

Synthese von Triphenylphosphinoxid

Triphenylphosphinoxid kann in vielen Varianten durch Oxidation von Triphenylphosphin hergestellt werden, zum Beispiel mit Brom oder Wasserstoffperoxid (hier).¹ Allerdings lässt sich auch Luftsauerstoff verwenden.² Hier wird Pentakaliumbis(peroxymonosulfat)bis(sulfat) als Oxidationsmittel benutzt (meist vereinfacht als Kaliumperoxomonosulfat bezeichnet, Handelsnamen: "Caroat" oder "Oxone").³ Die Ausbeute ist damit laut Literatur quantitativ und die Arbeit im Gegensatz zur Oxidation mit Brom angenehmer.

Geräte:

Becherglas, Uhrglas, Magnetheizrührer, Filtrationszubehör, Mörser und Pistill

Chemikalien:

Triphenylphosphin (Xi, Xn)



Pentakaliumbis(peroxymonosulfat)bis(sulfat) (C)



Ethanol, vergällt (95 %) (F, Xi)



Toluol (F, Xi, Xn)



Wasser

Triphenylphosphinoxid (Xi)



Durchführung:

20 g Triphenylphosphin werden in 230 ml 95%igem Ethanol unter Erwärmen auf 70 °C gelöst. Dazu wird unter Rühren in kleinen Portionen 400 g einer 20%igen wässrigen Lösung (w/w) von Kaliumperoxomonosulfat gegeben, sodass die Temperatur zwischen 70 und 75 °C bleibt. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag und anfangs steigt die Temperatur an. Zum Ende der Zugabe sinkt die Temperatur wieder und die Lösung kann schneller zugegeben werden. Es wird noch 4 Stunden bei 70 - 75 °C weitergerührt wobei das Gefäß zum Vermeiden von Ethanolverlusten abgedeckt wird, z.B. mit einem Uhrglas. Statt der vorgeschriebenen Extraktion mit Benzol wurde die Temperatur erhöht und der Ethanol weitestgehend abgedampft. Dabei geht der weiße Niederschlag in eine sich bildende ethanolische Phase über. Wenn die obere Phase langsam Krusten bildet, lässt man abkühlen, füllt mit Wasser auf 600 ml auf und löst unter Rühren eventuell ausgefallenes Kaliumsulfat. Man trennt den auskristallisierten Feststoff von der Flüssigkeit, zerstößt ihn im Mörser, wäscht mit Wasser und presst zwischen Filterpapier trocken. Um eventuell vorhandene Spuren von Ethanol zu beseitigen, wird das Rohprodukt geschmolzen und erstarren gelassen. Das Triphenylphosphinoxid wird pulverisiert und aus Toluol in drei Portionen aus denselben 20 ml Toluol (0,35 g auf 1 ml) umkristallisiert. Falls es dabei zu einer übersättigten Lösung kommt, muss ein Impfkristall zugegeben werden. Statt Toluol kann auch Ethanol verwendet werden, allerdings ist die Löslichkeit darin größer.

Ausbeute: 17,16 g (80 %)

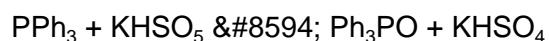
Die gelbliche Verfärbung des Rohprodukts blieb im Toluol weitgehend gelöst, aber an großen Kristallen war noch ein leichter Gelbstich zu erkennen. Nochmaliges Umkristallisieren könnte für ein rein weißes Produkt sorgen.

Entsorgung:

Die wässrige Phase wird neutralisiert und verdünnt über den Ausguss entsorgt. Das Triphenylphosphinoxid kommt in den organischen Abfall, Toluol wird recycelt.

Erklärung:

"Caroat" ist ein Tripelsalz mit der Zusammensetzung $2 \text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$. Das darin enthaltene Kaliumperoxomonosulfat ist ein starkes Oxidationsmittel und gibt ein Sauerstoffatom an das Triphenylphosphin ab:



Ob die Reaktionsmischung wirklich vier Stunden lang erhitzt oder nur gerührt werden soll, geht aus der Vorschrift nicht hervor. Vielleicht ist der Schritt auch überflüssig, da die Mischung schon nach der Zugabe von ungefähr der stöchiometrischen Menge an Oxidationsmittel sich nicht mehr erwärmte und die Reaktion womöglich schon abgeschlossen war.

Die Bildung von zwei Phasen während des Abdampfens von Ethanol zum Ende der Reaktion erklärt sich durch den polaren Charakter von Triphenylphosphinoxid, wodurch es sich wesentlich besser in Ethanol löst als das Edukt. Ein Versuch, das Produkt aus Ethanol umzukristallisieren, war nicht erfolgreich, da die Löslichkeit so groß ist. Laut Literatur ist es jedoch möglich.

Bilder:



Die Edukte Triphenylphosphin (links) und das Oxidationsmittel (rechts)



Lösung von PPh_3 in Ethanol



Nach Zugabe der ersten Portion der Caroot-Lösung



Beim Abdampfen von Ethanol sich bildende Tropfen aus Ethanol mit gelöstem Ph_3PO



Rohprodukt (vor dem Schmelzen, um Ethanolreste zu entfernen)



Umkristallisiertes Triphenylphosphinoxid



Kristalle im Detail

Literatur:

[1] K.C. Malhotra & D.S. Katoch (1974) Complexes of acetic anhydride and Lewis acids and bases. Australian Journal of Chemistry, 27, 1413-1421. doi: 10.1071/CH9741413

[2] D.C. Batesky, M.J Goldfogel & D.J. Weix (2017) Removal of Triphenylphosphine Oxide by Precipitation with Zinc Chloride in Polar Solvents. The Journal of Organic Chemistry, 82, 9931–9936. doi: 10.1021%2Facs.joc.7b00459 [Anm.: nach Verfassen dieses Artikels erschienen und nachträglich zitiert]

[3] R.J. Kennedy & A.M. Stock (1960) The Oxidation of Organic Substances by Potassium Peroxymonosulfate. Journal of Organic Chemistry, 25, 1901-1906. doi: 10.1021/jo01081a019