



UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Sustainable Phosphorus Chemistry: A Silylphosphide Synthon for the Generation of Value-Added Phosphorus Chemicals

Sloutweg, J.C.

DOI

[10.1002/ange.201803692](https://doi.org/10.1002/ange.201803692)

[10.1002/anie.201803692](https://doi.org/10.1002/anie.201803692)

Publication date

2018

Document Version

Final published version

Published in

Angewandte Chemie

License

Article 25fa Dutch Copyright Act (<https://www.openaccess.nl/en/policies/open-access-in-dutch-copyright-law-taverne-amendment>)

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Sloutweg, J. C. (2018). Sustainable Phosphorus Chemistry: A Silylphosphide Synthon for the Generation of Value-Added Phosphorus Chemicals. *Angewandte Chemie*, 130(22), 6494-6496. <https://doi.org/10.1002/ange.201803692>, <https://doi.org/10.1002/anie.201803692>

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

Zukunftsfähige Phosphorchemie: ein Silylphosphid-Synthesebaustein für die Entwicklung hochwertiger Phosphorverbindungen

J. Chris Sloatweg*

Alternative Synthesen · Industrielle Chemie · Phosphorsäure · Nachhaltigkeit · Weißer Phosphor

Die phosphorbasierte chemische Industrie beruht maßgeblich auf elementarem weißem Phosphor; dieser ist über den energieintensiven Wöhler-Prozess (12.5–14 MWh pro Tonne P_4) in einem Lichtbogenofen bei 1500–1600 °C durch Reduktion von Phosphatgestein mit Koks (C; als Reduktionsmittel) und Zusatz von SiO_2 (zur $CaSiO_3$ -Schlackenbildung) zugänglich.^[1] Der so genannte „thermische Prozess“ führt zu einer Elementtrennung, indem die Verunreinigungen in den Phosphatgesteinen (z.B. Fluor, Cadmium, Uran, Radium, Quecksilber, Blei, Chrom, Zink, Eisen, Kupfer und Seltenmetalle) abgetrennt werden, und liefert P_4 in hoher Reinheit.^[2] Die Reduktion von Phosphat zu weißem Phosphor (P_4) ist der herkömmliche Einstieg zu vielen hochwertigen Phosphorprodukten (Abbildung 1).^[3] Cummins und Geeson bieten nun einen alternativen Reaktionsweg.^[4] Derzeit wird P_4 thermisch in sein Allotrop roter Phosphor (P_{rot}) überführt,^[1a] mit Schwefel erfolgen Umsetzungen zu Phosphorsesquisulfid (P_4S_3) und Phosphorpentasulfid (P_4S_{10}).^[1b] Zudem wird weißer Phosphor durch Verbrennung in trockener Luft mit Bildung von Phosphorpentoxid (P_4O_{10}) oxidiert.^[1b] Anschließend Hydrolyse ergibt hochreine Phosphorsäure (H_3PO_4), die als Nahrungsmittelzusatz, für Metallbehandlungen, Wasserbehandlungen und Umwandlung in Phosphate für Lebensmittelzwecke, Pharmazeutika und Tierfutter Anwendung findet.^[1a,d] So hergestellte Phosphorsäure enthält kaum Verunreinigungen; lediglich Arsen (5–30 ppm; als Komponente in P_4) muss in einem nachfolgenden Reinigungsschritt mit Schwefelwasserstoff unter Fällung von Arsensulfid entfernt werden.^[1b,d,2]

Gegenwärtige industrielle Prozesse beruhen auch auf Phosphortrichlorid (PCl_3), das durch die Behandlung von geschmolzenem weißem Phosphor mit Chlorgas erhalten wird.^[1b] Anschließendes Versetzen mit Chlor, Sauerstoff,

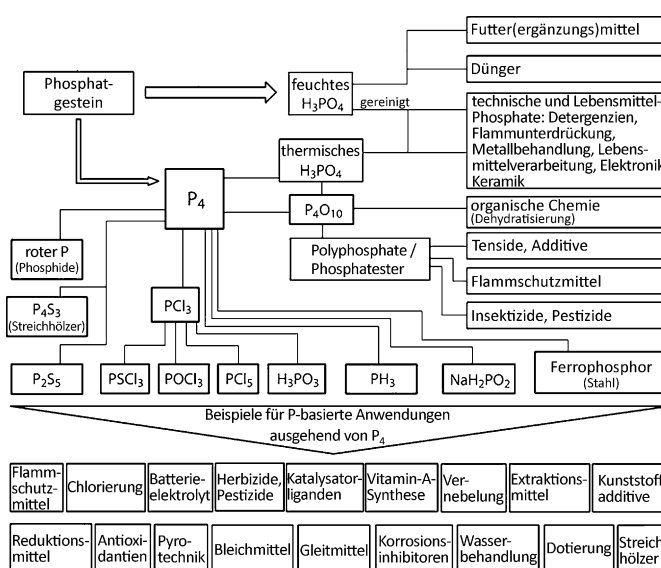


Abbildung 1. Verwendung von Phosphor in der chemischen Industrie, eine Darstellung von Weigand und Mitarbeitern.^[3] Adaptiert mit Genehmigung von Springer Nature.

Schwefel oder Wasser liefert auf einfache Weise die Schlüsselderivate Phosphorpentachlorid (PCl_5), Phosphorylchlorid ($P(O)Cl_2$), Thiophosphorylchlorid ($P(S)Cl_2$) und phosphorige Säure (H_3PO_3 ; Abbildung 1).^[1b] Phosphortrichlorid ist eine wichtige Zwischenverbindung, beispielsweise bei der Synthese des Batterie-Elektrolyten Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$; aus PCl_3), Glyphosat (ein Herbizid), Phosphorsäuretriestern (Flammenschutzmittel auf Phosphorbasis) und einer Vielzahl von Organophosphor-Verbindungen wie Triphenylphosphan (PPh_3 ; Vitamin-A-Synthese).^[3] Bisher geht in allen diesen Fällen die Produktion der höherwertigen Phosphorverbindungen mit der Bildung erheblicher Mengen an Chlorabfällen einher. Ein alternatives Verfahren, das den Einsatz von Chlorgas und die Bildung von Cl-Abfällen vermeidet, ist die alkalische Hydrolyse von P_4 mit Natriumhydroxid, die zur Bildung von Phosphin (PH_3)^[1b] und Natriumhypophosphit (NaH_2PO_2) führt. Beide Verbindungen können (durch Hydrophosphinierung von Alkenen und Alkinen) atomökonomische P-C-Bindungen einge-

[*] Prof. Dr. J. C. Sloatweg

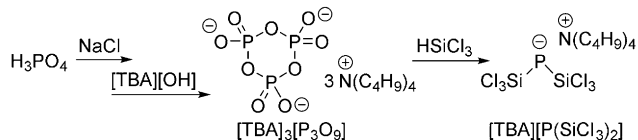
Van 't Hoff Institute for Molecular Sciences
Research Priority Area Sustainable Chemistry
University of Amsterdam
Science Park 904, PO Box 94157, 1090 GD Amsterdam (The Netherlands)
E-Mail: j.c.sloatweg@uva.nl

Die Identifikationsnummer (ORCID) des Autors ist unter:
<https://doi.org/10.1002/anie.201803692> zu finden.

hen, wobei Organophosphane^[1c] bzw. Phosphinate entstehen.^[5]

Zur weiteren Verbesserung der Nachhaltigkeit dieser chemischen Prozesse ist es wünschenswert, die Notwendigkeit des Einsatzes von elementarem weißem Phosphor zu umgehen (Abbildung 1).^[6,7] Ungefähr 95 % aller Phosphorsäure (H_3PO_4 ; Hauptverwendung als Düngemittel in der Landwirtschaft) wird direkt aus Phosphatmineralien durch Behandlung mit Schwefelsäure (H_2SO_4) im „Nassprozess“ und anschließende Fitrationsabtrennung großer Mengen Gips (CaSO_4) hergestellt.^[1d,2] Viele im Phosphatgestein vorhandene Verunreinigungen gehen in die Phosphorsäure über, die einer gründlichen Reinigung durch mehrere Prozesse unterzogen wird, wobei Extraktion und Fällung am gebräuchlichsten sind. Nach eingehender Behandlung ist die Reinheit der so erhaltenen Phosphorsäure mit der Reinheit der in Lebensmittelqualität thermisch produzierten Phosphorsäure vergleichbar.^[1d,2]

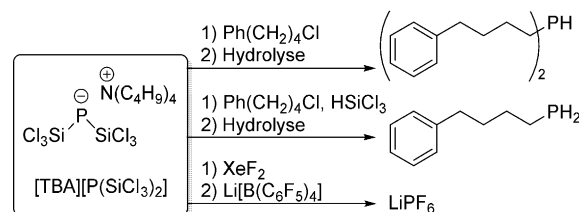
Wie Cummins und Geeson nun mitgeteilt haben, eignet sich Phosphorsäure als Ausgangsstoff für Chemikalien, die bislang üblicherweise aus weißem Phosphor (P_4) hergestellt wurden.^[4] Ihre Entdeckung beruht auf der Verwendung von handelsüblichem Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$), das durch Entwässerung von Phosphorsäure mit Natriumchlorid (600°C , 2 h) in einem Eintopfverfahren produziert wird, wobei Salzsäure (HCl) als einziges Nebenprodukt anfällt.^[8] Anschließender Ionenaustausch mit Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid ($[\text{TBA}][\text{OH}]$) liefert das besser lösliche cyclische Phosphattrimer $[\text{TBA}]_3[\text{P}_3\text{O}_9] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (76 %; $\delta(^{31}\text{P}) = -19.8$ ppm; Schema 1), das Cummins und Gleeson als Ausgangsstoff eingesetzt haben.^[4,8b]



Schema 1. Synthese von $[\text{TBA}]_3[\text{P}_3\text{O}_9] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{TBA}][\text{P}(\text{SiCl}_3)_2]$ aus Phosphorsäure. TBA = Tetra-*n*-butylammonium, $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$.

Trimetaphosphat ist ein interessanter anionischer κ^3 -O-Ligand für die Organometallchemie^[8b] und wurde so kürzlich von Cummins und Mitarbeitern für die Synthese von Cobalt- und Vanadiumtrimetaphosphat-Polyanionen eingesetzt, die günstige Eigenschaften für die Anwendung in nichtwässrigen Redox-Flüssigbatterien haben.^[9] Cummins und Geeson haben nun eine direkte Umsetzung von Trimetaphosphat, $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$, in wertvolle Phosphorverbindungen entwickelt. Im Besonderen kann $[\text{TBA}]_3[\text{P}_3\text{O}_9] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Trichlorsilan als Lösungsmittel (HSiCl_3 ; Si/P-Molverhältnis 33:1) in einem Stahl-Druckreaktor bei 110°C im Verlauf von 72 h reduziert werden, wobei das neue Bis(trichlorsilyl)phosphidanion in Form seines Tetrabutylammoniumsalzes $[\text{TBA}][\text{P}(\text{SiCl}_3)_2]$ (65 %; $\delta(^{31}\text{P}) = -171.7$ ppm, $^1J_{\text{P, Si}} = 156$ Hz) anfällt (Schema 1).^[4] Man beachte, dass die Industrieproduktion von HSiCl_3 elementares Silicium erfordert, das ebenso wie P_4 aus einem Hochenergieprozess stammt.^[10] Cummins und Geeson

entdeckten, dass die Phosphor-Silicium-Bindungen in $[\text{P}(\text{SiCl}_3)_2]^-$ durch Substitution Zugang zu Phosphor-Kohlenstoff-, Phosphor-Wasserstoff- und Phosphor-Fluor-Bindungen bieten (Schema 2).^[4]



Schema 2. Reaktivität von $[\text{TBA}][\text{P}(\text{SiCl}_3)_2]$ (nicht gezeigt ist die Hydrolyse zu PH_3).

Umsetzung von $[\text{TBA}][\text{P}(\text{SiCl}_3)_2]$ mit (4-Chlorbutyl)benzol $[\text{Ph}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ (5 Äquiv.), 105°C , 108 h) in Toluol führte zum entsprechenden Dialkyl(silyl)phosphan $(\text{Ph}(\text{CH}_2)_4)_2\text{PSiCl}_3$, das durch Umsetzung mit Natronlauge oder basischem Aluminiumoxid in das gewünschte Bis(4-phenylbutyl)phosphan ($\delta(^{31}\text{P}) = -69.2$ ppm, $^1J_{\text{P, H}} = 199.5$ Hz) überführt wurde (Schema 2). Selektive Monoalkylierung war ebenfalls möglich und ergab das primäre Phosphan $\text{Ph}(\text{CH}_2)_4\text{PH}_2$ (Schema 2), sogar mit direkter Verwendung von Trimetaphosphat und In-situ-Generierung des Silylphosphidanions. Speziell führte 96-stündiges Erhitzen einer Mischung von $[\text{TBA}]_3[\text{P}_3\text{O}_9] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ph}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ und Trichlorsilan auf 110°C zum Alkyl(silyl)phosphan $\text{Ph}(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{SiCl}_3)\text{H}$, das nach Aufarbeitung das entsprechende Phosphan $\text{Ph}(\text{CH}_2)_4\text{PH}_2$ (64 %; $\delta(^{31}\text{P}) = -136.2$ ppm, $^1J_{\text{P, H}} = 195$ Hz) ergab (Schema 2). Zudem zeigten Cummins und Geeson, dass dieses primäre Phosphan mit Wasserstoffperoxid leicht zu (4-phenylbutyl)phosphoriger Säure ($\text{Ph}(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{H}$, 90 %; $\delta(^{31}\text{P}) = 38.8$ ppm, $^1J_{\text{P, H}} = 542$ Hz) oxidiert werden kann, einem Schlüsselbaustein der Synthese des Prophanakons Fosinopril.^[4]

$[\text{TBA}][\text{P}(\text{SiCl}_3)_2]$ kann auch direkt zu Phosphin (PH_3 , ≥ 63 %; $\delta(^{31}\text{P}) = -241.1$ ppm, $^1J_{\text{P, H}} = 188$ Hz) hydrolysiert werden. Oxidation des Silylphosphids mit einer Fluorquelle ist ebenfalls möglich. Umsetzen von $[\text{TBA}][\text{P}(\text{SiCl}_3)_2]$ mit Xenondifluorid (XeF_2 , 8 Äquiv.) in Dichlormethan ergab $[\text{TBA}][\text{PF}_6]$. Hieraus ist nach Kationenaustausch mit Lithiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat ($\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 1 Äquiv.) der Standardelektrolyt Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6 , 70 %; $\delta(^{31}\text{P}) = -144.6$ ppm, $^1J_{\text{P, F}} = 706$ Hz) zugänglich (Schema 2).

Die grundlegende Arbeit von Cummins und Geeson betrifft die Nutzung eines neuen Silylphosphid-Synthesebausteins, der einen Weg von der Phosphorsäure (H_3PO_4) zu höherwertigen Phosphorverbindungen ebnet, die bislang nur ausgehend von weißem Phosphor (P_4) zugänglich waren. Dieser Durchbruch wird zweifelsfrei die Entwicklung weiterer atomökonomischer Syntheseverfahren stimulieren, mit denen wertvolle Ressourcen bewahrt werden können; zudem wird der zukunftsfähige Einsatz von Phosphor unterstützt.^[5,6]

Danksagungen

Diese Arbeit wurde vom Council for Chemical Sciences der Netherlands Organization for Scientific Research (NWO/CW und NWO/TTO) sowie durch VIDI- und STW-Take-off-Fördermittel unterstützt.

Interessenkonflikt

Der Autor erklärt, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6386–6388
Angew. Chem. **2018**, *130*, 6494–6496

-
- [1] a) „Phosphorus“: H. Diskowski, T. Hofmann in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 26, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, pp. 725–746; b) „Phosphorus Compounds, Inorganic“: G. Bettermann, W. Krause, G. Riess, T. Hofmann in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 27, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 1–18; c) „Phosphorus Compounds, Organic“: J. Svava, N. Weferling, T. Hofmann in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 27, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 19–49; d) „Phosphoric Acid and Phosphates“: K. Schrödter, G. Bettermann, T. Staffel, F. Wahl, T. Klein, T. Hofmann in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 26, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 679–724.
- [2] M. A. de Boer, L. Wolzak, J. C. Slootweg in *Phosphorus Recovery and Recycling* (Hrsg.: H. Ohtake, S. Tsuneda), Springer Nature, Singapore Pte Ltd., **2018**, Chapter 5: Phosphorus: Resources, Production, and Applications; https://doi.org/10.1007/978-981-910-8031-9_5.
- [3] O. Gantner, W. Schipper, J. J. Weigand in *Sustainable Phosphorus Management* (Hrsg.: R. W. Scholz, A. H. Roy, F. S. Brand, D. T. Hellums, A. E. Ulrich), Springer, Dordrecht, **2014**, S. 237–242.
- [4] M. B. Geeson, C. C. Cummins, *Science* **2018**, *359*, 1383–1385.
- [5] a) J.-L. Montchamp, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 77–87; P-C-(Aryl)-Kupplungen: b) L. Botez, G. B. de Jong, J. C. Slootweg, B.-J. Deelman, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 434–437.
- [6] a) W. Schipper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1567–1571; b) C. C. Cummins, *Daedalus* **2014**, *143*, 9–20, zit. Lit.
- [7] Sonderheft über „Phosphates and Global Sustainability“ (Hrsg.: E. Valsami-Jones, E. H. Oelkers), *Elements* **2008**, *4*, 83–116; siehe insbesondere: a) E. H. Oelkers, E. Valsami-Jones, *Elements* **2008**, *4*, 83–87; b) G. M. Filippelli, *Elements* **2008**, *4*, 89–95; c) S. A. Parsons, J. A. Smith, *Elements* **2008**, *4*, 109–112.
- [8] a) D. Pham Minh, J. Ramarosan, A. Nzihou, P. Sharrock, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 3851–3854; b) C. J. Besecker, V. W. Day, W. G. Klemperer, *Organometallics* **1985**, *4*, 564–570.
- [9] J. M. Stauber, S. Zhang, N. Gvozdk, Y. Jiang, L. Avena, K. J. Stevenson, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 538–541.
- [10] a) „Silicon Compounds, Inorganic“: W. Simmler in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 32, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 615–635; b) „Silicon“: W. Zulehner, B. Neuer, G. Rau in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 32, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 573–601.

Manuskript erhalten: 27. März 2018
Endgültige Fassung online: 3. Mai 2018