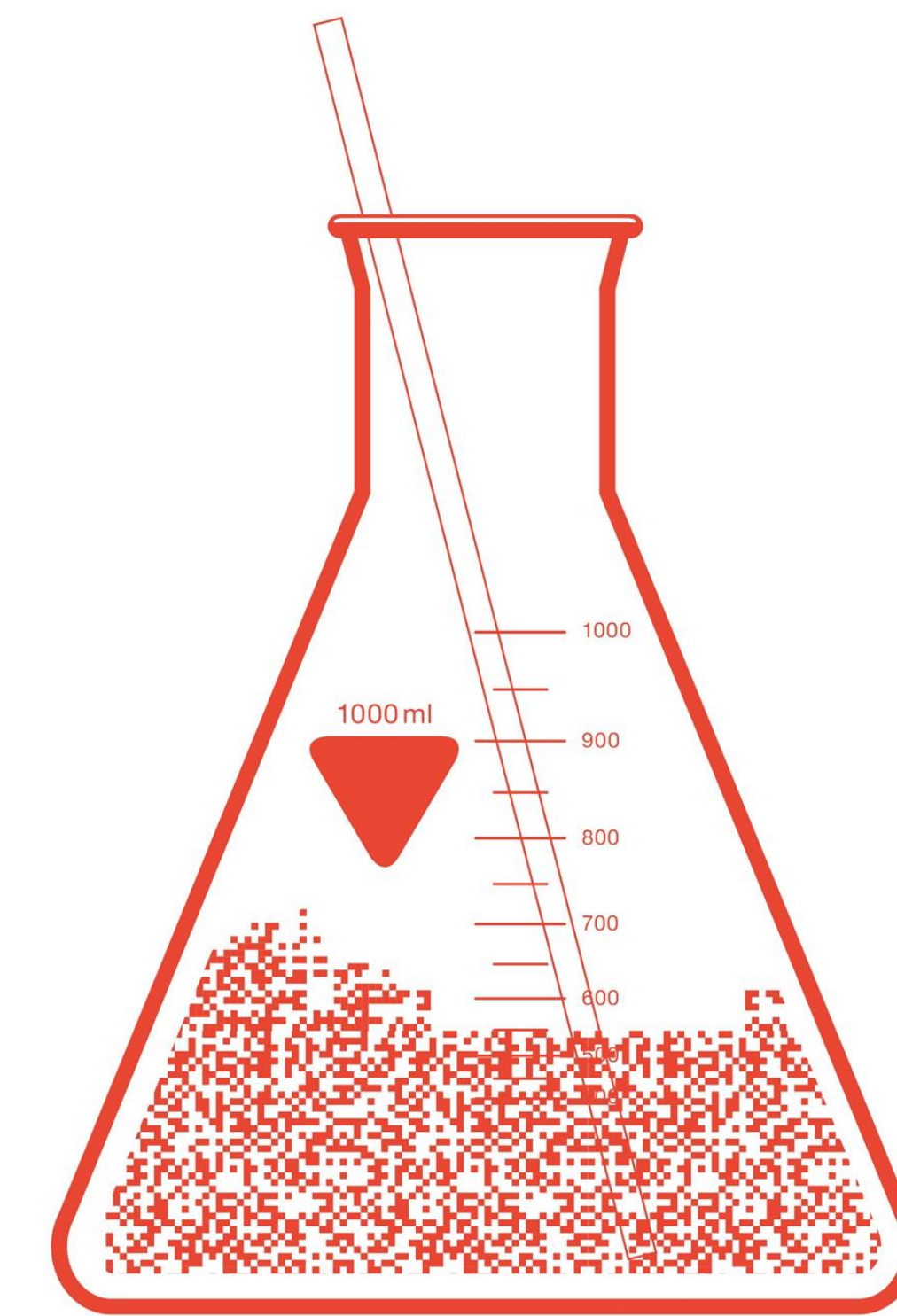


Triphenylphosphanoxid reduktion mit Silanen

Nico Brodmann

Bachelor-Thesis, Studienrichtung Chemie

Auftraggeber: Dr. Alexander Gaa, DSM Nutritional Products
Professor: Prof. Andreas Zogg
Expert: Dr. Werner Bonrath, DSM Nutritional Products
Verantwortlicher: Dr. Christian Lothschütz, DSM Nutritional Products



Zusammenfassung

Triphenylphosphan (TPP) ist ein häufig genutztes Reagenz bei der Wittig-Reaktion. Dabei wird es stöchiometrisch zu Triphenylphosphanoxid (TPPO) umgewandelt, welches zum heutigen Zeitpunkt entsorgt werden muss. Eine Rückführung zu TPP ist für die Industrie von grossem Nutzen. Deshalb wurde eine Reduktion mit Silanen für eine Implementierung untersucht. Es war möglich die grössten Hindernisse dieses Vorgehens für einen Prozess zu umgehen oder zu lösen. So wurde in diesem Zusammenhang die Aufarbeitung komplett neu entworfen und alle Abfallströme für eine Rückführung bzw. Weiterverarbeitung optimiert. Zudem konnten alle Reaktionsparameter und deren Einfluss quantifiziert und verbessert werden.

Einleitung

Das Molekül TPP ist ein sehr wichtiges Reagenz bei diversen grosstechnischen Prozessen. So kommt es unter anderem bei der Wittig, der Appel, der Rauhut-Currier, der Mitsunobu-Reaktion und vielen weiteren Reaktionen zum Einsatz. Das TPP wird dabei stöchiometrisch zu TPPO umgewandelt (Abbildung 1) und muss zum heutigen Zeitpunkt entsorgt werden. Aus Kosten und Umwelt Aspekten ist eine Regenerierung erstrebenswert.

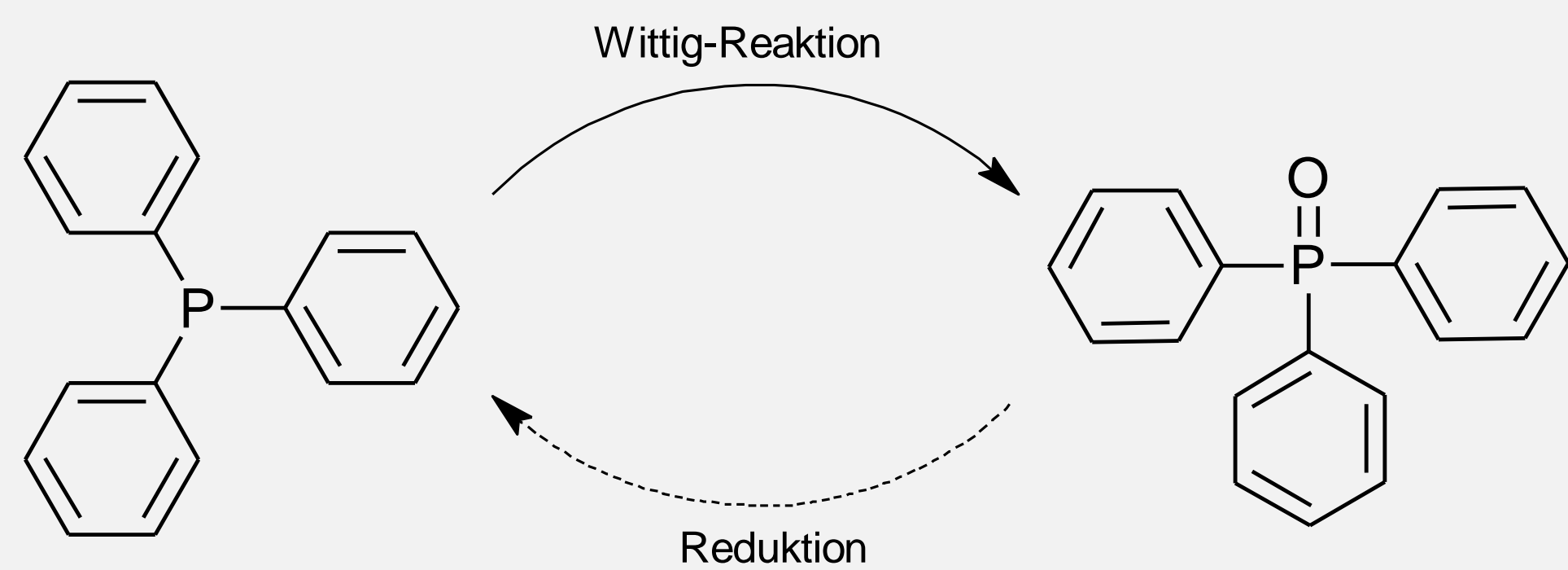


Abb. 1.: Möglicher Phosphorkreislauf durch eine Rückführung des TPPO zu TPP

Aufgrund dieser Problemstellung wurden alternative Verfahren untersucht und beurteilt. Bereits patentierte Verfahren reduzieren TPPO über einen zwei Stufigen Prozess, bei dem zu erst chloriert und anschliessend hydriert wird^[1]. Ein aufwändiges und aggressives Vorgehen. Die Rezyklierung mittels Silanen war dabei eine vielversprechende Alternative, da sie sehr oxophil sind und die Reduktion in nur einer Reaktionsstufe durchgeführt werden kann. Zudem sind die Reagenzien relativ günstig und sicher bei der Handhabung. Der Einsatz von Silanen ist keine neue Idee. Bereits 1965 konnten H. Fritzsche et al. zeigen, dass man TPPO mit Silanen reduzieren kann. Eine grosstechnische Implementierung konnte bis zum heutigen Zeitpunkt aus diversen Gründen nicht bewerkstelligt werden^[2].

Resultate

In der Literatur wurden bereits diverse Silane getestet. Die beiden meist Verwendeten sind in der Abbildung 2 aufgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass 1,1,3,3-Tetramethyl-disiloxan (TMDS) reaktiver als Polymethylhydro-siloxan (PMHS) ist und keine Gefahr einer Quervernetzung (Gel-Bildung) besteht^[3]. Für eine technische Umsetzung ist TMDS jedoch viel zu teuer weshalb PMHS als Reduktionsmittel gewählt wurde.

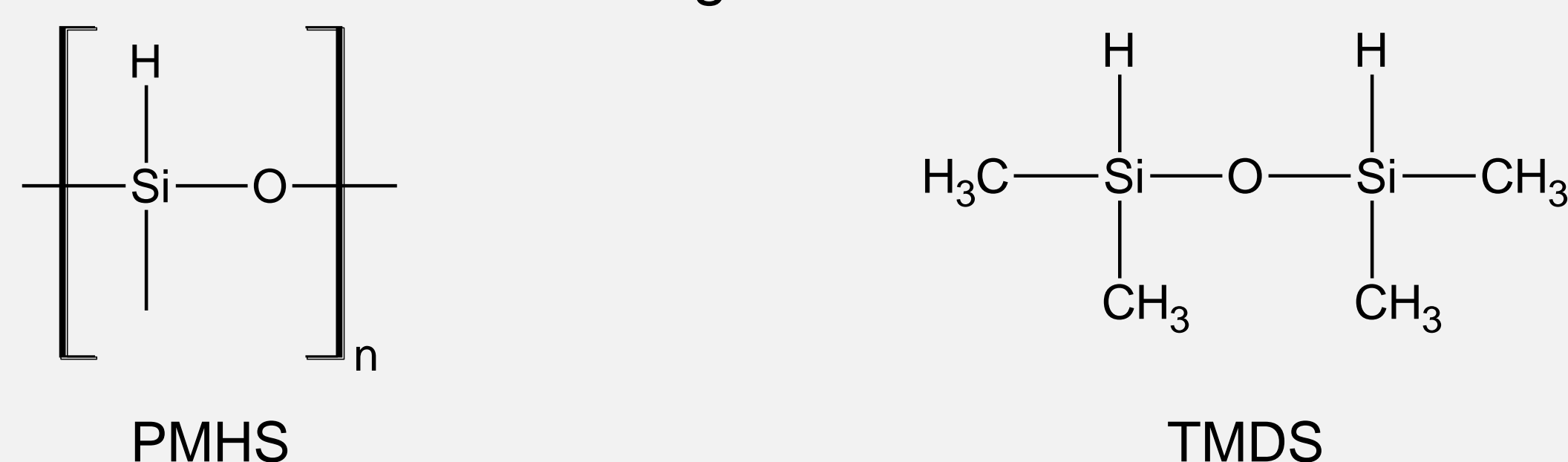


Abb. 2.: Chemische Struktur von PMHS und TMDS

Um die Reaktionseffizienz weiter zu verbessern wurde ein Katalysator- und Lösemittelscreening durchgeführt. Weiter wurde der Einfluss der Temperatur und der Konzentration der Reaktanden untersucht. Mithilfe dieser Parameter war es möglich die Equivalente der Reagenzien für das beste Kosten-Nutzen Verhältnis zu optimieren. Weiter war es dadurch möglich die Raum-Zeit-Ausbeute um 25% zu verbessern. Zudem konnten die Wärmeflüsse der Reaktion mittels Reaktionskalorimetrie und Dynamische Differenzkalorimetrie zu ermitteln, um so die Kritikalität der Reaktion zu beurteilen.

In der Literatur wurde die Gel-Bildung durch den Einsatz von PMHS mithilfe einer wässrige Hydrolyse umgangen. Das Problem dieser Aufarbeitung bestand im wässrigen Abfallstrom, welcher aufwändig entsorgt werden muss und somit nicht industriell eingesetzt werden kann. Deshalb wurde nach einer Lösung ohne wässrige Phase gesucht. Es gelang den wässrigen Abfall zu umgehen und die Anzahl der Aufarbeitungsschritte zu reduzieren. In der Abbildung 3 ist schematisch dargestellt wie die Aufarbeitung aufgebaut ist. Mit der neuen Aufarbeitungsmethode ist es somit möglich den gesamten Arbeitsschritt der Hydrolyse zu umgehen und so die wässrige Abfallbildung und den zusätzlichen Aufwand zu ersparen.

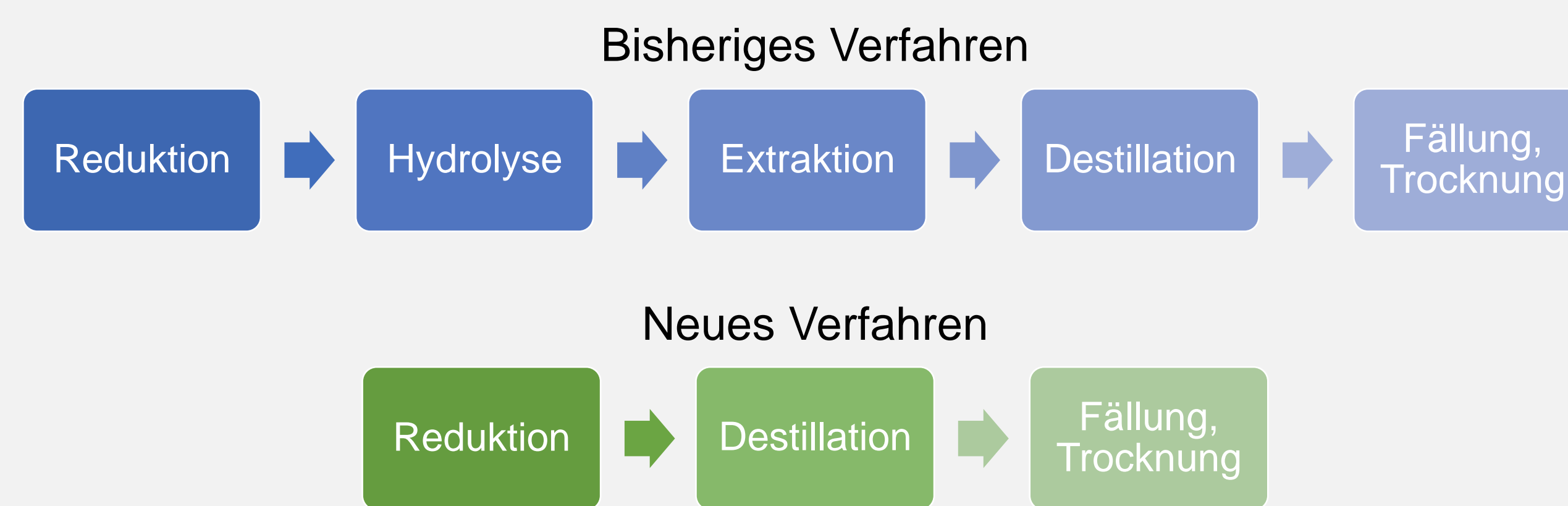


Abb. 3.: Schema der beiden Verfahren im Vergleich

Der neue Abfallstrom des Verfahrens konnte zudem zu Kieselgel umgewandelt werden. Somit ist es möglich jeden Abfallstrom zurückzuführen oder in eine neue Form umzuwandeln, welche weiter verwendet werden kann. Um die Zusammensetzung und die Qualität des Kieselgels zu beurteilen wurde der Feststoff im Scanning Electron Mikroskope (SEM) untersucht und mittels Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) die atomare Zusammensetzung bestimmt (Abbildung 4).

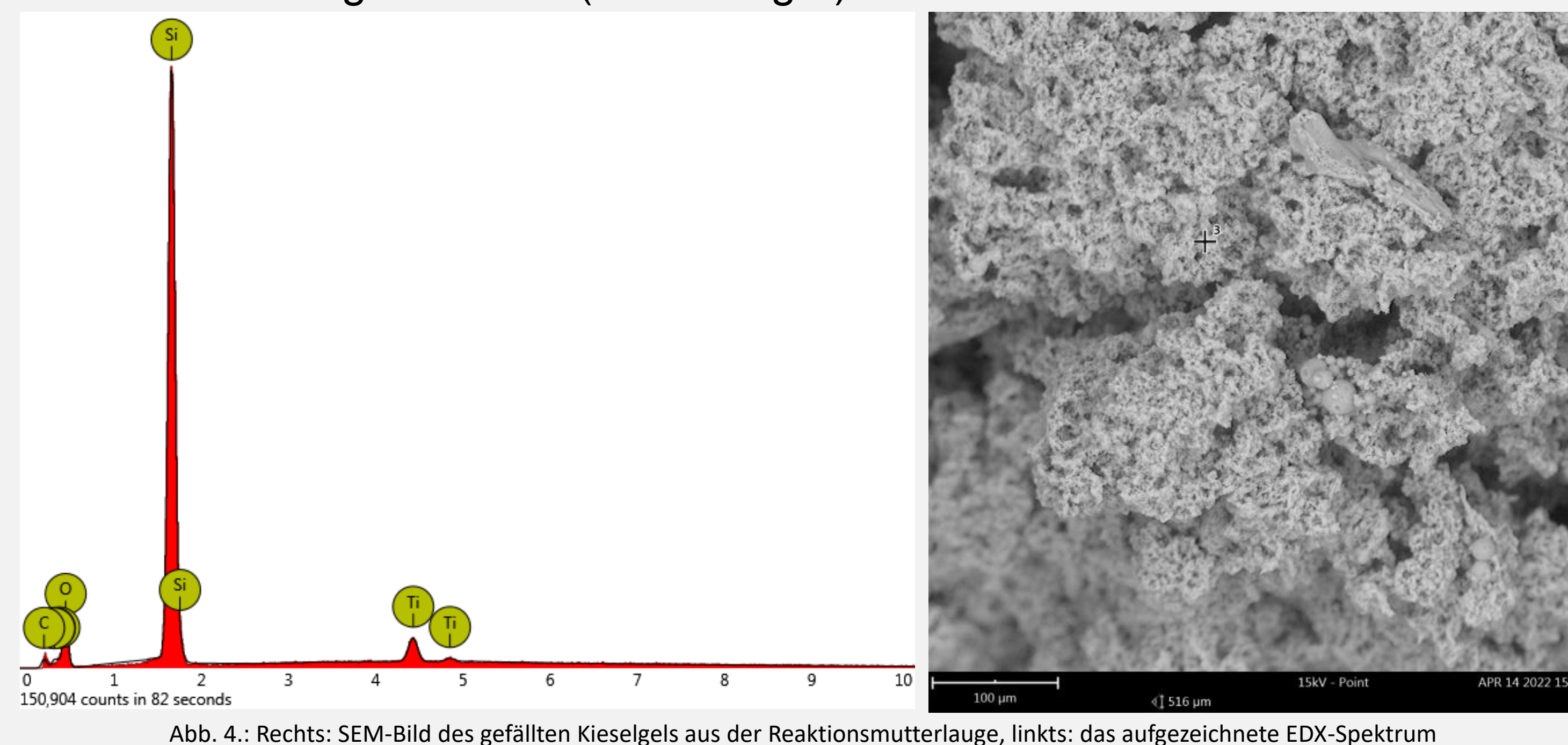


Abb. 4.: Rechts: SEM-Bild des gefällten Kieselgels aus der Reaktionsmutterlauge, links: das aufgezeichnete EDX-Spektrum

In einem Use-Test wurde weiter geprüft, wie sich das regenerierte TPP beim Einsatz in einer Wittig-Reaktion verhält und ob es ohne weitere Behandlung eingesetzt werden kann. Schlussendlich war es möglich eine ausführliche Laborvorschrift zu verfassen und die erarbeiteten Ergebnisse für eine Implementierung zusammen zu stellen. Das optimierte Verfahren ist aus Umwelt und Kosten Gründen den bisherigen Prozessen vorzuziehen.

Schlussfolgerung

Mit der erarbeiteten Laborvorschrift ist es möglich eine Implementierung des Verfahrens anzustreben. Die Vorschrift beschreibt eine effiziente Reduktion von TPPO zu TPP in einem Reaktionsschritt und zwei Aufarbeitungsschritten. Alle Abfallströme können regeneriert oder weiterverarbeitet werden. Dank des Verfahrens wird nicht nur die Umwelt weniger belastet, es ist auch möglich kosteneffizient TPP zu regenerieren.

Referenzen

- [1] Broger, E. A. Process for Manufacturing Triphenylphosphine. U.S. Patent 4249023 1981, 3.
- [2] Fritzsche, H.; Hasserodt, U.; Korte, F. Reduktion organischer Verbindungen des fünfwertigen Phosphors zu Phosphinen, II. Reduktion tertiärer Phosphinoxyde zu tertiären Phosphinen mit Trichlorsilan. *Chem. Ber.* **1965**, 98 (1), 171–174. <https://doi.org/10.1002/cber.19650980122>.
- [3] Berthod, M.; Favre-Réguillon, A.; Mohamad, J.; Mignani, G.; Docherty, G.; Lemaire, M. A Catalytic Method for the Reduction of Secondary and Tertiary Phosphine Oxides. *Synlett* **2007** (10), 1545–1548. <https://doi.org/10.1055/s-2007-982536>.