3$ симбатно уменьшению нуклеофильности этих соединений³⁵.

6. Стерические эффекты

В ряде случаев механизм и скорость силилирования определяются стерическими факторами силилирующего реагента или силилируемого соединения. Так, при взаимодействии органических кислот с силиламиналами изменение механизма реакции может быть вызвано пространственными затруднениями в силилируемом соединении. В частности, силилирование бензойной кислоты проходит по механизму $S_N2-\text{Si}$. При введении в орто-положение заместителей происходит изменение механизма в сторону $S_Ni-\text{Si}$ ²⁶.

Вторичные амины с разветвленной цепью в α -положении к азоту силилируются значительно труднее, чем первичные, что объясняется стерическими препятствиями³⁸. Объемные заместители в некоторых первичных аминах и аминокислотах не позволяют ввести к азоту вторую триметилсилильную группу при обработке исходных продуктов N-три-метилсиландиэтиламином в присутствии сульфата аммония³⁹.

Уменьшение скорости гидролиза и алкоголиза триоргансиланов в ряду вода — метанол — пропанол — гексанол-1 — изопропанол, по мнению авторов^{38, 37}, вызвано стерическими препятствиями в силилируемом соединении.

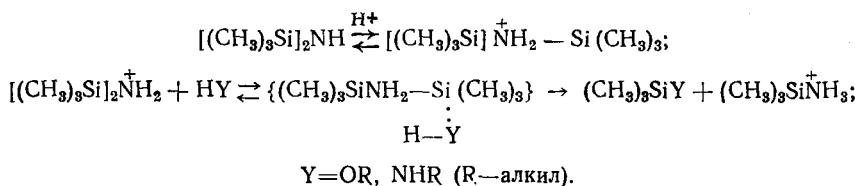
Изучение скорости гидролиза различных дисилазанов показало, что объемные заместители у атома Si замедляют реакцию⁴⁰. По-видимому, этими же причинами вызвана устойчивость к гидролизу диметилизопропил- и диметил-*трет*-бутилаллоксисиланов^{41, 42}. При исследовании скорости метанолиза силиламинов, также обнаружен стерический эффект заместителей при атоме азота: $C_6H_5(C_2H_5)NSi(C_2H_5)_3$ силирирует метанол медленнее, чем $C_6H_5NHSi(C_2H_5)_3$ ⁴³.

7. Влияние катализаторов

Роль кислого катализатора в реакциях силирирования, протекающих согласно уравнениям (1) и (3), сводится к протонизации силирующего реагента R_3SiX , что, в свою очередь, ослабляет $(p-d)_{\pi}$ -взаимодействие между атомом Si и группой X. Ниже приведены примеры реакций силирирования, катализируемых кислотами.

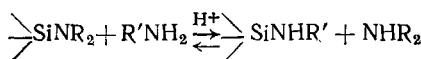
Алкоголиз силиламинов, как правило, является кислотно-катализитической реакцией^{14, 26}. Грабб показал¹³, что конденсация силанола в метиловом спирте катализируется кислотами (см. раздел 1 этой главы).

Для силирирования спиртов и аминов гексаметилдисилазаном предложена⁴³ следующая схема:



Ланжер с сотр.⁴³ считают, что взаимодействие спирта с гексаметилдисилазаном ускоряется триметилхлорсиланом (TMХС) лишь потому, что в реакции TMХС со спиртом образуется хлористый водород.

Соединения Li^{+} и Na^{+} со спиртом катализируют водород.



Многие реакции силилирования, протекающие по механизму S_N2 —Si, согласно уравнению (1), катализируются основаниями. Роль оснований, во-первых, может сводиться к связыванию протона из HY в переходном состоянии^{36, 37, 45},



Во-вторых, основания могут способствовать диссоциации $\text{HY}^{13, 46}$

При силировании с помощью ТМХС гидроксильной группы в некоторых моносахарах в качестве основания используют пиридин. Авторы^{47, 48} допускают образование промежуточного комплекса пиридина с ТМХС*. Иногда основания ингибируют реакцию силирования. Оч-

* Однако авторы работы⁴⁹ показали, что комплекс $(CH_3)_3SiClC_5H_5N$ не образуется, а действие пиридина, вероятно, сводится к связыванию выделяющегося хлористого водорода.

видно, в этом случае они препятствуют протонизации силилирующего реагента (см. уравнение (3)). Известно, например, что гексаметилдисилазан устойчив к гидролизу в щелочной среде⁵⁰. В присутствии основных катализаторов тормозится алкоголиз ряда силилзамещенных анилинов^{14 **}.

8. Влияние растворителей

Полярные растворители, как правило, ускоряют реакцию силилирования и способствуют ее протеканию по механизму S_N2-Si . Например, метанолиз оптически активных алcoxисиланов R_3SiOR' в неполярных растворителях сопровождается сохранением конфигурации (механизм S_Ni-Si). В то же время при замене растворителя на метанол реакция проходит с инверсией оптической конфигурации⁵¹.

Иногда (особенно при силилировании с помощью ТМХС) в качестве растворителей применяют триэтиламин или пиридин, связывающие образующийся хлористый водород^{2, 52}.

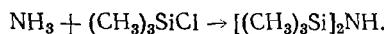
III. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА СИЛИЛИРУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

В опубликованных обзорах и монографиях¹⁻⁶ значительное место уделено характеристике силилирующих реагентов. В дополнение к этим публикациям можно привести еще статью Плудемана⁵³. Известна также ссылка на брошюру фирмы Pierce Chemikal⁵⁴, в которой описаны 23 метода силилирования, приведены стандарты на реагенты, цены и т. д. В качестве силилирующих реагентов обычно применяют ТМХС, силированные амины, гексаметилдисилазан, N-триметилсилилимидазол, силированные мочевины и амиды, винилокситриметилсиланы, а также диаллокситриметилсилокси-N-триметилсилилфосфоримины.

Триметилхлорсилан (ТМХС) получают при действии хлористого метила на кремний в присутствии катализаторов⁵⁵. ТМХС — жидкость ($t_{кпп}$ 57,3°), легко гидролизующаяся на воздухе.

Силиламины. Общим методом синтеза этих соединений, содержащих связь $Si-N$, является силилирование первичных и вторичных аминов с помощью ТМХС в присутствии третичных аминов².

Гексаметилдисилазан образуется при силилировании аммиака действием ТМХС⁵⁰:



Гексаметилдисилазан — жидкость ($t_{кпп}$ 125—126°) гидролизуется в присутствии кислот. Щелочной и нейтральный гидролиз идет медленно.

N-Триметилсилилимидазол получают⁵⁶ при обработке имидазола ТМХС. Этот силилирующий реагент — жидкость с $t_{кпп}$ 91° при 12 мм рт. ст., n^{20}_D 1,4756.

Кремнийорганические производные мочевин образуются при взаимодействии силиламинов или алкилсилазанов с органическими изоцианатами⁵⁷⁻⁵⁹:

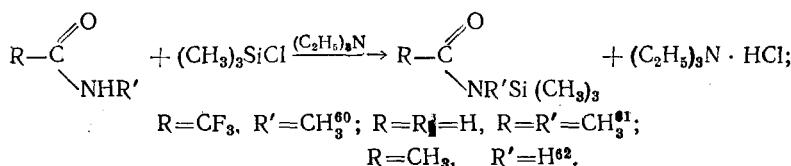


* Интересно, что в этих же условиях происходит гидролиз бензилзамещенных силианов, хотя анион $C_6H_5NH^-$ более легко уходящая группа, чем $C_6H_5CH_2^-$ ¹⁴.

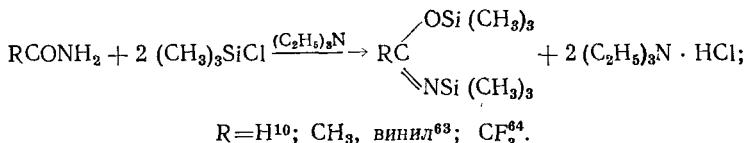
При действии фенилизоцианата на гексаметилдисилазан образуется N,N-бис-(триметилсилил)-N'-фенилмочевина⁵⁸.

N,N'-Дифенил-N-триметилсилилмочевина (кристаллический легко гидролизуемый на воздухе продукт) имеет некоторые преимущества перед другими силилирующими реагентами, так как в результате силилирования этим реагентом образуется N,N'-дифенилмочевина, плохо растворимая в органических растворителях, что облегчает выделение продуктов силилирования из растворов в чистом виде.

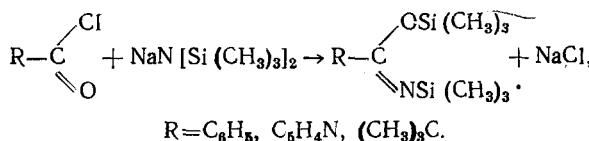
N,O-Кремнийорганические производные амидов легко получаются при взаимодействии эквимолярных количеств TMSC и соответствующего амида:



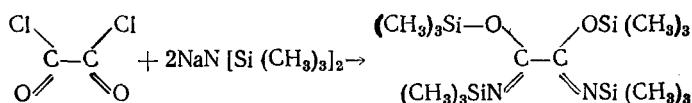
При двойном избытке силилирующего реагента и в более жестких условиях образуются N,O-бис-триметилсилильные производные амидов:



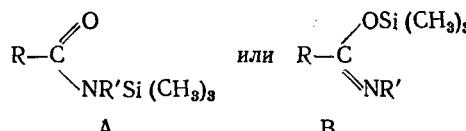
Другой способ получения N,O-бис-триметилсилиламидов предложили Пумп и Рокс⁶⁵:



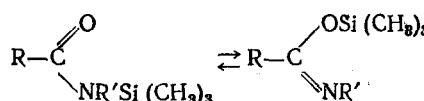
Аналогично получено триметилсилильное производное диамида щавелевой кислоты⁶⁵:



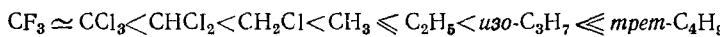
Строение силицированных амидов. При силилировании амидов могут образоваться два изомерных продукта:



Данные спектров ПМР для ряда монотриметилсилилзамещенных амидов свидетельствуют о миграции группы $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ между атомами кислорода и азота^{45, 66}:

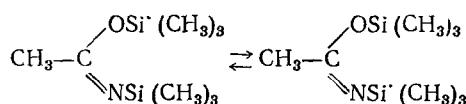


Положение равновесия этого процесса зависит от электроотрицательности заместителей R и R'. Скорость миграции группы $(CH_3)_3Si$ в зависимости от R (R' = C_6H_5) изменяется в следующем порядке⁶⁶:



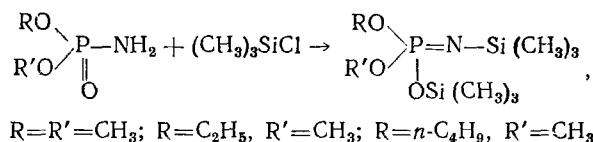
С ростом электроотрицательности заместителя при атоме азота увеличивается содержание O-триметилсилилимида¹⁵.

На основании изучения ПМР и ИК-спектров *бис*-(триметилсилил)ацетамида (БСА) Пумп и Рохов⁶⁵ сделали вывод, что это соединение является N,O-*бис*-(триметилсилил)ацетамидом, причем происходит быстрый внутримолекулярный обмен группами $(CH_3)_3Si$ *.



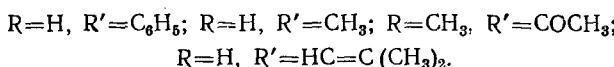
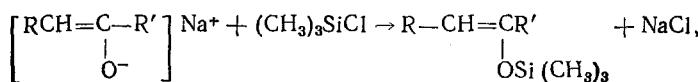
В последние годы в результате исследования ИК- и ПМР-спектров *моно*- и *бис*-триметилсилиламидов, обогащенных ^{15}N , строго установлено, что БСА и другие *бис*-триметилсилильные производные общей формулы $[RCON]Si(CH_3)_3$ (где R — изо- C_3H_7 , трет- C_4H_9 , CF_3) существуют исключительно в имидатной форме, в то время как *бис*-триметилформамид, а также моносилилзамещенные ацетамиды $CH_3CONR-Si(CH_3)_3$, (R=H или алкил), являются истинными амидами⁶⁷⁻⁶⁹.

Диаллокситриметилсилокси-*N*-триметилсилилфосфоримины образуются при силилировании соответствующих амидов диалкилфосфорных кислот избытком TMXC⁷⁰:

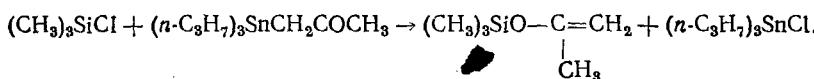


Эти соединения очень чувствительны к влаге.

Винилоксисиланы образуются при действии TMXC на соответствующие еноляты⁷¹*:



Луценко с сотр.⁷² сообщили о получении 2-триметилсилилоксипропена-1 в результате обменной реакции α -трипропилстаниллацетона с TMXC:



* Доказательства в пользу внутри-, а не межмолекулярного обмена группами $(CH_3)_3Si$, на наш взгляд, недостаточны.

* В обзоре не рассматривается синтез винилоксисиланов при взаимодействии гидридов с α , β -непредельными альдегидами и кетонами.

Некоторые винилоксисиланы были получены при действии хлорсиленов на α -меркурированные альдегиды и кетоны⁷³.

В дополнение к этому можно отметить, что при силилировании некоторых кетонов смесью БСА — N-триметилсилимида — ТМХС также образуются винилокситриметилсиланы⁷⁴.

Сравнение силилирующих реагентов в какой-то степени уже проведено при рассмотрении механизма реакции силилирования. Наиболее удобными являются триметилсилильные производные мочевин и амидов. Отчасти это объясняется тем, что в результате реакции силилирования образуются мочевины и амиды, соединения обычно инертные к продуктам силилирования. Для исследования веществ с функциональными группами NH, OH и SH с помощью ГЖХ их силилируют N-триметилсилил-N-метилтрифторацетамидом⁷⁵, а также N,O-бис-(триметилсилил)-трифторацетамидом⁶¹, так как фторированные производные проявляют большую летучесть в сравнении со своими нефторированными аналогами. В ряде работ рекомендуется использовать смеси нескольких силилирующих реагентов, причем в качестве катализатора в такие композиции добавляют ТМХС^{7, 75, 76, 77}. Особенно часто этот вариант силилирования используется в ГЖХ.

Применение 2-(триметилсилокси)-пропена-1 для силилирования соединений с функциональными группами OH, NH, COOH и SH показало, что он менее эффективен, чем БСА, и силилирование с его помощью проходит не всегда хорошо⁷⁸. N-Триметилсилимида, который легко силирирует кислород, связанный с подвижным водородом, в то же время мало пригоден для силилирования связи N—H⁷⁶.

Целесообразность использования того или иного силилирующего реагента определяется природой силилируемого соединения. Поэтому ниже приведены примеры, иллюстрирующие условия силилирования различных функциональных групп.

IV. МЕТОДЫ СИЛИЛИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Силилирование аминов

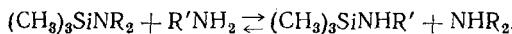
Общим методом силилирования аминов является их взаимодействие с ТМХС² (табл. 1). Для связывания выделяющегося хлористого водорода применяют избыток исходного амина или третичные амины. Иногда при силилировании аминов используют их соли с щелочными металлами.

ТАБЛИЦА 1

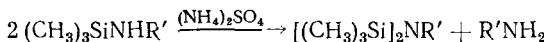
Силилирование аминов триметилхлорсиланом

Амин	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки на литературу
Аммиак	гексаметилдисилазан	45—70	51,79
Метиламин	N-триметилсилил-N-метиламин	38—55	51
Этиламин	N-триметилсилил-N-этиламин	25	51
Диэтиламин	N-триметилсилил-N-диэтиламин	32	51
Этиленимин	N-триметилсилилэтиленимин	44	80,81
Пирролидин	N-триметилсилилпирролидин	65	82
Пиперидин	N-триметилсилилпиперидин	72	82
Пирол (К-соль)	N-триметилсилилпиррол	71	82,83
Индол (К-соль)	N-триметилсилилиндол	55	82
Анилин	N-триметилсилиланилин	60—80	84,85

Другим способом силилирования аминов является переаминирование силиламинов, впервые изученное Ларсоном с сотр.³⁶:



В качестве донора триметилсилильной группы обычно используют гексаметилдисилазан, триметилсилиламин и триметилсилилдиэтиламин (табл. 2). Скорость этой реакции возрастает при отгонке образующегося амина NHR_2 или при добавлении каталитических количеств солей аммония, $TMXC$ или $ZnCl_2$, которые способствуют конденсации образующихся первоначально силиламинов в силазаны³⁸ (табл. 3):



Для стерически затрудненных аминов в этой реакции получены только моносилированные производные³⁸.

При силилировании N -триметилсилил- N -метилацетамидом первичных аминов, имеющих в α -положении разветвленный алкильный заместитель, получаются моносилилзамещенные продукты³⁸. В остальных случаях силилирование этим реагентом приводит к соответствующим силазанам.

ТАБЛИЦА 2
Переаминирование силиламинов

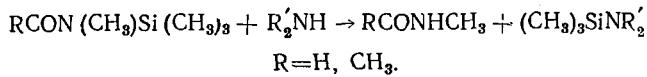
Амин	Силилирующий реагент	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки на литературу
Имидазол	$[(CH_3)_3Si]_2NH$	N -триметилсилилимидазол	85	82
Пиразол	$(C_2H_5)_3SiNH_2$	N -триметилсилилпиразол	72	82
3,5-Диметилпиразол	$(C_2H_5)_3SiNH_2$	N -триметилсилил-3,5-диметилпиразол	59	82
1,2,4-Триазол	$(C_2H_5)_3SiNH_2$	N -триметилсилил-1,2,4-триазол *	81	82
Бензимидазол	$(C_6H_5)_3SiNH_2$	N -триметилсилилбензимидазол	81	82
Индазол	$(C_6H_5)_3SiNH_2$	N -триметилсилилиндазол	79	82
Пирролидин	$(C_2H_5)_3SiNH_2$	N -триметилсилилпирролидин	72	82
Пиперидин	$(C_2H_5)_3SiNH_2$	N -триметилсилилпиперидин	42	82
Тетраметилендиамин	$[(CH_3)_3Si]_2NH$	N,N -бис-триметилсилилтетраметилендиамин	89	87

* Положение группы $(CH_3)_3Si$ в цикле не указано.

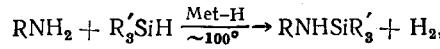
ТАБЛИЦА 3
Переаминирование силиламинов в присутствии катализаторов³⁹

Амин	Силилирующий реагент	Катализатор	Продукт реакции	Выход, %
Этиламин	$(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$	$(NH_4)_2SO_4$	N -этилгексаметилдисилазан	85
N -Триметилсилил- n -пропиламин	То же	То же	N - n -пропилгексаметилдисилазан	93
n -Бутиламин	»	»	N - n -бутилгексаметилдисилазан	90
Анилин	»	»	N -фенил-гексаметилдисилазан	89
n -Бутиламин	$[(CH_3)_3Si]_2NH$	»	N - n -бутил-гексаметилдисилазан	33
Изопропиламин	$(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$	»	N -триметилсилилизопропиламин	95
p -Бутиламин	То же	$ZnCl_2$	N -триметилсилил- p -бутиламин	90
трет-Бутиламин	»	$(NH_4)_2SO_4$	N -триметилсилил-трет-бутиламин	79
Циклогексиламин	»	То же	N -триметилсилилциклогексиламин	95

N-Триметилсилил-N-метиламиды были использованы для силирирования вторичных аминов при анализе последних методом ГЖХ⁸⁸:



При повышенной температуре первичные амины можно силирировать триалкил- или триарилсиланами в присутствии катализитических количеств гидридов металлов⁸⁹:



R и R'— алкил или арил. Арилзамещенные силаны реагируют по такому уравнению легче, чем триалкилсиланы. Аналогично алкиламины силирируются хуже, чем арилзамещенные амины.

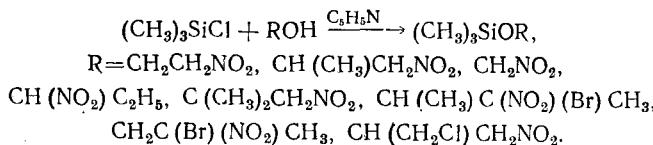
2. Силирирование спиртов

Обычно спирты силирируют с помощью TMXC (в присутствии третичных аминов) или гексаметилдисилазана. Реакции проходят со сравнительно малыми скоростями, но нужные продукты образуются с хорошими выходами. Лучшие результаты получены при использовании моносилилацидов и БСА, а также N-триметилсилимидазола. Скорость силирирования спиртов зависит от их кислотности и стерических факторов (см. глава II, разд. 5 и 6).

Ниже приведены отдельные примеры силирирования многоатомных и функциональнозамещенных спиртов. Прей и Гумп⁴⁸, силирируя некоторые моносахариды TMXC в присутствии пиридина, получили *бис*-, *трис*- и *тетракис*-триметилсилильные производные моноз. Шварц с сотр.⁵² сообщили о получении неполностью силирированной *d*-глюкозы с помощью триэтилхлорсилана в пиридине. При недостатке силирирующего реагента образуется О-трис-триэтилсилил-*d*-глюкоза, а при избытке — смесь *трис*- и *тетракис*-триэтилсилил-*d*-глюкозы. При силирировании глюкозы TMXC в пиридине можно получить также и *пента*-триметилсилилглюкозу⁴⁷.

При действии TMXC в присутствии пиридина на уроновые кислоты⁹⁰ получены триметилсилильные производные по всем гидроксильным группам. С помощью TMXC в присутствии триэтиламина просилированы спирты, включающие серосодержащие функциональные группировки, например, $(\text{C}_3\text{H}_7\text{S})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ ⁹¹. Галогензамещенные фенолы реагируют с TMXC, образуя соответствующие триметилсилильные производные⁹². Ацетонцианогидрин также силирируется TMXC^{93, 94}.

Недавно с помощью галогенсиланов просилированы некоторые нитро- и галогеннитроспирты^{19, 95, 96}:



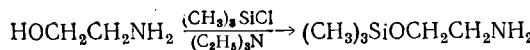
В результате силирирования гексаметилдисилазаном сахаров⁹⁷ и фенолов^{46, 98} с хорошими выходами образуются соответствующие триметилсилильные производные по всем гидроксильным группам.

В нескольких работах^{74, 77} исследовано силилирование спиртов, в том числе стероидных⁷⁷, действием смеси N-триметилсилилимидазол — БСА — ТМХС при 60—80°. Полученные триметилсилильные производные анализировались методом ГЖХ. Оказалось, что эта смесь силилирующих агентов в некоторых случаях эффективнее, чем БСА.

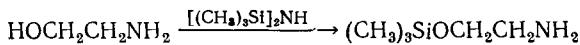
Авторы работы⁹⁹ сообщили о силилировании глюкозы и ее производных с помощью N-триметилсилилацетамида. Реакции идут с большими скоростями и хорошими выходами. Силилирование многоатомных спиртов и сахаров N-триметилсилил-N-метилацетамидом позволяет разделять эти соединения методом ГЖХ⁸⁸. БСА легко силилирует 2,6-дифенилфенол; в то же время 2,6-ди-*тет*-бутилфенол реагирует с БСА лишь при кипячении в ацетонитриле*¹⁰⁰. Силилирование спиртов винилокситриметилсиланами проходит с хорошими выходами в присутствии катализитических количеств ТМХС⁷⁸.

3. Силилирование аминоспиртов

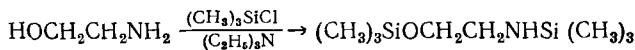
Аминоспирты силилируют с помощью ТМХС (в присутствии триэтиламина)¹⁰¹, гексаметилдисилазана¹⁰² или триметилсилилдиметиламина⁹⁹. В основном эти реакции изучены на примере этаноламина. В первую очередь силифицируется гидроксильная группа^{101, 102}:



или



В более жестких условиях и в избытке силифицирующего реагента образуется N,O-*бис*-триметилсилильное производное этаноламина¹⁰¹:



С помощью триметилсилилдиэтиламина в присутствии катализатора (NH₄)₂SO₄³⁹ этаноламин просилирован до N,N-*бис*-триметилсилил-O-триметилсилил-этаноламина.

Показано, что смесь N-триметилсилилимидазола и БСА в присутствии ТМХС может избирательно силифицировать в аминоспиртах OH-группу⁷⁴.

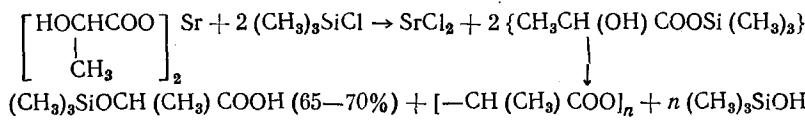
4. Силилирование органических кислот

Триметилсилоловые эфиры органических кислот обычно получают при действии на кислоты гексаметилдисилазана⁹⁸ или ТМХС в присутствии пиридина¹⁰³. Так, например, *бис*-триметилсилоловые эфиры терефталевой, фумаровой и себациновой кислот получены при обработке соответствующих двухосновных карбоновых кислот ТМХС¹⁰³. С помощью гексаметилдисилазана получены триметилсилоловые эфиры уксусной, пропионовой и адипиновой кислот⁹⁸. Изучено силилирование производных некоторых окси-кислот¹⁰³.

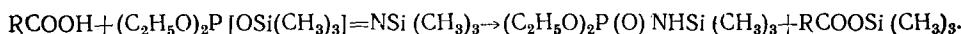
При действии ТМХС на тартрат натрия образуется смесь продуктов: 2,3-*бис* триметилсилильное производное винной кислоты, полиэфиры винной кислоты, а также триметилсиланол и гексаметилдисилоксан. В результате взаимодействия ТМХС со стронциевой солью молочной кислоты образуются полиэфиры молочной кислоты, триметилсиланол и

* ТМХС и гексаметилдисилазан в эту реакцию не вступают¹⁰⁰.

α -триметилсилоксимолочная кислота, которая получается, по мнению авторов, в результате перегруппировки монотриметилсилового эфира молочной кислоты¹⁰³:



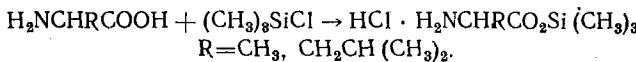
Для идентификации некоторых кислот получают с помощью диаллокситриметилсилокси-*N*-триметилсилил-фосфориминов⁷⁰* их триметилсиловые эфиры, пригодные для ИК-спектроскопических исследований:



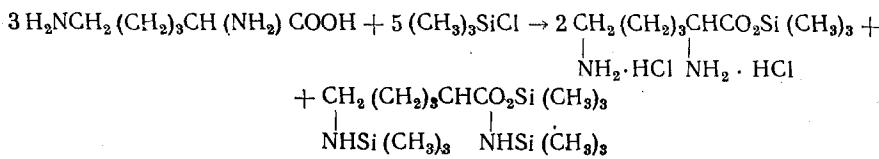
5. Силилирование аминокислот

Аминокислоты можно силилировать различными реагентами: TMXC, гексаметилдисилазаном, силиламинами и силиламидами. В ряде случаев наилучшие результаты получены при использовании TMXC в присутствии триэтиламина¹⁰⁴.

TMXC реагирует как со свободными кислотами, так и с их производными. В свободных аминокислотах в первую очередь замещается водород карбоксильной группы. Найдено, что моноаминокислоты уже после непродолжительного нагревания в избытке TMXC переходят в соответствующие гидрохлориды триметилсиловых эфиров аминокислот¹⁰⁵:



Аминокислоты с несколькими функциональными группами при взаимодействии с TMXC также образуют гидрохлориды *O*-триметилсиловых эфиров¹⁰⁵. В частности, получены гидрохлориды триметилсиловых эфиров глутаминовой кислоты, серина, цистина¹⁰⁵. Следует отметить, что лизин в этих условиях образует смесь моно- и *tris*-триметилсилильных производных¹⁰⁵:



В обзоре⁵ трудность силилирования некоторых свободных аминокислот хлорсиланами объясняется существованием неактивных бетаинов. Иногда *O*-триалкилсиловые эфиры аминокислот при нагревании диспропорционируют¹⁰⁶:



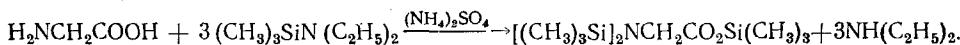
При действии TMXC и триэтиламина на гидрохлориды триметилсилоло-

* Использование в этих целях силиламидов исключено, так как в результате реакции из силилирующего агента образуется карбонилсодержащее соединение⁷⁰.

вых эфиров аминокислот с невысоким выходом выделяют N,O-бис-три-метилсилильные производные аминокислот¹⁰⁵.

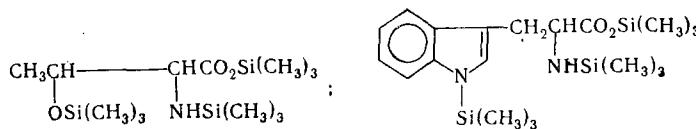
Силирирование аминокислот гексаметилдисилазаном приводит к образованию N,O-бис-триметилсилильных производных, причем и в этом случае в первую очередь замещается водород карбоксильной группы^{106, 107*}. Иногда для получения N,O-бис-триметилсилильных производных аминокислот применяют смесь триметилсилилдиэтиламина, TMSC и триэтиламина¹⁰⁶.

Хорошие результаты получены при силирировании аминокислот триметилсилилдиэтил- или триметилсилилдибутиламина в присутствии катализитических количеств $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Таким путем выделены N,O-бис-триметилсилильные производные валина, аланина, фенилаланина, лейцина и изолейцина^{39, 108}. Лишь в стерически незатрудненную молекулу глицина удалось ввести три группы $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ³⁹:



С помощью триметилсилилдиэтиламина просилирован ряд функциональнозамещенных аминокислот и их гидрохлоридов. В частности, получены триметилсилильные производные по всем функциональным группам для глутаминовой кислоты, сарказина, аланина, гистидина, пролина, норвалина, тирозина, оксипролина и аспарагиновой кислоты¹⁰⁹.

Клебе с сотр.¹¹⁰ для газожидкостного разделения аминокислот применили их силирирование с помощью БСА. Ими исследовано силирирование более двадцати аминокислот, в том числе аланина, валина, серина. Авторы впервые описали полностью силирированные треонин и триптофан:



В качестве силирирующего реагента для аминокислот также предложен N,O-бис-(триметилсилил)-трифторацетамид⁶⁴. Вследствие своей летучести он более удобен для газожидкостного анализа аминокислот, чем БСА.

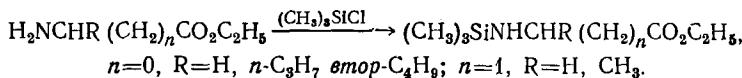
Авторы⁷⁶ сравнивали действие силирирующих реагентов различных классов на некоторые аминокислоты (фенилаланин, лизин, тирозин) в условиях ГЖХ. По скорости силирирования они расположили изученные соединения в следующий ряд: диалкил-триметилсилиламины > > БСА > моносилилацетамид. N-Триметилсилилмидазол оказался неактивным в этих условиях. Интересно, что добавление к БСА диметилформамида или диметилформамида и TMSC ухудшало силирирующую способность БСА, в то время как пиридин, наоборот, облегчал силирирование. По силирирующей способности бис-триметилсилилтрифторацетамид приравнивался к БСА. Изученные аминокислоты авторы по скорости силирирования расположили в следующий ряд: тирозин > фенилаланин > лизин. Выведенные ряды не содержат абсолютных кинетических характеристик процесса, так как отражают не только скорость силирирования, но и стабильность образующихся производных в растворах.

Показано⁷⁵, что существенное влияние на степень силирирования полифункциональных аминокислот оказывают свойства растворителя.

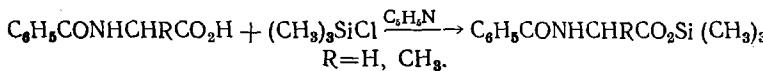
* О-триметилсилильные производные аминокислот можно получить при действии на N,O-бис-триметилсилильные производные аммиака или свободной аминокислоты¹⁰⁷.

С повышением полярности растворителя обычно возрастает степень силирирования этих продуктов.

Биркофер и Риттер^{111, 112} при действии TMXC на алкиловые эфиры аминокислот получили их N-триметилсилильные производные:



N-Бензоильные производные аминокислот реагируют с TMXC, образуя N-бензоилзамещенные триметилсилиловые эфиры¹¹³:



Глутаминовая кислота при силирировании TMXC в присутствии пиридина и формамида дает лишь *моно*-O-триметилсилильное производное, так как аминогруппа и вторая карбоксильная группа, по мнению авторов¹¹³, образуют внутреннюю соль.

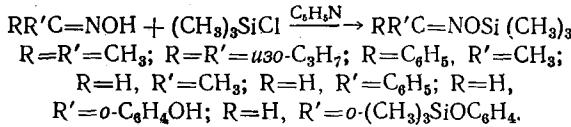
Рюльман¹¹⁴ получил триметилсилилзамещенные аминокислоты при действии TMXC и триэтиламина на соли аминокислот со щелочными металлами. При этом он выделил полностью триметилсилилзамещенные глицин, аланин, фенилаланин, ϵ -аминокапроновую, *p*-аминобензойную, антраксиловую и глутаминовую кислоты. Действием TMXC и триэтиламина на гидрохлориды глицина, аланина и изолейцина получены соответствующие N,O-бис-триметилсилильные производные аминокислот¹¹⁵.

6. Силирирование пептидов

Пептиды, как и аминокислоты, силирировали действием TMXC¹¹¹, гексаметилдисилазана¹¹⁶, силиламинов¹¹⁷ и силиламидов¹⁰⁴. При этом образуются продукты, силирированные как по карбоксильным, так и по аминным группам. При использовании гексаметилдисилазана из реакционной смеси были выделены только дикетопиперазины¹¹⁶.

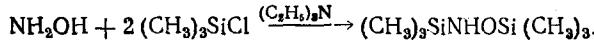
7. Силирирование кето- и альдоксимов

Эти соединения силирируют TMXC в пиридине¹¹⁸⁻¹²⁰:

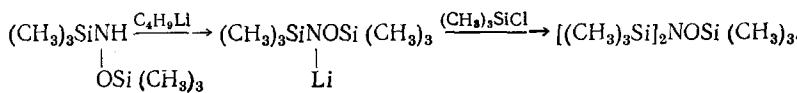


8. Силирирование гидроксиламина

При силирировании гидроксиламина эквимолярным количеством TMXC образуется O-триметилсилилгидроксиламин¹²¹. Если проводить реакцию в присутствии триэтиламина и при избытке TMXC, то получается N,O-бис-триметилсилилгидроксиламин¹²¹:



Второй атом водорода при азоте удается заместить на триметилсилильную группу лишь через литиевое производное¹²¹:

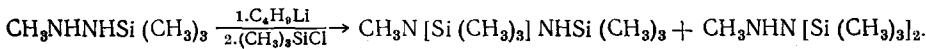


При действии TMXC на O- и N-алькильные производные гидроксиламина получены продукты замещения как одного, так и двух атомов водорода на группу $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ¹²².

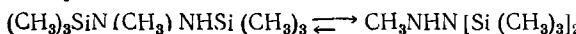
9. Силилирование гидразинов

При действии TMXC на O- и N-алкильные производные гидроксиламина, 1,2-бис-триметилсилилгидразин^{123, 124}. В более жестких условиях выделяют смесь 1,2- и 1,1-бис-триметилсилилгидразинов¹²⁴⁻¹²⁶. Авторы¹²⁴ полагают, что оба изомера образуются в результате взаимодействия TMXC с промежуточным моносилированным гидразином. Найдено также, что 1,2-бис-триметилсилилгидразин перегруппированывается в 1,1-бис-триметилсилилгидразин в кипящем бензоле в присутствии $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ или триэтиламина.

Из метилгидразина и TMXC получен 1-метил-2-триметилсилилгидразин¹²⁷. Из этого соединения синтезированы другие триметилсилильные производные гидразина¹²⁸:



При нагревании выше 100° в присутствии $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ происходит изомеризация полученной смеси¹²⁷:



10. Силилирование ацетиленов

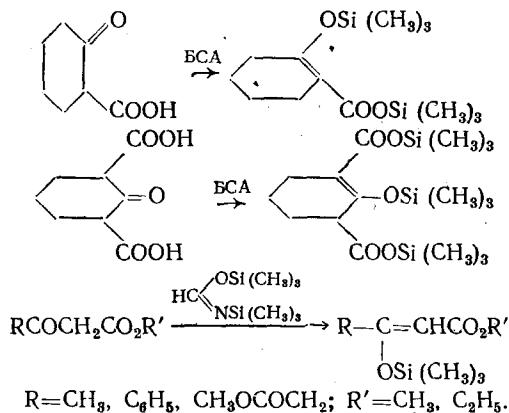
Силилирование свободных ацетиленов в литературе не описано, однако имеется много работ, посвященных силилированию Li, Na или Mg-производных ацетиленов триалкилгалогенсиланами. Поскольку отщепление триалкилсилильной группы от продуктов силилирования ацетиленов сравнительно затруднено, этот раздел не соответствует строго термину «силилирование» в том смысле, в каком он рассматривается в обзоре. Однако, так как в настоящее время силилирование широко используется для защиты терминальной $\text{C} \equiv \text{C}$ -связи с целью использования полученных производных как полупродуктов в органическом синтезе, мы сочли целесообразным привести здесь некоторые сведения по этому вопросу. Основные данные по силилированию ацетиленидов вплоть до 1960 г. собраны в монографии¹²⁸. Позднее появился целый ряд работ, посвященных силилированию металлированных арилзамещенных (см., например,¹²⁹), галогензамещенных¹³⁰ и незамещенных (см., например,^{131, 132}) ацетиленов.

11. Силилирование амбидентных систем

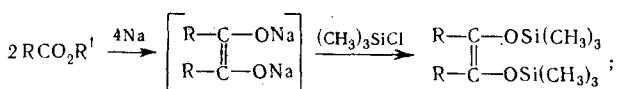
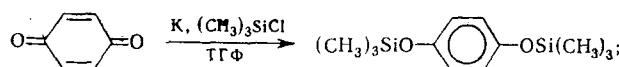
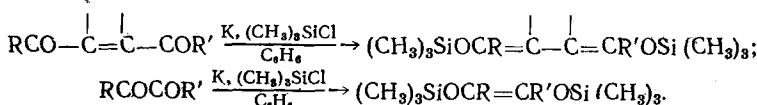
Принимая во внимание большую жесткость силильных катионов¹³³, при взаимодействии силилирующих реагентов с амбидентными соединениями можно ожидать силилирования по наиболее жесткому анионному центру этих систем. Однако, учитывая относительную лабильность связи кремний—элемент, можно также предположить, что в этом случае могут быть зафиксированы как кинетически, так и термодинамически выгодные продукты реакции силилирования.

Силилирование кетонов. Как уже отмечалось, при обработке карбонильных соединений смесью N-триметилсилилимида золя с БСА и ТМХС при повышенной температуре происходит силилирование по наиболее жесткому центру амбидентной системы — по атому кислорода^{76, 77}.

Силилирование α - и β -кетокислот и эфиров β -кетокислот. При силилировании этих соединений с помощью N,O-бис-триметилсиламидов получены соответствующие O-триметилсиллилпроизводные^{10, 80}.

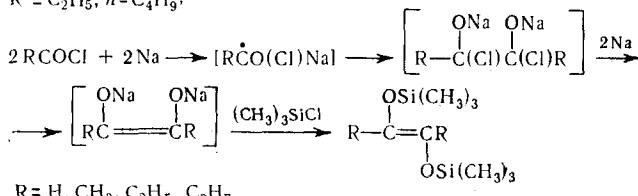


Силилирование O- и C-металлических производных карбонильных соединений. Обычно силилирование енолятов приводит к образованию O-силилзамещенных продуктов. При взаимодействии оксикетонов¹³⁴, дикетонов¹³⁵, эфиров и хлорангидридов карбоновых кислот^{136–140} с ТМХС в присутствии щелочных металлов сначала, как предполагают, образуются соответствующие енолаты, которые затем дают продукты O-силилирования общей формулы $\text{R}'\text{C}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)=\text{CR}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)$, где R и R' — алкильные заместители в исходных соединениях. Ниже приведено несколько примеров этой реакции:

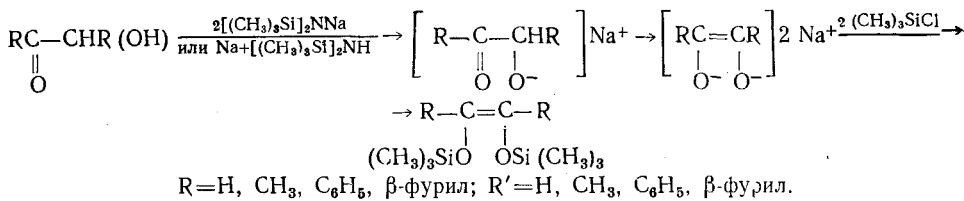


R = CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $\alpha\beta\text{o}-\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{n-C}_4\text{H}_9$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2$, $\text{n-C}_7\text{H}_{15}$;

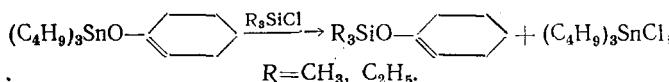
R' = C_2H_5 , $\text{n-C}_4\text{H}_9$;



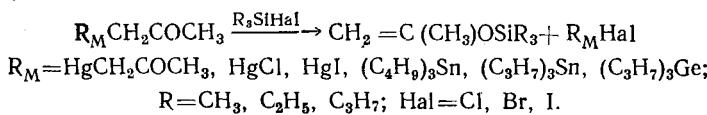
Для синтеза О-металлических производных α -оксикетонов можно использовать Na-соль гексаметилдисилазана¹³⁴:



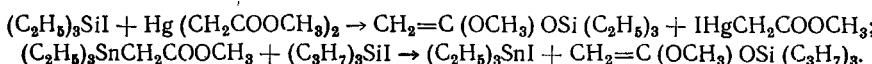
Взаимодействие карбонильных соединений, способных к енолизации, с Na-солью гексаметилдисилазана, или Na-енолятов карбонильных соединений с TMXC ведет к соответствующим О-триметилсilyльным производным^{71, 141}. Реакции алкил- и алкилаллоксигалоидисиланов с Na-производными ацетоуксусного эфира¹⁴²⁻¹⁴⁴ или ацетилацетона¹⁴⁵ приводят к образованию соответствующих О-силированных производных. Обменная реакция триалкилхлорсиланов с трибутилстаниоксициклогексеном-1 является удобным методом синтеза триалкилсилилоксициклогексенов-1^{146, 147}:



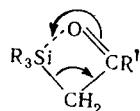
В результате силилирования С-металлических производных карбонильных соединений также образуются О-силилзамещенные продукты¹⁴⁸⁻¹⁵¹. Так, при взаимодействии С-металлических производных ацетона с триалкилгалогенсиланами получены соответствующие аллоксисилианы^{72, 151}:



При действии триалкилгалогенсиланов на α -металлированные эфиры карбоновых кислот также были выделены только продукты О-силирования^{72, 151, 152}:

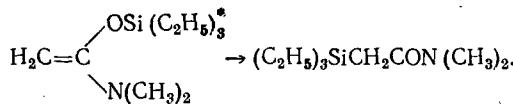


Между О- и С-силильными производными карбонилсодержащих соединений существует равновесие, которое обычно сдвинуто в сторону одного из продуктов¹⁵⁰. При этом изомеризация силильных производных карбонилсодержащих систем может быть внутримолекулярным¹⁵³⁻¹⁵⁵ или межмолекулярным^{153, 156} процессом. Поскольку в первом случае оптическая конфигурация у атома кремния сохраняется¹⁵⁵, высказано предположение, что реакция проходит через четырехзвенное циклическое переходное состояние:



Межмолекулярная изомеризация ускоряется триалкилиодсиланами или солями ртути¹⁵³⁻¹⁵⁶. Скорость изомеризации и положение равновесия зависят от природы карбонильного соединения и заместителей у

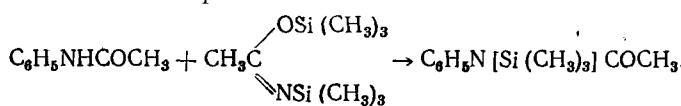
атома кремния. Введение к кремнию электроотрицательных заместителей облегчает переход к С-силированным продуктам¹⁵⁷. Заместители у карбонильной группы, обладающие положительным мезомерным эффектом, также способствуют перегруппировке О-производных в С-производные¹⁵⁸:



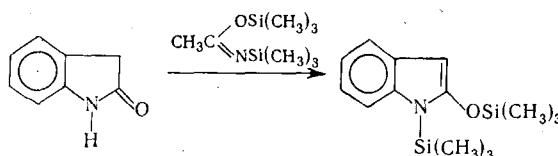
Большая сравнительная термодинамическая выгодность кремнийсодержащих О-производных по сравнению с соответствующими соединениями германия и олова, вероятно, вызвана (*p*—*d*)_π-взаимодействием между атомами кислорода и кремния¹⁵⁹.

Силирование амидов, мочевин и уретанов. Силирование амидов уже обсуждалось в этом обзоре. Было отмечено, что образование этих продуктов термодинамически оправдано. В зависимости от природы заместителей у карбонильной группы и у атома азота преобладает амидная или имидная форма продуктов, или же наблюдается их равновесная смесь.

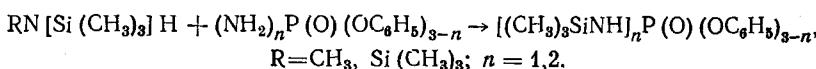
В дополнение можно привести работу Клебе с сотр.¹⁰⁰, показавших, что амиды можно силировать БСА:



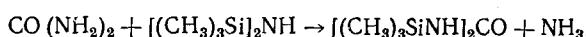
Оксиндол в этих условиях сразу переходит в *бис*-триметилсилильное производное¹⁰⁰:



При силировании амидов фениловых эфиров фосфорных кислот с помощью гексаметилдисилазана или триметилсилилметиламина были получены соответствующие триметилсилильные производные^{30, 159}:



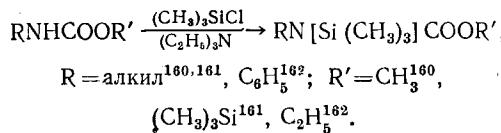
Некоторые данные по силированию мочевин приведены выше. Были выделены лишь продукты N-силирования. В дополнение к уже сказанному можно добавить, что мочевину силируют и гексаметилдисилазаном⁵⁸:



Моно-N-триметилсилильные производные были также получены при действии БСА на соответствующие мочевины¹⁰⁰.

Имеется ряд работ по силированию различных уретанов триметилхлорсиланом в присутствии триэтиламина^{160—162}:

* $\text{H}_2\text{C}=\text{CNR}_2'(\text{OSiR}_3)$ получают взаимодействием $\text{R}_3\text{SiNR}_2'$ с кетеном¹⁵⁸.



Крихельдорф¹⁶² путем спектральных исследований строго доказал, что выделяемые продукты являются исключительно N-тритметилсилильными производными.

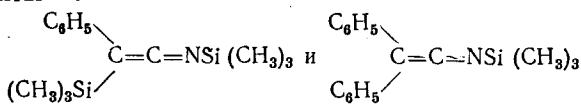
Силилирование соединений, в которых подвижный водород замещен металлом. При взаимодействии галогенсиланов с цианидом серебра¹⁶³⁻¹⁶⁵ образуются смеси силилзамещенных цианидов и изоцианосиланов, находящихся в равновесии друг с другом. По данным ИК-спектров¹⁶⁶ при обычной температуре преобладает цианидная форма, однако с ростом температуры ее содержание в смеси падает.

При силилировании *бис*-тритметилсилил-сульфидом соответствующих серебряных солей получены $(\text{CH}_3)_3\text{SiNC}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ ³⁴. Из нитрита серебра и TMXC образуется тритметилсилилнитрит¹⁶⁷ *. TMXC и цианамид серебра дают N,N'-*бис*-тритметилсилилкарбодиимид $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$, изомерный гексаметилцианодисилазану¹⁶⁸.

Из тринатриевой соли ацетонитрила и TMXC получено *трист*-тритметилсилильное производное¹⁴⁰:

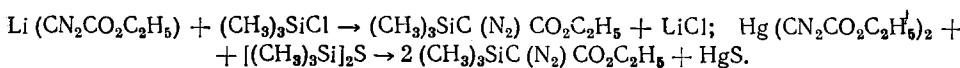


Аналогично, из Na-солей фенилацетонитрила и дифенилацетонитрила после реакции с TMXC выделены соответствующие тритметилсилированные продукты¹⁴⁰:



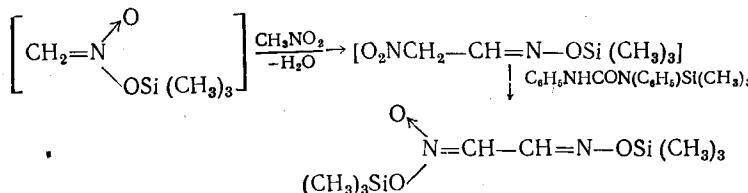
Сходные результаты получил Клебе¹⁷⁰ при силилировании нитрила малоновой кислоты.

Силилирование диазоуксусного эфира. Шелькопф с сотр.^{171, 172} получили C-тритметилсилилдиазоуксусный эфир в результате взаимодействия его солей с TMXC или с *бис*-тритметилсилилсульфидом:



Силилирование нитросоединений. Поскольку нитросоединения обладают двойственной реакционной способностью¹⁵³, в реакции их силилирования можно было ожидать образования продуктов O-силилирования.

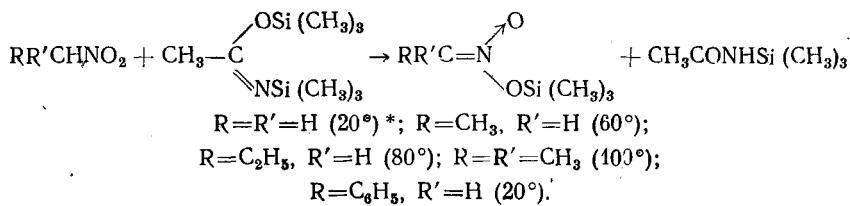
При взаимодействии нитрометана с N,N'-дифенил-N-тритметилсилилмочевиной Клебе¹⁷⁰ выделил *бис*-тритметилсилильное производное метазоновой кислоты. Образование этого продукта автор предполагает через промежуточный тритметилсилиловый эфир метанитроновой кислоты:



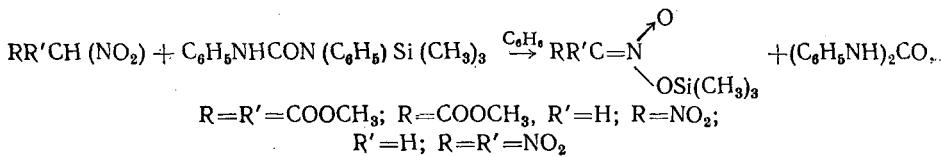
* Аналогично получен $(\text{CH}_3)_3\text{SiONO}_2$ ¹⁶⁸.

После реакции нитрометана с ТМХС в пиридине Манцур и Самуэль¹⁷⁴ выделили гексаметилдисилоксан, образование которого они также предположили через промежуточное возникновение триметилсилолового эфира метаннитроновой кислоты. Однако в работах^{170, 174} не приводится никаких доказательств в пользу образования этого промежуточного продукта.

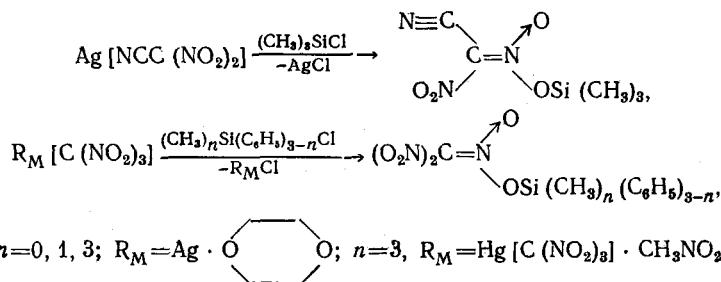
Впервые четкое экспериментальное подтверждение О-силирования нитросоединений получено Тартаковским с сотр.¹⁵⁵⁻¹⁵⁸ Эти авторы при силировании незамещенных нитропарафинов (нитрометан, нитроэтан и т. п.) с помощью БСА выделили (или обнаружили) с выходами, близкими к количественным, триметилсилоловые эфиры соответствующих алканнитроновых кислот¹⁷⁵:



О-триалкилсilyльные производные функционально замещенных алифатических нитросоединений получены при действии N,N' -дифенил- N триметилсилилмочевины на свободные нитросоединения¹⁷⁶⁻¹⁷⁹:



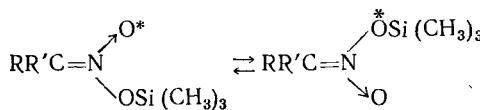
или же при взаимодействии серебряных или ртутных солей нитросоединений с алкилхлорсиланами¹⁷⁶⁻¹⁷⁹:



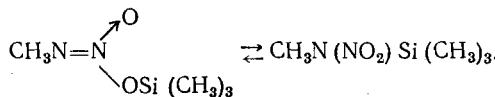
Строение силиловых эфиров нитроновых кислот подтверждено введением их в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения к олефинам, а также данными ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии¹⁷⁶⁻¹⁸⁰.

Показано¹⁸⁰, что между атомами кислорода во фрагменте $=\text{N}-\begin{array}{c} \diagup \\ \text{OSi}(\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \end{array}$ существует быстрый внутримолекулярный обмен группой $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$:

* В скобках указана температура силирования.



Силилирование метилнитрамина триметилсилилметиламином, БСА или N,N' -дифенил- N -триметилсилилмочевиной, а также силилирование Ag -соли метилнитрамина ТМХС приводит к таутомерной смеси O - и N -триметилсилильных производных метилнитрамина¹⁸¹:



О наличии таутомеров свидетельствуют данные низкотемпературной ЯМР-спектроскопии полученных продуктов¹⁸². Показано, что при повышении температуры это равновесие смещается в сторону O -триметилсилильного производного. Такое же влияние на положение равновесия оказывает введение к атому кремния объемных заместителей¹⁸².

* * *

Настоящий обзор не ставит своей задачей рассмотрение вопроса об использовании триметилсилильных производных в органическом синтезе. Однако нужно еще раз подчеркнуть, что силилирование позволяет существенно расширить и модифицировать сферу применения тех или иных продуктов в органических реакциях.

В качестве примеров можно привести взаимодействие силилзамещенных диаминов с фосгеном^{87, 183}, использование триметилсилилазида в синтезе тетразолов^{184, 185}, термораспад силилированных уретанов с образованием изоцианатов¹⁶¹, вовлечение производных нитропарафинов в реакцию диполярного 1,3-циклогипросоединения¹⁷⁵. Кроме того, детально рассмотрены пути использования силильных производных в пептидном синтезе^{4, 5}, а также в синтезе нуклеозидов и нуклеотидов¹⁸⁶.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. Pierce, *Silylation of organic compound*, Pierce chemical Co, Rockford, 1968.
2. A. R. Fessenden, *J. Fessenden*, Chem. Rev., 61, 361 (1960).
3. L. Birkofe, A. Ritter, *Angew. Chem.*, 77, 414 (1965).
4. Pierce Chem. Co., *Chem. Engng News*, 45, 78 (1967).
5. R. Piekos, *Wiadom. Chem.*, 22, 543 (1968).
6. C. A. Roth, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Devel.*, 11, 134 (1972).
7. R. J. Helbes, *Tijdschr. Chem. Instr.*, 1968, 118.
8. V. Miller, V. Pacakowa, *Chem. Listy*, 67, 1121 (1973).
9. R. M. Pike, *J. Org. Chem.*, 26, 232 (1961).
10. W. Kentlenner, W. Kugel, H. Bredereck, *Chem. Ber.*, 105, 2264 (1972).
11. Л. Соммер, *Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений*, «Мир», М., 1966.
12. Л. Соммер, Там же, стр. 34.
13. W. T. Grubb, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3408 (1954).
14. A. R. Bassindale, C. Eaborn, D. R. Walton, *J. Organometal. Chem.*, 25, 54 (1970).
15. J. Klebe, *Account. Chem. Res.*, 3, 299 (1970).
16. см.¹¹, стр. 131.
17. E. E. Akerman, *Acta Chem. Scand.*, 10, 298 (1956).
18. E. E. Akerman, Там же, 11, 373, (1957).
19. Л. М. Козлов, Л. А. Королева, *Изв. Вузов, хим. и хим. техн.*, 14, 153 (1971).
20. L. H. Sommer, C. L. Frey, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4118 (1960).
21. L. H. Sommer, C. L. Frey, M. P. Mussolff, G. A. Parker, P. G. Rodewand, K. W. Michael, J. Okawa, R. Pepinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2210 (1961).

22. L. H. Sommer, C. L. Frey, G. A. Parker, K. W. Michael, Там же, 86, 3271 (1964).
23. L. H. Sommer, G. A. Parker, N. C. Lloyd, C. L. Frey, K. W. Michael, Там же, 89, 857 (1967).
24. L. H. Sommer, K. W. Michael, W. D. Korte, Там же, 89, 868 (1967).
25. K. D. Kaufmann, U. Mann, K. Ruhmann, Z. Chem., 5, 188 (1965).
26. L. H. Sommer, J. D. Cirton, J. Am. Chem. Soc., 89, 5797 (1967).
27. K. Ruhmann, U. Mann, K. D. Kaufmann, Z. Chem., 5, 107 (1965).
28. L. H. Sommer, G. A. Parker, C. L. Frey, J. Am. Chem. Soc., 86, 3280 (1964).
29. L. H. Sommer, J. D. Cirton, C. L. Frey, Там же, 86, 5684 (1964).
30. M. Becke-Gochring, G. Wunsch, Ann., 618, 43 (1958).
31. S. Hunig, Angew. Chem., 76, 400 (1968).
32. K. Ruhmann, An. Sitski, C. Michael, Chem. Ber., 101, 285 (1968).
33. C. Eaborn, J. Chem. Soc., 1950, 3077.
34. H. H. Anderson, M. Fischer, J. Org. Chem., 19, 1296 (1954).
35. A. E. Pierce, Silylation of organic compound. Pierce chemical Co. Rockford, 1968, p. 58.
36. A. D. Allen, J. C. Charlton, C. Eaborn, G. Modena, J. Chem. Soc., 1957, 3668.
37. A. D. Allen, G. Modena, Там же, 1957, 3671.
38. L. Birkofe, D. Brokmeier, Tetr. Lett., 1968, 1325.
39. J. Hils, V. Hagen, H. Ludwig, K. Ruhmann, Chem. Ber., 99, 776 (1966).
40. H. Kriegsmann, J. Engelhardt, Z. anorg. allgem. Chem., 310, 100 (1961).
41. E. J. Corey, R. K. Varma, J. Am. Chem. Soc., 94, 6190 (1972).
42. E. J. Corey, A. Venkateswarlu, Там же, 93, 7319 (1971).
43. S. H. Langer, S. Connell, J. Wender, J. Org. Chem., 23, 50 (1958).
44. L. Tansyo, Acta Chem. Scand., 13, 29 (1959).
45. J. R. Chipperfield, R. H. Prince, J. Chem. Soc., 1963, 3567.
46. R. Ismail, Z. Naturforsch., 18b, 582 (1963).
47. F. A. Henglein, K. Scheinost, Makromol. Chem., 21, 61 (1956).
48. V. Prey, K. H. Gump, Ann. Chem., 682, 228 (1965).
49. U. Wannagat, R. Schwarz, Z. anorg. allgem. Chem., 277, 73 (1954).
50. R. O. Sauer, R. H. Hasek, J. Am. Chem. Soc., 68, 241 (1946).
51. R. Baker, R. W. Bott, C. Eaborn, J. Organometal. Chem., 1, 37 (1963).
52. R. Schwarz, E. Baronetzy, K. Scholler, Angew. Chem., 68, 335 (1956).
53. E. P. Plueddemann, Kirk-Other Encyclopedia of chemical Technology, 2 Ed., New York — London — Sydney Intern. Publ., 18, 260 (1969).
54. Chem. Week, 106, No. 11, 82 (1970).
55. E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., 67, 963 (1945).
56. A. Martini, A. Weber, Chem. Ber., 16, 1256 (1883).
57. J. F. Klebe, J. B. Bush, J. E. Lyons, J. Am. Chem. Soc., 86, 4400 (1964).
58. U. Wannagat, H. Burger, C. Kruger, J. Pump, Z. anorg. allgem. Chem., 321, 208 (1963).
59. Д. Я. Жинкин, М. М. Моргунов, К. К. Попков, К. А. Андрианов, Изв. АН ССР, сер. хим., 1966, 855.
60. M. Donike, J. Chromatograph., 42, 103 (1969).
61. M. J. Hurwitz, P. L. DeBenneville, Пат. США 2876234 (1959); C. A., 53, 12238 (1959).
62. L. Birkofe, A. Ritter, H. Dickopp, Chem. Ber., 96, 1473 (1963).
63. L. Birkofe, A. Ritter, W. Giessler, Angew. Chem., 75, 93 (1963).
64. D. L. Stalling, Ch. W. Gehrke, R. W. Zumwalt, Biochem. Biophys. Res. Comm., 31, 616 (1968).
65. J. Pump, E. G. Rochow, Chem. Ber., 97, 627 (1964).
66. M. Fukui, K. Itoh, J. Ishii, J. Chem. Soc., Perkin II, 1972, 1043.
67. C. H. Voder, D. Bonelli, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 8, 1027 (1972).
68. A. Komoriya, C. H. Voder, J. Am. Chem. Soc., 94, 5285 (1972).
69. C. H. Yoder, W. C. Copenhafer, B. D. Beshter, Там же, 96, 4283 (1974).
70. M. Heyde, Tetr. Lett., 1969, 1425.
71. C. R. Kruger, E. G. Rochow, J. Organometal. Chem., 1, 476 (1964).
72. Yu. Baukov, G. S. Burlachenko, I. F. Lutsenko, Там же, 3, 478 (1965).
73. А. Н. Несмиянов, И. Ф. Луценко, И. В. Братцев, ДАН, 128, 551 (1959).
74. M. G. Horning, A. M. Moss, E. C. Horning, Biochim. Biophys. Acta, 148, 597 (1967).
75. Ch. W. Gehrke, K. Leimer, J. Chromatogr., 53, 201 (1970).
76. E. D. Smith, K. L. Shewbart, J. Chromatogr. Sci., 7, 704 (1969).
77. E. M. Chanbaz, E. C. Horning, Anal. Biochem., 30, (I), 7 (1969).
78. M. Donike, J. Jaenicke, Angew. Chem., 81, 995 (1969).
79. М. Ф. Шостаковский, А. И. Шихиев, Д. А. Кочкин, В. И. Беляев, ЖОХ, 24, 2202 (1954).
80. O. Scherer, M. Smidt, Chem. Ber., 98, 2243 (1965).
81. С. З. Ивин, В. К. Промоненков, Г. В. Конопатова, ЖОХ, 37, 1681, (1967).
82. L. Birkofe, R. Richter, A. Ritter, Chem. Ber., 93, 2804 (1960).

83. R. Fessenden, D. F. Crowe, *J. Org. Chem.*, **25**, 598 (1960).
 84. H. H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5802 (1951).
 85. R. C Osthoff, S. W. Kantor, *Inorg. Syntheses*, **5**, 55 (1957).
 86. E. Larson, O. Miyorne, *Svensk. Kem. Tid.*, **61**, 59 (1949); *C. A.*, **43**, 5739 (1949).
 87. L. Birköfer, H. P. Kuhlthan, A. Ritter, *Chem. Ber.*, **93**, 2810 (1960).
 88. L. Birköfer, M. Donike, *J. Chromatogr.*, **26**, 270 (1967).
 89. W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 1408 (1966).
 90. F. A. Henglein, B. Koster, *Chem. Ber.*, **92**, 1638 (1959).
 91. A. C. Атавин, А. И. Михалев, Н. П. Васильев, *ЖХХ*, **40**, 820 (1970).
 92. I. L. Speiar, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1003 (1952).
 93. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. М. Вдовин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1955**, 1122.
 94. K. C. Frisch, M. Wolf, *J. Org. Chem.*, **18**, 657 (1953).
 95. Л. М. Козлов, Л. А. Королева, Е. А. Маркович, *ЖХХ*, **33**, 1478 (1965).
 96. Л. М. Козлов, Л. А. Королева, З. З. Кужунова, *Изв. Вузов, хим. и хим. техн.*, **14**, 952 (1971).
 97. R. Bentley, C. C. Swelly, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **11**, 14 (1963).
 98. K. A. Андрианов, В. В. Астахин, Б. П. Никифоров, *ЖХХ*, **34**, 914 (1964).
 99. L. Birköfer, A. Ritter, F. Bentz, *Chem. Ber.*, **97**, 2196 (1964).
 100. J. F. Klebe, H. Finkbeiner, D. M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3390 (1966).
 101. М. Г. Воронков, Л. М. Либерт, Э. Я. Лукевич, *ЖХХ*, **37**, 1673 (1967).
 102. К. А. Андрианов, Л. М. Волков, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1957**, 578.
 103. F. A. Henglein, G. Abelsnes, H. Heneke, P. Nakre, K. Scheinost, *Makromol. Chem.*, **24**, 1 (1957).
 104. H. R. Kricheldorf, *Ann. Chem.*, **763**, 17 (1972).
 105. J. Hils, K. Ruhmann, *Chem. Ber.*, **100**, 1638 (1967).
 106. L. Birköfer, A. Ritter, *Там же*, **93**, 424 (1960).
 107. K. Ruhmann, J. Hils, *Ann. Chem.*, **683**, 211 (1965).
 108. K. Ruhmann, *J. Prakt. Chem.*, (4) **16**, 172 (1962).
 109. K. Ruhmann, *Chem. Ber.*, **94**, 1876 (1961).
 110. J. F. Klebe, H. Finkbeiner, D. M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3390 (1966).
 111. L. Birköfer, A. Ritter, *Angew. Chem.*, **68**, 461 (1956).
 112. L. Birköfer, A. Ritter, *Ann. Chem.*, **612**, 22 (1958).
 113. F. A. Henglein, W. Knoch, *Makromol. Chem.*, **28**, 10 (1958).
 114. K. Ruhmann, *J. Prakt. Chem.*, (4), **9**, 86 (1959).
 115. K. Ruhmann, G. Michael, *Z. Naturforsch.*, **15b**, 811 (1960).
 116. L. Birköfer, A. Ritter, P. Neuchausen, *Ann. Chem.*, **659**, 190 (1962).
 117. K. Ruhmann, H. Simon, M. Becker, *Chem. Ber.*, **99**, 780 (1966).
 118. З. И. Сергеева, З. М. Матвеева, М. Г. Воронков, *ЖХХ*, **31**, 2017 (1961).
 119. Б. Н. Долгов, З. И. Сергеева, Н. А. Зубкова, З. М. Матвеева, М. Г. Воронков, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1960**, 951.
 120. Б. Н. Долгов, З. И. Сергеева, Н. А. Зубкова, М. Г. Воронков, *ЖХХ*, **30**, 3347 (1960).
 121. U. Wannagat, O. Smrekar, *Monatsch. Chem.*, **100**, 750 (1969).
 122. O. Smrekar, U. Wannagat, *Там же*, **100**, 760 (1969).
 123. U. Wannagat, W. Liehr, *Angew. Chem.*, **69**, 783 (1957).
 124. U. Wannagat, H. Hofler, H. Burger, *Monatsch. Chem.*, **96**, 2038 (1965).
 125. R. E. Bailey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5369 (1964).
 126. R. West, M. Ishikawa, R. E. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4648 (1966).
 127. F. Hofler, U. Wannagat, *Monatsch. Chem.*, **97**, 1598 (1966).
 128. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Е. А. Чернышев, *Синтез кремний-органических мономеров*, М., 1961 г.
 129. C. Eaborn, A. R. Thompson, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. (C)*, **1967**, 1365.
 130. R. Eastmond, D. R. M. Walton, *Tetr.*, **28**, 4591 (1972).
 131. R. Eastmond, D. R. M. Walton, *Chem. Commun.*, **1968**, 204.
 132. U. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, **21**, 83 (1970).
 133. Р. Дж. Пирсон, *Усп. хим.*, **40**, 1259 (1971).
 134. H. Teichmann, V. Prey, *Ann. Chem.*, **732**, 121 (1971).
 135. T. Murakawa, K. Fuyii, S. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **45**, 2520 (1972).
 136. U. Schrapler, K. Ruhmann, *Chem. Ber.*, **96**, 2780 (1960).
 137. K. Ruhmann, H. Seefluth, H. Becker, *Chem. Ber.*, **100**, 3820 (1967).
 138. U. Schrapler, K. Ruhmann, *Chem. Ber.*, **98**, 1352 (1965).
 139. U. Schrapler, K. Ruhmann, *Там же*, **97**, 1383 (1964).
 140. K. Ruhmann, S. Poredda, *J. Prakt. Chem.*, (4) **12**, 18 (1960).
 141. C. R. Kruger, E. G. Rochow, *Angew. Chem.*, **75**, 793 (1963).
 142. H. Gilman, R. N. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 967 (1947).
 143. R. West, *J. Org. Chem.*, **23**, 1552 (1958).
 144. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. А. Кацутина, *ЖХХ*, **32**, 297 (1962).
 145. R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3246 (1958).
 146. I. C. Pommier, M. Peryre, J. Valade, *Compt. Rend.*, **260**, 6397 (1965).

147. С. П. Пономарев, Ю. И. Бауков, О. В. Дудукина, В. И. Петросян, Л. И. Петровская, ЖОХ, 37, 2204 (1967).
148. Ю. И. Бауков, Г. С. Бурлаченко, О. В. Дудукина, И. Ф. Луценко, Вестн. МГУ, 1967, № 5, 118.
149. Ю. И. Бауков, И. Ф. Луценко, Там же, 1970, № 2, 227.
150. И. Ф. Луценко, ЖРХО им. Менделеева, 17, 442 (1972).
151. Ю. И. Бауков, Г. С. Бурлаченко, И. Ю. Белавин, И. Ф. Луценко, ЖОХ, 36, 153 (1966).
152. Ю. И. Бауков, Г. С. Бурлаченко, И. Ф. Луценко, ДАН, 157, 119 (1964).
153. I. F. Lutsenko, Yu. I. Baikov, O. V. Dudukina, E. N. Kramarova, J. Organometal. Chem., 11, 35 (1968).
154. A. G. Brook, D. M. Macrae, N. W. Limburg, J. Am. Chem. Soc., 89, 5492 (1967).
155. A. G. Brook, D. M. Macrae, N. W. Limburg, Там же, 89, 5483 (1967).
156. О. В. Литвинова, Ю. И. Бауков, И. Ф. Луценко, ДАН, 173, 578 (1967).
157. I. F. Lutsenko, Yu. I. Baikov, G. S. Burlachenko, B. N. Khasapov, J. Organometal. Chem., 5, 20 (1966).
158. А. С. Костюк, Ю. И. Бауков, И. Ф. Луценко, ЖОХ, 40, 626 (1970).
159. M. Becke-Gochring, G. Wunsch, Chem. Ber., 93, 326 (1960).
160. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелляков, В. П. Козюков, Г. Д. Хатунцев, ДАН, 181, 115 (1968).
161. В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. П. Булатов, ЖОХ, 43, 2089 (1973).
162. H. R. Kricheldorf, Ann. Chem., 1973, 772.
163. C. Eaborn, J. Chem. Soc., 1949, 2755.
164. J. McBride, H. C. Beachelle, J. Am. Chem. Soc., 74, 5247 (1952).
165. H. Emelius, M. Onyszchuk, W. Kuchen, Z. anorg. allgem. Chem., 283, 74 (1956).
166. T. A. Bither, W. Knoth, R. V. Lindsev Jr., W. H. Sharkev, J. Am. Chem. Soc., 80, 4151 (1958).
167. R. H. Toomey, Diss. Abstr., 21, 1386 (1960).
168. M. Smidt, H. Schmidbaur, Angew. Chem., 71, 220 (1959).
169. L. Birkofe, A. Ritter, P. Richter, Tetr. Lett., 1962, 195.
170. J. Klebe, J. Am. Chem. Soc., 86, 3399 (1964).
171. U. Schollkopf, D. Hoppe, N. Rieber, V. Jacobi, Ann. Chem., 730, 1 (1969).
172. U. Schollkopf, H. Frasnelli, Angew. Chem., 82, 291 (1970).
173. В. И. Ерашко, С. А. Шевелев, А. А. Файзильберг, Усп. хим., 35, 1740 (1966).
174. J. Manzur, W. Zamudio, J. Organometal. Chem., 44, 107 (1972).
175. М. В. Кашутина, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, ДАН, 218, 109 (1974).
176. С. Л. Иоффе, М. В. Кашутина, В. М. Шиткин, А. З. Янкелевич, А. А. Левин, В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1341,
177. С. Л. Иоффе, М. В. Кашутина, В. М. Шиткин, А. А. Левин, В. А. Тартаковский, ЖорХ, 9, 896 (1973).
178. С. Л. Иоффе, Л. М. Макаренкова, В. М. Шиткин, М. В. Кашутина, В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 203.
179. М. В. Кашутина, С. Л. Иоффе, В. М. Шиткин, Н. О. Черская, В. А. Кореневский, В. А. Тартаковский, ЖОХ, 48, 1715 (1973).
180. С. Л. Иоффе, В. М. Шиткин, Б. Н. Хасапов, М. В. Кашутина, В. А. Тартаковский, М. Я. Мяги, Э. Т. Липпмаа, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2146.
181. С. Л. Иоффе, Л. М. Макаренкова, В. А. Тартаковский, Изв. АН, сер. хим., 1974, 473.
182. М. Я. Мяги, Э. Т. Липпмаа, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, А. С. Шашков, Б. Н. Хасапов, Л. М. Макаренкова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1431.
183. L. Birkofe, A. Ritter, H. P. Kuhlthan, Chem. Ber., 97, 934 (1964).
184. L. Birkofe, A. Ritter, H. Uhlenbrauch, Там же, 96, 2750 (1963).
185. L. Birkofe, A. Ritter, H. Uhlenbrauch, Там же, 96, 3280 (1963).
186. Э. Я. Лукевич, А. Е. Заболоцкая, И. Н. Соломенникова, Усп. хим., 43, 370 (1974).

Ин-т органической химии
АН СССР, Москва