

УДК 547.245

## НОВЫЕ СИЛИЛИРУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА

*Мижирецкий М. Д., Южелевский Ю. А.*

Рассмотрены методы получения и свойства новых силилирующих реагентов, обобщены результаты исследований по их применению в органическом синтезе и в аналитической химии.

Библиография — 223 ссылки.

### Оглавление

I. Введение . . . . .	609
II. Синтез и свойства силилирующих реагентов . . . . .	609
III. Сравнительная характеристика силилирующих реагентов . . . . .	623

### I. ВВЕДЕНИЕ

Кремнийорганические соединения находят широкое применение в органической [1—13] и аналитической [14—16] химии. Одна из важнейших областей применения кремнийсодержащих реагентов — их использование для силилирования. Под термином «силилирование» принято понимать введение триорганилсилильной, чаще всего триметилсилильной группы в молекулы органических соединений вместо подвижного («активного») атома водорода или металла, его заменяющего [14, 17]. Триорганилсилильная группа вводится в органическую молекулу с помощью так называемых силилирующих реагентов, т. е. реагентов, содержащих реакционноспособную по отношению к действию протонодора связь Si—X, где X=O, N, S, C, Hal.

Силилирование позволяет широко видоизменять физические и химические свойства органических и элементоорганических соединений: защищать или блокировать некоторые реакционные центры, увеличивать реакционную способность, улучшать растворимость веществ в неполярных и малополярных растворителях, уменьшать или устранять возможность образования водородных связей, увеличивать летучесть и стабильность соединений [14, 18, 19]. Силилирование используется для очистки органических и элементоорганических веществ, а также для идентификации их физико-химическими методами [14, 18, 19].

В монографии [14] содержатся сведения о силилирующих реагентах и обобщены данные по силилированию различных классов органических соединений, опубликованные до 1967 г. В более поздних обзорах [17, 18, 20—25], посвященных различным аспектам силилирования, также приведены характеристики силилирующих соединений.

В связи с синтезом ряда новых эффективных силилирующих реагентов (силил-доноров), а также с расширением областей их применения возникла необходимость в систематизации и обобщении данных, опубликованных в основном за последние 10 лет. Этому и посвящен настоящий обзор.

### II. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СИЛИЛИРУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

В последние годы силилирование становится все более и более значительным методом синтетической органической химии, упрощая и улучшая способы получения многих сложных веществ; при этом ряд

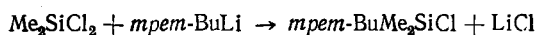
силилирующих реагентов, таких как хлорсиланы и силаны, используется в крупномасштабном промышленном производстве антибиотиков [26, 27], кремнийорганических мономеров и полимеров [28] и т. п. Другие силилирующие реагенты — силированные амины, амиды, мочевины, сульфокислоты и некоторые другие — широко используются в препаративной практике.

Учитывая то, что силилирование протекает с расщеплением связи Si—X протонодонором (НУ), естественно сгруппировать силилирующие реагенты по характеру этой связи.

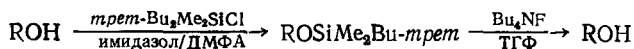
## 1. Галогенсиланы ( $R_3Si - Hal$ )

Наибольшее значение из этой группы силил-доноров имеет триметилхлорсилан, который широко используется в промышленности [28]. Способы его получения, а также силилирующие свойства рассмотрены в книгах [14, 28] и обзорах [17, 20, 21].

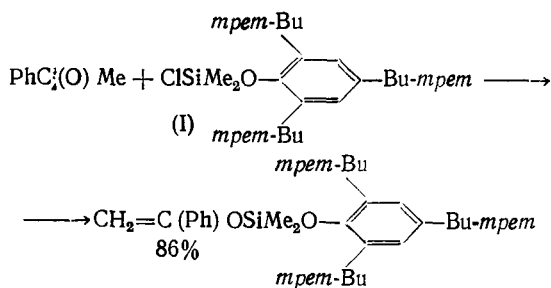
Вместе с тем, высокая чувствительность связи  $Me_3Si-O$  к гидролизу, к атаке многими нуклеофилами, а также к гидрогенолизу [29] ограничивает ее использование в органическом синтезе в качестве защитной группы [30, 31]. Поэтому в последнее время стали чаще применять силилирующие реагенты с более объемистыми группами у атома кремния, например, *трет*-бутилдифенил- [32] и триизопропилхлорсилан [33, 34] и, особенно, *трет*-бутилдиметилхлорсилан, впервые примененный в работе [35]. Синтез *трет*- $BuMe_2SiCl$  осуществляется по схеме [36, 37]:



Связь *трет*- $BuMe_2Si-O$  более устойчива к гидролизу, чем  $Me_3Si-O$  (в  $10^4$  раз) [38–40], и «выдерживает» такие реакции, как гидрогенолиз [36], мезитилирование [41], фосфорилирование [42], восстановление диизобутилламингидридом [46], окисление хромовой кислотой в пиридине [43, 44] или тетраоксидом рутения [44], обработку *трет*-бутоксидом калия в ДМФА [45], реагентами Гриньяра [44] и Виттига [36], медьорганическими реагентами [46] и литием в жидком аммиаке [44]. Указанная группа может быть легко введена в органическую молекулу в присутствии имидазола [47, 48], N-диметиламинопиридина [49] или 1,8-диазацикло[5, 4, 0]ундец-7-ена [50] в качестве катализаторов, а затем эту группу легко удалить при действии источников фторид-иона [28], например,  $Et_3N \cdot HF$  [47],  $Bu_4NF$  [51],  $KF/18\text{-краун-6}$  [31],  $CsF$ /диглим [47]. Вместо фторида тетрабутиламмония иногда используют  $Bu_4NHSO_4/NaOH$  [52].



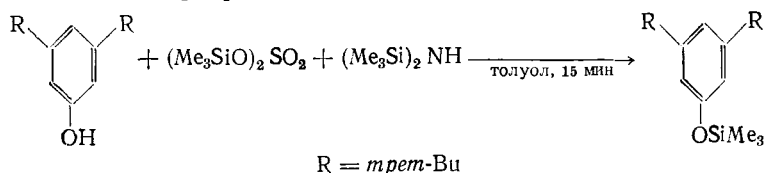
Еще более устойчива к действию кислот и оснований 2,4,6-трис(*трет*-бутил)феноксидиметилсилилоксигруппа. Она вводится в органическую молекулу действием соответствующего хлорсилана в присутствии иодистого натрия и триэтиламина в среде ацетонитрила и удаляется с помощью фторида калия на целите [53]:



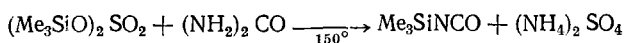
Хлорсилан (I) представляет собой стабильное кристаллическое вещество. Его получают с выходом 93% взаимодействием диметилдихлор-



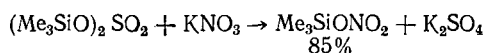
применяют в сочетании с гексаметилдисилазаном или N-диалкиламидотриметилсиланом [83]:



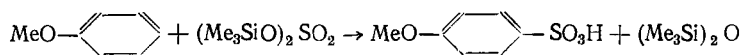
Взаимодействие бис(триметилсилил)сульфата с мочевиной приводит к триметилсилилизотиоцианату в результате разложения термически неустойчивого триметилсилилпроизводного мочевины [84]:



Силилирование нитратов щелочных металлов дает триметилсилилнитраты [85]:

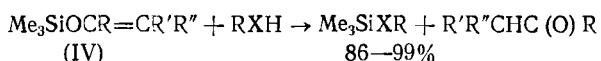


Следует отметить, что бис(триметилсилил)сульфат находит применение и как сульфрующий агент. Взаимодействие его с ароматическими соединениями, пиридином и тиофеном приводит к соответствующим сульфопроизводным [86, 87], например:

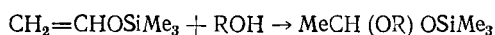


Силиловые эфиры енолов  $\text{R}_3\text{SiOC}=\text{C}$  являются эффективными

реагентами для силилирования спиртов, карбоновых кислот и некоторых меркаптанов, таких как тиофенол [88–90]:



Однако с помощью силиленолов (IV) нельзя осуществить силилирование амидов и аминов (образуются основания Шиффа), эфедрина (образуется оксазолидин), алкантиолов (выход триметилсилилпроизводных в случае 2-меркаптоэтанола, не превысил 5%). Кроме того, показано [91], что в случае непредельных спиртов и фенолов может реализоваться и другое направление реакции, т. е. присоединение протонодонора по кратной связи силиленола:

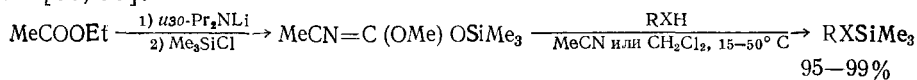


Аналогичный результат получен и для кислот [92]. Несмотря на ограниченное применение силиленолов для силилирования NH- и SH-содержащих реагентов, они широко используются в органическом синтезе [1, 2, 19, 93, 94]. Электрофильные реакции этих соединений позволяют получать подавляющее большинство  $\alpha$ -функциональных производных карбонильных соединений. Окисление и озонолиз силиленолов ведут к  $\alpha$ -гидроксипроизводным.

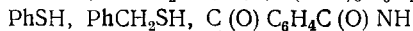
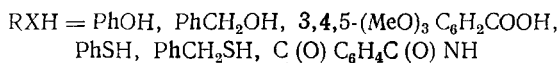
Реакции кремнийорганических эфиров енолов (IV) с карбенами приводят к соответствующим производным силоксициклопропана, из которых в свою очередь можно получить различные замещенные циклопропаны и продукты раскрытия или перегруппировки циклопропанового кольца. Система  $\text{C}=\text{C}-\text{OSiR}_3$  участвует в реакциях [2+2]-, [3+2]- и [4+2]-циклоприсоединения с образованием различных циклических аддуктов, которые имеют важное значение для синтеза биологически активных веществ [1]. Методы получения силиленолов обобщены в обзорах [1, 2, 19, 93, 94].

Побочных реакций, сопутствующих проведению силилирования с помощью силиленолов, удается избежать, применяя О-триметилсилил-О-метилацеталь метилкетена, полученный последовательным взаимодей-

ствием этилацетата с диизопропиламидом лития и триметилхлорсиланом [95, 96]:

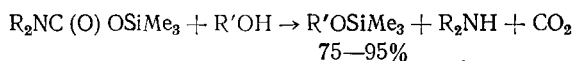


95—99%

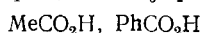
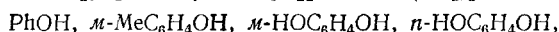
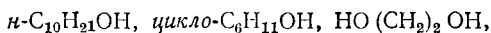
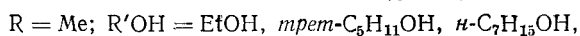


Введение к атому кислорода заместителей, способных ослаблять (*p-d*)<sub>π</sub>-связывание между атомами кремния и кислорода, а также де-локализовать отрицательный заряд в переходном состоянии, позволило получить ряд новых эффективных силил-доноров, из которых наибольшее распространение получили N-алкилзамещенные триметилсилилкарбаматы и триметилсилилтрифторметансульфонат (триметилсилилтрифлат).

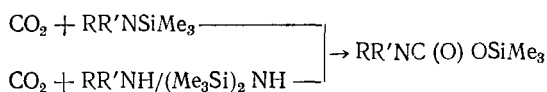
Легко доступные триметилсилил-N,N-диалкилкарбаматы проявляют хорошие силилирующие свойства, особенно в отношении спиртов, фенолов и кислот [97], причем реакции носят автокаталитический характер [98]:



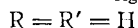
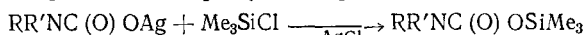
75—95%



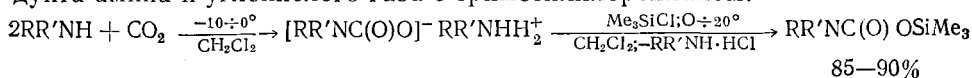
Силил-N,N-диалкилкарбаматы получают пропусканием углекислого газа через N,N-диалкиламинотриметилсилан [99—106], либо через смесь диалкиламина и гексаметилдисилазана [107, 108—110]:



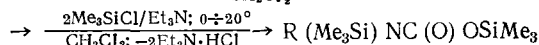
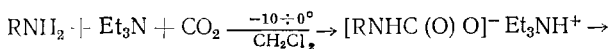
Взаимодействие карбаматов серебра с триметилхлорсиланом также приводит к силилированным продуктам [101, 111]:



По мнению авторов [97], наиболее удобный способ получения N-алкилзамещенных триметилсилилкарбаматов состоит во взаимодействии аддукта амина и углекислого газа с триметилхлорсиланом:

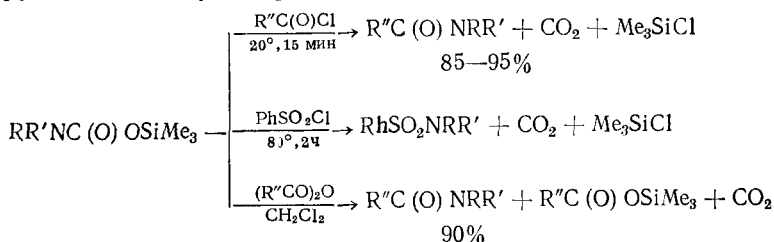


85—90%

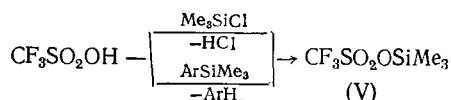


> 70%

Полученные триметилсилилкарбаматы могут быть использованы не только как силилирующие реагенты [97, 98], но также для введения аминогруппы в молекулы органических соединений, например [97]:



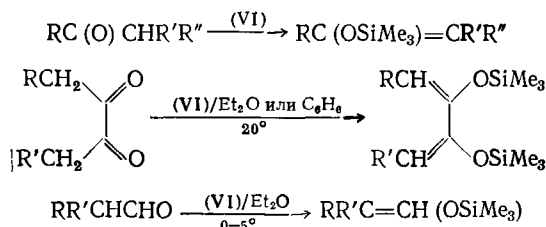
Одним из наиболее активных силилирующих реагентов является триметилсилилтрифторметансульфонат (ТМС-трифлат) [1, 112—114]. Его получают нагреванием трифторметансульфокислоты с триметилхлорсиланом без или в присутствии основания [115—118], а также расщеплением этой кислотой арилтриметилсиланов [119]:



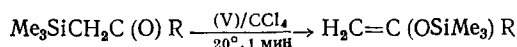
Силилирование ТМС-трифлатом обычно проводят в присутствии третичного амина, причем наиболее пригодным основанием является триэтиламин, так как соль  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OH} \cdot \text{NEt}_3$  представляет собой жидкую фазу; она не растворима в неполярных растворителях и легко отделяется от хорошо растворимого силилированного продукта. По образованию второй фазы контролируется конец реакции. Триэтиламин удобен еще и тем, что он является хорошим растворителем для слабых СН-кислот. Реакцию чаще всего проводят в дихлорэтано, так как в этом растворителе реакции идут в  $10^2$ — $10^3$  раз быстрее, чем в  $\text{CCl}_4$  или  $\text{Et}_2\text{O}$ .

Наибольшее значение ТМС-трифлат (V) имеет для силилирования СН-кислот [114].

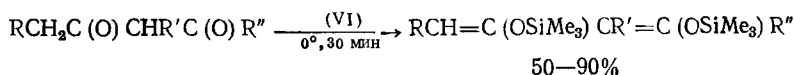
1) Кетонов и альдегидов [120—124] под действием  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OSiMe}_3/\text{Et}_3\text{N}$  (VI):



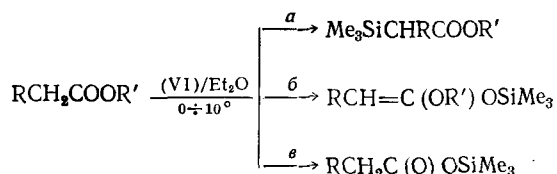
Показано, что ТМС-трифлат вызывает изомеризацию продукта С-силилирования в О-силилированное соединение [124]:



2) 1,3-Дикарбонильных соединений [125]:



3) Эфиров карбоновых кислот [126—128]:



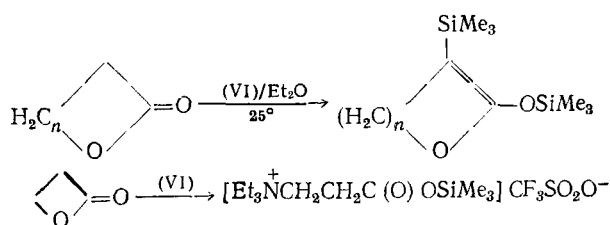
a)  $\text{R} = \text{H, Me, R}' = \text{SiMe}_3, \text{CH}_2\text{Ph, Me, Et, } i\text{-Pr}$ ;  $\text{R}=\text{R}'=\text{Et}$ ;  $\text{R}=\text{SiMe}_3$ ,  $\text{R}'=\text{Et, } i\text{-Pr}$

б)  $\text{R}=\text{Me, R}'=\text{Ph, SiMe}_3$ ;  $\text{R}=\text{R}'=\text{Et}$ ;  $\text{R}=\text{CN, R}'=\text{Me, Et, R}=\text{SiMe}_3$ ,  $\text{R}'=\text{Me, Et, } i\text{-Pr, SiMe}_3, \text{Ph}$ ;  $\text{R}=\text{CH}_2\text{COOEt, Ph, R}'=\text{Et}$

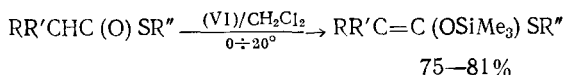
в)  $\text{R}' = m\text{-pet-Bu}$

На схеме указаны преобладающие направления реакции для различных заместителей. Так, для  $\text{CH}_3\text{COOPh}$  соотношение продуктов а/б составляет 9 : 1, а для  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOPh}$  — 19 : 81 [127].

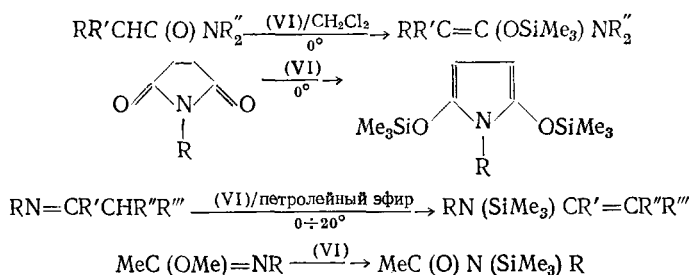
4) Лактонов [114]:



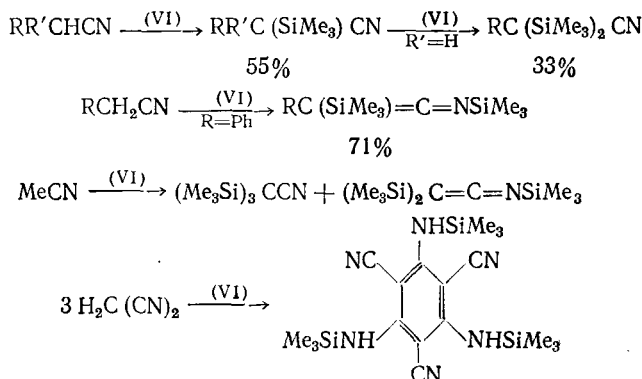
5) Эфиров тиокарбоновых кислот [129]:



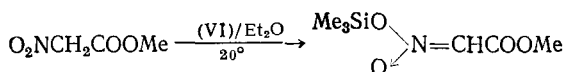
6) Амидов [114], имидов [114], иминов [130] и иминоэфиров [114]:



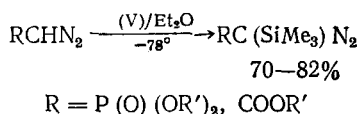
7) Нитрилов [114, 131]:



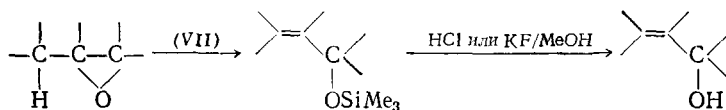
8) Нитроалканов [132]:



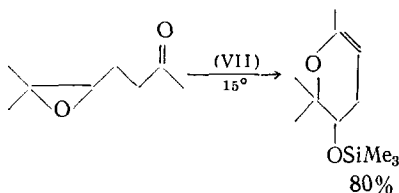
9) Дيازосоединений [133]:



Силилирование оксиранов ТМС-трифлатом происходит с раскрытием кольца [112, 114], что широко используется в препаративной химии. Реакция протекает под действием  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OSiMe}_3$ /1,8-диазобисцикло-[5,4,0]ундец-7-ена (VII):



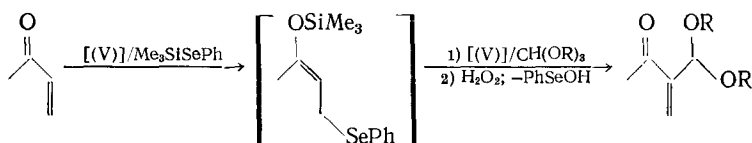
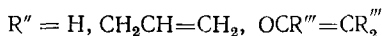
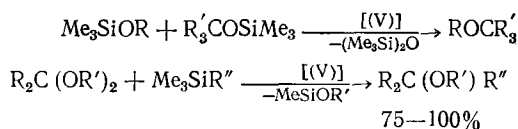
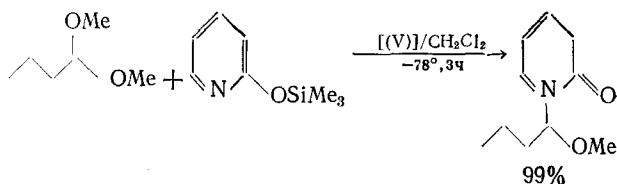
Например, согласно такой схеме проходят реакции [112, 134]:



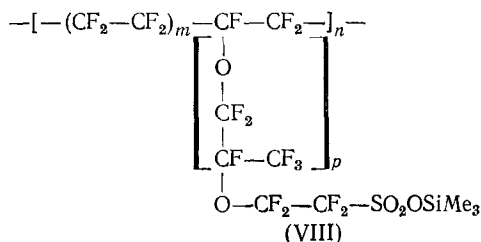
Найдено, что ТГФ также расщепляется по этой схеме, в то время как простые эфиры в реакцию с силилированными сульфокислотами не вступают.

Кроме того, ТМС-трифлат может быть использован для получения карбенов [135].

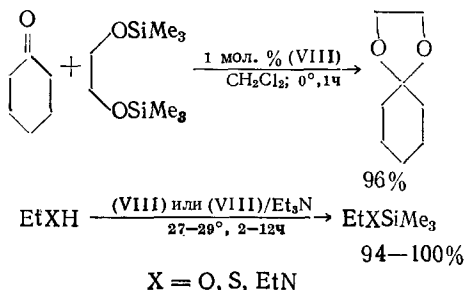
В последнее время широкое распространение получили новые методы органического синтеза, связанные с использованием ТМС-трифлата в качестве катализатора реакций обмена и присоединения [112, 128, 136—140]:



Учитывая то, что в ходе этих реакций ТМС-трифлат теряется безвозвратно, а также принимая во внимание его относительно высокую стоимость по сравнению с другими силилирующими реагентами, было предложено закрепить ТМС-трифлат на полимерной основе, получив таким образом иммобилизованный катализатор (VIII) [141]:

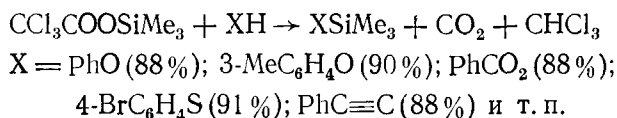


Соединение (VIII) можно использовать и как катализатор и как силилирующий реагент [141], например:

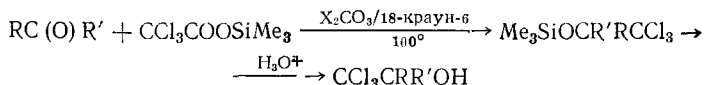




Триметилсилиловый эфир трихлоруксусной кислоты недавно предложен [142] в качестве реагента для силилирования спиртов, фенолов, карбоновых кислот, амидов, ацетиленов,  $\beta$ -кетозэфиров. Взаимодействие осуществляется в присутствии углекислого калия и 18-краун-6-эфира при нагревании в течение 1—2 ч. Образующийся в ходе реакции хлороформ способствует протеканию реакции:



С альдегидами и кетонами триметилсилилтрихлорацетат реагирует с образованием силилового эфира трихлорметилкарбинола, кислый гидролиз которого дает свободный спирт:

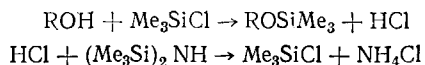


### 3. Соединения, содержащие Si — N-связь

Очень сильными силилирующими реагентами являются соединения с Si—N-связью, особенно для силилирования OH-групп, так как в этом случае вместо сравнительно слабой связи Si—N образуется более прочная Si—O-связь. Протеканию реакции способствует также протонирование азота силил-донора, приводящее к уменьшению или устранению ( $p-d$ )- $\pi$ -связывания между атомами кремния и азота и облегчающее удаление уходящей группы в виде нейтральной молекулы.

Наиболее распространенным Si—N-содержащим силил-донором является гексаметилдисилазан, который получают взаимодействием  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  с аммиаком (см. [19], с. 128). Этот реагент широко применяется в фармацевтической и химической промышленности для введения временной защитной группировки при различных органических синтезах, а также в хроматографии для модифицирования поверхности твердых носителей.

Вместе с тем, гексаметилдисилазан принадлежит к группе «мягких» силилирующих реагентов, т. е. даже с весьма кислыми протонодонорами, такими как спирты и фенолы. Требуется нагревание или наличие катализатора для полного завершения реакции. В качестве катализаторов используют минеральные кислоты, соли аммония, бисульфат натрия, триметилхлорсилан [14]. Весьма плодотворным оказался метод силилирования, сущность которого состоит в использовании эквимольной смеси  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}/\text{Me}_3\text{SiCl}$  [143]. Этот прием позволил значительно интенсифицировать реакцию силилирования с помощью гексаметилдисилазана, повысив выход и сократив продолжительность процесса. При этом роль  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  заключается в акцептировании хлористого водорода и генерировании триметилхлорсилана [144—147]:

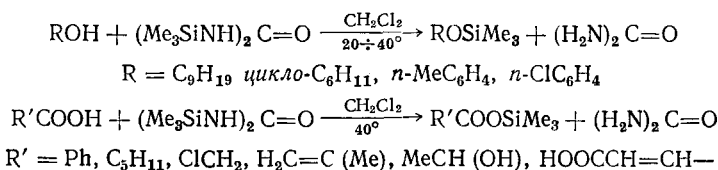


Помимо интенсификации процесса удалось значительно расширить синтетические возможности данной реакции, распространив ее на такие классы соединений (как, например, меркаптаны и силоксанола), силилирование которых как  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , так и  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  (каждым в отдельности) малоэффективно [143—147].

Более активными силилирующими реагентами, чем силаны и силиламины [14, 17], являются соединения, содержащие группировку  $\equiv\text{Si}-\text{N}-\text{C}(\text{O})-$  (силилмочевины и силиламиды). Хотя большинство триметилсилилпроизводных мочевины могут выступать в качестве эффективных силил-доноров, наибольшее распространение в последнее время приобрели два представителя этого класса соединений: N,N'-бис(триме-

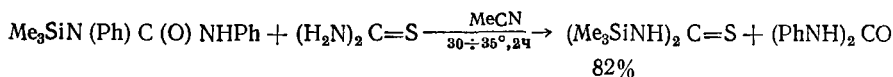
тилсилил) мочевины и N-триметилсилил-N,N'-дифенилмочевина. Основное преимущество дисилилированной мочевины состоит в легкости ее получения на базе широко распространенных дешевых реагентов: мочевины и гексаметилдисилазана [148]. Взаимодействие N- и N,N'-замещенных мочевины с гексаметилдисилазаном приводит к изоцианатам в результате термического разложения неустойчивых промежуточных продуктов реакции. Поэтому силилмочевины синтезируют взаимодействием металлизированных мочевины с триметилхлорсиланом, N-алкил(арил)замещенных мочевины с N,O-бис(триметилсилил)ацетамидом, орстаноаминосиланов и органосилазанов с органическими изоцианатами [149], что снижает их доступность и повышает стоимость по сравнению с N,N'-бис(триметилсилил)мочевиной.

N,N'-бис(Триметилсилил)мочевина является удобным реагентом для силилирования спиртов и карбоновых кислот [150]. Взаимодействие обычно проводят в хлористом метиле в течение 2—3 ч, что обеспечивает высокий выход силилированных производных (84—96%):

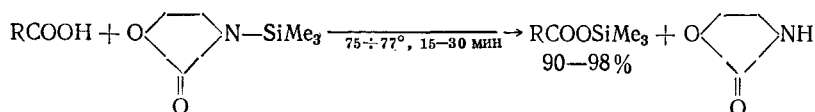


Более эффективным силил-донором является N-триметилсилил-N,N'-дифенилмочевина, которая силилирует не только спирты и кислоты, но и нитрометан, малонитрил, тиомочевину, гуанидин, β-дикетоны, оксиндол, N,N'-диалкилмочевины и другие соединения [151]. N-Триметилсилил-N,N'-дифенилмочевина более активна не только по сравнению с другими силилмочевины, но и по сравнению с такими силил-донорами, как N-силиламин и гексаметилдисилазан. Например [151], взаимодействие ее с N,N'-диметилмочевиной приводит к 100%-ному выходу силилированного продукта уже через 2 мин после смешивания исходных соединений, в то время как при силилировании с помощью N-триметилсилиланилина продукт образуется с выходом 3% через 3 ч, а с помощью N-триметилсилилпиперидина — с выходом 10% через 3 дня. Реакция с гексаметилдисилазаном вообще не реализуется.

Взаимодействием N-триметилсилиланилина с фенилизотиокарбонатом в среде гексана получают триметилсилильное производное дифенилмочевины [151]. Это соединение является удобным силилирующим реагентом, поскольку образующаяся в ходе реакции дифенилмочевина нерастворима в большинстве органических растворителей и может быть легко удалена из реакционной смеси фильтрованием. Нерастворимость дифенилмочевины служит, по-видимому, также причиной того, что равновесие силил-протонного обмена в этом случае практически нацело сдвинуто в правую сторону:

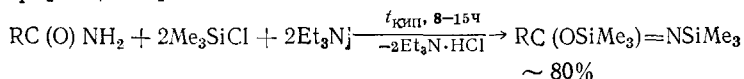


В ряде случаев для силилирования карбоновых кислот и некоторых биологически активных соединений (пенициллинов, стероидов и т. п.) удобно использовать N-триметилсилил-2-оксазолидинон [152] или силилированные гидантоины [153, 154]:

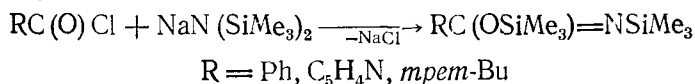


Однако наиболее распространенными силилирующими реагентами, содержащими группировку  $\text{>N-C(O)}$ , являются силилаамиды: N,O-

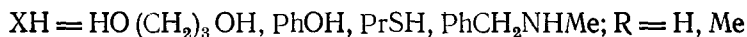
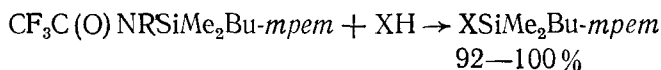
*бис*(триметилсилил)ацетамид [155], *N,O-бис*(триметилсилил)трифторацетамид [156], *N*-метил-*N*-триметилсилилтрифторацетамид [157], *N*-метил-*N*-(*трет*-бутилдиметилсилил)трифторацетамид [158]. Препаративным методом получения указанных силиламидов является реакция соответствующего амида с триметилхлорсиланом в среде триэтиламина, например [159, 160]:



Другим способом получения *N,O-бис*(триметилсилил)амидов служит реакция галогенангидридов карбоновых кислот с *бис*(триметилсилил)амидом натрия [161]:

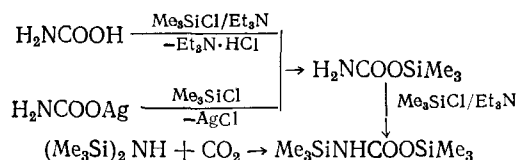


*N,O-бис*(Триметилсилил)амиды относятся к наиболее сильным силил-донорам. С их помощью силилируют спирты, кислоты, фенолы, амины, меркаптаны, амиды, мочевины, енолы, СН-кислоты и т. п. Силилирование обычно проводят в среде растворителя (бензол, эфир,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{MeCN}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , ДМФА), который берется в трехкратном количестве от массы исходных реагентов [162]. Сравнение силилирующих свойств *N*-метил-*N*-(*трет*-бутилдиметилсилил)трифторацетамида со свойствами системы *трет*- $\text{BuMe}_2\text{SiCl}$ /имидазол/ДМФА показало, что данный силиламид более эффективен как силил-донор [163], реакция протекает в  $\text{MeCN}$  при  $20^\circ\text{C}$ :

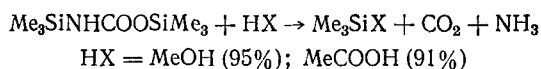


С целью анализа органических производных методом ГЖХ их удобнее силилировать фторированными силиламидами, так как фторированные производные более летучи по сравнению со своими нефторированными аналогами [14, 157].

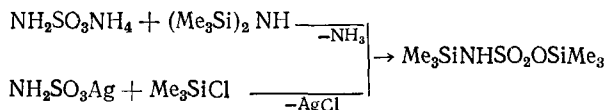
Показано [164], что в присутствии углекислого газа силилирование диазолов гексаметилдисилазаном ускоряется в 2—3 раза, вероятно, за счет образования *N,O-бис*(триметилсилил)карбамата. Предложено использование этого соединения в качестве силилирующего агента [101]. Его можно также синтезировать силилированием карбаминовой кислоты или ее серебряной соли триметилхлорсиланом:



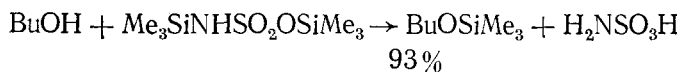
Взаимодействие полученного силил-донора со спиртами и кислотами протекает при нагревании в течение 1—2 ч, при этом выход силилированных производных достигает 96%:



Сходным по строению с *бис*(силил)карбаматом является *N,O-бис*(триметилсилил)сульфамат, который получают аналогичными реакциями [165—170]:



Однако как силлил-донор N,O-бис(триметилсиллил)сульфамат значительно сильнее, чем бис(силлил)карбамат и многие распространенные силилирующие реагенты, такие как гексаметилдисилазан, N-триметилсилилдиэтиламин, N-триметилсилилимидазол, N,O-бис(триметилсиллил)ацетамид [167]. С помощью N,O-бис(триметилсиллил)сульфамата осуществлено силилирование спиртов, фенолов, кислот, кремнийорганических соединений, биологически активных веществ [168—170]. Во всех случаях за 30 мин при 30° С получены прекрасные выходы (>90%) триметилсиллилпроизводных. Выделяемая в результате реакции сульфаминовая кислота нерастворима в большинстве органических растворителей и может быть легко удалена фильтрованием:



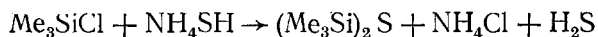
#### 4. Соединения, содержащие Si—S-связь

Поскольку связь Si—S менее прочна (63 ккал/моль), чем связи Si—O (108 ккал/моль) и Si—N (77 ккал/моль) и более поляризуема, очевидно, что тиосиланы должны быть более реакционноспособными по отношению к протонодонорам, чем соответствующие кислород- и азотсодержащие кремнийорганические реагенты.

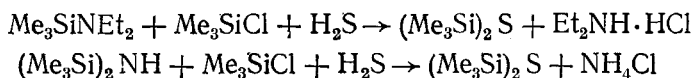
Алкилтиосиланы легко получают взаимодействием триметилхлорсилана с алкилтиомагниййодидом [19] или с диалкилдисульфидом и натрием в среде эфира [171]. Однако при реакции их с протонодонорами выделяются токсичные, неприятно пахнущие меркаптаны, которые к тому же не всегда индифферентны к продуктам реакции. Эти факторы ограничивают область применения алкилтиосиланов как силлил-доноров.

Из Si—S-содержащих соединений в наибольшей степени соответствует требованиям, предъявляемым к силилирующим реагентам, гексаметилдисилтиан. Он может быть получен из триметилхлорсилана и сульфида натрия при 250° С, либо пропусканием паров триметилхлорсилана через расплав эвтектической смеси хлоридов лития и калия, содержащей 25% сульфида калия, при 400° С [19]. Гексаметилдисилтиан образуется также при силилировании сероводорода триметилхлорсиланом в присутствии третичных аминов [19, 172], органосилиламинами [19], в том числе N-триметилсилилимидазолом [19], гексаметилдисилазаном [173—175], N-фенил-N-силаацетамидом [176], триметилцианосиланом [177], при взаимодействии триметилиодсилана с сульфидами серебра [172] и ртути [172, 178, 179].

Весьма эффективен метод получения гексаметилдисилтиана реакцией триметилхлорсилана с гидросульфидом аммония [180]:



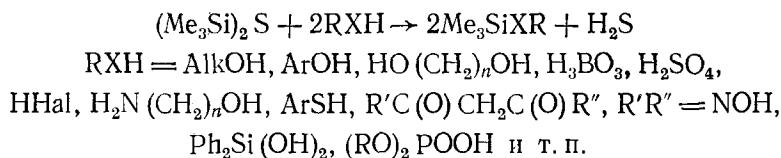
Однако наиболее легкодоступным и перспективным методом получения гексаметилдисилтиана является сотиолиз N-триметилсилилдиэтиламина или гексаметилдисилазана с триметилхлорсиланом [181, 182]:



Взаимодействие протекает с небольшим экзотермическим эффектом при 20—50° С в нейтральном растворителе или без него. Образующийся при этом гексаметилдисилтиан, по данным ГЖХ, содержит до 99,5% основного вещества.

Гексаметилдисилтиан является высокоэффективным реагентом для силилирования спиртов [19, 183—191], аминоспиртов [187] и фосфорилированных спиртов [192], фенолов [194—196], минеральных и карбоновых кислот [194, 195, 197, 198], енолов [199, 200], арилмеркаптанов [199, 200], оксимов [199, 200], а также некоторых элементоорганических

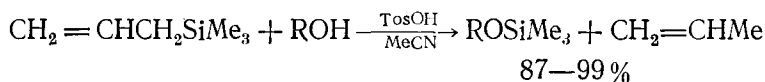
соединений [199, 201], в том числе кремний- [202] и фосфорорганических [199, 201]:



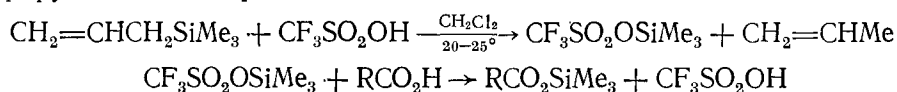
Одним из главных преимуществ гексаметилдисилтнана по сравнению с другими силл-донорами является простота силилирования, которое осуществляется путем смешения и нагревания исходных реагентов (30—120°С) в течение непродолжительного времени (0,5—3 ч), что обеспечивает высокий ход (70—98%) силльных производных. Ход реакции удобно контролировать волюмометрически по количеству образующегося сероводорода. Для проведения реакции не требуется применения катализаторов и растворителей. Кроме того, гексаметилдисилтиан обеспечивает селективное силилирование протонодоноров, содержащих в молекуле две и более активные группы [199].

## 5. Соединения, содержащие Si — С-связи

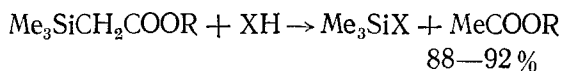
Реагенты со связью Si—С значительно устойчивее по отношению к действию протонодоноров, чем рассмотренные выше силл-доноры со связями Si—Hal, Si—O, Si—N и Si—S. Однако в присутствии катализаторов некоторые соединения, содержащие электроноакцепторные группы, такие как  $\text{C}_6\text{F}_5$ , CN и т. п., могут выступать в качестве эффективных силл-доноров. Так, в присутствии сильных кислот (*n*-толуолсульфокислоты [203] или трифторметансульфокислоты [204]) аллилсилан силилирует спирты и кислоты по схеме:



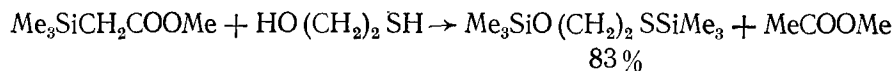
Каталитическое действие указанных кислот заключается в легком расщеплении ими связи кремний — аллил с промежуточным образованием мощных силл-доноров — триметилсилиловых эфиров сульфокислот [205]. Дальнейшее взаимодействие этих промежуточных соединений с протонодонорами приводит к силилированным продуктам, причем регенерируется кислота [204]:



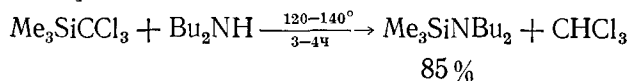
В присутствии катализатора —  $\text{Bu}_4\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  — для силилирования соединений, содержащих сравнительно кислый водород, могут применяться алкилтриметилсилилацетаты, например [206]:



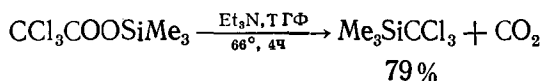
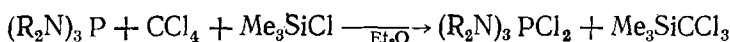
$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}; \text{X} = \text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{O}, \text{Ph}(\text{изо-ферроцен})_2\text{CO}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O}, \text{Me}(\text{CH}_2)_5\text{S},$   
 $\text{PhCH}_2\text{S}, 1\text{-ментокси}, \text{Me}_3\text{CS}, \text{PhC}\equiv\text{C}, \text{EtCOO}$



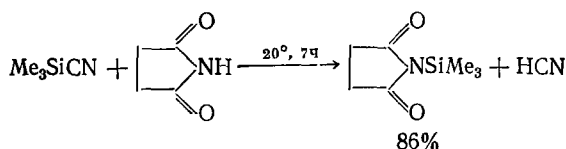
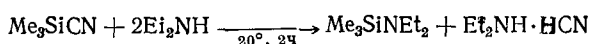
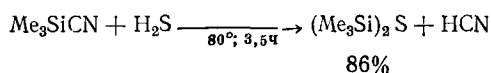
В том случае, когда атом кремния соединен с трихлорметильной группой, расщепление этой связи происходит и в отсутствие катализатора, например [207—209]:



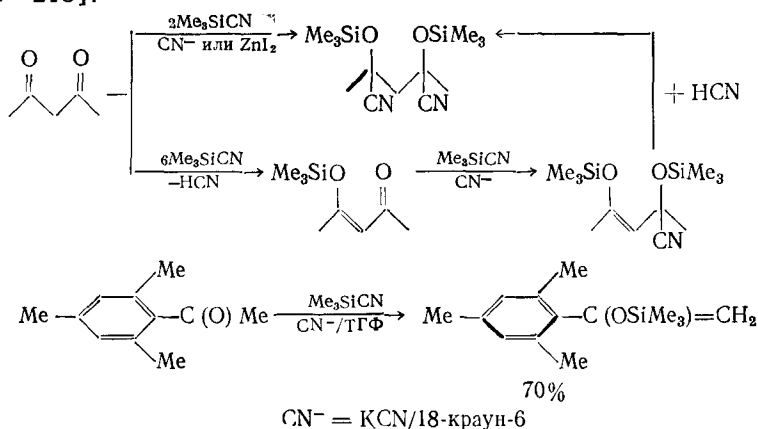
Использование триметил(трихлорметил)силана удобно еще и тем, что образующийся побочно хлороформ может служить одновременно растворителем продуктов реакции. Триметил(трихлорметил)силан может быть получен взаимодействием амидов фосфора с триметилхлорсиланом в присутствии  $\text{CCl}_4$  [210], либо декарбоксилированием триметилсилилового эфира трихлоруксусной кислоты в присутствии триэтиламина [211]:



В последние годы повысился интерес к триметилцианосилану не только как к реагенту, позволяющему легко вводить цианогруппу в молекулы органических и элементоорганических соединений [1, 2], но и как к силил-донору. Найдено [177], что  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  легко реагирует с соединениями, содержащими SH- и NH-связи:

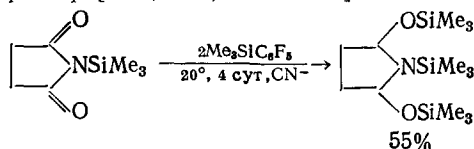


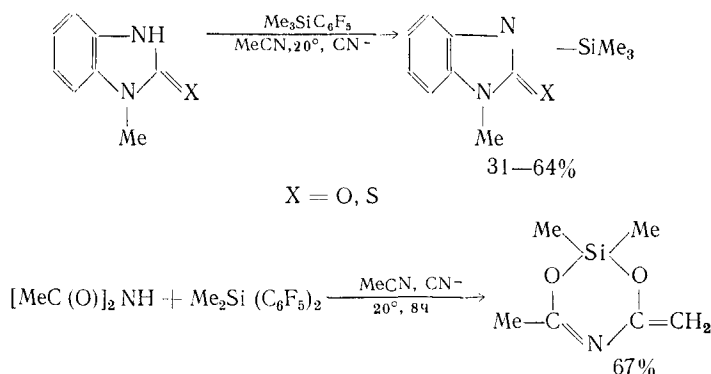
Своеобразно протекает взаимодействие  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  с карбонильными соединениями; в зависимости от условий и катализатора может реализоваться как силилирование, так и присоединение по карбонильной группе [212—215]:



Таким образом, триметилцианосилан может применяться для превращения кетона в циангидрин с одновременной защитой гидроксильной группы, что было использовано в синтезе простагландина [2, 216].

Удачно найденный катализатор силилирования карбонильных соединений (KCN/18-краун-6) позволил использовать в качестве силил-донора и триметил(пентафторфенил)силан. В результате получены такие силильные производные, которые трудно или невозможно получить другим способом, например [212, 215, 217—222]:

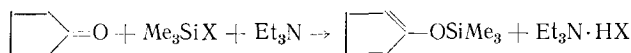




### III. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СИЛИЛИРУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

Очевидно, что факторы, ослабляющие Si—X-связь сил-донора  $\text{R}_3\text{SiX}$ , будут увеличивать скорость силилирования. Подробно воздействие различных факторов, в том числе природы уходящей группы X, заместителей R, кислотности протонодонора, влияние среды и катализаторов на эффективность силилирования освещены в обзорах [14—24], причем обычно сравнивались сил-доноры одного класса. Большее значение имеют работы, в которых было проведено количественное сравнение силилирующих реагентов с различной по характеру связи Si—X.

Для определения активности сил-доноров либо измеряется скорость реакции различных сил-доноров с малоактивным протонодонором, либо определяется выход продукта силилирования этого протонодонора за определенный промежуток времени. Например, в работе [223] изучена реакционная способность сил-доноров вида  $\text{Me}_3\text{SiX}$ , где  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{MeSO}_3$ ,  $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ ,  $\text{PbSO}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiOSO}_3$ ,  $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{I}$ , по отношению к циклопентанону и диизопропилкетону. Реакции идут в присутствии триэтиламина по схеме:



Скорость реакции определялась с помощью ПМР. Были рассчитаны экстремальные значения стандартизованных констант скорости (при  $23^\circ\text{C}$ ) и относительные константы скорости данных реакций силилирования. Таким образом получена шкала силилирующей активности (реакционная способность  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  принята за 1); наибольшей реакционной способностью обладает  $\text{Me}_3\text{SiI}$  [223]:

X	Cl	$\text{MeSO}_3$	$\text{PhSO}_3$	$\text{Me}_3\text{SiOSO}_3$	Br	$\text{CF}_3\text{SO}_3$	I
$k_{\text{отн}}$	1	40	160	270	$7,9 \cdot 10^4$	$6,7 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^9$

В другой работе [167] авторы утверждают, что N,O-бис(триметилсил-ил)сульфамат как силилирующий реагент более эффективен, чем большинство сил-доноров. Для подтверждения этого они сравнили эффективность наиболее часто применяемых силилирующих реагентов на примере силилирования стерически затрудненного 2,6-ди-втор-бутилфенола; выход силилированного продукта определяли методом ГЖХ.

В работе [199] в качестве модельной реакции выбрано взаимодействие додецилового спирта с рядом сил-доноров (триметилхлорсилан, гексаметилдисилазан и их эквимольная смесь, N-триметилсил-илдиэтиламин, N,O-бис(триметилсил-ил)ацетамид, гексаметилдисилтиан). Методом ГЖХ показано, что активность N,O-бис(триметилсил-ил)ацетамид и гексаметилдисилтиана по отношению к указанному спирту приблизительно одинакова и заметно превосходит активность остальных сил-доноров.

На основании имеющихся данных можно заключить, что наиболее активными сил-донорами являются триметилсил-илтрифторметан-сульфонат, триметилиодсилан, N,O-бис(триметилсил-ил)сульфамат,

N,O-бис(триметилсилил)ацетамид и N,O-бис(триметилсилил)трифтор-ацетамид. Весьма активны по отношению к соединениям, содержащим ОН-группы, гексаметилдисилтиан и N-триметилсилилимидазол; в то же время они менее пригодны для силилирования NH- и SH-связей.

В последние годы растущий интерес вызывает каталитическое силилирование протонодоноров соединениями, содержащими связь Si—C, однако данный метод не получил пока достаточного распространения.

\*   \*  
\*

Таким образом, усилия, направленные на создание новых силилирующих реагентов или на применение известных реагентов для силилирования, были предприняты в пяти направлениях: 1) синтез сил-доноров, содержащих группировки, которые способствовали бы более легкому отщеплению силильной группы (триметилсилилтрифлат, трифторметил-содержащие амиды); 2) синтез сил-доноров, не образующих в процессе силилирования осадков, которые затрудняют выделение и очистку силилированных продуктов (гексаметилдисилтиан, сил-карбаматы); 3) получение реагентов, образующих в ходе реакции вещества, которые индифферентны к продуктам реакции и разжижают реакционную массу, способствуя более полному протеканию процесса (триметилсилилтри-хлорацетат, алкилтриметилсилацетаты, триметил(трихлорметил)си-лан); 4) применение каталитических систем, которые превращают из-вестные реагенты в эффективные сил-доноры (триметилаллилсилан, гексаметилдисилоксан в присутствии толуолсульфокислоты, триметил-пентафторфенилсилан в присутствии комплекса KCN/18-краун-6); 5) применение реагентов, которые служат одновременно для введения как защитной (силильной), так и других реакционноспособных групп (триметилцианосилан). Мы полагаем, что синтетические возможности первых двух путей практически исчерпаны, поэтому основные усилия будут, вероятно, сконцентрированы на последних трех направлениях, особенно на том, которое связано с созданием каталитических систем для силилирования.

В заключение следует отметить, что целесообразность использова-ния того или иного сил-донора определяется как природой силилируе-мого соединения, так и задачами, стоящими перед исследователями. На-пример, для целей аналитической химии (ГЖХ, масс-спектрометрия) требуются высокоэффективные реагенты, такие как триметилсилилтри-фторметансульфонат, силилирование которыми протекает быстро и ко-личественно, хотя они чаще всего дороги и дефицитны (поскольку хи-мик-аналитик имеет дело с малыми количествами анализируемого ве-щества, стоимость сил-донора не играет для него существенной роли). При разработке технологии крупнотоннажного процесса получения ор-ганических веществ, напротив, целесообразнее выбрать хотя и менее ак-тивный, но более дешевый сил-донор, такой как органохлорсилан или гексаметилдисилазан. Химику-синтетику при выборе подходящего си-лилирующего реагента следует учитывать прежде всего строение про-тонодонора и синтетические возможности различных сил-доноров, сведения о которых имеются в монографиях [1, 14], статьях [15—24] и в настоящем обзоре.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Colvin E. W. Silicon in Organic Synthesis. London: Butterworths, 1981.
2. Weber W. P. Silicon Reagents for Organic Synthesis. Berlin: Springer, 1983.
3. Organosilicon and Bioorganosilicon chemistry/Ed. by Sakurai H. Proc. VII Int. Symp. Organosilicon Chemistry (Kyoto, 1984). N. Y. 1985.
4. Colvin E. W. Chem. Soc. Rev., 1978, v. 7, p. 15.
5. Klebe J. F. In: Adv. Org. Chem. Methods and Results, v. 8, New York — London: Acad. Press, 1972, p. 97.
6. Rühlmann K. Z. Chem., 1965, B. 5, S. 130.
7. Birkofer L., Ritter A. Angew. Chem., 1965, B. 77, S. 414.
8. Dickopp H. Chem. Labor. und Betrieb, 1967, B. 18, S. 49.
9. Groultas W. G., Felker D. Synthesis, 1980, p. 861.



10. Лукевиц Э. Я., Заболоцкая А. Е., Соломенникова И. И. Успехи химии, 1973, т. 43, с. 371.
11. Sakurai H. Pure Appl. Chem., 1982, v. 34, p. 1.
12. Fleming I., Terrett N. Ibid., 1983, v. 55, p. 1707.
13. Chan T. H., Fleming I. Synthesis, 1979, p. 761.
14. Pierce A. E., Silylation of Organic Compounds. Rockford: Illinois Pierce Chemical, 1968.
15. Helbes R. J. Tijdsch. Chem. Instrum., 1968, v. 5, p. 118.
16. Miller V., Pacakowa Y. Chem. Listy, 1973, t. 67, s. 1121.
17. Капустина М. В., Иоффе С. Л., Тартаковский В. А. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 1620.
18. Sakurai H., Okamoto Y. J. Synth. Org. Chem. (Japan), 1982, v. 40, p. 525; РЖХим., 1983, 10Ж380.
19. Общая органическая химия, т. 6. Соединения селена, теллура, кремния и бора/Под ред. Джонса Д. П. М.: Химия, 1984.
20. Murai Shinji. Kagaku to Kyogyo, Chem. and Chem. Ind., 1975, v. 28, p. 646; РЖХим., 1976, 7Ж380.
21. Plueddemann E. P. Silylating Agents. In: Kirk—Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology. New York—London—Sydney: Intersci. Publ. 1969, v. 18, p. 260.
22. Roth Ch. A. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 1972, v. 11, p. 134.
23. Piekos R., Osmialowski K. Rospr. wydz., 1971, t. 3, s. 5; РЖХим., 1971, 9Ж180.
24. Piekos R., Wiadom. Chem., 1968, v. 22, p. 543.
25. Smith E. D., Shewbart K. L. J. Gas Chromatogr. Sci., 1969, v. 7, p. 704.
26. Huber F. M., Chauvette R. C., Jackson B. G. In: Cephalosporins and Penicilland. New York: Acad. Press, 1972.
27. Weisserburger H. W. O., Vanderhoeven M. G. Rec. trav. chim., 1970, v. 89, p. 1081.
28. Хананашвили Л. М., Андрианов К. А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1983.
29. Holt A., Jarvie A. W. P., Mallabar J. J. J. Organometal. Chem., 1973, v. 59, p. 141.
30. Lalonde M., Chan T. H., Synthesis, 1985, p. 817.
31. Дюга Г., Ленки К. Биоорганическая химия. М.: Мир, 1983.
32. Kozikowski A. P., Schmiesing R. J., Sorgi K. L. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 6577.
33. Ogilvie K. K., Sadana K. L., Thompson E. A., Quiliam M. A., Westmore J. B. Tetrahedron Letters, 1974, p. 2861.
34. Cunico R. F., Bedell L. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 4797.
35. Stork G., Hudrlik P. F. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 4462, 4464.
36. Corey E. J., Venkateswarlu A. Ibid., 1972, v. 94, p. 6190.
37. Sommer L. H., Tylor L. J. Ibid., 1954, v. 76, p. 1030.
38. Corey E. J., Ravindranathan T. Ibid., 1972, v. 94, p. 4013.
39. Ogilvie K. K., Iwacha D. J. Tetrahedron Letters, 1973, p. 317.
40. Cooper B. E. Chem. Ind., 1978, p. 794.
41. Marshall J. A., Peveler R. D. Synth. Commun., 1973, v. 3, p. 167.
42. Ogilvie K. K., Canad. J. Chem., 1973, v. 51, p. 3799.
43. Hosoda H., Fishman J. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 7325.
44. Prestwich G. D., Labovitz J. N. Ibid., 1974, v. 96, p. 7103.
45. Robins N. J., Trip M. M. Tetrahedron Letters, 1974, p. 3369.
46. Corey E. F., Mann J. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 6832.
47. Органические синтезы сегодня и завтра/Под ред. Троста Б., Хатчинсона К. М.: Мир, 1984.
48. Rosen T., Taschner M. J., Thomas J. A., Heathcock C. H. J. Org. Chem., 1985, v. 50, p. 1190.
49. Rosen T., Taschner M. J., Heathcock C. H. Ibid., 1984, v. 49, p. 3994.
50. Aizpurua J. M., Palomo C. Tetrahedron Letters, 1985, v. 26, p. 475.
51. Trost B. M., Saulnier M. G. Ibid., 1985, v. 26, p. 123.
52. Larson G. L., Cadiz C. J. Organometal. Chem., 1982, v. 232, p. 113.
53. Manis P. A., Rathke M. W. J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 5348.
54. Olah G. A., Gupta B. G. B., Narang S. C., Malhotra R. Ibid., 1979, v. 44, p. 4272.
55. Miller R. D., McKean D. R. Synthesis, 1979, p. 730.
56. Hergott H. H., Simchen G. Lieb. Ann. Chem., 1980, S. 1718.
57. Крамарова Е. П., Шипов А. Г., Артамкина О. Б., Бауков Ю. И. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, с. 1921.
58. Крамарова Е. П., Шипов А. Г., Бауков Ю. И. В сб.: Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений III Всесоюз. симп. Тезисы докл. Иркутск, 1985, с. 162.
59. Kohata S., Shinohara S. Kagaku to Kogyo. Sci. and Ind., 1977, v. 51, p. 51; РЖХим., 1978, 1Ж297.
60. Jung M. E., Lyster M. A. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 968.
61. Jung M. E., Blumenkopf T. A. Tetrahedron Letters, 1978, p. 3657.
62. Dettly M. R. Ibid., 1979, p. 4189.
63. Olah G. A., Narang S. C., Gupta B. G. B., Malhotra R. Angew. Chem. Int. Ed., 1979, v. 18, p. 612.
64. Kricheldorf H. R., Morber G., Regel W. Synthesis, 1981, p. 383.
65. Воронков М. Г., Комаров В. Г., Албанов А. И., Дубинская Э. И. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, с. 2623.

66. Воронков М. Г., Комаров В. Г., Албанов А. И., Коротаева И. М., Дубинская Э. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1391.
67. Воронков М. Г., Комаров В. Г., Дубинская Э. И. Там же, 1980, с. 2428.
68. Воронков М. Г., Дубинская Э. И., Комаров В. Г., Павлов С. Ф. Журн. общ. химии, 1976, т. 46, с. 1908.
69. Воронков М. Г., Дубинская Э. И., Павлов С. Ф., Горохова В. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2355.
70. Jung M. E., Ornstein P. L. Tetrahedron Letters, 1977, p. 2659.
71. Ho Tse-Lok. Synth. Commun., 1979, p. 233.
72. Jung M. E., Lyster M. A. Chem. Commun., 1978, p. 315.
73. Jung M. E., Mazuren M. A., Lim R. M. Synthesis, 1978, p. 588.
74. Воронков М. Г., Дубинская Э. И., Комаров В. Г., Путилова Г. Т. В кн.: Кремний-органические соединения и материалы на их основе. Л.: Наука, 1984, с. 59.
75. Schmidt A. H. Chem. Z., 1980, B. 104, S. 253.
76. Olah J. A., Narang S. C. Tetrahedron, 1982, v. 38, p. 2225.
77. Thiem J., Meyer B. Chem. Ber., 1980, B. 113, S. 3075.
78. Hosomi A. J. Synth. Org. Chem. (Japan), 1982, v. 40, p. 545; РЖХим., 1983, 10Ж382.
79. Воронков М. Г., Шабарова Э. И. Журн. общ. химии, 1960, т. 30, с. 1955.
80. Pinnick H. W., Bol B. S., Lojis N. H. Tetrahedron Letters, 1978, p. 4261.
81. Barton T. J., Tully C. R. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 3649.
82. Vorbrüggen H., Krolakiewicz K. Angew. Chem. Int. Ed., 1975, v. 14, p. 818.
83. Пат. Великобритании 1498204 (1978); РЖХим., 1978, 19О19П.
84. Воронков М. Г., Роман В. К., Малетина Е. А. Журн. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1673.
85. Воронков М. Г., Малетина Е. А., Роман В. К. Там же, 1975, т. 45, с. 1900.
86. Воронков М. Г., Корчагин С. В., Роман В. К., Малетина Е. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2340.
87. Bourgeois P., Duffaut N. Bull. Soc. chim. France, 1980, v. 11, p. 195.
88. Donike M., Jaenike L. Angew. Chem., 1969, B. 81, S. 995.
89. Donike M., Jaenike L. Angew. Chem. Int. Ed., 1969, v. 8, p. 974.
90. Veyoglu T., Mitscher L. A. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 1299.
91. Лисовин Е. Г., Комаров Н. В. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 854.
92. Лисовин Е. Г., Комаров Н. В. Там же, 1978, т. 48, с. 856.
93. Rasmussen J. K. Synthesis, 1977, p. 91.
94. Brownbridge P. Ibid., 1983, p. 1, 85.
95. Kuo Y. N., Chen F., Ainsworth C., Bloomfield J. J. Chem. Commun. 1971, p. 136.
96. Kita Y., Haruta J., Segawa J. Tetrahedron Letters, 1979, p. 4311.
97. Knausz D., Meszticzky A., Szakacs L., Csakvari B., Ujszaszy U. J. Organometal. Chem., 1983, v. 256, p. 11.
98. Knausz D., Meszticzky A., Szakacs L., Csakvari B. Ibid., 1984, v. 268, p. 207.
99. Birkofer L., Krebs K. Tetrahedron Letters, 1968, p. 885.
100. Миронов В. Ф., Козюков В. П., Булатов В. П. Журн. общ. химии, 1973, т. 43, с. 2089.
101. Birkofer L., Sommer P. J. Organometal. Chem., 1975, v. 99, p. C1.
102. Brederveld H. Rec. trav. chim., 1962, v. 81, p. 276.
103. Oertel G., Holtschmidt H., Malz H. Chem. Ber., 1964, B. 97, S. 891.
104. Joder C. H., Komoriya A., Kochanowski J. E., Suydan F. H. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6515.
105. Cragg R. H., Lappert M. F. J. Chem. Soc., A, 1966, p. 82.
106. Ebsworth E. A. V., Rochtäschel G., Thompson J. C. Ibid., 1967, p. 362.
107. Шелудяков В. Д., Кирилин А. Д., Миронов В. Ф. Журн. общ. химии, 1975, т. 45, с. 479, 707.
108. Шелудяков В. Д., Кирилин А. Д., Гусев А. И., Шарапов В. А., Миронов В. Ф. Там же, 1976, т. 46, с. 2712.
109. Миронов В. Ф., Шелудяков В. Д., Кирилин А. Д. Там же, 1976, т. 46, с. 2396.
110. Шелудяков В. Д., Родионов Е. С., Кирилин А. Д., Миронов В. Ф. Там же, 1976, т. 46, с. 2265.
111. Birkofer L., Sommer P. J. Organometal. Chem., 1972, v. 35, p. C15.
112. Noyori R., Murata S., Suzuki M. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 3899.
113. Suzuki M., Noyori R. J. Synth. Org. Chem. (Japan), 1982, v. 40, p. 534; РЖХим., 1983, 10Ж381.
114. Emde H., Domsch D., Feger H., Frick U., Götz A., Hergott H. H., Hofmann K., Kober W., Krägeloh K., Oestler Th., Steppan W., West W., Simchen G. Synthesis, 1982, p. 1.
115. Vorbrüggen H., Krolakiewicz K., Bennua B. Chem. Ber., 1981, B. 114, S. 1234.
116. Marsmann H. C., Korn H. G. Z. Naturforsch., 1972, B27b, S. 1448.
117. Schmeiber M., Sartori P., Lippsmeier B. Chem. Ber., 1970, B. 103, S. 868.
118. Roesky H. W., Giere H. H. Z. Naturforsch., 1970, B. 25b, S. 773.
119. Häbich D., Effenberger F. Synthesis, 1978, p. 755.
120. Simchen G., Kober W. Ibid., 1976, p. 259.
121. Kraus W., Palzelt H., Sawitzki G. Tetrahedron Letters, 1978, p. 445.
122. Reetz M. T., Neumeier G. Chem. Ber., 1979, B. 112, S. 2209.
123. Gerber U., Widmer U., Schmidt R., Schmidt H. Helv. Chim. Acta., 1978, B. 61, S. 83.
124. Emde H., Göls A., Hoffmann K., Simchen G. Lieb. Ann. Chem., 1981, S. 1643.
125. Krägeloh K., Simchen G. Synthesis, 1981, p. 30.

126. Hergott H. H., Simchen G. Lieb. Ann. Chem., 1980, S. 1781.
127. Emde H., Simchen G. Synthesis, 1977, p. 867.
128. Bergulya J., Bernauer K. Ibid., 1980, p. 545.
129. Simchen G., West W. Ibid., 1977, p. 247.
130. Ahlbrech H., Düber E. O. Ibid., 1980, p. 630.
131. Emde H., Simchen G. Ibid., 1977, p. 636.
132. Feger H., Simchen G. Ibid., 1981, p. 378.
133. Allspach T., Gümbel H., Regitz M. J. Organometal. Chem., 1985, v. 290, p. 39.
134. Murata S., Suzuki M., Noyori R. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 2738.
135. Weiss R., Hertel H., Wolf H. Angew. Chem., 1979, B. 91, S. 506.
136. Tsunoda T., Suzuki M., Noyori R. Tetrahedron Letters, 1980, p. 1357.
137. Tsunoda T., Suzuki M., Noyori R. Ibid., 1979, p. 4679.
138. Tsunoda T., Suzuki M., Noyori R. Ibid., 1980, p. 71.
139. Murata S., Suzuki M., Noyori R. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 3248.
140. Suzuki M., Kawagishi Y. T., Noyori R. Tetrahedron Letters, 1981, p. 1809.
141. Surai S., Noyori R. Ibid., 1980, p. 767.
142. Renga J. M., Wang P.-C. Ibid., 1985, v. 26, p. 1175.
143. Пат. США 2746956 (1956); С. А., 1957, v. 51, 1246.
144. Лебедев Е. П., Федоров А. Д., Рейхсфельд В. О. Журн. общ. химии, 1972, т. 42, с. 2117.
145. Лебедев Е. П., Федоров А. Д., Рейхсфельд В. О., Закирова Л. З. Там же, 1975, т. 45, с. 2645.
146. Лебедев Е. П., Завада В. Г., Федоров А. Д. Там же, 1979, т. 49, с. 151.
147. Лебедев Е. П., Федоров А. Д., Рейхсфельд В. О. Там же, 1979, т. 49, с. 147.
148. Заявка ФРГ 2553932 (1977); РЖХим., 1978, 7Н125.
149. Козюков В. П., Шелудяков В. Д., Миронов В. Ф. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 897.
150. Verboom M., Visser A. W., Reinholdt D. N. Synthesis, 1981, p. 807.
151. Пат. США 3397220 (1964); РЖХим., 1969, 1Н159.
152. Palomo C. Synthesis, 1981, p. 809; 1982, p. 280.
153. Пат. Великобритании 1509691 (1976); РЖХим., 1979, 2Н91.
154. Яп. пат. 77105128 (1977); С. А., 1978, v. 88, 1911044.
155. Kantlehner W., Kugel W., Brederick H. Chem. Ber., 1972, B. 105, S. 2264.
156. Пат. США 3415864 (1965); РЖХим., 1970, 7Н133.
157. Chem. Week, 1970, v. 106, № 11, p. 79, 82.
158. Hirao A. Kagaku to Kogyo, Chem. and Chem. Ind., 1983, v. 36, p. 262—263.
159. Birkofer L., Ritter A., Giessler W. Angew. Chem., 1963, B. 73, S. 93.
160. Stalling D. L., Gehrke Ch. W., Zumwalt R. W. Biochem. Biophys. Res. Commun., 1968, v. 31, p. 616.
161. Pump J., Rochow E. G. Chem. Ber., 1964, B. 97, S. 627.
162. Klebe J. R., Finkbeiner H., White D. M. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 3390.
163. Clark R. D., Heatcock C. H. J. Org. Chem. 1976, v. 41, p. 1396.
164. Шелудяков В. Д., Кирилина Н. И., Кирилин А. Д. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 472.
165. Becke-Goehring M., Wunsch G. Lieb. Ann. 1958, B. 618, S. 43.
166. Niebergall H. Chem. Ber., 1957, B. 90, S. 1235.
167. Cooper B. E., Westall S. J. Organometal. Chem., 1976, v. 118, p. 135.
168. Пат. Великобритании 1511436 (1976); РЖХим., 1978, 24Н102.
169. Пат. Великобритании 1511437 (1976); РЖХим., 1978, 24Н101.
170. Заявка ФРГ 2711092 (1977); Изобр. в СССР и за рубежом, 1978, № 2, с. 133.
171. Kunaajima I., Abe T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, p. 2183.
172. Haas A. Angew. Chem., 1965, B. 77, S. 1066.
173. Armilage D. A., Clark M. J., Sinden A. W., Wingfield J. N., Abel E. W., Louis E. J. Inorg. Synth., 1974, v. 15, p. 207.
174. Louis E., Urry G. Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 1253.
175. Cunico R. F. J. Organometal. Chem., 1976, v. 109, p. 47.
176. Динь Хыу Нгуен, Баухов Ю. И., Луценко И. Ф. Журн. общ. химии, 1969, т. 39, с. 922.
177. Воронков М. Г., Кейко Н. А., Кузнецова Т. А., Цетлина Е. О. Там же, 1978, т. 48, с. 2138.
178. Drake J. E., Glavincevski B. M., Hemmings R. T. Canad. J. Chem., 1980, v. 58, p. 2161.
179. Haas A., Vongehr M. Z. anorg. allgem. Chem., 1978, B. 447, S. 119.
180. Лебедев Е. П., Фридланд Д. В., Рейхсфельд В. О. Журн. общ. химии, 1974, т. 44, с. 2784.
181. Лебедев Е. П., Фридланд Д. В., Рейхсфельд В. О., Король Е. Н. Там же, 1976, т. 46, с. 315.
182. Лебедев Е. П., Бабурина В. А., Фридланд Д. В. Там же, 1975, т. 45, с. 1647.
183. Viswanatham N., Van Dyke C. U. J. Chem. Soc., A, 1968, p. 487.
184. Sommer L. H., Mclick J. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 5339.
185. Рейхсфельд В. О., Лебедев Е. П. Журн. общ. химии, 1969, т. 39, с. 221.
186. Фридланд Д. В., Лебедев Е. П., Рейхсфельд В. О. Там же, 1977, т. 47, с. 1504.
187. Фридланд Д. В., Лебедев Е. П., Рейхсфельд В. О. Там же, 1979, т. 46, с. 326.
188. Бабурина В. А., Мижирицкий М. Д., Лебедев Е. П. А. с. СССР 819109 (1979); Б. И., 1981, № 13.
189. Бабурина В. А., Мижирицкий М. Д., Лебедев Е. П. А. с. СССР 688502 (1978); Б. И., 1979, № 36.

190. Бабурина В. А., Мижирицкий М. Д., Лебедев Е. П. А. с. СССР 810709 (1979); Б. И., 1981, № 9.
191. Мижирицкий М. Д. V Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений (Тбилиси, 1980). Тезисы докл. М., 1980, ч. 1, с. 21.
192. Лебедев Е. П., Мижирицкий М. Д., Бабурина В. А., Миронов В. Ф., Офицеров Е. Н. Журн. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1731.
193. Лебедев Е. П., Бабурина В. А., Рейхсфельд В. О. Там же, 1979, т. 45, с. 348.
194. Бабурина В. А., Лебедев Е. П. Там же, 1976, т. 46, с. 1782.
195. Бабурина В. А., Лебедев Е. П. Там же, 1978, т. 48, с. 125.
196. А. с. СССР 503880 (1974); Б. И., 1976, № 7.
197. Лебедев Е. П., Рейхсфельд В. О., Бабурина В. А. Журн. общ. химии, 1974, т. 44, с. 787.
198. А. с. СССР 502896 (1974); Б. И., 1976, № 6.
199. Мижирицкий М. Д. Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981.
200. Мижирицкий М. Д., Лебедев Е. П., Фуфаева А. Н. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 2092.
201. Мижирицкий М. Д., Лебедев Е. П., Фуфаева А. Н. Там же, 1982, т. 52, с. 2089.
202. Лебедев Е. П., Цыганов Б. Н. Там же, 1976, т. 46, с. 931.
203. Morita T., Okamoto Y., Sakurai H. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 835.
204. Morita T., Okamoto Y., Sakurai H. Synthesis, 1981, p. 745.
205. Noyori R., Murata S., Suzuki M. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 3899.
206. Nakamura E., Hashimoto K., Kuwajima I. Bull. Chem. Soc. Japan, 1981, v. 54, p. 805.
207. Chvalovsky V. Organometallic Reactions, 1972, v. 3, p. 191.
208. Staczyk W., Chojnowski J. J. Organometal. Chem., 1976, v. 117, p. 219.
209. Марченко А. П., Беспалько Г. К., Койдан Г. Н., Пинчук А. М. Журн. общ. химии, 1980, т. 53, с. 1436.
210. Марченко А. П., Мирошниченко В. В., Койдан Г. Н., Пинчук А. М. Там же, 1980, т. 50, с. 1897.
211. Hergott H. H., Simchen G. Synthesis, 1980, p. 626.
212. Гостевский Б. А., Вязанкина О. А., Калихман И. Д., Банникова О. Б., Вязанкин Н. С. Журн. общ. химии, 1983, т. 53, с. 2051.
213. Гостевский Б. А., Вязанкина О. А., Вязанкин Н. С. Там же, 1983, т. 53, с. 1843.
214. Гостевский Б. А., Круглая О. А., Албанов А. И., Вязанкин Н. С. Там же, 1981, т. 51, с. 817.
215. Гостевский Б. А., Вязанкина О. А., Вязанкин Н. С. Там же, 1984, т. 54, с. 120.
216. Stork G., Kraus G. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6747.
217. Круглая О. А., Гостевский Б. А., Калихман И. Д., Вязанкин Н. С. Журн. общ. химии, 1979, т. 49, с. 354.
218. Гостевский Б. А., Круглая О. А., Вязанкин Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2425.
219. Гостевский Б. А., Калихман И. Д., Вязанкина О. А., Банникова О. Б., Вязанкин Н. С. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, с. 1428.
220. Вязанкин Н. С., Гостевский Б. А. Там же, 1984, т. 54, с. 461.
221. Gostevskii B. A., Kruglaya O. A., Albanov A. I., Vyazankin N. S. J. Organometal. Chem., 1980, v. 187, p. 157.
222. Гостевский Б. А., Вязанкина О. А., Вязанкин Н. С., Журн. общ. химии, 1984, т. 54, с. 2613.
223. Hergott H. H., Simchen G. Lieb. Ann. Chem., 1980, S. 1718.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
имени академика С. В. Лебедева,  
Ленинград