

有机锡硅氧烷和有机锡聚合物

蔡 宝 娟

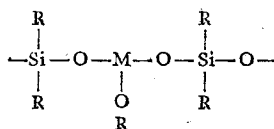
高分子化合物化学的发展, 不仅限于碳、氢的有机化合物。例如将硅代替大分子链结构中的碳, 形成 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 型的高分子, 它的性能就得到很大的改善。1937 年 Андрианов^[24,25] 开始研究有机硅化合物, 1940 年就合成了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 型的高分子, 而在侧链上带有有机基团, 出现了名为聚有机硅氧烷这一类有机化合物。

在元素高分子化合物方面的工作做得很多, 总结性文章就有三篇; 它们都按门捷列夫元素周期表中能够形成共价键的元素进行了研究。K. A. Андрианов^[1,2] 的一篇总结性文章中附参考文献 108 篇; 第二篇中附参考文献 320 篇; 而 B. B. Коршак^[3] 的无机高分子化合物一文中附参考文献 434 篇, 他们全面总结和阐述了元素高分子的发展情况, 是三篇很好的文章, 值得研究。

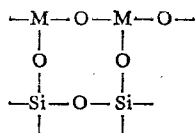
一、聚有机金属硅氧烷

1940 年 K. A. Андрианов^[4] 开始研究这种类型的有机硅和其他类型的高分子。

1. $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ 链在主链上



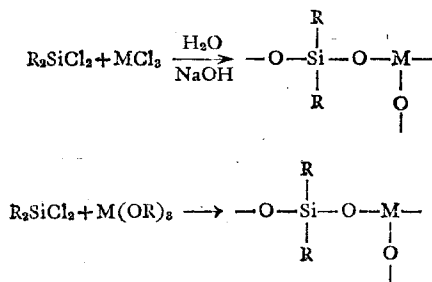
2. $\text{Si}-\text{O}$ —链位于侧链上



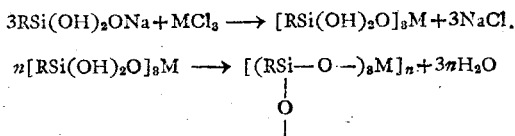
其中 $\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{B}, \text{Pb}, \text{P}, \text{Sb}$ 等。

由于聚有机硅氧烷中引入了其他元素, 因之也给原有的性能带来了很大的改善, 其合成方法可分为:

1. 烷基(芳基)卤代硅烷与金属氯化物或金属烷氧基衍生物的共水解。



2. 烷基(芳基)硅二醇及三醇钠盐与金属盐类起置换分解反应。



上述反应适用于第Ⅲ族——Al, 第Ⅳ族——Ti, Sn, 第Ⅷ族——Ni, Co.

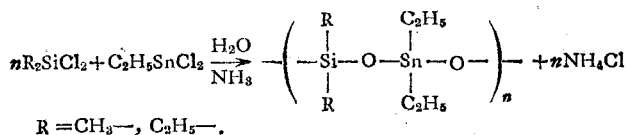
3. 多官能团的共缩聚反应.

硼及锡元素引入烷氧基聚合链时比较用杂, 多官能团缩合反应比较复杂.

二、聚有机锡硅氧烷

聚有机锡硅氧烷是聚有机金属硅氧烷中的一种. Si—O—Sn 及有机基团(带有极性基团的)聚合物的研究, 改善了聚合物的热稳定性.

1. 1949 年开始研究, K. A. Андрианов^[5] 第一个制备了有机锡硅氧烷.



他研究了聚合物的组成, 发现用不同克分子单体比例制得的聚合物组成中也不一样. Si 和 Sn 含量的变化规律是: 在乙醇中的级分含 Sn 最多, 比丙酮和甲苯的级分多, 例如从 0.6M (C₂H₅)₂SiCl₂, 0.3M PrSiCl₃ 和 0.1M (C₂H₅)₂SnCl₂ 制得的聚合物的组成中 Si 和 Sn 含量也不同, 现将它的变化列于表 1.

表 1 硅和锡的组分不同时, 产物中含硅和锡的变化

产 物	重量(克)	硅, 锡 含 量 %		硅与锡比例
		Si	Sn	
例 No.4	8.6193	20.97	8.60	10.3:1
乙醇级分	0.6192	17.34	17.86	4.1:1
丙酮级分	2.4127	21.18	9.69	9.3:1
甲苯级分	4.5884	22.61	8.60	11.5:1
耗 损	0.9890	—	—	—

在上述反应中产物组成的变化依赖于单体的比例, 同时在不同溶剂中的级分 Si 和 Sn 的含量也不一样.

共水解的方法为: 在一装有搅拌器、温度计、滴液漏斗和迴流冷凝器的三口烧瓶中, 加入 10%—NH₃ 的氨水和甲苯, 加热到 50—55℃, 搅拌并滴入 (C₂H₅)₂SnCl₂ 与一定比例的 R₂SiCl₂ 的甲苯溶液中, 约需 1 小时, 在其水解过程中介质变为硷性(反应终了时 pH ≈ 8.5), 反应完毕

表 2

实验 编号	(CH ₃) ₂ SiCl ₂ (克分子)	(C ₂ H ₅) ₂ SiCl ₂ (克分子)	PhSiCl ₃ (克分子)	(C ₂ H ₅) ₂ SnCl ₂ (克分子)	液体聚合 物产量 (克)	含 量 分 析, %			Si:Sn 的比例
						HO	Si	Sn	
No.1	0.5	—	—	0.1	105.0	0.19	7.21	5.19	5.9:1
No.2	0.9	—	—	0.1	89.4	0.27	17.91	3.39	22.5:1
No.3	—	0.9	—	0.1	78.0	—	23.33	6.50	15.2:1
No.4	—	0.6	0.3	0.1	75.0	—	22.08	7.87	11.9:1

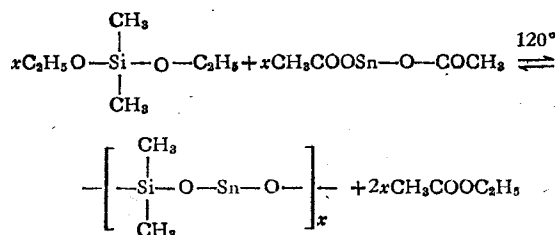
分出甲苯层, 用水洗并在减压下蒸去甲苯(35°C/20mm)制得了黄色的液状聚合物, 溶于苯、甲苯、乙醚、丙酮和乙醇; 进一步加热则为不熔不溶的物质, 水解产物的产量及分析结果列于表 2.

液状聚合物于 105—150°C 进一步加热则变为固状聚合物, 制得产物及分析结果列于表 3.

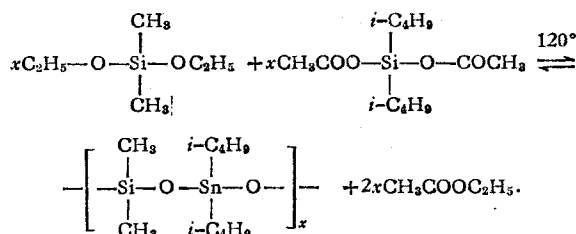
表 3

实验编号	反应物克分子				液体聚合物中含 Sn, %	聚合物中 Si 与 Sn 含量%		Si 与 Sn 比例
	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	(C ₂ H ₅) ₂ SiCl ₂	PhSiCl ₃	(C ₂ H ₅) ₃ SiCl ₂		Si	Sn	
No.1	0.5	—	—	0.1	5.19	24.53	16.58	6.3:1
No.2	0.9	—	—	0.1	3.39	29.90	4.87	26:1
No.3	—	0.9	—	0.1	6.50	24.63	5.85	17.9:1
No.4	—	0.6	0.3	0.1	7.87	20.79	8.60	10.3:1

2. F. A. Henglein^[6] 等利用烷基化合物和酰氧基化合物的共缩聚作用, 缩聚反应是逐步进行的, 因此在反应过程中粘度逐渐增大, 最后可得粘油, 聚有机锡硅氧烷为油状物.

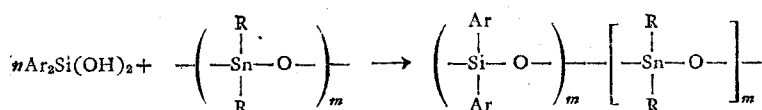


该聚合物中含 56.8%Sn 和 13.4%Si; 分子量(208.8)_x



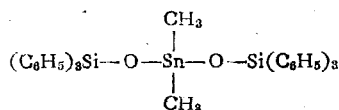
该聚合物中含 8.7%Si 和 36.8%Sn, 分子量为(323.1)_x

3. 也曾得到了^[7]



反应是将 R₂Si(OH)₂ 溶于任何的溶剂(如二氧陆圆和二甲苯中)经过反应后不溶解的有机锡氧化物逐渐消失而成为均一的溶液, 把溶液蒸发则可得聚合体, 反应也可在真空下加热得到固态混合物.

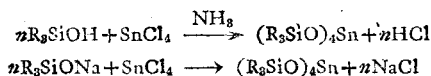
制得的聚合物, 大部分成为脆的树脂, 有低的熔点(50—70°C), 溶于有机溶剂, 这些树脂的分子量用冰点降低法在苯中测定为 1000—5000^[7] 聚合物难与水作用, 但很易为稀的无机酸所水解, 聚合物的结构曾用红外光谱吸收法测定为含 Si—O—Sn—O— 型的链结构, 曾使 (C₆H₅)₃SiOH 及 (CH₃)₂SnO 反应得到



收率很好。

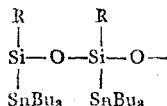
这个方法用来制备在 Si 上含有芳基的, 如 $\text{Ar}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 可与烷基锡氧化物或芳基锡氧化物容易起同上的反应, 显然, 芳基锡的氧化物可以制得含 Sn: Si 比例大的产物。

4. 侧链上为硅氧链。将三烷基硅醇在有 NH_3 存在下或其钠盐与四氯化锡作用而得 $(\text{R}_3\text{SiO})_4\text{Sn}$ 单体, 这样化合物经逐步水解可得到聚合物。



K. A. Андрианов^[8] 及 M. Ф. Шостаковский^[9] 等合成了 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiO}]_4\text{Sn}$ 单体。

5. 主链上为 Si—O— 链



这种聚合物比只具 Si—O—Si 链的聚合物性能好, 机械强度高, 耐温性能好。

三、有机锡聚合物

近年来, 由于元素高分子的发展, 位于元素周期表中的第 IV 族元素 C、Si、Ge、Sn、Pb 等都可形成高聚物, 在制得的高聚物中其热稳定性随原子量的增加而增高。在聚有机 M—O— 型高聚物中热稳定性的比较为 —Sn—O— 耐 360° 不分解, Ge 为 300° , Si 为 250°C 。

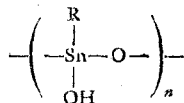
有机锡化合物的研究, 得到了聚有机锡氧烷的液体聚合物, 甲基丙烯酸或丙烯酸三烷基锡酯及二甲基丙烯酸二烷基锡酯或二丙烯酸二烷基锡酯的合成与聚合的研究, 得到了透明无色的玻璃状和橡胶状的聚合物或共聚物。它改变了高聚物的热稳定性及耐油性。

已制得的有机锡聚合物几种类型。

1. 聚有机锡氧烷

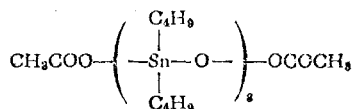
由 $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$ 可得聚合物, 有机锡的二锡醇可以相应的二氯化物制得, 以 $\text{R}_2(\text{SnO}_2\text{H})_2$ ^[10] 或按下法^[11]: $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 的乙醇含水溶液, KOH 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 反应 6—8 小时之后, 除去乙醇, 向反应器中通入 CO_2 则形成无定形的聚合物, 制得的聚合物不溶于稀盐酸, 在 360°C 稳定, 不分解, 在它熔融的温度时也不分解, 芳香化锡二醇可生成类似的聚合物, 同样有很高的热稳定性。

有机锡三醇也容易去水而生成

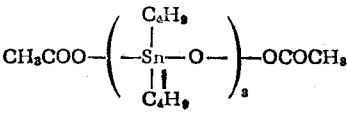


型聚合物。

有机锡化合物可作为聚氯乙烯的稳定剂, 例如将



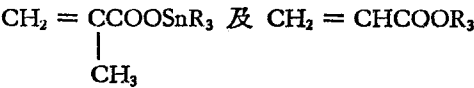
加入量为聚氯乙烯的 0.5—1% 时可增加聚氯乙烯的稳定性。也可由



在 140° 于潮湿空气存在下而制得聚有机锡氧烷型聚合物。

2. 甲基丙烯酸或丙烯酸三烷基锡酯及甲基丙烯酸或丙烯酸二烷基锡酯的合成和聚合

凌育宸^[12]首先研究了甲基丙烯酸或丙烯酸三烷基锡酯的合成与聚合,制得了



型单体,其中 $R = \text{CH}_3-$, C_2H_5- , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ 及 C_6H_5- 。这类单体化合物大都在其熔点附近和少量的过氧化苯甲酰进行本体聚合或与甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等共聚合,得到透明无色的玻璃状聚合物和共聚物。例如,甲基丙烯酸三乙基锡酯的聚合物,在外表上与甲基丙烯酸甲酯的聚合物相似(共聚物也一样),其透明度与有机玻璃大致相同,但性较脆,硬度也差些,共聚物则坚韧些。在同条件下,它吸收放射性物质要比有机玻璃大两倍多,这表明它对放射性物质吸收能力较强。它的耐温性也较高,对玻璃的胶粘性也较好。此外,它还可以用过硫酸铵为引发剂进行乳液聚合或共聚合,也可以用苯或四氯化碳作溶剂进行溶液聚合,这样都得到白色粉状聚合物或共聚物。

Д. А. Кочкин^[13-15] 也合成了 $\text{R}_3\text{SnOCOC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ 和 $\text{R}_2\text{Sn}[\text{OCC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2]_2$ 单体,其中 $R = \text{CH}_3-$, C_2H_5- , C_3H_7- , $n\text{-C}_4\text{H}_9-$, $i\text{-C}_4\text{H}_9-$, $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $\text{C}_6\text{H}_{13}-$, $\text{C}_7\text{H}_{15}-$,

表 4 $\text{R}_3\text{SnOCOC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ 及 $\text{R}_2\text{Sn}[\text{OCO}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2]_2$ 的物理化学性质

化合物的分子式 (MA=OCOC(CH ₃)=CH ₂)	熔点℃	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		产率理 論量%	分析 %			
				計算值	实验值		C		H	
							实验值	計算值	实验值	計算值
(CH ₃) ₃ SnMA ³⁾	110	—	—	—	—	72.1	33.90 33.94	33.78	5.60 5.52	5.66
(C ₂ H ₅) ₃ SnMA	75.0	—	—	—	—	81.0				
(n-C ₃ H ₇) ₃ SnMA ¹⁾	48.5	—	—	—	—	83.0	47.03 46.81	46.86	8.07 7.82	7.88
(n-C ₄ H ₉) ₃ SnMA ⁴⁾	17.0	1.4805	1.5651	92.87	92.23	78.0				
(i-C ₄ H ₉) ₃ SnMA ¹⁾	10.0	1.4804	1.5649	92.87	92.20	80.0				
(i-C ₅ H ₁₁) ₃ SnMA ²⁾	15.0	1.4790	1.6999	107.1	107.5	78.5				
(n-C ₆ H ₁₃) ₃ SnMA ¹⁾	19.0	1.4820	1.0688	120.2	120.2	79.0				
(n-C ₇ H ₁₅) ₃ SnMA ¹⁾	23.0	1.4844*	1.0599*	134.9	135.4	77.0				
(C ₆ H ₅) ₃ SnMA ⁵⁾	86.0	—	—	—	—	65.6				
(CH ₃) ₂ Sn(MA) ₂ ²⁾	141.0	—	—	—	—	70.6				
(C ₂ H ₅) ₂ Sn(MA) ₂ ¹⁾	137.0	—	—	—	—	79.9				
(n-C ₃ H ₇) ₂ Sn(MA) ₂ ¹⁾	61.0	—	—	—	—	81.0	45.44 45.54	44.86	6.69 6.63	6.48
(n-C ₄ H ₉) ₂ Sn(MA) ₂ ¹⁾	50.0	—	—	—	—	85.0				
(i-C ₄ H ₉) ₂ Sn(MA) ₂ ¹⁾	36.0	—	—	—	—	82.0				
(i-C ₅ H ₁₁) ₂ Sn(MA) ₂ ¹⁾	75.0	—	—	—	—	83.0				
(n-C ₇ H ₁₅) ₂ Sn(MA) ₂ ¹⁾	21.0	—	—	—	—	76.7	54.93 54.78	54.26	7.82 7.96	8.2
(n-C ₆ H ₁₃) ₂ Sn(MA) ₂ ¹⁾	—	1.4939	1.1981	112.4	111.9	79.7				
(C ₆ H ₅) ₂ Sn(MA) ₂ ¹⁾	—					73.0				

1)第一次制备; 2)按文献[16]熔点为 140—144°; 3)按文献[17]熔点为 122°; 4)按文献[17],熔点为 20—22°;

5)按文献[17]熔点为 91—92°; * n_D^{25} ; d_4^{25} 。

C_8H_{17} — 和 C_6H_5 — 并制得了其聚合物或与其他不饱和化合物如甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、异戊二烯等的共聚物,亦得到透明的硬的或橡胶状的聚合物和共聚物。并研究了聚合物的性能。

现将甲基丙烯酸三烷基锡酯及二甲基丙烯酸二烷基锡酯的物理化学性质^[11]列于表 4, 丙烯酸三烷基锡酯的物理化学性质^[12]列于表 5, 而有机锡聚合物和共聚物的物理化学性质^[11]列于表 6, 及其热机械性质为图 a 和 b。

表 5 丙烯酸三烷基锡酯化合物

化合物的分子式	熔点 $^{\circ}C^*$	产率%	含 锡 量 %	
			计 算 值	实 验 值
$CH_2=CHCOOSn(CH_3)_3$	161—162	84	50.58	50.94 50.62
$CH_2=CHCOOSn(C_2H_5)_3$	115.5	75	42.90	40.59 40.72
$CH_2=CHCOOSn(n-C_4H_9)_3$	97	66	37.25	37.25 37.03
$CH_2=CHCOOSn(n-C_6H_{13})_3$	77	70	32.92	32.68 32.79
$CH_2=CHCOOSn(C_6H_5)_3$	154	80	28.22	28.13 28.31

* 各种产品的熔点均未加校正。

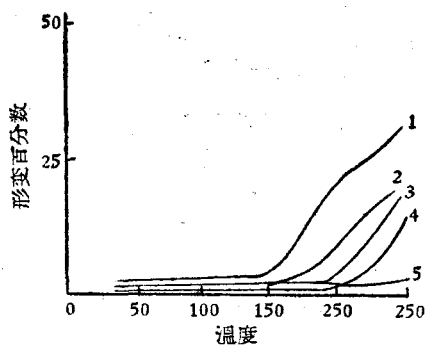
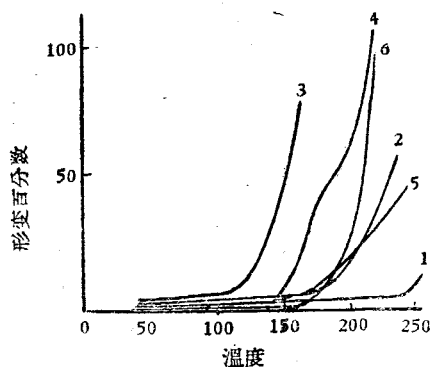


图 a 和 b 聚合物和共聚物的热机械性质

a— R_3SnMA 与 MMA 共聚物

1— $(CH_3)_3SnMA$ 与 MMA(1:1); 2— $(C_2H_5)_3SnMA$ 与 MMA(1:1); 3— $(C_4H_9)_3SnMA$ 与 MMA(1:1);
4—同前(5:95); 5—同前(10:90); 6—聚 $(C_6H_5)_3SnMA$ 。

b— $R_2Sn(MA)_2$ 与 MMA 的共聚物

1— $(C_2H_5)_2Sn(MA)_2$ 与 MMA(2:98); 2—同前(5:95); 3—同前(10:90); 4—同前(1:1); 5— $(C_4H_9)_2Sn(MA)_2$ 与 MMA(1:1)。

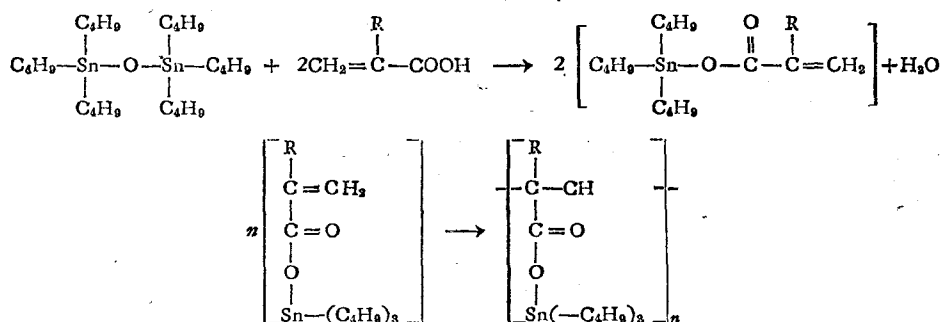
R_3SnMA 及 $R_2Sn(MA)_2$ 都很易聚合,同时与 MMA 等也易得共聚物。例如 $(C_2H_5)_3SnMA$ 可用 0.1—0.2% 的 BZ_2O_2 或与偶氮二异丁腈的引发聚合;而 $(C_2H_5)_2Sn(MA)_2$ 可用 0.2% 的偶氮二异丁腈于 130—160 $^{\circ}$ 下聚合,其他也可用类似的方法进行聚合或共聚。甲基丙烯酸三乙基锡酯的聚合物对玻璃及金属具有较高的胶粘性。研究了 R_3SnMA 或 $R_2Sn(MA)_2$ 与 MMA 的共聚物,都得到了硬的、透明的玻璃状聚合物或共聚物,当加入 5—10% $R_2Sn(MA)_2$ 时,例如 $(C_2H_5)_2Sn(MA)_2$ 加入 MMA 中,所得之聚合物为透明的硬的产物, R 为高级烃时(烃基为 C_3H_7 — C_8H_{17})的甲基丙烯酸锡酯,也在有引发剂存在下经过几小时后所得聚合物为透明的半固状凝胶状产物。

表 6 有机锡聚合物和共聚物的物理化学性质

单体化合物	熔点 °C	软 化 点 °C	
		聚 合 物	共 聚 物
$(\text{CH}_3)_3\text{SnOCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	110	350	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	75.5	185	
$(n\text{-C}_8\text{H}_7)_3\text{SnOCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	48.5	110	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	86.0	170—220	
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_2$	141	到350°不熔融	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}[\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_2$	137	同上	160—170
$(n\text{-C}_8\text{H}_7)_2\text{Sn}[\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_2$	61	同上	175
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_2$	50	同上	253—240

聚有机锡化合物也可类似用冷塑化二甲基硅橡胶的方法, 其中特别是二丁基锡^[18]等^[19,20]。

J. C. Montermoso^[21] 研究了甲基丙烯酸三正丁基锡酯的合成与聚合。

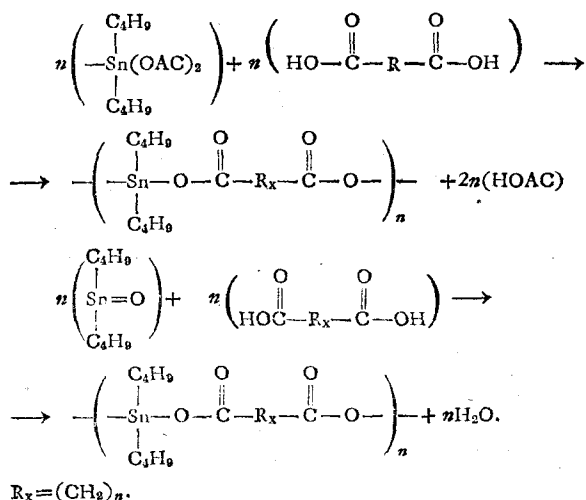


当 $\text{R} = \text{H}$ 时为丙烯酸三丁基锡酯, 熔点 74.5—75°C。 $\text{R} = \text{CH}_3$ 时为甲基丙烯酸三丁基锡酯, 熔点 18°C。

将 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOCOCH}=\text{CH}_2$ 及 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 分别进行了溶液或乳液聚合, 制得了类似橡胶状产物, 被称为有机锡橡胶。

3. 其他有机锡聚合物

T. M. Andrews^[22] 等用二丁基锡二醋酸酯或二丁基氧化物和各种二元酸作用也可得到分子量不很大的聚合物, 其反应为:



他得到的产品有一定的熔点,将它们的熔点及产率列于表 7.

表 7

化 合 物	熔 点 °C	产 率 %	分 子 量
二丁基锡草酸酯	195(分解)	95	—
二丁基锡琥珀酸酯	187	95	1430
二丁基锡对苯甲酸酯	>245	—	—
二丁基锡己二酸酯	136—7	85	1205
二丁基锡三甲基己二酸酯	143—144.5	78	800
二丁基锡癸二酸酯	78—82	96	3000

还有日本人研究过—Sn—Sn—型的聚合物,但分子量不大. 苏联学者 Катон 还研究了含锡的苯乙烯



另外凌育宸^[23]等合成了三烷基丙烯氧基锡烷——R₃SnOCH₂CH = CH₂, 其中 R = CH₃—, C₂H₅—, n-Pr—, n-Bu—. 用特种聚合方法也得到了聚合物.

有机锡硅氧烷或有机锡聚合物,虽然在目前做的工作不够多,但它具有一定优越性能,如耐高温透明及吸收辐射性物质,如进一步研究,可能取得更优良的性能,尤其有机锡硅氧烷更值得研究. 同时它们是元素高分子一部分,随着元素高分子的发展,无疑的它是有很大发展前途.

参 考 文 献

- [1] K. A. Андриянов: Усп. хим. **26**, 895 (1957).
- [2] K. A. Андриянов: Усп. хим. **27**, 1257—1303 (1958).
- [3] В. В. Коршак и К. К. Мозгова: Усп. хим. **28**, 783—826 (1959).
- [4] K. A. Андриянов, Авт. свид. 71115 (1947); бюлл. изобр. No. 5, 1948.
- [5] K. A. Андриянов, Т. Н. Таника Хрусталева, Изв. АН СССР ОХН, 798 (1956).
- [6] F. A. Henglein, R. Lang, and L. Schinost, Makromol Chem. **22**, 103 (1957).
- [7] P. Koenig Ethyl Corp. Botton Ronge La., 1958.
- [8] K. A. Андриянов и А. А. Жданов, Изв. АН СССР ОХН, 779 (1958).
- [9] М. Ф. Шостаковский и др., ЖОХ. **31**, 1434 (1958).
- [10] Am. Pat. 2484568 (du pont).
- [11] Pfeiffer, Ber., **35**, 3305 (1902).
- [12] 凌育宸: 科学通报 No. 3, 89—91 (1959).
- [13] Д. А. Кочкин, В. Н. Котрелев, М. Ф. Шостаковский, С. П. Калинина, Т. И. Кузнецова, В. В. Борисенко, Высокомолек. Соед., **1**, 482 (1959).
- [14] Д. А. Кочкин, В. Н. Котрелев, С. П. Калинина, Г. И. Кузнецова, Л. В. Лайне, Л. В. Червова, А. И. Борисова, В. В. Борисенко, Высокомолек. соед., **1**, 1507—1513 (1959).
- [15] М. Ф. Шостаковский, В. Н. Котрелев, Д. А. Кочкин, Г. И. Кузнецова, С. П. Калинина, В. В. Борисенко, ЖПХ., **31**, 1434 (1958).
- [16] A. Soitow, E. Rochow, D. Seyberth, J. org. Chem., **23**, 116 (1958).
- [17] М. М. Котоп, Т. М. Киселева, В. А. Парибок. Докл. АН СССР, **125**, 1263 (1959).
- [18] P. Seruwais, Rubber Plast, Age. **38**, 600 (1957).
- [19] F. Leroy, F. Hohn, H. Moric, J. Polymer. **1**, 102 (1946).
- [20] S. Nitzsche, M. Wick, Kunststoffe, **47**, 431 (1957).
- [21] J. C. Montermoso, J. Polymer Sci., **32**, No. 125, 523 (1958).
- [22] T. M. Andrews, J.A.C.S., **80**, 4102 (1958).
- [23] 凌育宸等尚未发表.
- [24] К. А. Андриянов Авт. свид. 55899 (1937); ЖОХ., **8**, 1255 (1938); Пром. орг. химии, **6**, 203, 1939.
- [25] М. Катон, ЖПХ., **12**, 1435 (1939).