

УДК 547.241:547.16:547.022

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЭТИЛ- (ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)ФОСФИТА

© 2019 г. В. П. Моргалюк*, Т. В. Стрелкова, А. Г. Буяновская, В. К. Брель

ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН» (ИНЭОС РАН),
119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова 28
*e-mail: morgaliuk@mail.ru

Поступила в редакцию 5 марта 2019 г.
После доработки 9 апреля 2019 г.
Принята к публикации 22 апреля 2019 г.

Диэтилфосфит быстро взаимодействует с гексаметилдисилазаном при 20°C в присутствии 52 мол % $ZnCl_2$ с образованием диэтил(триметилсилил)фосфита с выходом 76%.

Ключевые слова: диэтилфосфит, гексаметилдисилазан, диэтил(триметилсилил)фосфит, катализ, катализатор–реагент, $ZnCl_2$.

DOI: 10.1134/S0514749219090180

Реакция Михаэлиса-Арбузова является одной из ключевых реакций в синтезе фосфорорганических соединений. Показано, что введение в неё триметилсилиловых эфиров трёхвалентного фосфора приводит к лучшим выходам целевых продуктов, в сравнении с аналогичными триалкилфосфитами [1, 2]. Востребованным прекурсором реакции Михаэлиса-Арбузова является диэтил(триметилсилил)фосфит **1**, который широко используется для синтеза фосфорорганических соединений различного строения [2, 3]. В литературе описан способ получения фосфита **1**, при взаимодействии диэтилфосфита **2**, с триметилхлорсиланом в присутствии оснований [4, 5]. Другой способ получения диэтил(триметилсилил)фосфита **1** основан на взаимодействии диэтилфосфита **2** с гексаметилдисилазаном **3**, однако эта реакция протекает только в достаточно жёстких условиях – при нагревании до 110°C в течение 2 ч в инертной атмосфере [6, 7].

Продолжая ранее начатые исследования [8–10], мы впервые показали, что реакцию диэтилфосфита **2** с гексаметилдисилазаном **3** катализируют хлориды

и бромиды Li, Mg, Ca, Sr, Ni, Zn, Cu(I), а также KF (cat., схема 1). В присутствии каталитических количеств (1–2 мол %) этих солей фосфит **2** и гексаметилдисилазан **3** реагируют уже при 20°C, с последующим разогревом до 40–45°C. Реакция протекает достаточно быстро, однако, во всех случаях конверсия диэтилфосфита **2** составляет не более 72–82% (данные по спектрам ЯМР ^{31}P реакционной массы после 20 ч взаимодействия).

Возможным объяснением наблюдаемой картины, может быть обратимость реакции, равновесие которой устанавливается при 72–82% конверсии исходного фосфита **2** (схема 1).

С целью повышения выхода и для сдвига равновесия в сторону целевого диэтил(триметилсилил)фосфита (**1**), требуется катализатор, способный, кроме собственно катализа взаимодействия соединений **2** и **3**, также поглощать выделяющийся при реакции аммиак NH_3 , сдвигая равновесие вправо, т.е., выступать в роли катализатора-реагента. Из изученных нами солей наиболее пригодным для этой цели оказался доступный и недо-

Схема 1.

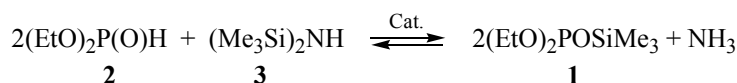
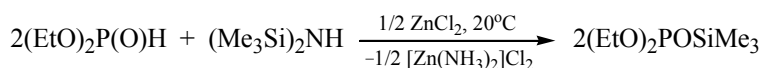


Схема 2.



Конверсия диэтилфосфита (2), %; в зависимости от времени реакции и количества ZnCl_2 .

ZnCl_2 , мол %	Время, ч			
	0.5	1	2	20
20	41	42	42	74
30	56	57	58	77
40	75	78	80	81
50	96	94	95	96
52	99.4	99.4	99.4	99.4

рогой ZnCl_2 , который эффективно связывает NH_3 , образуя прочный аммиакат $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ [11], (темп. разл. $> 245^\circ\text{C}$ [12]), тем самым сдвигая равновесие реакции в сторону целевого соединения – диэтил(триметилсилил)фосфита (1) (схема 2).

Исследование взаимодействия диэтилфосфита (2) с гексаметилдисилазаном (3) в присутствии ZnCl_2 показало, что реакция протекает при 20°C ; и оптимальным являются 52 мол % ZnCl_2 (относительно выделяющегося NH_3 , см. табл.). При этом, за 2 ч взаимодействия конверсия диэтилфосфита (2) коррелирует с количеством молекул аммиака в $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, равном 2 [11]. Так, при 20 мол % ZnCl_2 конверсия диэтилфосфита 2 равна 42%, при 30–58% и т.д. (см. таблицу), что подтверждает роль ZnCl_2 , как катализатора-реагента. При 52 мол % ZnCl_2 методом ЯМР ^{31}P было установлено, что реакционная масса содержит практически только один продукт, фосфит 1. Конечный выход фосфита 1, после двукратной перегонки в вакууме, равен 76%. Снижение выхода связано с потерями из-за его летучести в вакууме, свойственной триметилсилиловым эфирам.

Таким образом, предложен новый каталитический метод синтеза диэтил(триметилсилил)фосфита (1). При этом, поскольку реакция протекает быстро (0.5 ч, см. табл.), без нагревания и в избытке гексаметилдисилазана 3, инертная атмосфера не требуется.

Синтез диэтил(триметилсилил)фосфита (1). К 1.02 г (7.53 мМ, 52 мол %) ZnCl_2 добавили 2.80 г (17.40 мМ) гексаметилдисилазана 3 и 4 г (29.0 мМ) диэтилфосфита (2) и интенсивно перемешивали в течение 0.5 ч. При этом реакционная масса само-

произвольно разогрелась до 40°C , и затем остыла до 20°C . Разбавили 10 мл пентана, перемешивали 30 мин и фильтровали. Фильтрат упарили в вакууме 14 мм. рт.ст. при 20°C . После двух перегонок получили 4.67 г (76%) диэтил(триметилсилил)фосфита (1). Т.к. $62\text{--}65^\circ\text{C}$ при 14 мм. рт.ст. (лит. $61\text{--}63^\circ\text{C}$ при 14 мм. рт.ст. [13]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3.82–3.73 м (4H, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1.20 т (6H, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 7.1 Гц), 0.19 с [9H, Si(CH_3) $_3$]. Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), δ , м.д.: 127.43. Найдено, %: C 40.09; H 9.33; P 14.88; Si 13.43. $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{O}_3\text{PSi}$. Вычислено, %: C 39.98; H 9.11; P 14.73; Si 13.36.

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 400 (400.13 и 161.98 МГц соответственно). Спектры ЯМР ^{31}P реакционной массы зарегистрированы в пентане при использовании внешнего стандарта (85%-ный H_3PO_4). Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P диэтил(триметилсилил)фосфита 1 зарегистрированы в CDCl_3 . Использованные в работе пентан и CDCl_3 перегоняли над P_2O_5 и хранили над K_2CO_3 . Элементный анализ C, H выполнен на автоматическом анализаторе Carlo Erba 1106. Элементный анализ P, Si выполнен спектрофотометрически на приборе Cary 100 Scan.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН» (ИНЭОС РАН).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рагулин В.В. *ЖОХ*. **2012**, 82, 1973. [Ragulin V.V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2012**, 82, 1928.] doi 10.1134/S1070363212120055
2. Romanenko V.D., Shevchuk M.V., Kukhar V.P. *Curr. Org. Chem.* **2011**, 15, 2774. doi 10.2174/138527211796378505
3. Savignac P., Iorga B. *Modern Phosphonate Chemistry*. Boca Raton, London, New York, Washington: CRC PRESS. **2003**, 529.
4. Evans D.A., Hurst K.M., Takacs J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3467.
5. Li Z., Zhu Ch., Zhao Y. *Phosp., Sulf., Silicon and Rel. Elem.* 1994, 1–4, 86.
6. Чернышев Е.А., Бугеренко Е.Ф., Апатьева А.С., Наумов А.Д. *ЖОХ*. **1975**, 45, 242. [Chernyshev E.A., Bugerenko E.F., Apatieva A.S., Naumov A.D. *Zh. Obshch. Khim.* **1975**, 45, 242.]
7. Balszuweit A., Pallas M. Пат. DD 243 500 A1 (**1987**). ГДР. *С.А.* **1987**, 107, 176233.
8. Morgalyuk V.P., Strelkova T.V., Nifant'ev E.E., Brel V.K. *Mendeleev Commun.* **2016**, 26, 397. doi 10.1016/j.mencom.2016.09.010
9. Morgalyuk V.P., Strelkova T.V., Nifant'ev E.E., Brel V.K. *Phosp., Sulf., Silicon and Rel. Elem.* **2016**, 7, 11. doi 10.1080/10426507.2016.1212040
10. Morgalyuk V.P., Strelkova T.V., Kagramanov N.D., Artem'ev A.V., Brel V.K. *Mendeleev Commun.* **2018**, 28, 290. doi 10.1016/j.mencom.2018.05.020
11. Уразов Г.Г., Киракосян А.К., Мхитарян Р.С. *Докл. АН СССР*. **1957**, 114, 564.
12. Мхитарян Р.С., Затикян Л.О. *Изв. Акад. наук Арм. ССР*. **1963**, 16, 343.
13. Hammerschmidt F., Zbiral E. *Monatsh. Chem.* **1980**, 111, 1015.

A New Method of Preparation of Diethyl(trimethylsilyl)phosphite

V. P. Morgalyuk*, T. V. Strelkova, A. G. Buyanovskaya, and V. K. Brel

*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
119991, Russia, Moscow, ul. Vavilova 28*

**e-mail: morgaliuk@mail.ru*

Received March 5, 2019; revised April 9, 2019; accepted April 22, 2019

Diethylphosphite rapidly reacts with hexamethyldisilazane at 20°C in the presence of 52 mol % ZnCl₂ to form diethyl (trimethylsilyl) phosphite with a yield of 76%.

Keywords: diethylphosphite, hexamethyldisilazane, diethyl (trimethylsilyl) phosphite, catalysis, reagent catalyst, ZnCl₂