

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИМЕТИЛСИЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ III-ВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА

© 2023 г. В. П. Моргалиук*, Т. В. Стрелкова, Р. У. Таказова,
А. Г. Буюновская, В. К. Брель

ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук»,
Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28
*e-mail: morgaliuk@mail.ru

Поступила в редакцию 02.11.2022 г.
После доработки 10.11.2022 г.
Принята к публикации 11.11.2022 г.

Взаимодействием гидрофосфорильных соединений различного строения с гексаметилдисилазаном при 20°C и в присутствии $ZnSO_4$ и диэтиламина с высокими выходами (89–94%) синтезированы триметилсилиловые эфиры кислот III-валентного фосфора. Реакция завершается за 4 ч, не требует применения специально подготовленных растворителей и инертной атмосферы и может быть предложена как новый синтетически полезный и простой в исполнении метод синтеза триметилсилиловых эфиров кислот III-валентного фосфора.

Ключевые слова: диалкилфосфиты, этил(фенил)фосфонит, дифенилфосфиноксид, гексаметилдисилазан, диалкил(триметилсилил)фосфиты, этил фенил(триметилсилил)фосфонит, дифенил(триметилсилил)фосфинит, диэтил(триметилсилил)амин, катализатор-реагент, $ZnSO_4$

DOI: 10.31857/S0514749223080104, EDN: JQNTDY

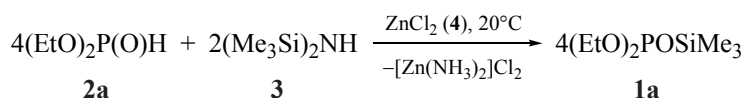
ВВЕДЕНИЕ

Триметилсилиловые эфиры кислот III-валентного фосфора (**1**) являются синтетически важными прекурсорами реакции Михаэлиса–Арбузова [1, 2]. Их применение в синтезе приводит к большему выходу целевых продуктов – производных V-валентного фосфора, в сравнении с аналогичными алкильными эфирами кислот III-валентного фосфора [1–3]. На настоящее время предложены несколько способов синтеза триметилсилиловых эфиров **1**, из которых основными являются взаимодействие гидрофосфорильных соединений (**2**) в присутствии триэтиламина [4–6], либо их натриевых производных [5–7] с триметилхлорсиланом, взаимодействие гидрофосфорильных соединений **2** с гексаметилдисилазаном **3** [10–13], или смесью гексаметилдисилазана **3** с триметилхлорсиланом

[12, 13]. Однако у этих методов имеются свои недостатки – требуется применение инертной атмосферы и безводных растворителей [4–9], либо нагрева до 110–120°C [10–15].

Ранее [16], продолжая начатые нами исследования [17, 18] по синтезу триметилсилиловых эфиров кислот III-валентного фосфора **1**, было показано, что реакция диэтилфосфита (**2a**) с дисилазаном **3** является обратимой. Равновесие реакции сдвигается в сторону целевого диалкил(триметилсилил)фосфита **1a** в присутствии хлорида цинка (**4**) как катализатора-реагента, способного, кроме катализа взаимодействия фосфита **2a** с дисилазаном **3**, также поглощать выделяющийся при реакции аммиак, делая реакцию необратимой. В присутствии $ZnCl_2$ (**4**) диэтилфосфит (**2a**) реагирует с дисилазаном **3** с саморазогревом и полной конвер-

Схема 1. Взаимодействие диэтилфосфита (**2a**) с гексаметилдисилазаном (**3**) в присутствии ZnCl_2 (**4**)



сией фосфита **2a** в диэтил(триметилсилил)фосфит (**1a**) и конечным выходом 76% [16] (схема 1).

Однако у ZnCl_2 (**4**) оказались свои недостатки, осложняющие его применение – образование взвесей при обработке реакционной массы, затрудняющих фильтрацию осадка и неполное осаждение неорганических компонентов, частично перегоняющихся с продуктом, требуя повторной перегонки, что в итоге снижает выход.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Авторами была исследована возможность применения в качестве катализатора и поглотителя аммиака сульфата цинка (**5**), нерастворимого в органических растворителях, и, подобно ZnCl_2 (**4**), также способного поглощать аммиак, выступая в роли движущей силы реакции. Предварительными экспериментами было установлено, что ZnSO_4 (**5**) катализирует взаимодействие диэтилфосфита (**2a**) с дисилазаном **3**, переходя в тетрааммиакат $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. При этом оптимальное отношение диэтилфосфита (**2a**) и ZnSO_4 (**5**) в реакционной системе равно 1:0.14 [0.125 моль/моль + 10 мол % избыток ZnSO_4 (**5**)]. В этом случае конверсия исходного фосфита **2a** в силилфосфит **1a** за 24 ч составила 90%. Далее было установлено, что реакция ускоряется (промотируется) в присутствии ди-

этиламина (**6**). При этом оптимальными являются 20 мол % Et_2NH (**6**) относительно диэтилфосфита (**2a**) (см. таблицу).

В роли промоторов были исследованы также дипропиламин, дибутиламин, дигексиламин и морфолин, однако они оказались менее эффективны – конверсия диэтилфосфита (**2a**) в диэтил(триметилсилил)фосфит (**1a**) в тех же условиях за 4 ч составила 79, 73, 71 и 62% соответственно.

В такой четырехкомпонентной системе при 20°C реакция диэтилфосфита (**2a**) с гексаметилдисилазаном (**3**) полностью завершается за 4 ч (схема 2).

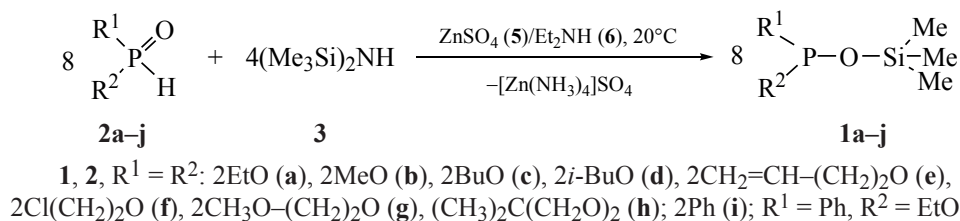
Поскольку предлагаемый новый метод представляет интерес для препаративного синтеза триметилсилиловых эфиров кислот III-валентного фосфора **1**, была изучена возможность его использования для получения силиловых эфиров **1a–j**, из исходных гидрофосфорильных соединений различного строения. Для этого в реакционную систему были введены диалкилфосфиты **2b–j**, в том числе функционализированные в алкильной цепи **2e–g**, циклический 5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринан (**2h**), а также дифенилфосфиноксид (**2i**) и фенил(этил)фосфинит (**2j**) (схема 2).

Конверсия диэтилфосфита (**2a**) в диэтил(триметилсилил)фосфит (**1a**), %, при 20°C ; в зависимости от времени взаимодействия и отношения Et_2NH (**6**)/ $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{H})\text{O}$ (**2a**)^a

Et_2NH (6), мол %	Конверсия, %, в присутствии ZnSO_4 (5)				
	0.5 ч	1 ч	2 ч	4 ч	24 ч
0	4	6	9	18	90
5	31	36	56	67	93
10	31	57	74	89	100
20	30	56	79	100	–
30	20	32	68	87	97
конверсия, %, без ZnSO_4 (5)					
20	44	56	70	79	84

^a Степень конверсии определена по спектрам ЯМР ^{31}P реакционных масс

Схема 2. Схема реакции диалкилфосфитов **2a–h**, дифенилфосфиноксида (**2i**) и фенил(этил)фосфонита (**2j**) с гексаметилдисилазаном **3** в присутствии ZnSO_4 (**5**) и Et_2NH (**6**)



Во всех случаях реакция полностью завершается за 4 ч взаимодействия, и с высокими выходами (89–94%) триметилсилиловых эфиров **1a–j**. При этом не наблюдается зависимости выхода конечных продуктов от строения исходных соединений **2a–j** – наличие в них функциональных групп, таких как двойная связь, хлор- и метокси-группы (фосфиты **2e–g**), циклическое строение (фосфит **2h**) или замена алкокси-заместителей на фенил (**2i, j**) не приводит к видимому снижению выхода триметилсилиловых эфиров **1e–g, 1h, i** и **j**. Также, благодаря мягким условиям и скорости протекания реакция не требует создания инертной атмосферы – признаков окисления как исходных соединений **2a–j** так и конечных продуктов **1a–j** не обнаружено; и благодаря избытку гексаметилдисилазана (**3**) минимизируется опасность гидролиза продуктов реакции.

Интересна также роль диэтиламина (**6**) в ускорении реакции гидрофосфорильных соединений **2a–j** с гексаметилдисилазаном **3** в присутствии ZnSO_4 (**5**). Очевидным объяснением представляется синтез в реакционной системе из гексаметилдисилазана **3** и Et_2NH (**6**) промежуточного соединения – диэтил(триметилсилил)амин (**7**), сильного силилирующего реагента, далее способного превращать исходные соединения **2a–j** в соответству-

ющие триметилсилиловые эфиры **1a–j** [12, 19] (см. таблицу), тем самым ускоряя реакцию (схема 3).

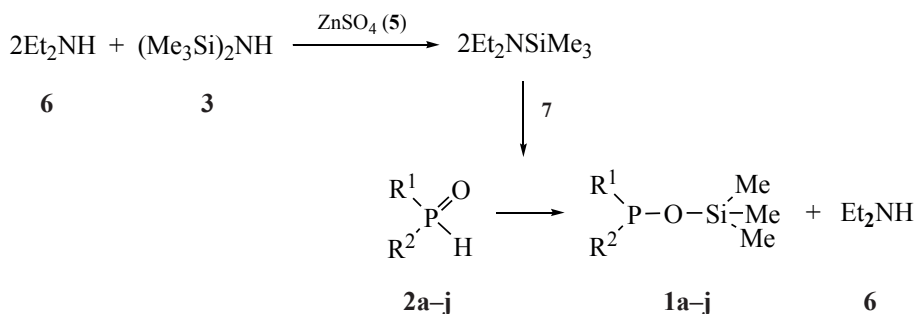
Это подтверждается ЯМР ^1H и ^{31}P спектрами реакционной системы после завершения взаимодействия, зарегистрированными в CDCl_3 , в которую исходные диметилфосфит (**2b**), дисилазан **3**, Et_2NH (**6**) и ZnSO_4 (**5**) были введены в мольном отношении 1:1.3:0.2:0.3. После завершения реакции конверсия исходного диметилфосфита (**2b**) в диметил(триметилсилил)фосфит (**1b**) была 100%, конверсия Et_2NH (**6**) в диэтил(триметилсилил)амин (**7**) – 65%.

Для проверки этого предположения диэтил(триметилсилил)амин (**7**) при 20°C был введен во взаимодействие с диметилфосфитом (**2b**), дибутилфосфитом (**2c**) и бис(2-хлорэтил)фосфитом (**2f**). По спектрам ЯМР ^{31}P реакционной системы, зарегистрированным через 30 мин взаимодействия, во всех случаях конверсия фосфитов **2b, c** и **f** в силилфосфиты **1b, c** и **f** была равна 100%, и конечные диметил(триметилсилил)фосфит (**1b**), дибутил(триметилсилил)фосфит (**1c**) и бис(2-хлорэтил)(триметилсилил)фосфит (**1f**) были выделены с выходами 91–94%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance 400 (400.13 и

Схема 3. Возможная схема взаимодействия гидрофосфорильных соединений **2a–j** с гексаметилдисилазаном **3** в присутствии диэтиламина (**6**)



161.98 МГц соответственно). Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P триметилсилиловых эфиров **1a–j** зарегистрированы в CDCl_3 . Спектры ЯМР ^{31}P реакционных масс зарегистрированы в пентане при использовании внешнего стандарта (85% H_3PO_4). Используемые в работе CDCl_3 и пентан перегнали над P_2O_5 , далее CDCl_3 хранили над свежепрокаленным K_2CO_3 в темноте при 0°C ; пентан хранили над CaH_2 при 20°C . Исходные диалкилфосфиты **2d–h** и этил(фенил)фосфонит (**2j**) синтезированы по ранее описанной методике реакцией PCl_3 или PhPCl_2 со спиртами [20]. Дифенилфосфиноксид (**2i**) синтезирован гидролизом Ph_2PCl [21]. Диалкилфосфиты **2a–c** и диэтил(триметилсилил)-амин (**7**) (Acros Organics) использованы без предварительной подготовки. Элементный анализ С, Н выполнен на автоматическом анализаторе Carlo Erba 1106. Элементный анализ Р выполнен спектрофотометрически на приборе Cary 100 Scan. Содержание Si определено гравиметрически по зольному остатку.

Синтез диэтил(триметилсилил)фосфита (1a). К 0.8 г (5.0 мМ) тонкоизмельчённого безводного ZnSO_4 (**5**) добавили 3.2 г (20 мМ, 10 мол % избыток) гексаметилдисульфата **3**, 5 г (36 мМ) диэтилфосфита (**2a**) и 0.53 г (0.72 мМ) диэтиламина (**6**). Интенсивно перемешивали 4 ч при 20°C . Добавили 20 мл пентана, перемешивали 30 мин, осадок отфильтровали, промыли 2×3 мл пентана, органический слой упарили в вакууме 50 мм рт.ст., и перегнали остаток при 14 мм рт.ст. Получили 7.10 г (93%) диэтил(триметилсилил)фосфита (**1a**). т.кип. $63\text{--}66^\circ\text{C}/14$ мм рт.ст. ($62\text{--}65^\circ\text{C}/14$ мм рт.ст. [16]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.19 с [9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.20 т [6H, 2CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 Гц], 3.82–3.73 м [4H, 2CH_2]. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3), δ , м.д.: 127.43. Найдено, %: С 39.88; Н 9.06; Р 14.78; Si 13.35. $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{O}_3\text{PSi}$. Вычислено, %: С 39.98; Н 9.11; Р 14.73; Si 13.36.

Аналогично получены следующие соединения.

Диметил(триметилсилил)фосфит (1b). Выход 89%, т.кип. $65\text{--}68^\circ\text{C}/20$ мм рт.ст. ($62\text{--}64^\circ\text{C}/17$ мм рт.ст. [9]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.12 с [9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 3.31 д (6H, 2CH_3 , $^3J_{\text{PH}}$ 10.4 Гц). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3), δ , м.д.: 127.62. Найдено, %: С 32.85; Н 8.22; Р 16.94; Si 15.30. $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{O}_3\text{PSi}$. Вычислено, %: С 32.95; Н 8.29; Р 17.00; Si 15.42.

Дибутил(триметилсилил)фосфит (1c). Выход 94%, т.кип. $108\text{--}110^\circ\text{C}/14$ мм рт.ст. ($108^\circ\text{C}/14$ мм рт.ст. [10]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.15 с [9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.90 т (6H, 2CH_3 , $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц), 1.40–1.28 м (4H, 2CH_2 , $2\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2$), 1.55–1.46 м (4H, 2CH_2 , $2\text{O--CH}_2\text{--CH}_2$), 3.66 д.т (4H, 2CH_2 , 2P--O--CH_2 , $^3J_{\text{HH}}$ 6.6, $^3J_{\text{PH}}$ 6.7 Гц). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3), δ , м.д.: 127.34. Найдено, %: С 49.48; Н 10.18; Р 11.53; Si 10.49. $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{PSi}$. Вычислено, %: С 49.59; Н 10.22; Р 11.63; Si 10.54.

Бис(2-метилпропил)(триметилсилил)фосфит (1d). Выход 93%, т.кип. $92\text{--}94^\circ\text{C}/14$ мм рт.ст. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.12 с [9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.84–0.80 м (12H, 4CH_3), 1.75–1.69 м (2H, 2CH), 3.41–3.37 м (4H, 2CH_2). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3), δ , м.д.: 127.01. Найдено, %: С 49.55; Н 10.29; Р 11.72; Si 10.56. $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{PSi}$. Вычислено, %: С 49.59; Н 10.22; Р 11.63; Si 10.54.

Бис(3-бутен-1-ил)(триметилсилил)фосфит (1e). Выход 92%, т.кип. $105\text{--}108^\circ\text{C}/14$ мм рт.ст. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.14 с [9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.24 д.т.т [4H, $2\text{CH}_2=\text{CH--CH}_2\text{--CH}_2$, $^3J_{\text{HH}}$ 6.8 (цис), $^3J_{\text{HH}}$ 6.7, $^4J_{\text{HH}}$ 1.3 Гц], 3.70 12-тет (4H, 2CH_2 , 2P--O--CH_2 , $^3J_{\text{PH}}$ 6.7 Гц), 4.95 д.м [2H, $2\text{HC}=\text{CH}(\text{H})$, $^3J_{\text{HH}}$ 10.2 Гц (цис)], 5.01 д.м [2H, $2\text{HC}=\text{CH}(\text{H})$, $^3J_{\text{HH}}$ 17.1 Гц (транс)], 5.73 д.д.т [2H, $2\text{HC}=\text{CH}(\text{H})$, $^3J_{\text{HH}}$ 6.8, $^3J_{\text{HH}}$ 10.2 (цис), $^3J_{\text{HH}}$ 17.1 Гц (транс)]. Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3), δ , м.д.: 127.30. Найдено, %: С 50.11; Н 8.74; Р 11.78; Si 10.66. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{PSi}$. Вычислено, %: С 50.36; Н 8.84; Р 11.80; Si 10.71.

Бис(2-хлорэтил)(триметилсилил)фосфит (1f). Выход 92%, т.кип. $178\text{--}181^\circ\text{C}/14$ мм рт.ст. ($82^\circ\text{C}/0.08$ мм рт.ст. [22]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.19 с [9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 3.54 т (4H, $2\text{CH}_2\text{--Cl}$, $^3J_{\text{HH}}$ 6.2 Гц), 3.96–3.88 м (4H, 2CH_2 , 2P--O--CH_2). Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3), δ , м.д.: 127.34. Найдено, %: С 30.17; Н 6.18; Р 11.33; Si 10.06.¹ $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{PSi}$. Вычислено, %: С 30.11; Н 6.13; Р 11.09; Si 10.06.

Бис(2-метоксиэтил)(триметилсилил)фосфит (1g). Выход 91%, т.кип. $129\text{--}131^\circ\text{C}/14$ мм рт.ст. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.11 с [9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 3.24 с (6H, 2CH_3), 3.40–3.36 м (4H,

¹ Ввиду высокой летучести фосфита **1f**, определить %-ное содержание Cl не удалось.

2CH₂, 2CH₃–O–CH₂), 3.81–3.66 м (4H, 2CH₂, 2P–O–CH₂). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (CDCl₃), δ, м.д.: 127.34. Найдено, %: С 39.91; Н 8.49; Р 11.43; Si 10.33. C₉H₂₃O₅PSi. Вычислено, %: С 39.99; Н 8.57; Р 11.46; Si 10.39.

5,5-Диметил-2-триметилсилил-1,3,2-диоксафосфоринан (1h). Выход 92%, т.кип. 81–83°C/14 мм рт.ст. (81–83°C/14 мм рт.ст. [22]). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 0.19 с [9H, Si(CH₃)₃], 0.67 с (3H, CH₃), 1.17 с (3H, CH₃), 3.16 т (2H, CH₂), 4.01–3.97 м (2H, CH₂). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (CDCl₃), δ, м.д.: 127.01. Найдено, %: С 43.19; Н 8.66; Р 13.83; Si 12.73. C₈H₁₉O₃PSi. Вычислено, %: С 43.23; Н 8.61; Р 13.93; Si 12.64.

Дифенил(триметилсилил)фосфинит (2i). Выход 92%. Бесцветные иглы, т.пл. 24–26°C, т.кип. 110–112°C/1 мм рт.ст. (т.пл. 24–26°C, т.кип. 110–112°C/1 мм рт.ст. [17, 24]). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 0.27 с [9H, Si(CH₃)₃], 7.38–7.30 м (6H, *m,n*-H, Ph), 7.56–7.51 м (4H, *o*-H, Ph). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (CDCl₃), δ, м.д.: 94.90. Найдено, %: С 65.67; Н 60.98; Р 11.47; Si 10.02. C₁₅H₁₉O₃PSi. Вычислено, %: С 65.66; Н 6.98; Р 11.29; Si 10.24.

Этил фенил(триметилсилил)фосфонит (2j). Выход 89%. т.кип. 85–87°C/1 мм рт.ст. (85–87°C/1 мм рт.ст. [17]), Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 0.28 с [9H, Si(CH₃)₃], 1.21 т (3H, O–CH₂–CH₃, ³J_{H,H} 7.0 Гц), 3.97 д.д.к [1H, O–CH(H)–CH₃, ³J_{PH} 7.3, ²J_{HH} 10.2, ³J_{HH} 7.0 Гц], 4.83 д.д.к [1H, O–CH(H)–CH₃, ³J_{PH} 7.3, ²J_{HH} 10.2, ³J_{HH} 7.00 Гц], 7.59–7.56 м (2H, *o*-H, Ph), 7.43–7.38 м (3H, *m,n*-H, Ph). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (CDCl₃), δ, м.д.: 145.32. Найдено, %: С 54.25; Н 8.36; Р 12.38; Si 11.18. C₁₁H₁₇O₃PSi. Вычислено, %: С 54.51; Н 7.91; Р 12.78; Si 11.59.

Взаимодействие диметилфосфита (2b) с диэтил(триметилсилил)амином (7). К 4 г (36 Мм) диметилфосфита (2b) при перемешивании и при 20°C добавили в один прием 4.84 г (40 Мм) диэтил(триметилсилил)амин (7). Выдержали при 20°C 30 мин, отогнали в вакууме 14 мм рт.ст. избыток силиламина 7, остаток перегнали в вакууме 14 мм рт.ст. Получено 6.1 г (91%) диметил(триметилсилил)фосфита (1b).

Аналогично получены: дибутил(триметилсилил)фосфит (1c) (выход 94%) и бис(2-хлорэтил)-(триметилсилил)фосфит (1f) (выход 93%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый синтетически полезный и простой в исполнении метод, позволяющий с высокими выходами (82–94%) синтезировать триметилсилиловые эфиры кислот III-валентного фосфора, исходя из гидрофосфорильных соединений различного строения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ и регистрация спектров ЯМР ¹H и ³¹P проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений РАН.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Моргалюк Василий Петрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9845-549X>

Стрелкова Татьяна Васильевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3485-2936>

Буяновская Анастасия Георгиевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4963-3979>

Таказова Рина Уматиевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3945-9233>

Брель Валерий Кузьмич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4645-3251>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Engel R., Cohen J.I. *Synthesis of Carbon–Phosphorus Bonds*. Boca Raton, London, New York, Washington: CRC Press. **2004**, 47.
- Romanenko V.D., Shevchuk M.V., Kukhar V.P. *Curr. Org. Chem.* **2011**, 15, 2774–2801. doi 10.2174/138527211796378505
- Raguлин В.В. *ЖОХ*. **2012**, 82, 1973–1982. [Raguлин V.V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2012**, 82, 1928–1937.] doi 10.1134/S1070363212120055
- Yamamoto K., Hanjashi A., Suzuki S., Tsuji J. *Organometallics*. **1987**, 6, 974–979. doi 10.1021/om00148a014
- Debrouwer W., Hertren D., Heugebauert T.S.A., Boydas E.B., van Speybroeck V., Catak S., Stevens C.V.

- J. Org. Chem.* **2017**, 82, 188–201. doi 10.1021/acs.joc.6b02340
6. Guin J., Souram W., van Gemmeren M., List B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 355–358. doi 10.1002/anie.201409411
7. Issleib K., Walther B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 88. doi 10.1002/anie.196700881
8. Liotta D., Sunay V., Ginsberg S. *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 2227–2229. doi 10.1021/jo00132a062
9. Li Zh., Zhu Ch., Zhao Y., *Phosp. Sulf. Relat. Elem.* **1994**, 86, 229–232. doi 10.1080/10426509408018408
10. Чернышев Е.А., Бугеренко Е.Ф., Акатьева А.С., Наумов А.Д. *ЖОХ.* **1975**, 45, 242–243. [Chernyshev E.A., Bugarenko E.F., Akat'eva A.S., Naumov A.D. *J. Gen. Chem. USSR.* **1975**, 45, 231.]
11. Sekine M., Futatsugi T., Yamada K., Hata Ts. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* **1982**, 11, 2509–2513. doi 10.1039/P19820002509
12. Sekine M., Futatsugi T., Yamada K., Hata Ts. *Bull. Soc. Chem. Jpn.* **1982**, 55, 224–238. doi 10.1246/bcsj.55.224
13. Бондаренко Н.А., Цветков Е.Н. *ЖОХ.* **1991**, 59, 1361–1364. [Bondarenko N.A., Tsvetkov E.N. *J. Gen. Chem. USSR.* **1989**, 59, 1361–1364.]
14. Hammerschmidt F. *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 469–475. doi 10.1002/jlac.199119910185
15. McGrath J.W., Hammerschmidt F., Prensner W., Quinn J.P., Schweifer A. *J. Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 1944–1953. doi 10.1039/b821829c
16. Моргалюк В.П., Стрелкова Т.В., Буяновская, А.Г. Брель В.К. *ЖОрХ.* **2019**, 55, 1469–1471. [Morgalyuk V.P., Strelkova T.V., Buyanovskaya A.G., Brel V.K. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, 55, 1442–1443.] doi 10.1134/S1070428019090276
17. Morgalyuk V., Strelkova T., Brel V. *Monatsh. Chem.* **2019**, 150, 1993–1997. doi 10.1007/s00706-019-02511-6
18. Morgalyuk V.P., Strelkova T.V., Nifant'ev E.E., Brel V.K. *Phosp. Sulf. Relat. Elem.* **2016**, 191, 1462–1463. doi 10.1080/10426507.2016.1212040
19. Гомеля Н.Д., Фещенко Н.Г. *ЖОХ.* **1991**, 61, 2541–2544. [Gomelya N.D., Feschenko N.G. *J. Gen. Chem. USSR.* **1991**, 61, 2338–2341.]
20. Santschi N., Togni A. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 4189–4193. doi 10.1021/jo200522w
21. Nishizawa M., Shioji K., Kurauchi Y., Okuma K., Kohno M. *Bull. Soc. Chem. Jpn.* **2007**, 80, 495–497. doi 10.1246/bcsj.80.495
22. Гареев Р.Д., Логинова Г.М., Пудовик А.Н. *ЖОХ.* **1978**, 48, 1688–1698. [Gareev R.D., Loginova G.M., Pudovik A.N. *J. Gen. Chem. USSR.* **1978**, 48, 1544–1552.]
23. Morita I., Chokai Sh., Tsuda M., Kise M., Sugiyama M. *Chem. Pharm. Bull.* **1988**, 36, 1135–1138. doi 10.1248/cpb.36.1135
24. Morgalyuk V.P., Strelkova T.V., Nifant'ev E.E., Brel V.K. *Mendeleev Comm.* **2016**, 26, 397–398. doi 10.1016/j.mencom.2016.09.010

A New Method Preparation of Trimethylsilyl Ethers of III-Valence Phosphorus

V. P. Morgalyuk*, T. S. Strelkova, R. U. Takazova, A. G. Buyanovskaya, and V. K. Brel

*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova, 28, Moscow, 119991 Russia
e-mail: morgaliuk@mail.ru

Received November 2, 2022; revised November 10, 2022; accepted November 11, 2022

By the interaction of hydrophosphoryl compounds of various structures with hexamethyldisilazane at 20°C and in the presence of ZnSO₄ and diethylamine, trimethylsilyl esters of acids of III-valent phosphorus were synthesized in high yields (89–94%). The reaction is completed in 4 hours, does not require the use of specially prepared solvents and an inert atmosphere, and can be proposed as a new synthetically useful and easy-to-perform method for the synthesis of trimethylsilyl esters of acids of III-valent phosphorus.

Keywords: dialkyl phosphites, ethyl(phenyl)phosphonite, diphenylphosphine oxide, hexamethyldisilazane, dialkyl(trimethylsilyl)phosphites, ethyl phenyl(trimethylsilyl)phosphonite, diphenyl(trimethylsilyl)phosphinite, diethyl(trimethylsilyl)amine, catalyst-reagent, ZnSO₄