

## Synthese von Triphenylphosphinoxid, alternativ

Hier wird Triphenylphosphinoxid durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid hergestellt. Es ist eine Alternative zur Herstellung mit Kaliumperoxomonosulfat.

### Geräte:

Becherglas, Magnetheizrührer, Abdampfschale, Mörser und Pistill

### Chemikalien:

Triphenylphosphin (Xi, Xn)



Ethanol (F, Xi)



Wasserstoffperoxid, 30 % (C, Xi)



Feuerzeugbenzin (F, N, Xi, Xn)



Aceton (F, Xi)



---

Triphenylphosphinoxid (Xi)



## Durchführung:

7,00 g Triphenylphosphin werden in einem Becherglas vorgelegt und 16 ml Ethanol (94 %, vergällt) hinzugefügt. Unter ständigem Schwenken werden insgesamt 3,7 g 30%iges Wasserstoffperoxid (ca. 20 % Überschuss) so langsam zugetropft, dass die Temperatur 70 °C nicht übersteigt. Der Fortschritt der Oxidation lässt sich am Auflösen des Triphenylphosphins erkennen. Falls nach Zugabe von 3,0 g Wasserstoffperoxid noch etwas ungelöst ist, wird bis zur klaren Lösung erhitzt und das restliche Oxidationsmittel langsam hinzugefügt. Unter Rühren wird der Ethanol abgedampft, indem die Temperatur langsam bis auf 160 °C gesteigert wird. Die Lösung geht dabei ohne Bildung eines kristallinen Rückstands direkt in eine klare Schmelze des Produkts über. Das geschmolzene Triphenylphosphinoxid wird in eine Abdampfschale gegossen, nach Erkalten pulverisiert und mehrmals aus derselben Menge heißen Feuerzeugbenzins umkristallisiert.<sup>[1]</sup> Durch einen Zusatz von 20 % Aceton lässt sich die Löslichkeit steigern (ca. 3 g / 100 ml).

Das gelbliche Triphenylphosphinoxid wog 7,46 g (Theorie: 7,43 g). Das überschüssige Gewicht ist wahrscheinlich auf zurückgehaltene Ethanolreste zurückzuführen.

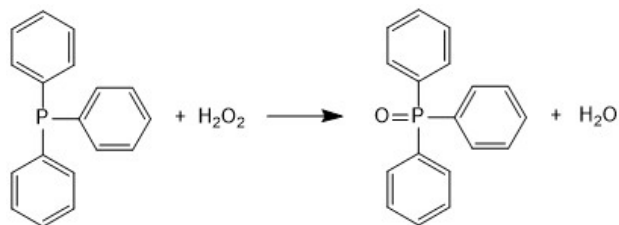
Ausbeute des umkristallisierten Produkts: 6,59 g (89 %) weiße, feine Kristalle bzw. leicht gelbliche Blättchen mit einem Schmelzpunkt von ca. 150-151 °C (Lit: 155-158 °C)

## Entsorgung:

Benzin und Aceton kommen zu den organischen, halogenfreien Flüssigabfällen. Das Triphenylphosphinoxid wird aufbewahrt oder kommt in den organischen Abfall.

## Erklärung:

Triphenylphosphin wird durch Wasserstoffperoxid oxidiert:



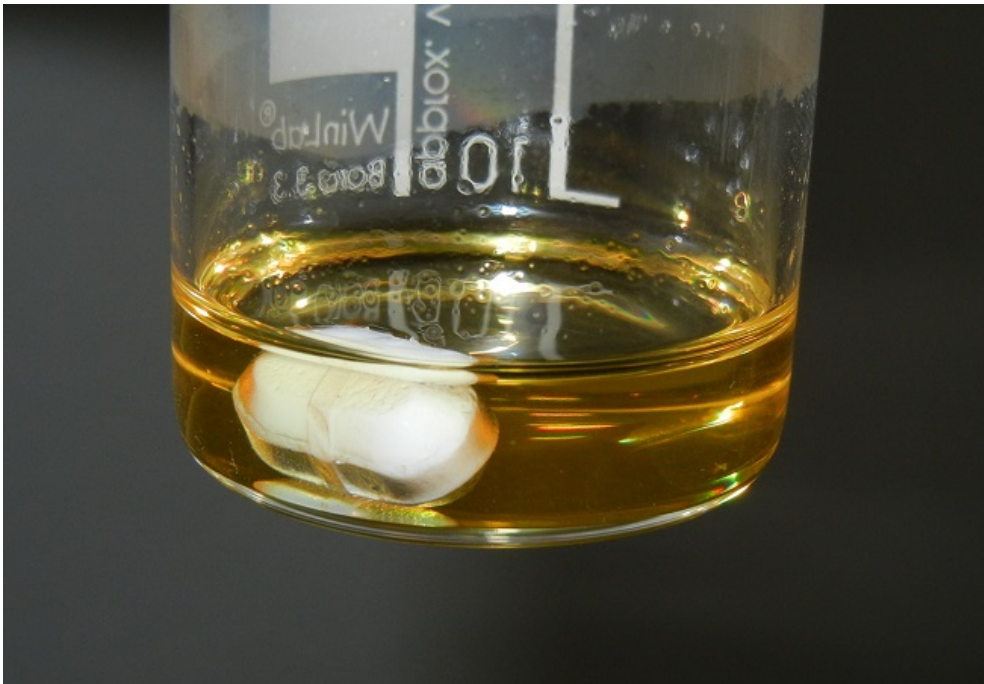
Das Produkt dürfte frei von Triphenylphosphin sein, da ein Überschuss an Oxidationsmittel verwendet wurde und sich außerdem Triphenylphosphin in heißem Feuerzeugbenzin als mindestens 30 mal besser löslich erwies als das Oxid. Der von der Literatur abweichende Schmelzpunkt liegt vermutlich an geringen Mengen von eingeschlossenem Lösungsmittel.

Vermutlich funktioniert die Reaktion auch mit 3%igem Wasserstoffperoxid, wobei allerdings die Ethanolmenge erhöht werden sollte, um das Produkt in Lösung zu halten. Mit überschüssigem Wasserstoffperoxid kann das Produkt ein Addukt bilden.<sup>[2]</sup> Entweder wurde dieses beim Schmelzen zersetzt (leichte Bläschenbildung) oder beim Abdampfen mit Wasser (siehe Beschreibung bei den Fotos) zersetzte sich das überschüssige Wasserstoffperoxid.

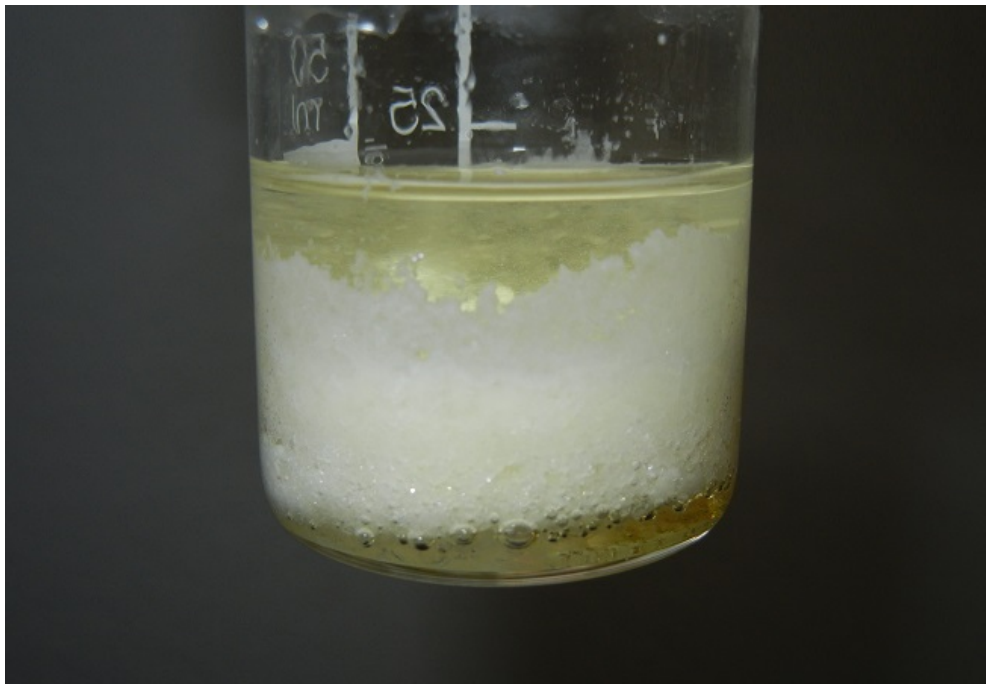
## Bilder:



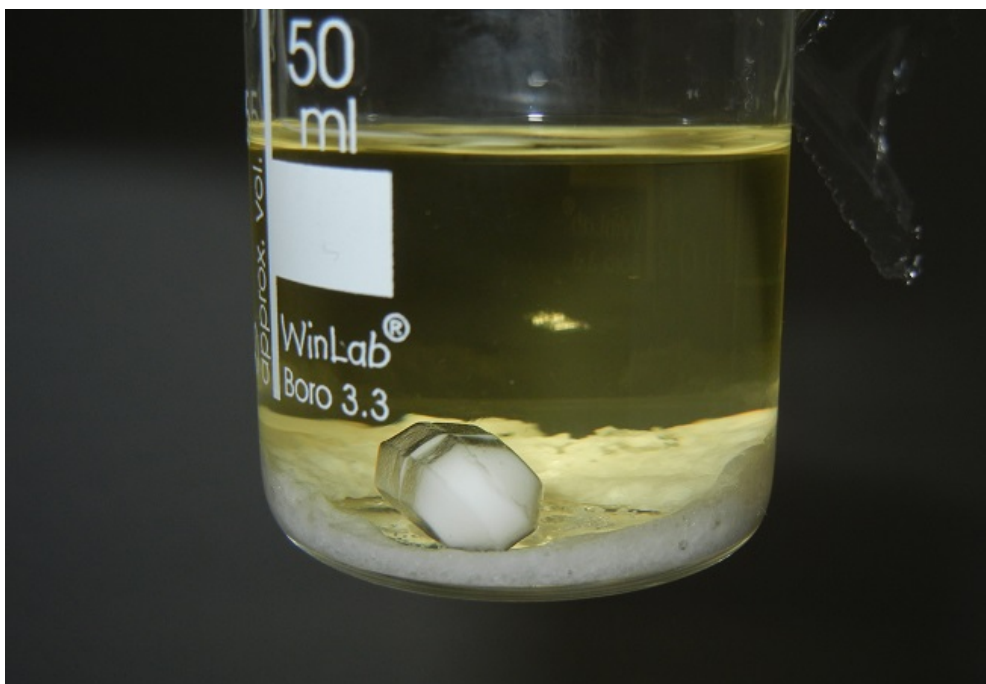
7 g Triphenylphosphin



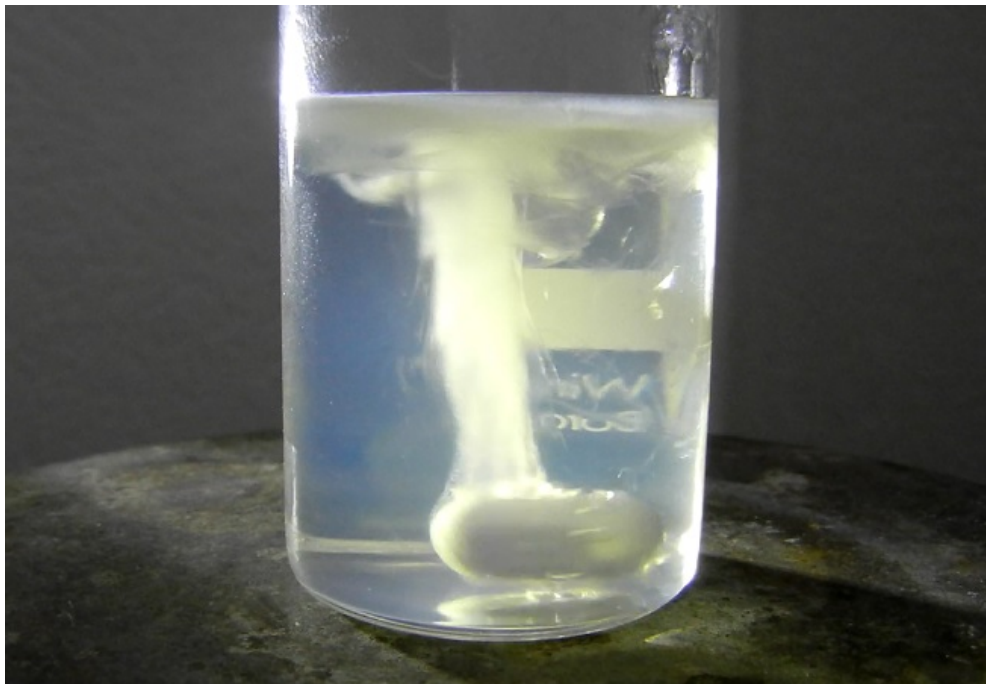
Abweichend von der Vorschrift wurde das Edukt geschmolzen (was sich als überflüssig erwies)...



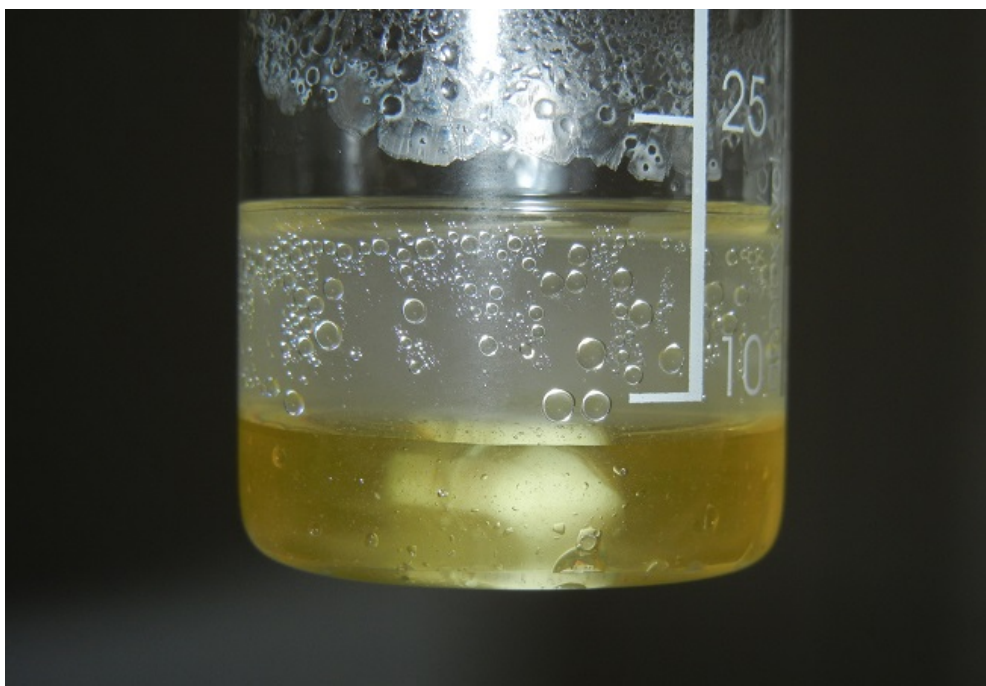
...und der Ethanol hinzugefügt. Es entstand eine Suspension.



Weitgehend aufgelöstes Edukt nach Zugabe des Großteils des Wasserstoffperoxids (Bildung des leichter löslichen  $\text{Ph}_3\text{PO}$ )

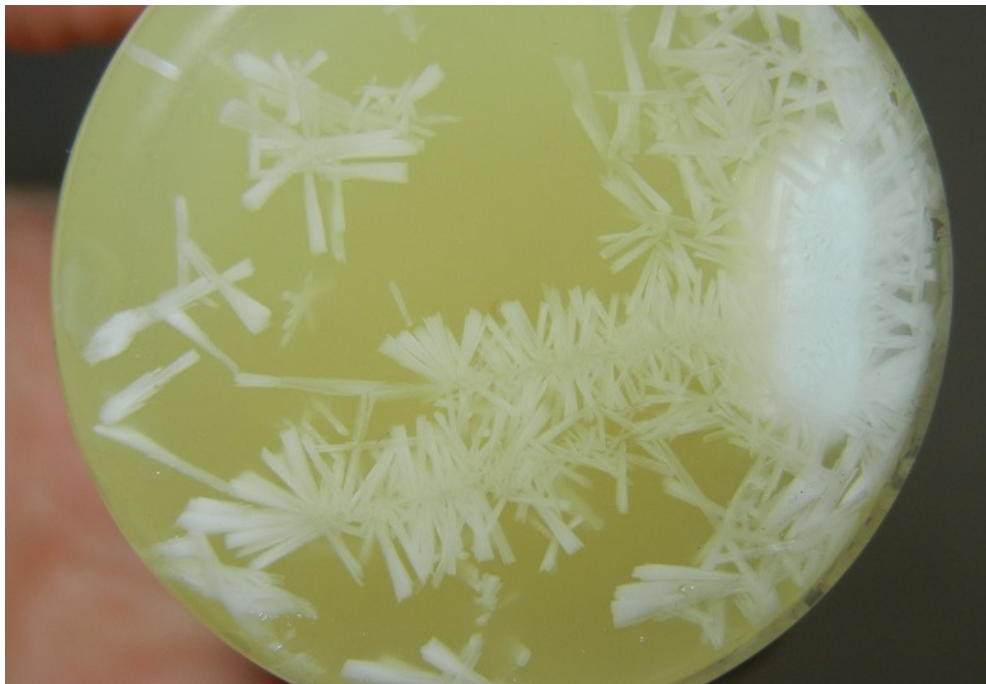


Um das überschüssige  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu zersetzen, wurde Wasser hinzugefügt (Emulsionsbildung) und die Lösungsmittelmischung abgedampft.



Der Wasserzusatz behinderte jedoch das Abdampfen. Deshalb wurde erkalten gelassen (Bildung von zwei Phasen) und das Wasser wieder abdekantiert.





Kristalle des Produkts in der unteren Phase



Das nach dem vollständigen Eindampfen und Schmelzen gewonnene Produkt wurde abkühlen gelassen, das Gefäß nochmal kurz erhitzt und das sich von der Wand lösende Klumpen ausgeschüttet.



Aus Feuerzeugbenzin umkristallisiertes Produkt (feine Blättchen)



Größere Kristalle entstanden aus einer Mischung von Feuerzeugbenzin und Aceton (4:1), hier etwa 3,5 g.

#### Quellen:

Die Idee für diese Vorgehensweise stammt von frankie aus diesem Thread.

[1] C. Laurence & J.-F. Gal (2009) Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement. John Wiley & Sons, S. 435. ISBN: 0470681896, 9780470681893

[2] D.B. Coplex, F. Fairbrother, J.R. Miller & A. Thompson (1964) The Oxidation of Triphenylphosphine with Hydrogen Peroxide. Proceedings of the Chemical Society, Sep, 300. doi: 10.1039/PS9640000273