(昭和44年5月6日受理)

ポリヒドロシランの遊離基的部分塩素化

永井洋一郎*・吉原 丈 夫*・中井戸節子*

Homolytic Partial Chlorination of Polyhydrosilanes.
The Hydrosilane Reduction. VI.

Yoichiro NAGAI*, Takeo YOSHIHARA* and Setsuko NAKAIDO*

Partial chlorination of alkyl- and phenyl-polyhydrosilanes was accomplished using carbon tetrachloride or chloroform as chlorinating agent in the presence of benzoyl peroxide at 80°C in a yield ranging from 50 to 80%. The method will be widely applicable for the chlorination of hydrosilanes, since free radical-catalyzed disproportionation between the phenyl and hydrogen radicals attached to the silicon does not take place during the treatment. It was also shown that carbon tetrachloride was suitable for the partial chlorination of phenylpolyhydrosilanes, and chloroform for that of alkylpolyhydrosilanes.

概 要

アルキルおよびフェニルポリヒドロシランは過酸化ベンゾイルを触媒とし四塩化炭素またはクロロホルムと80°C近辺で加熱するとケイ素上の水素原子が塩素原子で部分的に置換された生成物を与える。目的とするクロロヒドロシランの収率は約50~80%に達する結果を得た。フェニルヒドロシランの反応でフェニル-水素間の遊離基再分配反応は塩素化反応を妨害しないので、この方法によるポリヒドロシランの部分塩素化は塩化アルミニウムを触媒とする他の方法に較べてより広い適用性を有すると思われる。フェニルポリヒドロシランの部分塩素化には四塩化炭素を、アルキルポリヒドロシランの部分塩素化にはクロロホルムを用いることにより、反応の選択性に関しては望ましい結果を得ることができる。

I. 緒 言

オルガノヒドロシランのケイ素上の水素原子をハロゲン原子で置換する反応〔1〕はオルガノハロゲンシラン合

† 水素化有機ケイ素化合物を用いる還元反応(第6報)

* 群馬大学工学部応用化学科 ()

* Department of Chemistry, Gunma University
()

成の有力な手段として用いられている^{1~3)}。反応〔1〕の

ハロゲン化試剤として、分子状ハロゲン^{4~7)}、ハロゲン化水素⁸⁾、金属ハロゲン化合物^{9,10)}、有機ハロゲン化合物^{11~15)}等が過去において用いられた例がある。またヒドロシランとハロゲンシランとの間のLewis酸を用いる再分配反応により望みのハロゲンシランを得る方法^{11,16)}もある。

以上のハロゲン化試剤は原理的にはいずれもポリヒドロシランの部分ハロゲン化に用い得るが、実際には反応の適用範囲が狭いことやその他の問題点のある場合が多い。とくにポリヒドロシランの部分塩素化はヒドロクロシランを合成するよい方法であるにもかかわらず一般には困難である¹⁾。

たとえば分子状塩素との反応では反応が激しすぎるために種々の副反応が優勢になってくる^{17,18)}。したがって反応を制御して目的物を得るには著しく温和な条件が必要である¹⁹⁾。

ヒドロシランと塩化水素またはクロロシランとの間の水素-塩素交換反応もポリヒドロシランの部分塩素化に

利用し得るが、この反応には塩化アルミニウムを触媒として用いなければならない^{8~11)}。この方法はアルキルポリヒドロシランの部分塩素化には支障なく利用できる

が、アリールポリヒドロシランが反応物である場合には問題がある。というのは式[5]に示すようにアリール基と水素間の再分配反応もまた塩化アルミニウムにより促進されるからである。この例を見てもわかるようにフェニル基-水素間の再分配反応が塩素-水素間の再分配反応に優先している。

Anderson らはポリヒドロシランの部分塩素化試料として種々の金属塩化物が用い得ることを報告した^{9,10)}。たとえばヘプチルシランと塩化第二水銀との反応ではヘプチルクロルシランが 89% の収率で得られる。同様な

反応がアリールポリヒドロシランに対して円滑に進むかどうかについては報告されていないが、金属塩化物はそれ自身多少とも Lewis 酸としての性質を有する場合が多いので Anderson らの方法はアリールヒドロシランに対しては適用困難であることが予想される。

Sommer ら¹¹⁾は塩化アルミニウム触媒によるヒドロシランと有機塩化物との間の水素-塩素交換反応を見出したが、この方法にも上と同様な欠点がある。反応[7]は

光^{20,21)}や触媒量の塩化アルミニウム以外の金属塩化物^{22,23)}によっても促進されることが知られているが、これらの反応をポリヒドロシランの部分塩素化に適用した報告例はない。著者らはさきに反応[7]を促進するもう一つの型の触媒として過酸化ベンゾイルのような遊離基開始剤が有効であることを見出し、この触媒による反応[8]

がつぎの二つの素反応を成長段階とする遊離基連鎖機構により進行することを示した²⁴⁾。

フェニルジメチルシランのようなアリールヒドロシランを用いても反応[8]は支障なく進み、フェニル基と水素との間の再分配反応²⁵⁾による妨害は観察されなかった。それゆえこの反応はポリヒドロシランの一般的部分塩素化に用いられる要件を備えているように思われる。

本報ではこれらの知見に基いて、有機塩化物とくに四塩化炭素またはクロロホルムを用いるポリヒドロシランの遊離基条件の下での部分塩素化を検討し、得られた結果を予報²⁶⁾に引き続いて詳述する。

II. 実験および結果

1. 試料 ヒドロシランとして用いたフェニルシラン (bp 118°C, 文献値²⁷⁾ 120°C), ジフェニルシラン (bp 128.5°C/12 mmHg, n_D^{20} 1.5792, 文献値²⁸⁾ bp 76°C/0.5 mmHg, n_D^{20} 1.5795), フェニルメチルシラン (bp 142°C 文献値²⁹⁾ 143°C), ジエチルシラン (bp 56°C, 文献値³⁰⁾ 56°C), シクロヘキシルシラン (bp 118°C, 文献値³¹⁾ 119.5°C) は相当するクロルシランを水素化リチウムアルミニウムで還元して得た。

四塩化炭素およびクロロホルムは市販品を精製して使用した。過酸化ベンゾイルは市販特級品をそのまま用いた。

反応生成物の同定に必要なクロルシランの中、フェニルジクロルシラン (bp 91°C/40 mmHg, n_D^{20} 1.5266, 文献値³²⁾ bp 180°C, n_D^{20} 1.5246), ジフェニルクロルシラン (bp 114°C/15 mmHg, 文献値³³⁾ 143°C/10 mmHg), フェニルメチルジクロルシラン (bp 201°C, 文献値³⁴⁾ 200°C), ジエチルジクロルシラン (bp 129°C, 文献値³⁵⁾ 129°C), ジエチルクロルシラン (bp 98°C, 文献値³¹⁾ 99°C), シクロヘキシルトリクロルシラン (bp 104°C/42 mmHg, 文献値³⁶⁾ 196°C) は文献記載の方法により合成した。シクロヘキシルジクロルシラン (bp 99°C/70 mmHg, n_D^{20} 1.4742) は塩化シクロヘキシルとトリクロルシランからグリニャ法により合成した (収率 28%)。フェニルトリクロルシラン, ジフェニルジクロルシランは市販品として入手した。フェニルクロルシラン (bp 90°C/101 mmHg, 文献値³⁷⁾ 160°C), フェニルメチルクロルシラン (bp 92.5°C/65 mmHg, 文献値³⁸⁾ 113°C/100 mmHg), シクロヘキシルクロルシラン (bp 68°C/68 mmHg, 文献値³⁹⁾ bp 96~97°C/90 mmHg, n_D^{20} 1.4655) は相当するポリヒドロシランと四塩化炭素との BPO を触媒とする反応により得た。シクロヘキシルジクロルシランは既知物質⁴⁰⁾ではあるが比較すべき物性値の記載がない。したがってこのヒドロクロルシランの構造確認は nmr スペクトル測定により行なった。

合成したすべてのシランの nmr データは推定構造からする期待と一致したが、これらの物質の中ヒドロクロルシランに関する化学シフトとシグナルの多重度を表 1 にまとめておいた。

表 1 ヒドロクロルシラン類の nmr スペクトル

化 合 物	τ 値	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ ⁽¹⁾	2.47(H ² 多重線)	4.79(H ¹ 一重線)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ ⁽²⁾	2.40(H ² 多重線)	4.05(H ¹ 一重線)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$ ⁽¹⁾	2.54(H ² 多重線)	4.32(H ¹ 一重線)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$ ⁽²⁾	5.38(H ¹ 多重線)	9.15(H ² 多重線)
$\text{cycloC}_6\text{H}_{11}\text{SiH}_2\text{Cl}$ ⁽¹⁾	5.50(H ¹ 一重線)	8.50(H ² 多重線)
$\text{cycloC}_6\text{H}_{11}\text{SiHCl}$ ⁽²⁾	4.63(H ¹ 一重線)	8.50(H ² 多重線)

2. 反応

i. 封管反応 反応系の調製法, 反応 施行法および分析方法は前報²⁴⁾と同様である。フェニルシラン, ジフェニルシラン, フェニルクロルシラン, フェニルメチルシラン, ジエチルシラン, シクロヘキシルシラン等のポリヒドロシランと四塩化炭素またはクロロホルムとの反応 (80°C, 10 時間) の結果を 表 2 に示した。ただし実験 1~7, 9, 10 の結果は既報²⁵⁾してあるが, 議論の都合上再録した。またこの表の変化率は用いたポリヒドロシランの消費率から計算してある。

表 2 ポリヒドロシランと四塩化炭素またはクロロホルムとの反応 (80°C, 10 時間)

実験	反 応 物 (mmol)	変 化 率 (%)	塩 素 化 生 成 物 分 布 (%)
1	PhSiH ₃	10.0	PhSiH ₂ Cl 71
	CCl ₄	10.0	PhSiHCl ₂ 25
	BPO	0.5	PhSiCl ₃ 5
2	PhSiH ₃	10.0	PhSiH ₂ Cl 37
	CCl ₄	20.0	PhSiHCl ₂ 51
	BPO	0.5	PhSiCl ₃ 12
3	PhSiH ₃	10.0	PhEtSiH ₂ Cl こん跡
	CCl ₄	30.0	PhSiHCl ₂ 20
	BPO	0.5	PhSiCl ₃ 80
4	PhSiH ₃	5.0	PhSiH ₂ Cl 80
	CHCl ₃	5.0	PhSiHCl ₂ 20
	BPO	1.5	PhSiCl ₃ 0
5	PhSiH ₃	5.0	PhSiH ₂ Cl 60
	CHCl ₃	10.0	PhSiHCl ₂ 36
	BPO	1.5	PhSiCl ₃ 4
6	PhSiH ₃	5.0	PhSiH ₂ Cl 49
	CHCl ₃	15.0	PhSiHCl ₂ 50
	BPO	1.5	PhSiCl ₃ 1
7	Ph ₂ SiH ₂	3.0	Ph ₂ SiHCl 77
	CCl ₄	3.0	Ph ₂ SiCl ₂ 23
	BPO	0.3	
8	Ph ₂ SiH ₂	3.0	Ph ₂ SiHCl 42
	CCl ₄	6.0	Ph ₂ SiCl ₂ 58
	BPO	0.4	
9*	Ph ₂ SiH ₂	3.0	Ph ₂ SiHCl 14
	CCl ₄	6.0	Ph ₂ SiCl ₂ 86
	BPO	0.6	

実験	反 応 物 (mmol)	変 化 率 (%)	塩 素 化 生 成 物 分 布 (%)
10	Ph ₂ SiH ₂	5.0	Ph ₂ SiHCl 79
	CHCl ₃	5.0	Ph ₂ SiCl ₂ 21
	BPO	0.2	
11	PhSiH ₂ Cl	2.0	PhSiHCl ₂ 85
	CCl ₄	2.0	PhSiCl ₃ 15
	BPO	0.3	
12	PhMeSiH ₂	4.0	PhMeSiHCl 70
	CCl ₄	4.0	PhMeSiCl ₂ 30
	BPO	0.4	
13	PhMeSiH ₂	4.0	PhMeSiHCl 13
	CCl ₄	8.0	PhMeSiCl ₂ 87
	BPO	0.8	
14	Cyclo-C ₆ H ₁₁ SiH ₃	3.0	Cyclo-C ₆ H ₁₁ SiH ₂ Cl 45
	CCl ₄	3.0	" C ₆ H ₁₁ SiHCl ₂ 50
	BPO	0.15	" C ₆ H ₁₁ SiCl ₃ 5
15	Cyclo-C ₆ H ₁₁ SiH ₃	3.0	Cyclo-C ₆ H ₁₁ SiH ₂ Cl 8
	CCl ₄	6.0	" C ₆ H ₁₁ SiHCl ₂ 49
	BPO	0.15	" C ₆ H ₁₁ SiCl ₃ 43
16	Cyclo-C ₆ H ₁₁ SiH ₃	3.0	Cyclo-C ₆ H ₁₁ SiH ₂ Cl 0
	CCl ₄	9.0	" C ₆ H ₁₁ SiHCl ₂ 26
	BPO	0.15	" C ₆ H ₁₁ SiCl ₃ 74
17	Cyclo-C ₆ H ₁₁ SiH ₃	3.0	Cyclo-C ₆ H ₁₁ SiH ₂ Cl 65
	CHCl ₃	3.0	" C ₆ H ₁₁ SiHCl ₂ 35
	BPO	0.2	" C ₆ H ₁₁ SiCl ₃ 0
18	Cyclo-C ₆ H ₁₁ SiH ₃	3.0	Cyclo-C ₆ H ₁₁ SiH ₂ Cl 20
	CHCl ₃	6.0	" C ₆ H ₁₁ SiHCl ₂ 54
	BPO	0.2	" C ₆ H ₁₁ SiCl ₃ 26
19	Cyclo-C ₆ H ₁₁ SiH ₃	3.0	Cyclo-C ₆ H ₁₁ SiH ₂ Cl 4
	CHCl ₃	9.0	" C ₆ H ₁₁ SiHCl ₂ 29
	BPO	0.2	" C ₆ H ₁₁ SiCl ₃ 67
20	Et ₂ SiH ₂	3.0	Et ₂ SiHCl 41
	CCl ₄	3.0	Et ₂ SiCl ₂ 59
	BPO	0.15	
21	Et ₂ SiH ₂	3.0	Et ₂ SiHCl 29
	CCl ₄	6.0	Et ₂ SiCl ₂ 71
	BPO	0.3	
22	Et ₂ SiH ₂	3.0	Et ₂ SiHCl 61
	CHCl ₃	3.0	Et ₂ SiCl ₂ 39
	BPO	0.1	
23	Et ₂ SiH ₂	3.0	Et ₂ SiHCl 38
	CHCl ₃	6.0	Et ₂ SiCl ₂ 62
	BPO	0.3	

* 反応温度 95°C

ii. 合成反応

a) フェニルクロルシランの合成 (実験 24) 温度計, 塩化カルシウム管付ジウムロット冷却管, 側管付滴下ロットを備えた 200 ml 三ツ口フラスコにフェニルシラン 55 g (0.5 mol) を入れ, 油浴により 80°C に加熱した。これに過酸化ベンゾイル 2 g をとかけた四塩化炭素 85 g (0.55 mol) を滴下しつつ 12 時間加熱還流した。反応の進行状況をガスクロマトグラフィー (SE-30, 140°C)

で追跡した結果、12時間後の反応液中におけるフェニルシラン、フェニルクロルシラン、フェニルジクロルシランの存在比は2:4:1であることがわかった。ここで反応を停止させ、減圧蒸留により留出物をドライアイスで捕集して未分解過酸化ベンゾイルを分離除去した。留出物を分留して未反応フェニルシラン 11 g を回収し、つづいてフェニルクロルシラン 44 g (bp 92.5°C/65 mm Hg) を得た。収率は消費されたフェニルシランに対して 78% である。

b) フェニルメチルクロルシランの合成 (実験 25)
フェニルメチルシラン 24.4 g (0.2 mol) と四塩化炭素 30.6 g (0.2 mol) との混合物を加熱還流させ、4時間ごとに過酸化ベンゾイル 20 mg を加えて16時間反応させた。反応混合物を減圧下で蒸留しドライアイス-アセトン寒剤で捕集した留出物を減圧分留した。フェニルメチルクロルシラン 18 g (収率 58%) を沸点 92~95°C/65 mmHg の無色液体として得た。

c) シクロヘキシルクロルシランの合成 (実験 26)
シクロヘキシルシラン 11.4 g (0.1 mol) とクロロホルム 11.9 g (0.1 mol) との混合物を加熱還流し、これに過酸化ベンゾイル 20 mg を6時間ごとに加えた。12時間後のシクロヘキシルシラン、シクロヘキシルクロルシラン、シクロヘキシルジクロルシランの存在比はガスクロマトグラフィーによる分析で8:6:3であることがわかった。反応をさらに進行させるため上の反応混合物に四塩化炭素 7.7 g (0.5 mol) を追加し過酸化ベンゾイル存在下で12時間反応させた。反応混合物を前と同様に処理してシクロヘキシルクロルシラン 6.2 g (収率 42%) を沸点 68°C/68 mmHg の無色液体として得た。

III. 考 察

表 2 の結果からフェニルシラン、ジフェニルシラン、フェニルクロルシラン、フェニルメチルシランのようなフェニル基を有するポリヒドロシランは四塩化炭素により段階的に部分塩素化されることがわかる。フェニルシランを例にとると、等モル、二倍モル、三倍モルの四塩化炭素と反応させたとき (実験 1~3) 主生成物としてそれぞれ一塩素化物、二塩素化物、三塩素化物が得られる。各反応におけるこれら主生成物の全生成物に対する割合は 71%, 51%, 81% であり、ほぼ著者らの期待に沿った結果が得られている。反応の選択性は必ずしも十分満足できるわけではないが、これまで困難であったポリヒドロシランの部分塩素化が比較的容易な実験により達成されることがわかった。

一塩素化物を目的とする 1:1 混合物の反応では副反

応生成物は二塩素化物および三塩素化物であって、フェニル基と水素原子の間の交換反応²⁵⁾による生成物は系中に検出されなかった。たとえばフェニルシランの反応で予期される再分配反応生成物はジフェニルシランであるから、この物質はガスクロマトグラフィーにより簡単に検出されなければならない。部分塩素化が再分配反応に優先するであろうことは、生成物決定段階 [11], [12]

において前者が発熱反応であるのに対して後者のエンタルピー変化はほぼ零であることから予想されるところである。その他のフェニルヒドロシランの反応でもフェニル基再分配反応生成物は検出されていない。

四塩化炭素の還元生成物は大部分がクロロホルムでジクロルメタンはごく少量しか生成していないことがわかったが、これはクロロホルムの反応性が四塩化炭素にくらべて約 1/10 であること²⁴⁾から当然であろう。

四塩化炭素を用いる部分塩素化によりフェニルクロルシランを得る試みは通常規模の実験においても行なわれた (実験 24)。等モルの四塩化炭素と反応させた場合フェニルクロルシランの収率はフェニルシランの消費量に対して 78% であって封管実験の結果からする期待がほぼ満足された。収率は必ずしも高いとはいえないが、反応が簡便であることや試薬が安価であること等はその欠点を十分補い得ると考えられる。実験 2 ではフェニルジクロルシランは 51% しか生成していないので、この方法で二塩素化物を直接得ることは必ずしも有利であるとは言えない。むしろ実験 11 に示したようにフェニルクロルシランを出発物とした部分塩素化を経由する方法がよいかも知れない。

塩素化試剤としてクロロホルムも有効である。たとえば実験 4 に示すようにフェニルシランとクロロホルムの 1:1 混合物を触媒量の過酸化ベンゾイルの存在のもとで反応させるとフェニルクロルシランを 80% の収率で与える。しかし 1:2 混合物または 1:3 混合物の反応では期待した二塩素化物、三塩素化物の存在量は低段階塩素化物の量より少ないことがわかった (実験 5, 6)。このことは前述したようにクロロホルムの反応性が低いために中間体であるフェニルクロルシランから生ずるシリル遊離基による塩素原子引き抜き反応の効率が低いことによるものであるとして説明される。ケイ素原子上に電子吸引性の塩素原子が導入されるとシリル遊離基の活性が低下することは既知である⁴¹⁾。

クロロホルムの量が二倍量、三倍量と増えて行くにしたがって二塩素化物であるフェニルジクロルシランの生

成量は増加して行くのに対し、三塩素化物であるフェニルトリクロルシランの生成量にはほとんど変化が認められないことは興味ある現象である。本研究では検討しなかったが、このことからフェニルジクロルシランの合成は大過剰のクロロホルムを用いることにより達成される可能性があると思像される。

ジフェニルシラン、フェニルメチルシランのようなフェニルジヒドロシランの部分塩素化も四塩化炭素またはクロロホルムを用いて満足すべき結果が得られている(実験 7, 10~12)。

シクロヘキシルシランやジエチルシランのようなアルキルポリヒドロシランを当モルの四塩化炭素により塩素化すると一塩素化生成物の収率は多塩素化生成物の収率よりも低いという結果が得られた(実験 14, 20)。また実験 2 と実験 15 を比較すると、シクロヘキシルシランの二倍モル量の四塩化炭素による塩素化においては、フェニルシランの同様な反応よりも三塩素化生成物の生成量がずっと多いことに気付く。これらの事実はアルキルポリヒドロシランの反応が相当するアリールポリヒドロシランの反応より低い選択性を有するものであることを示している。換言すればアルキルヒドロシランの反応性は相当するフェニルシランの反応性より高いことになる。アルキルポリヒドロシランの反応では中間生成物である一塩素化物から生ずるシリル遊離基がフェニル置換シリル遊離基に比較してより活性であると考えられ、そのためにこのような傾向が見られるのであろう。したがって反応性の高いアルキルポリヒドロシランの段階的部分塩素化を満足に行なうには反応性の低い塩素化剤を用いる方が望ましいと思われる。クロロホルムを用いる実験の結果(実験 17, 18, 22)と四塩化炭素を用いる実験の結果(実験 14, 15, 20)を比較するとこの予想通りになっていることが認められる。

合成上の意義は乏しいが、ポリヒドロシランのケイ素上の水素原子を全部塩素原子で置換するには塩素化されるべき水素原子の数に等しいモル数の四塩化炭素を用いるとよい(実験 3, 8, 13, 16, 21)。置換されるべき水素原子が反応後なお相当量残っている場合には反応温度を少し上げてやればさらにより結果が得られる(実験 9)。

塩素化試剤として塩化第三ブチルのようなモノクロルアルカン類を用いて実験を行なって見たが 80°C 近辺の反応温度では合成的に使用できる程度には反応が進行しない。前報²⁴⁾でも述べたようにモノクロルアルカンの反応性は *gem*-ポリクロルアルカンのそれに比べて著しく低いので当然の結果であるといえる。しかし反応温度を適当に設定すればこれらのモノクロルアルカンも部分

塩素化剤として用いることは可能であろう。

実験の部 2.2 に記載した通常規模における反応によりフェニルクロルシラン、フェニルメチルクロルシラン、シクロヘキシルクロルシランを 78%, 58%, 42% の収率で得たことは部分塩素化反応がヒドロクロルシランの合成に実際に支障なく適用されることを示すものである。

本報ではポリヒドロシランの部分塩素化について一般的な検討を加えたに過ぎないので特定のヒドロクロルシランを特別な高収率で得る例を見出すには至らなかったが、塩素化試剤の種類、反応温度、混合比等を調節することによりさらにより収率で目的物を得ることができると思われる。

本研究に種々のご援助を賜った群馬大学工学部教授 右田俊彦博士に感謝する。

文 献

- 1) C. Eaborn, "Organosilicon Compounds" p. 167 (1960) Butterworths
- 2) A.D. Petrov et al., "Synthesis of Organosilicon Monomers" p. 414 (1964) Consultants Bureau
- 3) R.J.H. Voorhoeve, "Organohalosilanes" p. 55 (1967) Elsevier
- 4) W.H. Nebergall, O.H. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **71** 4022 (1949)
- 5) W.H. Nebergall, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 4702 (1950)
- 6) P.A. McCusker, E.L. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 1583 (1953)
- 7) E. Fischer, G. Schott, A.D. Petrov, *J. Prakt. Chem.* **21** 149 (1963)
- 8) A. Stock, C. Somieski, *Ber.* **52 B** 695, 1851 (1919)
- 9) H.H. Anderson, A. Hendifar, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 1027 (1959)
- 10) H.H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 5083 (1958)
- 11) F.C. Whitmore, E.W. Pietrusza, L.H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 2108 (1947)
- 12) G. Schott, E. Fischer, *Chem. Ber.* **93** 2525 (1960)
- 13) H. Westermarck, *Acta. Chim. Scand.* **8** 1086 (1954)
- 14) J.Y. Corey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2430 (1963)
- 15) J.W. Jenkins, H.W. Post, *J. Org. Chem.* **15** 556 (1950)
- 16) A.R. Gilbert, G.D. Cooper, R.W. Shade, *Ind. Eng. Chem.* **51** 665 (1959)
- 17) G.A. Russell, *J. Org. Chem.* **21** 1190 (1956)
- 18) L.H. Sommer, C.L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 1013 (1959)
- 19) V. Bazant, V. Chvalovsky, J. Rathousky,

- "Organosilicon Compounds" I 30 (1965) Academic Press, New York
- 20) R.N. Haszeldine, J.C. Young, *J. Chem. Soc.* **1960** 4503
- 21) J.A. Kerr, B.J.A. Smith, A.F. Trotman-Dickenson, J.C. Young, *J. Chem. Soc. (A)* **1968** 510
- 22) E.T. Chukovskaya, N.A. Kuz'mina, R.K. Freidlina, *Doklady Chem. Proc. Acad. Sci USSR* **175** 747 (1967)
- 23) 永井洋一郎, 松本英之, 八木原富男, 森下克司, 工化 **71** 1112 (1968)
- 24) 永井洋一郎, 山崎和夫, 塩島勲, 林正己, 松本英之, 有合化 **26** 1004 (1968) およびその中の引用文献
- 25) L.E. Nelson, N.C. Angellotti, D.R. Weyenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2662 (1963)
- 26) Y. Nagai, T. Yoshihara, S. Nakaido, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 2214 (1967)
- 27) H. Gilman, D. Wittenberg, *J. Org. Chem.* **23** 501 (1958)
- 28) J.L. Speier, R. Zimmerman, J. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 2278 (1956)
- 29) M.C. Harvey, W.H. Nebergall, J.S. Peake, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 4555 (1954)
- 30) S. Tannenbaum, S. Kaye, G.F. Lewenz, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 3753 (1953)
- 31) H.E. Opitz, J.S. Peake, W.H. Nebergall, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 292 (1956)
- 32) R.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 717 (1947)
- 33) H.J. Emeleus, S.R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1947** 1592
- 34) A.D. Petrov, V.F. Mironov, V.G. Glukhovtsev, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk.* **1954** 1123; *C.A.* **49** 7510 (1955)
- 35) B.N. Dolgov, S.N. Borisov, M.G. Voronkov, *Zhur. Obshchei. Khim.* **27** 709 (1957); *C.A.* **51** 16283 (1957)
- 36) C.A. Burkhard, R.H. Krieble, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 2687 (1947)
- 37) G. Fritz, D. Kummer, *Chem. Ber.* **94** 1143 (1961)
- 38) V.A. Ponomarenko, A.D. Petrov, G.V. Odabashyan, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **130** 333 (1960); *C.A.* **54** 10914 (1960)
- 39) H.H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 4785 (1959)
- 40) Ogden R. Pierce, *USP* 2951862; *C.A.* **55** 8353 (1961)
- 41) D. Cooper, *J. Organometal. Chem.* **10** 447 (1967)