

ХИМИЯ

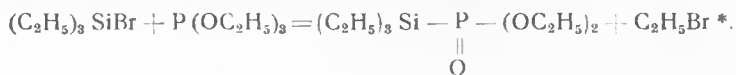
Член-корреспондент АН СССР Б. А. АРБУЗОВ и А. Н. ПУДОВИК

КРЕМНИЙФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

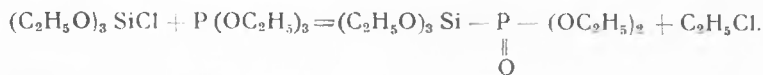
В предыдущих сообщениях нами было показано ⁽¹⁾, что с помощью реакции А. Е. Арбузова действием органических галоидоловянных соединений на полные эфиры фосфористой кислоты можно получить новый тип органических производных фосфора, содержащих непосредственную связь фосфор — олово.

В развитие этих работ нами были изучены реакции между триэтилфосфитом и галоидкремнийорганическими производными, которые привели к получению соединений со связью фосфор — кремний.

При действии триэтилброммоносилана на триэтилфосфит был получен диэтиловый эфир триэтилфосфонмоносилана



Действием триэтоксихлормоносилана на триэтилфосфит был получен диэтиловый эфир триэтоксифосфонмоносилана



Последняя реакция сопровождается образованием значительных количеств тетраэтоксисилана.

Реакция между триэтоксихлормоносилом и диэтилфосфорнатрием приводит к образованию тех же продуктов: диэтилового эфир триэтоксифосфонмоносилана и тетраэтоксимоносилана.

Образование тетраэтоксимоносилана при реакциях триэтоксихлормоносилана с диэтилфосфористым натрием и триэтилфосфитом легче всего можно объяснить реакцией диспропорционирования триэтоксихлорсилана под влиянием температуры, наблюдаемой Ю. Н. Вольновым ⁽²⁾.

Однако образование тетраэтоксимоносилана происходит при реакции с диэтилфосфористым натрием при низких температурах в эфирной среде.

Кроме того, нам не удалось наблюдать диспропорционирования триэтоксихлормоносилана даже при нагревании в запаянной трубке при 200°С в течение 6 час. или при кипячении с обратным холодиль-

* Как и в случае трифенилбромолова и трифенилбромсвинца, при взаимодействии трифенилхлормоносилана с триэтилфосфитом не происходит образования фосфоркремнивого производного, а наблюдается реакция диспропорционирования трифенилхлормоносилана, приводящая к образованию тетрафенилмоносилана.

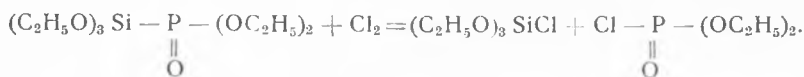
ником в условиях предохранения от влаги воздуха в течение 7 час. (см. также (5)). Условия, при которых происходит диспропорционирование триэтоксихлормоносила, следовательно, должны быть уточнены.

В случае оловофосфорорганических соединений нами (1) было показано, что связь P—Sn, прочная по отношению к высокой температуре, при действии хлора, галоидоводородных кислот и хлористого ацетила рвется.

Изучение прочности связи Si—P на примере полученных нами соединений показало, что эта связь также непрочна. Так, оказалось, что диэтиловый эфир триэтоксифосфонмоносила при непосредственном нагревании до 200° гладко распадается с образованием тетраэтоксимоносила (выход выше 70%).

Вероятно, этим распадом диэтилового эфира триэтоксифосфонмоносила и объясняется получение тетраэтоксимоносила при взаимодействии триэтоксихлормоносила с триэтилфосфитом или диэтилфосфористым натрием. Связь Si—P в диэтиловом эфире триэтоксифосфонмоносила весьма легко разрывается при комнатной температуре при действии хлора.

Реакция идет по уравнению



Из продуктов реакции был выделен триэтоксихлормоносил и хлорангидрид диэтилфосфорной кислоты. Последний, кроме сравнения физических констант, был идентифицирован получением анилида с т. пл. 95° (3).

Экспериментальная часть

Диэтиловый эфир фосфонтриэтилмоносила. 10 г триэтилброммоносила с т. кип. 161—162° (4) и 8,3 г триэтилфосфита нагревались в колбе Вюрца на водяной бане. При 70° началась реакция, сопровождавшаяся отгонкой бромистого этила. Бромистого этила отогналось 5,1 г (теория 5,5 г). Разгонка продукта реакции дала 1,2 г триэтилфосфита, 0,7 г диэтилфосфористой кислоты (т. кип. 71—74°/11 мм), 5,4 г фракции 104—125°/13 мм и 4 г диэтилового эфира фосфонтриэтилмоносила в виде бесцветной жидкости с т. кип. 158—159°/10 мм; $n_D^{20} = 1,4390$, $d_4^{20} = 0,9659$.

0, 1188 г вещества: 0,2066 г CO₂; 0,1056 г H₂O.

Найдено %: C 47,43; H 9,87.

C₁₀H₂₃O₃PSi. Вычислено %: C 47,61; H 9,92.

Диэтиловый эфир фосфонтриэтоксимоносила. 20 г триэтоксихлормоносила с т. кип. 157—158° и 16 г триэтилфосфита нагревались до 120—130°. Происходит бурное выделение хлористого этила (30 мин.). Разгонка продукта реакции дала фракции: 38—46°/5 мм—15,5 г, 52—82°/3 мм—2,3 г, 82—86°/3 мм—5,2 г и 125—160°/3 мм—6,3 г.

Из первых фракций было выделено 12 г тетраэтоксимоносила с т. кип. 62—64°/14 мм, $n_D^{20} = 1,3850$, и 2,1 г диэтилфосфористой кислоты с т. кип. 75—76°/14 мм, $n_D^{20} = 1,4085$; из последних фракций—5,8 г диэтилового эфира триэтоксифосфонмоносила с т. кип. 113°/12 мм; $n_D^{20} = 1,4080$; $d_4^{20} = 0,9282$.

0,1028 г вещества: 0,1500 г CO_2 ; 0,0766 г H_2O .
Найдено %: С 19,80; Н 8,28.
 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{PSi}$. Вычислено %: С 40,0; Н 8,33.

К раствору диэтилфосфористого натрия (из 10,8 г диэтилфосфористой кислоты и 2 г натрия) в 50 мл эфира было постепенно прибавлено 15 г триэтоксихлорсилана. Реакция идет с сильным разогреванием. Затем все нагревалось 3 часа на водяной бане. После декантации эфира с хлористого натрия, отгонки эфира и разгонки остатка было получено 7,8 тетраэтоксимоносилана с т. кип. $62^\circ/14$ мм и 3,5 г диэтилового эфира триэтоксифосфонмоносилана с т. кип. $114^\circ/12$ мм, $n_D^{20} = 1,4075$.

Диэтиловый эфир триэтоксифосфонмоносилана (6 г) нагревался при 200° в течение 2—3 мин. и затем перегонялся из колбочки с дефлегматором Видмера в вакууме. Было получено 3 г тетраэтоксимоносилана с т. кип. $60\text{--}61^\circ/12$ мм, $n_D^{20} = 1,3860$.

0,0958 г вещества: 0,1598 г CO_2 ; 0,0820 г H_2O .
Найдено %: С 45,50; Н 9,62 и 3 г остатка, кипевшего в пределах $65\text{--}140^\circ/6$ мм.
 $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$. Вычислено %: С 46,16; Н 9,61.

К раствору 8 г диэтилового эфира триэтоксифосфонмоносилана в 40 мл хлороформа прибавлялся 3% раствор хлора в хлороформе (2 г хлора). После 12 час. стояния при комнатной температуре раствор обесцветился. При разгонке получено 2,8 г фракции $66\text{--}70^\circ/18$ мм и 4 г фракции $85\text{--}100^\circ/18$ мм. Из первой фракции получено 1,9 г триэтоксихлормоносилана с т. кип. $157\text{--}159^\circ$. Из второй фракции 3,1 г хлорангида диэтилфосфорной кислоты с т. кип. $96\text{--}99^\circ/23$ мм, $n_D^{20} = 1,4110$. Аниlid т. пл. 95° . Смешанная проба с анилидом диэтилфосфорной кислоты (3) т. пл. $94\text{--}95^\circ$.

Действие трифенилхлорсилана на триэтилфосфит. 4 г трифенилхлорсилана и 4 г триэтилфосфита нагревались 4 часа при 160° . При охлаждении выпали кристаллы тетрафенилсилана с т. пл. 220° . Большая часть продуктов вернулась в неизмененном виде.

Действие температуры на триэтоксихлорсилан. 15 г триэтоксилана с т. кип. $157\text{--}158^\circ$ нагревались в запаянной трубке при 200° в течение 6 час. Было получено 14,1 г исходного хлорида. Остаток в колбе 0,5 г. 38 г триэтоксихлорсилана нагревались с обратным холодильником (хлоркальциевая трубка) 7 час. Получено 35,6 г исходного хлорида. Остаток в колбе с т. кип. выше $160^\circ\text{--}2$ г.

Химический институт
Казанского филиала
Академии Наук СССР

Поступило
3 I 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Арбузов и А. Н. Пудовик, ДАН, 57, 153 (1947); Б. А. Арбузов и Н. П. Гречкин, ДАН, 57, 153 (1947). ² Ю. Н. Вольнов, ЖОХ, 17, 1428 (1947). ³ Н. McCombie, B. C. Saunders and G. J. Stacey, J. Chem. Soc., 382 (1945). ⁴ E. Rochow, Introduction to the Chemistry of the Silicones, N. Y., 1946, p. 40. ⁵ D. F. Peppard, W. G. Brown and W. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 68, 70 (1946).