

# HANS FRITZSCHE, ULRICH HASSERODT und FRIEDHELM KORTE

Reduktion organischer Verbindungen des fünfwertigen Phosphors zu Phosphinen, I

## Reduktion tertiärer Phosphinoxyde zu tertiären Phosphinen mit Silanen

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, Schloß Birlinghoven, Siegkreis  
(Eingegangen am 4. Februar 1964)

Beim Erhitzen von Triphenylphosphinoxyd mit Calciumhydrid erhält man in einer Disproportionierungsreaktion Triphenylphosphin, Diphenylphosphinsäure und Benzol. — Tertiäre Phosphinoxyde werden mit Silanen in guten Ausbeuten zu tertiären Phosphinen reduziert.

Es fehlt nicht an Versuchen, tertiäre Phosphinoxyde zu tertiären Phosphinen zu reduzieren. Die P=O-Bindung erweist sich selbst unter extremen Bedingungen als widerstandsfähig gegenüber gebräuchlichen Reduktionsmitteln wie nascierendem oder katalytisch erregtem Wasserstoff sowie der Zinkstaubdestillation. Mit  $\text{LiAlH}_4$  jedoch kann z. B. Triphenylphosphinoxyd mit 60-proz. Ausbeute zu Triphenylphosphin reduziert werden<sup>1,2)</sup>. Die Ausbeuten sind schwankend, was auf die teilweise Spaltung einer C—P-Bindung zurückgeführt wird.

Auf der Suche nach geeigneten Reduktionsmitteln für Triphenylphosphinoxyd setzten wir dieses bei erhöhten Temperaturen mit Calciumhydrid um. Bei 350° trat Reaktion ein, wobei Benzol abdestillierte. Die nachfolgende Vakuumdestillation ergab Triphenylphosphin. Aus dem Destillationsrückstand konnte Diphenylphosphinsäure isoliert werden.

Die Ergebnisse der Umsetzungen bei verschiedenen Temperaturen zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Reduktion von Triphenylphosphinoxyd mit Calciumhydrid bei variiertem Temperatur

Temperatur (°C)	erhaltenes Benzol (%)	erhaltenes Triphenylphosphin (%)*)
200	—	—
350	124	63
400	117	47
450	128	38

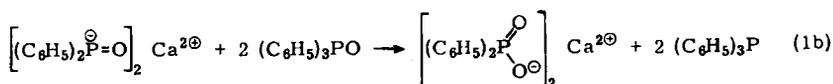
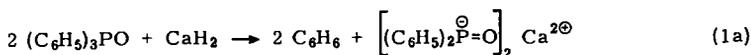
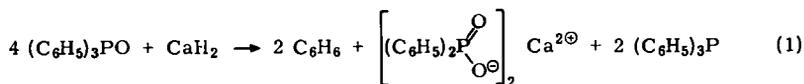
\*) Berechnet nach Gl. (1).

Die besten Ausbeuten wurden bei 350° erreicht. Die Bildung von Benzol und die relativ niedrigen Ausbeuten (bezogen auf eingesetztes Triphenylphosphinoxyd) legen eine Disproportionierungsreaktion nahe (Gl. (1)).

<sup>1)</sup> FR. HEIN, K. ISSLEIB und H. RABOLD, Z. anorg. allg. Chem. 287, 208 [1956].

<sup>2)</sup> L. HORNER und H. HOFFMANN, Angew. Chem. 68, 473 [1956]; Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. II, S. 108, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960.

Nach Gl. (1) könnten nur 50% des eingesetzten Triphenylphosphinoxyds zu Triphenylphosphin reduziert werden. Gl. (1) kann man sich in zwei Teilschritte zerlegt denken.



Zunächst reagiert das Calciumhydrid analog wie Natriumhydrid mit Triphenylphosphinoxyd<sup>3)</sup> unter Abspaltung von Benzol zum Calciumsalz des Diphenylphosphinoxyds, das sich dann mit weiterem Triphenylphosphinoxyd zu Triphenylphosphin und zum Calciumsalz der Diphenylphosphinsäure disproportioniert. Die 100% übersteigenden Ausbeuten an Benzol erklären sich aus dem im Überschuß angewandten Calciumhydrid und daraus, daß Reaktion (1a) vor Reaktion (1b) bevorzugt ist. Um diesen von uns angenommenen Mechanismus zu bestätigen, haben wir nach HORNER<sup>3)</sup> Triphenylphosphinoxyd mit Natriumhydrid in das Natriumsalz des Diphenylphosphinoxyds übergeführt. Das rohe Reaktionsprodukt wurde dann mit Triphenylphosphinoxyd 5 Stdn. auf 350° erhitzt. Neben Benzol wurden 43% d. Th. Triphenylphosphin gefunden.

Diese Reaktion scheint wenig geeignet, tertiäre Phosphinoxyde in guten Ausbeuten zu tertiären Phosphenen zu reduzieren. Einerseits neigen Alkali- und Erdalkalimetalle und deren Hydride dazu, C—P-Bindungen zu spalten, andererseits ist es letztlich der Phosphor selbst, der den Sauerstoff des Triphenylphosphinoxyds übernimmt.

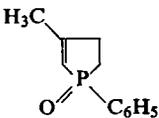
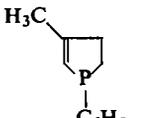
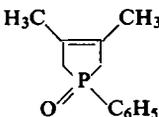
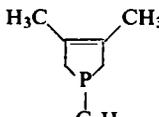
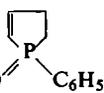
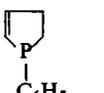
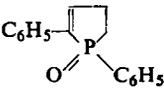
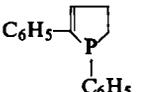
Bekanntlich reduziert Aluminiumhydrid Triphenylphosphinoxyd in hohen Ausbeuten zu Triphenylphosphin, ohne die C—P-Bindungen zu beeinflussen<sup>4)</sup>. In der Annahme, daß auch Silane hierzu geeignet sein würden, setzten wir deshalb einige Silane, die uns leicht zugänglich waren und genügend stabil erschienen, mit verschiedenen tertiären Phosphinoxyden um. In allen Fällen entstanden in guten Ausbeuten die entsprechenden tertiären Phosphine (s. Tab. 2).

Mit guten Ergebnissen benutzten wir Methylpolysiloxan, das in der Textilindustrie als Imprägnierungsmittel gebraucht wird. Das tertiäre Phosphinoxyd wurde, meist ohne Lösungsmittel, mit 3.6 Äquivv. Methylpolysiloxan auf 250–300° erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde dabei mit einem Vibro-Mischer durchmischt. Anschließend wurde das schaumige Reaktionsprodukt mit Benzol extrahiert, die benzolische Lösung eingeeengt und das zurückbleibende tertiäre Phosphin umkristallisiert. In einigen Fällen, wie z. B. beim Tris-[*o*-methoxy-phenyl]-phosphin und Tris-[*m*-amino-phenyl]-

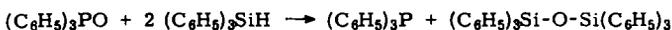
<sup>3)</sup> L. HORNER, P. BECK und V. G. TOSCANO, Chem. Ber. 94, 1317 [1961].

<sup>4)</sup> K. ISSLEIB und G. GRAMS, Z. anorg. allg. Chem. 299, 58 [1959].

Tab. 2. Tertiäre Phosphine aus tertiären Phosphinoxyden durch Reduktion mit Silanen

Tertiäres Phosphinoxyd	erhaltenes Phosphin	verwendetes Silan	Ausb. % d. Th.	Schmp. bzw. Sdp.	Lösungsmittel
$(C_6H_5)_3PO$	$(C_6H_5)_3P$	MPS *)	86 65 57 76	79°	ohne Naphthalin Diäthylenglykoldimethyläther Diphenyloxyd
		$C_6H_5SiH_3$	82		ohne
		$(C_6H_5)_2SiH_2$	90		ohne
		$(C_6H_5)_3SiH$	90		ohne
$(o-CH_3 \cdot C_6H_4)_3PO$	$(o-CH_3 \cdot C_6H_4)_3P$	MPS	98	125°	ohne
$(o-CH_3O \cdot C_6H_4)_3PO$	$(o-CH_3O \cdot C_6H_4)_3P$	MPS	33.5	204°	Diphenyloxyd
$(m-NH_2 \cdot C_6H_4)_3PO$	$(m-NH_2 \cdot C_6H_4)_3P$	MPS	85	202°	Diphenyloxyd
$(n-C_4H_9)_3PO$	$(n-C_4H_9)_3P$	MPS	65	Sdp. <sub>.14</sub> 120°	ohne
$(C_6H_{11})_3PO$	$(C_6H_{11})_3P \cdot CS_2$	MPS	65	117°	ohne
		MPS	88	Sdp. <sub>.0,05</sub> 79–80°	ohne
		MPS	35	Sdp. <sub>.0,7</sub> 97°	ohne
		$C_6H_5SiH_3$	82	Sdp. <sub>.14</sub> 138°	ohne
		$C_6H_5SiH_3$	97	Sdp. <sub>.14</sub> 120°	ohne
		$C_6H_5SiH_3$	41	63°	ohne
*) Methylpolysiloxan	$\left[ \begin{array}{c} H \\   \\ -O-Si- \\   \\ CH_3 \end{array} \right]_n$				

phosphin erwies sich die Verwendung eines Lösungsmittels als vorteilhaft. Als solche eignen sich Naphthalin, Diphenyloxyd oder Diäthylenglykoldimethyläther.



Übersichtlicher verlaufen die Reaktionen mit definierten Silanen wie Monophenyl-, Diphenyl- und Triphenylsilan. Diese setzen sich schon bei niedrigeren Temperaturen,

z. B. mit Triphenylphosphinoxyd zu Triphenylphosphin, um. 1-Oxo-1-phenyl-phospholin reagiert bereits bei Raumtemperatur mit Phenylsilan unter Erwärmung. Bei einem Verhältnis von Monophenylsilan zu Triphenylphosphinoxyd = 1:3 erhielten wir 47% Triphenylphosphin, während beim Molverhältnis 2:3 82% Triphenylphosphin entstanden. Zur Reduktion einer P=O-Bindung sind demnach zwei SiH-Bindungen notwendig.

Obwohl wir nahezu eine SiH-Bindung pro Äquiv. Methylpolysiloxan<sup>5)</sup> nachweisen konnten, erwiesen sich allgemein 3.6 Äquiv. zur quantitativen Reduktion tertiärer Phosphinoxyde als erforderlich. Dies erklären wir daraus, daß bei den Polymeren nicht alle SiH-Bindungen zur Reduktion ausgenutzt werden.

Im Gegensatz zu bereits bekannten Reduktionen mit Silanen<sup>6)</sup> handelt es sich hier nicht um eine Wasserstoffübertragung, wobei der gesamte aktive Wasserstoff des Methylpolysiloxans ausgenutzt werden kann. Der Sauerstoff von tertiären Phosphinoxyden dürfte vielmehr vom Silicium übernommen werden. Einen Hinweis, daß Silicium dazu in der Lage sein kann, gibt eine Arbeit von H. GILMAN und R. A. TOMASI<sup>7)</sup>. Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus sind im Gange.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Mitbearbeitet von Fräulein G. FRIESE, K. ADRIAN und H.-J. ARENZ)

*Reduktion von Triphenylphosphinoxyd mit Calciumhydrid:* 27.8 g (100 mMol) *Triphenylphosphinoxyd* und 5 g *Calciumhydrid* wurden 5 Stdn. auf 350° erhitzt. 4.8 g *Benzol* destillierten ab; der Rückstand wurde i. Vak. destilliert. 8.3 g (63% d. Th.) *Triphenylphosphin* gingen bei Sdp.<sub>0.04</sub> 170° über. Schmp. 78° (aus Methanol).

Der Destillationsrückstand wurde mit verd. Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther bei vermindertem Druck abdestilliert; der Rückstand ergab, aus Äthanol umkristallisiert, 1.6 g (12% d. Th.) *Diphenylphosphinsäure* mit Schmp. 192°. Der Misch-Schmp. mit authent. Material war ohne Erniedrigung.

Zu einer aus 13.9 g (50 mMol) *Triphenylphosphinoxyd* und 4.4 g einer 50-proz. *Natriumhydrid*-Ölsuspension nach HORNER<sup>3)</sup> bereiteten Schmelze von *Natriumdiphenylphosphinoxyd* gab man 13.9 g (50 mMol) *Triphenylphosphinoxyd* und erhitze 3 Stdn. auf 350°. Dabei destillierte noch etwas Benzol ab. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. destilliert. Bei Sdp.<sub>0.04</sub> 170° gingen 5.7 g (43% d. Th.) *Triphenylphosphin* über. Schmp. 78° (aus Methanol).

### *Reduktionen von Phosphenen mit Silanen*

*Reduktion von Triphenylphosphinoxyd:* 14 g (50 mMol) *Triphenylphosphinoxyd* und 10 g *Methylpolysiloxan* wurden unter Rühren mit einem Vibro-Mischer 2 Stdn. auf 280–300° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmischung im Soxhlet mit Benzol extrahiert, das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. 11.4 g (86% d. Th.) *Triphenylphosphin* zeigten bei der Mischprobe mit authent. Material keine Schmp.-Erniedrigung.

<sup>5)</sup> R. O. SAUER und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **68**, 962 [1946].

<sup>6)</sup> S. NITZSCHE und M. WICK, Angew. Chem. **69**, 96 [1957]; S. NITZSCHE, Makromolekulare Chem. **34**, 231 [1959].

<sup>7)</sup> J. org. Chemistry **27**, 3647 [1962].

28 g (100 mMol) *Triphenylphosphinoxid*, 24 g *Methylpolysiloxan* und 50 g Naphthalin wurden 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Hauptmenge des Naphthalins wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 17 g (65% d. Th.) *Triphenylphosphin*. Schmp. 79°.

14 g (50 mMol) *Triphenylphosphinoxid*, 10 g *Methylpolysiloxan* und 50 ccm Diäthylenglykoldimethyläther wurden 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, sodann mit 30 ccm 30-proz. wäbr. Natronlauge versetzt und mit 500 ccm Wasser verdünnt. Die abgeschiedenen Kristalle lieferten aus Methanol 7.5 g (57% d. Th.) *Triphenylphosphin* vom Schmp. 79°.

14 g (50 mMol) *Triphenylphosphinoxid*, 10 g *Methylpolysiloxan* und 25 ccm Diphenyloxyd wurden 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Behandeln der Reaktionsmischung mit 50 ccm 30-proz. wäbr. Natronlauge wurde die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 10.1 g (76% d. Th.) *Triphenylphosphin*, Schmp. 79°.

20.8 g (75 mMol) *Triphenylphosphinoxid* und 5.4 g (50 mMol) *Monophenylsilan* wurden 2 Stdn. auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt erbrachte aus Methanol 16 g (82% d. Th.) *Triphenylphosphin* mit Schmp. 78°. Statt Monophenylsilan wurde entsprechend Diphenylsilan verwendet.

7 g (25 mMol) *Triphenylphosphinoxid* und 13 g (50 mMol) *Triphenylsilan* wurden 2 Stdn. auf 300° erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde dann zweimal mit heißem Methanol ausgezogen. Ausb. an *Triphenylphosphin* 6 g (90% d. Th.), Schmp. 79°. Aus der Mutterlauge isolierten wir durch Umkristallisieren aus Eisessig *Hexaphenylsiloxan*<sup>8)</sup> vom Schmp. 219°.

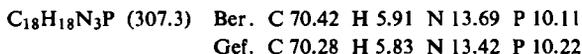


*Reduktion von Tri-o-tolylphosphinoxid*: 6.4 g (20 mMol) *Tri-o-tolylphosphinoxid* und 6 g *Methylpolysiloxan* wurden 2 Stdn. unter Rühren mit einem Vibro-Mischer auf 300° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Benzol extrahiert, das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 6 g (98% d. Th.) *Tri-o-tolylphosphin* vom Schmp. 125° (Lit.<sup>9)</sup>: 125°).

*Reduktion von Tris-[o-methoxy-phenyl]-phosphinoxid*: 7.6 g (28 mMol) *Tris-[o-methoxy-phenyl]-phosphinoxid*, 5 g *Methylpolysiloxan* und 50 g Diphenyloxyd wurden 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Benzol extrahiert und das Benzol abdestilliert. Es hinterblieben 2.6 g (33.5% d. Th.) *Tris-[o-methoxy-phenyl]-phosphin* vom Schmp. 204° (Lit.<sup>9)</sup>: 204°).



*Reduktion von Tris-[m-amino-phenyl]-phosphinoxid*: 8.5 g (27.5 mMol) *Tris-[m-amino-phenyl]-phosphinoxid*, 5.2 g *Methylpolysiloxan* und 50 ccm Diphenyloxyd wurden 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung kristallisierten 7 g (85% d. Th.) *Tris-[m-amino-phenyl]-phosphin* vom Schmp. 200° aus.



*Reduktion von Tri-n-butylphosphinoxid*: 11 g (50 mMol) *Tri-n-butylphosphinoxid* und 10 g *Methylpolysiloxan* wurden 1½ Stdn. auf 200° erhitzt, die Reaktionsmischung dabei mit einem Vibro-Mischer gerührt. Am Ende der Reaktion wurde das gebildete *Tri-n-butylphosphin*

<sup>8)</sup> W. H. DAUDT und J. F. HYDE, J. Amer. chem. Soc. **74**, 386 [1952].

<sup>9)</sup> F. G. MANN und E. J. CHAPLIN, J. chem. Soc. [London] 1937, 527.

bei 113—121°/14 Torr abdestilliert. Ausb. 6.6 g (65% d. Th.). Ein Teil wurde mit *Methyljodid* in *Methyl-tri-n-butyl-phosphoniumjodid*, Schmp. 135°, übergeführt. Alle Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt.

*Reduktion von Tricyclohexylphosphinoxid*: 15 g (50 mMol) *Tricyclohexylphosphinoxid* und 10 g *Methylpolysiloxan* wurden unter Rühren mit einem Vibro-Mischer 1 Stde. auf 300° erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde dann mit heißem Petroläther extrahiert und das polymere Siloxan abfiltriert. Auf Zugabe von *Schwefelkohlenstoff* zu der heißen Petrolätherlösung schied sich das *Tricyclohexylphosphin-Schwefelkohlenstoff-Addukt* in roten Kristallen ab, die abfiltriert und mehrmals mit Petroläther gewaschen wurden. Ausb. 12 g (65% d. Th.), Schmp. 117° (aus Methanol) (Lit.<sup>10</sup>): 118°. Alle Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt.

*Reduktion von 1-Oxo-3-methyl-1-phenyl-Δ<sup>2</sup>-phospholin*: 19.2 g (100 mMol) *1-Oxo-3-methyl-1-phenyl-Δ<sup>2</sup>-phospholin* und 20 g *Methylpolysiloxan* wurden 2 Stdn. unter Rühren mit einem Vibro-Mischer auf 250° erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde mit Benzol extrahiert, die benzolische Lösung fraktioniert destilliert. Bei 79—80°/0.05 Torr gingen 15.5 g (88% d. Th.) *3-Methyl-1-phenyl-Δ<sup>2</sup>-phospholin* über.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>P (176.2) Ber. C 75.00 H 7.39 P 17.60  
Gef. C 74.73 H 7.15 P 17.53

*Reduktion von 1-Oxo-3.4-dimethyl-1-phenyl-Δ<sup>3</sup>-phospholin*: 10 g (50 mMol) *1-Oxo-3.4-dimethyl-1-phenyl-Δ<sup>3</sup>-phospholin* wurden mit 4 g *Phenylsilan* 2 Stdn. auf 80° erhitzt. Anschließend wurde fraktioniert destilliert. Bei 138°/14 Torr gingen 7.5 g (82% d. Th.) *3.4-Dimethyl-1-phenyl-Δ<sup>3</sup>-phospholin* über. Eine Probe wurde mit *Methyljodid* in das entspr. *Methylphosphoniumjodid* übergeführt. Schmp. 210°. Es wurde unter Stickstoff gearbeitet.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>PJ (332.1) Ber. C 47.03 H 5.47 P 9.34 Gef. C 47.78 H 5.18 P 8.97

*Reduktion von 1-Oxo-1-phenyl-Δ<sup>2</sup>-phospholin*: 16 g (90 mMol) *1-Oxo-1-phenyl-Δ<sup>2</sup>-phospholin* wurden mit 6.5 g *Phenylsilan* bei Raumtemperatur vermischt, wobei bereits Erwärmung eintrat. Nach Abklingen der Reaktion wurde fraktioniert destilliert. Bei 120°/14 Torr gingen 14.2 g (97% d. Th.) *1-Phenyl-Δ<sup>2</sup>-phospholin* über. Es wurde unter Stickstoff gearbeitet. Eine Probe wurde mit *Methyljodid* in das entspr. *Methylphosphoniumsalz* übergeführt. Schmp. 122°.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>PJ (304.1) Ber. C 43.46 H 4.64 P 10.21 Gef. C 43.35 H 4.73 P 10.26

*Reduktion von 1-Oxo-1.2-diphenyl-Δ<sup>2</sup>-phospholin*: 9 g (35 mMol) *1-Oxo-1.2-diphenyl-Δ<sup>2</sup>-phospholin* wurden mit 2.6 g *Phenylsilan* 1 Stde. auf 150° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20-proz. Natronlauge behandelt und mit Benzol extrahiert. Nach Abtrennen der benzolischen Lösung wurde das Benzol unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 3.5 g (41% d. Th.), Schmp. 63°. Eine Probe wurde mit *Methyljodid* in das entspr. *Methylphosphoniumjodid* übergeführt. Schmp. 198°.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>PJ (380.2) Ber. C 53.73 H 4.77 P 8.17 Gef. C 52.94 H 4.85 P 8.25

<sup>10</sup>) K. ISSLEIB und A. BRUCK, Z. anorg. allg. Chem. 277, 258 [1954].