



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

(11) 757537

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 20.12.76 (21) 2430227/23-04

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

Опубликовано 25.08.80. Бюллетень № 31

Дата опубликования описания 25.08.80

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

C 07 F 7/10  
C 07 F 9/08

(53) УДК 547.245.07  
(088.8)

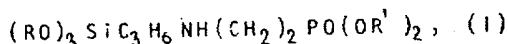
(72) Авторы  
изобретения

Е.Ф. Бугеренко, Г.П. Матвейчева, Е.А. Чернышев  
и З.В. Белякова

(71) Заявитель

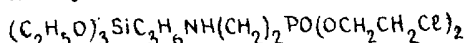
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФОСФОР И АЗОТ

Изобретение относится к способу получения кремнийорганических соединений, содержащих атомы фосфора и азота, связанные через углеводородные мостики, общей формулы

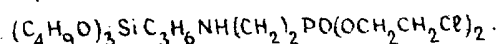


где R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R' = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Такие соединения представляют интерес при получении материалов с повышенной огнестойкостью, а также как добавки к смазочным маслам. Особенно пригодны для этих целей благодаря наличию в молекулах одновременно атомов фосфора и хлора получаемые по данному способу соединения формулы



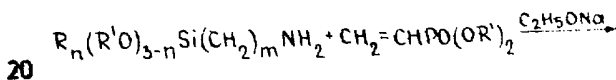
и



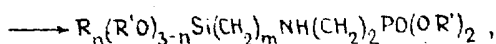
Известен способ получения кремний-25 органических соединений, содержащих азот и фосфор  $[R_3Si(CH_2)_3NH]_nPOR'_{3-n}$ , где R и R' — алкил, арил; n = 1-3, взаимодействием кремнийорганического амина R<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> с галогенидами

2 фосфора C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>P(O)R'\_{3-n} при нагревании в присутствии триалкиламина, как катализатора [1]. Однако этим способом не получены соединения, в которых атомы Si, N и P были бы одновременно разделены углеводородными мостиками.

10 Наиболее близким по технической сущности к описываемому способу является способ получения соединений, содержащих атомы кремния, азота и фосфора, связанные через углеводородные мостики, формулы I взаимодействием аминоалкилалкоксисиланов с эфирами винилфосфиновой кислоты при температуре 70-80°C в присутствии катализатора — алкоголята щелочного металла.



20



где R и R' — алкил, арил, аралкил, алкарил; n = 1-3; m = 1, 2, 3. Выход составляет 70-80% [2].

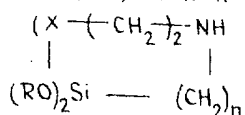
Однако по этому способу нельзя получить кремнийорганические соединения, содержащие атомы фосфора, азота и хлора, связанные через угле-

30

водородные мостики. Удаление катализаторов из реакционной смеси затруднительно, так как алкоголяты щелочных металлов - нелетучие соли.

Целью изобретения является повышение выхода целевого продукта, упрощение процесса и расширение области применения.

Указанная цель достигается тем, что аминопропилтриалкоксисиланы подвергают взаимодействию с эфиром винилфосфиновой кислоты при нагревании в присутствии катализатора - органических или кремнийорганических аминов общей формулы (II)  $R^I R^II R^III N$  или (III)

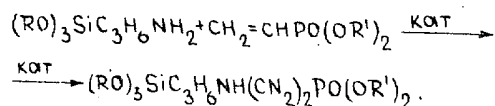


где  $R = C_2H_5$ ;  $C_4H_9$ ;  $R^I$ ;  $R^{II} = CH_3$ ;  $C_2H_5$ ; или  $R^I$  и  $R^{II}$  вместе с N образуют пиперидил;  $R^{III} = H$ ;  $C_2H_5$ ;  $C_6H_5$ , X - кислород или  $-CH_2-$  группа; n = 0; 1;

Процесс желателно проводить при температуре 50-70°C.

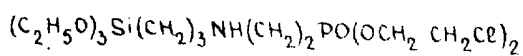
При таких температурах используемые амины практически не вступают в возможную реакцию с хлоралкильными группами, а целевая реакция присоединения протекает за 3-5 ч с практически количественными выходами.

Отличительным признаком данного способа является использование в качестве катализатора органических или кремнийорганических аминов указанных выше общих формул (II) или (III). Процесс можно представить в виде следующей общей схемы:



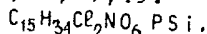
Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

**Пример 1.** Смесь 23,3 г (0,1 моля)  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилового эфира винилфосфиновой кислоты и 0,1 мл 45 высушенного над КОН триэтиламина нагревают до 60-70°C и при перемешивании по каплям за 10-15 мин прибавляют 22,1 (0,1 моля)  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана, после чего реакционную массу перемешивают при 60-70°C в течение 3-3,5 ч. Окончание процесса контролируется по показателю преломления -  $n_D^{20} = 1,4630-1,4635$  и исчезновению в ИК-спектре реакционной смеси полосы поглощения при 1610  $\text{cm}^{-1}$  ( $C=C$ ). После вакуумирования смеси в течение 0,5 ч при 60°C (1-2 мм рт.ст.) получают 45,1 г (99,5%).



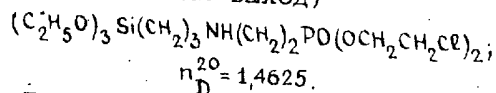
$n_D^{20} = 1,1562$ ;  $n_D^{20} = 1,4640$ ;

Найдено, %: C 39,21; 39,34; H 7,56; 7,49.



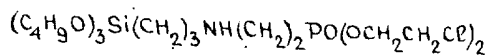
Вычислено, %: C 39,66; H 7,54.

**Пример 2.** Аналогично примеру 1 из 35 г (0,15 моля)  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилового эфира винилфосфиновой кислоты с 0,2 мм сухого диэтиламина и 33,2 г (0,15 моля)  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана при температуре 50-60°C и за 4-6 ч получают 68,0 г (количественный выход)



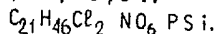
$n_D^{20} = 1,4625$ .

**Пример 3.** Аналогично примеру 1 из 23,3 г (0,1 моля)  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилового эфира винилфосфиновой кислоты с 0,15 мл пиперидина и 30,6 г (0,1 моля)  $\gamma$ -аминопропилтрибутоксисилана при температуре 60-65°C за 3,5-4 ч получают 53,8 г (99,7%)



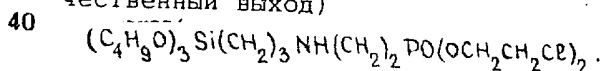
$n_D^{20} = 1,0889$ ;  $n_D^{20} = 1,4625$ .

Найдено, %: C 46,43; 46,35; H 8,68; 8,54.

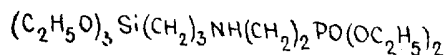


Вычислено, %: C 46,83; H 8,66.

**Пример 4.** Аналогично примеру 1 из 25,6 г (0,11 моля)  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилового эфира винилфосфиновой кислоты с 0,35 мл вторичного амина формулы  $(C_4H_9O)_2Si(CH_2)_3NH$  и 33,6 г (0,11 моля)  $\gamma$ -аминопропилтрибутоксисилана при температуре 65-70°C и перемешивании при этой температуре 4-5 ч получают 59,2 г (количественный выход)

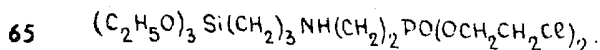


**Пример 5.** Аналогично первому примеру из 16,5 г (0,1 моля) диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты с 0,1 мл сухого триэтиламина и 22 г (0,1 моля)  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана при 65-70°C за 3 ч получают 35,5 г (92%)

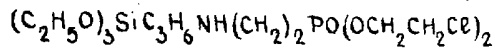


Т. кип. 148-151°C/1 мм,  $n_D^{20} = 1,0463$ ;  $n_D^{20} = 1,4439$ .

**Пример 6.** Аналогично примеру 1 из 35,1 (0,15 моля)  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилового эфира винилфосфиновой кислоты с 0,2 мл вторичного амина формулы  $(C_2H_5O)_2Si(CH_2)_3NH$  и 33,18 г (0,15 моля)  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана при температуре 60-70°C за 3,5-4 ч получают 68,1 г (количественный выход)



Пример 7. К 23,3 г (0,1 моля)  $\beta, \beta'$ -дихлорэтилового эфира винилфосфиновой кислоты при температуре 60-70°C добавляют 24,2 (0,11 моля) технической смеси  $\delta$ - и  $\beta$ -аминопропилтриэтоксисиланов, содержащую 0,3% вторичного амина формулы  $(C_2H_5O)_2Si(CH_2)_3NH$  и реакционную массу перемешивают при 60-70°C в течение 3-4 ч. После вакуумирования при 60-65°C/1-2 мм рт.ст. в течение 0,5 ч получают 47,3 г (количественный выход) смеси  $\delta$  и  $\beta$ -аддуктов формулы



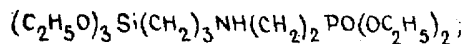
$$с d_4^{20} = 1,1583; n_D^{20} = 1,4652.$$

Найдено, %: С 39,26; 39,48; Н 7,58; 7,51.  
Вычислено, %: С 39,66; Н 7,54.  
Молекулярный вес: найдено 460; вычислено 454,4.

Содержание ионов хлора ниже 0,1% (по данным аргентометрии).

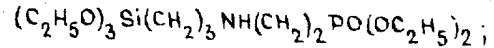
Пример 8. Аналогично описанному примеру из 16,4 г (0,1 моля) диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты и 44,2 г (0,2 моля) технической смеси  $\delta$ - $\beta$ -аминопропилтриэтоксисиланов, содержащей 0,3% вторичного амина формулы  $(C_2H_5O)_2Si(CH_2)_3NH$  при 70°C за 3-3,5 ч получают 38,1 г (99%) смеси  $\delta$ - и  $\beta$ -аддуктов формулы  $(C_2H_5O)_3SiC_3H_6NH(CH_2)_2PO(OCH_2CH_3)_2$  с т. кип. 145-155°C/1-2 мм,  $d_4^{20} = 1,0446$ ,  $n_D^{20} = 1,4448$ . Молекулярный вес: найдено 380, 392; вычислено 385.

Пример 9. Аналогично примеру 1 из 16,5 г (0,1 моля) диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты с 0,1 мл третичного амина  $[C_6H_5N(CH_3)_2]$  и 22,1 г (0,1 моля)  $\delta$ -аминопропилтриэтоксисилана при 65-70°C за 3-4 ч получают 37,1 г (96,5%)



$$d_4^{20} = 1,0469; n_D^{20} = 1,4440.$$

Пример 10. Аналогично первому примеру из 8,3 г (0,05 моля) диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты с 5 каплями вторичного амина формулы  $CH_2Si(OCH_2CH_3)_2OCH_2CH_2NH$  и 11 г (0,05 моля)  $\delta$ -аминопропилтриэтоксисилана при 65-70°C за 3-3,5 ч получают 19 г (99%)



$$d_4^{20} = 1,0460; n_D^{20} = 1,4439.$$

Формула изобретения

1. Способ получения кремнийорганических соединений, содержащих фосфор и азот, общей формулы  $(RO)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_2PO(OR')_2$ , где R -  $C_2H_5$ ;  $C_4H_9$ ;  $R' = C_2H_5$ ;  $CH_2CH_2Cl$ , взаимодействием аминоалкилалкоксисиланов с эфирами винилфосфиновой кислоты в присутствии катализатора при нагревании, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода, расширения области применения и упрощения процесса, в качестве катализатора используют органические или кремнийорганические амины общей формулы  $R^1R^2R^3N$  или
- $$\begin{array}{c} X - (CH_2)_2 - NH \\ | \\ (RO)_2Si - (CH_2)_n \end{array}$$
- где R =  $C_2H_5$ ;  $C_4H_9$ ;  $R^1, R^2 = CH_3$ ;  $C_2H_5$ ; или  $R^1$  и  $R^2$  вместе с N образуют пиперидил;  
 $R^3 = H$ ;  $C_2H_5$ ;  $C_6H_5$ ;  
X = кислород или  $-CH_2-$  группа;  
n = 0; 1.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс проводят при температуре 50-70°C.
- Источники информации, принятые во внимание при экспертизе
1. Борисов С.Н. и др. Кремнийорганические производные фосфора и серы. Л.; Химия, 1968, с. 109.
2. Авторское свидетельство СССР № 242168, с 07 F 7/10, 1968 (прототип).

Составитель В. Полетаев

Редактор О. Стенина Техред А. Щепанская Корректор Н. Стец

Заказ 5550/15

Тираж 495

Подписное

ЦНИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4