

HANS FRITZSCHE, ULRICH HASSERODT und FRIEDHELM KORTE

Reduktion organischer Verbindungen des fünfwertigen Phosphors
zu Phosphinen, II¹⁾

**Reduktion tertiärer Phosphinoxyde zu tertiären Phosphinen
mit Trichlorsilan**

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH,
Schloß Birlinghoven, Siegkreis

(Eingegangen am 17. Juli 1964)

Tertiäre Phosphinoxyde können in guter Ausbeute in benzolischer Lösung mit 2 Mol. SiHCl_3 , oder in Gegenwart von 1 Mol. tert. Amin mit 1 Mol. SiHCl_3 zu tert. Phosphinen reduziert werden.

Wir konnten zeigen¹⁾, daß tertiäre Phosphinoxyde mit organischen Silanen, wie Phenyl-, Diphenyl- und Triphenylsilan oder Methylpolysiloxan in guten Ausbeuten zu tertiären Phosphinen reduziert werden. Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen über die Reduktion organischer Verbindungen des fünfwertigen Phosphors fanden wir, daß nicht nur organische Silane geeignet sind, tertiäre Phosphinoxyde zu tertiären Phosphinen zu reduzieren, sondern daß dazu auch Trichlorsilan (Silicocloroform) verwendet werden kann.

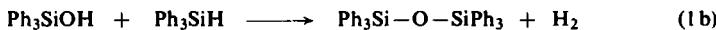
Wegen dessen niedrigen Siedepunktes (33°) müssen die Umsetzungen entweder im Autoklaven, oder noch einfacher in benzolischer Lösung durchgeführt werden. So wurden die tertiären Phosphinoxyde in Benzol gelöst und Trichlorsilan tropfenweise hinzugefügt. Nach 2 stdg. Kochen unter Rückfluß wurde 20–30-proz. Natronlauge zugesetzt, um die entstandenen Siloxane herauszulösen. Aus der organischen Phase wurden die tertiären Phosphine nach Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert. Die Ausbeuten waren in allen Fällen gut. Als Lösungsmittel eignen sich besonders gut Benzol oder Toluol, während in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff unter gleichen Bedingungen geringere Ausbeuten erzielt wurden. Ebenso wie aromatische tertiäre Phosphinoxyde konnten auch aliphatische tertiäre Phosphinoxyde mit Trichlorsilan reduziert werden.

Bei der Reduktion tertiärer Phosphinoxyde zu tertiären Phosphinen mit organischen Silanen fanden wir empirisch, daß zur Reduktion einer $\text{P}=\text{O}$ -Bindung zwei $\text{Si}-\text{H}$ -Bindungen erforderlich sind. Ebenso waren zur quantitativen Reduktion eines Mol. tertiären Phosphinoxyds mit Trichlorsilan zwei Mol. Trichlorsilan nötig.

Die Triebkraft für die Reduktion tertiärer Phosphinoxyde ist zweifellos die Bildung einer $\text{Si}-\text{O}$ -Bindung. Silicium übernimmt den Sauerstoff des tertiären Phosphin-

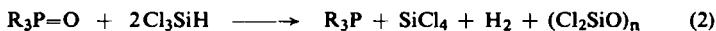
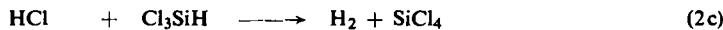
¹⁾ I. Mitteil.: H. FRITZSCHE, U. HASSERODT und F. KORTE, Chem. Ber. 97, 1988 [1964].

oxyds, wie wir durch Siloxanbildung nachweisen konnten. Eine Si—H-Bindung sollte daher zur Reduktion einer $P=O$ -Bindung ausreichen. Wir nehmen an, daß die zweite Si—H-Bindung, die zur quantitativen Reduktion tertiärer Phosphinoxyde mit organischen Silanen notwendig ist, auf anderem Wege verbraucht wird. (1) kann man sich in die Teilschritte (1a) und (1b) zerlegt denken:



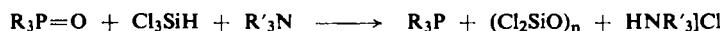
Die Entstehung von Wasserstoff bei diesen Umsetzungen konnten wir immer wieder nachweisen. Allerdings muß einschränkend bemerkt werden, daß nie die theoretisch erwartete Menge an H_2 gefunden wurde. Es muß angenommen werden, daß auch noch auf anderem Wege Si—H-Bindungen verbraucht werden.

Übersichtlicher sind die Verhältnisse bei den Reduktionen mit Trichlorsilan. Auch hier bildet sich zunächst sicherlich aus tertiärem Phosphinoxyd und Trichlorsilan Trichlorsilanol, welches spontan HCl abspaltet. Dieses setzt sich nun in Gegenwart von schon gebildetem tertiärem Phosphin mit noch nicht umgesetztem Trichlorsilan zu Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff um. In ausreagierten Ansätzen fanden wir gaschromatographisch Siliciumtetrachlorid. Auch in einer Lösung von Trichlorsilan und Triphenylphosphin in Benzol konnte nach Einleiten von HCl Siliciumtetrachlorid gaschromatographisch gefunden werden. Der während der Reaktion gebildete Chlorwasserstoff verwandelt die Hälfte des eingesetzten Trichlorsilans in Siliciumtetrachlorid das damit für die Reduktion verloren geht. Die Ausbeute an z. B. Triphenylphosphin beträgt bei Einsatz von 1 Mol. Trichlorsilan nur 48% d. Th., bei Einsatz von 2 Moll. Trichlorsilan dagegen 98% d. Th.



Gelingt es aber, diese Nebenreaktion — Umwandlung von Trichlorsilan in Siliciumtetrachlorid — zu unterbinden, dann sollte 1 Mol. Trichlorsilan zur Reduktion einer $P=O$ -Bindung ausreichen. Bei Zugabe einer tertiären Base, wie Triäthylamin oder Dimethylanilin, konnte tatsächlich Triphenylphosphinoxyd mit einem Mol. Trichlorsilan zu 85% d. Th. in Triphenylphosphin übergeführt werden. Weitere Beispiele zeigt die Tabelle.

Mit tertiärem Amin wird Reaktion (2c) blockiert. Daraus folgt:



Beim Aufarbeiten mit Natronlauge kann das eingesetzte tertiäre Amin nahezu quantitativ wiedergewonnen werden.

Reduktion tertiärer Phosphinoxyde mit Trichlorsilan

tert. Phosphinoxyd	erhaltenes Phosphin	Ausbeute (% d. Th.)			Schmp.
		1 Mol. SiHCl ₃ + 2 Mol. SiHCl ₃	1 Mol. Triäthyl- amin		
(C ₆ H ₅) ₃ PO	(C ₆ H ₅) ₃ P	98	85	80°	
((p)CH ₃ O—C ₆ H ₄) ₃ PO	((p)CH ₃ O—C ₆ H ₄) ₃ P		65	135°	
(C ₆ H ₁₁) ₃ PO	(C ₆ H ₁₁) ₃ P·CS ₂	76	75	116°	
(n-C ₄ H ₉) ₃ PO	(n-C ₄ H ₉) ₃ P		92.5	Sdp. ₁₄ 111°	
			24.4	Sdp. _{0,02} 64—67°	

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Mitbearbeitet von Fräulein G. FRIESE und Herrn K. ADRIAN)

Reduktion von Triphenylphosphinoxyd

a) *Im Autoklaven*: 55.6 g (200 mMol) *Triphenylphosphinoxyd* und 55.0 g (400 mMol) *Trichlorsilan* wurden in einem Autoklaven unter 17 at Stickstoff unter Röhren 2 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit 30-proz. Natronlauge behandelt. Das sich abscheidende *Triphenylphosphin* wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 47.0 g (90% d. Th.), Schmp. 80°.

b) *Ohne Zugabe von tertiärem Amin in benzolischer Lösung*: 14.0 g (50 mMol) *Triphenylphosphinoxyd*, gelöst in 50 ccm trockenem Benzol, wurden mit 13.5 g (100 mMol) *Trichlorsilan* versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde unter Kühlung 40-proz. Natronlauge zugetropft, bis sich zwei klare Schichten bildeten. Die benzolische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter verminderter Druck abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 13.0 g (98% d. Th.) *Triphenylphosphin*, Schmp. 80°.

c) *In Gegenwart eines tertiären Amins in benzolischer Lösung*: Zu 14.0 g (50 mMol) *Triphenylphosphinoxyd* in 50 ccm Benzol gab man 6.0 g (55 mMol) Triäthylamin und 7.5 g (55 mMol) *Trichlorsilan* und kochte 2 Stdn. unter Rückfluß. Es wurde unter Verwendung von 30-proz. Natronlauge wie unter b) aufgearbeitet. Ausb. 11.2 g (85% d. Th.) *Triphenylphosphin*, Schmp. 80°.

Beim Arbeiten mit Dimethylanilin anstatt Triäthylamin kann nach Zugabe von Natronlauge und Abtrennen der benzolischen Phase Dimethylanilin durch Ausschütteln der Benzolschicht mit verd. Salzsäure und Neutralisieren des salzsäuren Auszuges in 96% d. Th. wieder gewonnen werden.

Reduktion von Tris-[p-methoxy-phenyl]-phosphinoxyd: 36.8 g (100 mMol) *Tris-[p-methoxy-phenyl]-phosphinoxyd*, 11.0 g (110 mMol) Triäthylamin und 14.9 g (110 mMol) *Trichlorsilan* wurden in 100 ccm Benzol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde mit 100 ccm 20-proz. Natronlauge versetzt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter verminderter Druck verblieben feine Kristalle, die aus Äthanol umkristallisiert wurden. Ausb. 23.0 g (65% d. Th.) an *Tris-[p-methoxy-phenyl]-phosphin*, Schmp. 135°.

Reduktion von Tricyclohexylphosphinoxid: (Alle Operationen erfolgten unter Stickstoff.) 14.0 g (47.5 mMol) *Tricyclohexylphosphinoxid*, 6.0 g (55 mMol) Triäthylamin und 7.5 g (55 mMol) *Trichlorsilan* wurden in 150 ccm absol. Benzol gelöst und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach wurden 100 ccm 20-proz. Natronlauge zugegeben, die organische Phase abgetrennt und zweimal mit sauerstofffreiem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der benzolischen Lösung wurde dieselbe mit Schwefelkohlenstoff versetzt. Es fiel das *Tricyclohexylphosphin-Schwefelkohlenstoff-Addukt* aus, welches abgesaugt und mit wenig Benzol gewaschen wurde. Ausb. 12.6 g (75% d. Th.), Schmp. 116°.

Aus dem Addukt kann das Phosphin leicht gewonnen werden durch Zugabe (unter Stickstoff) von Alkoholen wie Methanol, und Abdestillieren des Alkohols.

Mit der doppelten Menge Trichlorsilan ohne Triäthylamin wurden die gleichen Ergebnisse erzielt.

Reduktion von Tri-n-butylphosphinoxid: (Alle Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt.) 21.8 g (100 mMol) *Tri-n-butylphosphinoxid*, 14.9 g (110 mMol) *Trichlorsilan* und 11.0 g (110 mMol) Triäthylamin wurden zusammen mit 100 ccm Benzol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurden 100 ccm 30-proz. Natronlauge zugegeben, die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert destilliert. Bei 111°/14 Torr gingen 18.7 g *Tri-n-butylphosphin* über (92.5% d. Th.).

Reduktion von 1-Oxo-3-methyl-1-phenyl-Δ²-phospholin: 38.4 g (200 mMol) *1-Oxo-3-methyl-1-phenyl-Δ²-phospholin* und 22.2 g (220 mMol) Triäthylamin wurden in 100 ccm absol. Benzol gelöst und 29.8 g (220 mMol) *Trichlorsilan* zugegeben. Anschließend wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurden 150 ccm 20-proz. Natronlauge hinzugefügt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit verd. Salzsäure und mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert destilliert. Bei 64—67°/0.02 Torr gingen 8.6 g (24.4% d. Th.) *3-Methyl-1-phenyl-Δ²-phospholin* über.