

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

PAOLO GRÜNANGER, MARIA RITA LANGELLA

## Riduzione degli ossidi di nitrili con trifenilfosfina e trietilfosfito

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.3, p. 387–390.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1964\\_8\\_36\\_3\\_387\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_3_387_0)>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

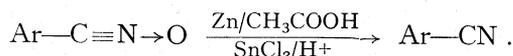
*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>



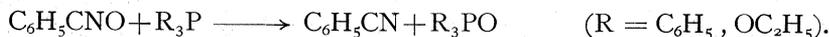
**Chimica organica.** — *Riduzione degli ossidi di nitrili con trifenilfosfina e trietilfosfito* (\*). Nota di PAOLO GRÜNANGER e MARIA RITA LANGELLA, presentata (\*\*) dal Socio A. QUILICO.

È noto da tempo che gli ossidi di nitrili (I) vengono ridotti con rese variabili ai corrispondenti nitrili per azione di zinco e acido acetico<sup>(1)</sup>; in un caso venne usato anche il cloruro stannoso in ambiente acido<sup>(2)</sup>:



È nota altresì l'azione desossidante della trifenilfosfina e dei trialchilfosfiti sui legami N—O: così l'NO<sub>2</sub> viene trasformato in NO a temperatura ambiente<sup>(3)</sup> e l'N<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub> a 127°<sup>(4)</sup>, gli ossidi delle ammine terziarie e i nitroni vengono ridotti con buone rese rispettivamente ad ammine terziarie e a basi di Schiff<sup>(5)</sup>, mentre gli N-ossidi eterociclici richiedono condizioni nettamente più drastiche<sup>(6)</sup>; dei due reattivi il trialchilfosfito sembrerebbe il più attivo<sup>(7)</sup>. Abbiamo allora voluto applicare tale reazione alla riduzione dei nitrilossidi.

In realtà abbiamo potuto constatare che, unendo una soluzione eterea di *benzonitrilossido* con una soluzione di *trifenilfosfina* in quantità equimolecolare, si ha immediata reazione con forte sviluppo di calore e separazione dell'ossido di trifenilfosfina poco solubile. Dalle acque madri si può isolare il benzonitrile, secondo l'equazione:



La resa in trifenilfosfinossido è praticamente quantitativa, mentre il recupero del benzonitrile non è totale, data la sua volatilità relativamente alta. La reazione è immediata anche in mezzo omogeneo, per esempio in soluzione alcolica: un saggio mediante cromatografia su strato sottile (secondo Stahl)

(\*) Lavoro eseguito negli Istituti di Chimica Generale del Politecnico di Milano e di Chimica Organica dell'Università di Pavia.

(\*\*) Nella seduta del 14 marzo 1964.

(1) H. WIELAND, « Ber. », 40, 1667 (1907); B. PONZIO, « Gazz. Chim. It. », 66, 114, 117 (1936).

(2) B. PONZIO, « Gazz. Chim. It. », 61, 573 (1931).

(3) L. HORNER e W. JURGELEIT, « Ann. », 591, 138 (1955).

(4) H. STAUDINGER e E. HAUSER, « Helv. Chim. Acta », 4, 861 (1921).

(5) H. SCHAEFER, tesi Mainz 1955; cfr. L. HORNER e H. HOFFMANN, « Ang. Chem. », 48, 473 (1956); L. HORNER, L. HOCKENBERGER e W. KIRMSE, « Ber. », 94, 290 (1961); F. AGOLINI e R. BONNETT, « Can. J. Chem. », 40, 181 (1962).

(6) E. HOWARD e W. F. OLSZEWSKI, « J. Am. Chem. Soc. » 81, 1483 (1959); R. A. ABRA-MOVITCH e K. A. H. ADAMS, « Can. J. Chem. », 39, 2134 (1961); T. R. EMERSON e C. W. REES, « J. Chem. Soc. », 1962, 1917, 1923.

(7) T. MUKAJYAMA, H. NAMBU e M. OKAMOTO, « J. Org. Chem. », 27, 3651 (1962).

dimostra che già dopo un tempo brevissimo tutta la trifenilfosfina si è trasformata in ossido.

Analoghi risultati ha dato la reazione tra benzonitrilossido e trietilfosfito.

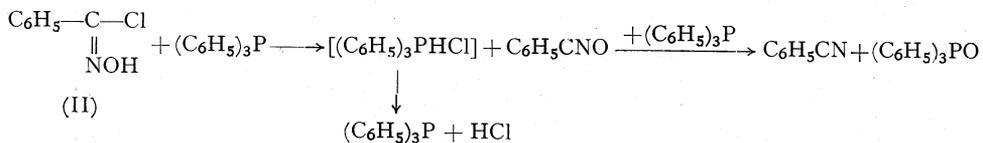
La reazione con trifenilfosfina rappresenta quindi un metodo rapido per ridurre i nitrilossidi a nitrili; con i benzonitrilossidi sostituiti tuttavia l'isolamento del nitrile non volatile in corrente di vapore è complicato dalla necessità di ricorrere alla cromatografia in colonna, e le rese sono basse.

La reazione della trifenilfosfina o del trietilfosfito con i nitrilossidi è nettamente più rapida e avviene in condizioni molto più blande che quella con gli N-ossidi delle ammine terziarie, per la quale è necessaria l'ebollizione in acido acetico: infatti una prova di confronto, eseguita facendo reagire in soluzione eterea una mole di trifenilfosfina con quantità equimolecolari di benzonitrilossido e trimetilamminossido, ha dato esclusivamente benzonitrile e nessuna traccia di trimetilammina.

Analogamente la reazione di desossidazione del nitrilossido è molto più rapida di quella di addizione sui doppi legami, che conduce, com'è noto, a derivati della  $\Delta^2$ -isossazolina<sup>(8)</sup>: infatti, facendo reagire 1 mol. di trifenilfosfina, 1 mol. di benzonitrilossido e 1 mol. di stirene, abbiamo ottenuto rese quantitative di trifenilfosfinossido e non siamo riusciti a isolare la 3,5-difenil- $\Delta^2$ -isossazolina, che doveva risultare dalla reazione tra benzonitrilossido e stirene<sup>(9)</sup>. Ciò dimostra, fra l'altro, che i tentativi di S. Trippett e D. M. Walker<sup>(10)</sup> di stabilire la formazione intermedia di nitrilossido nella reazione tra trifenilfosfina e 1-bromo-1-nitroalcani mediante la sua «cattura» con stirene o anidride maleica, erano destinati al fallimento, data la netta differenza di velocità fra le due reazioni.

È interessante notare che anche L. Horner e H. Oediger<sup>(11)</sup> avevano proposto, per spiegare la formazione di benzonitrile nella reazione tra diclorotrifenilfosfina e fenilnitrometano, la formazione intermedia del benzonitrilossido: il presente lavoro ne è la conferma sperimentale<sup>(12)</sup>.

Riteniamo infine utile aggiungere che anche il cloruro benzydrossamico (II), trattato direttamente con trifenilfosfina, fornisce benzonitrile e ossido di trifenilfosfina; la reazione ha rese buone e passa probabilmente attraverso il benzonitrilossido:



(8) A. QUILICO, G. STAGNO D'ALCONTRES e P. GRÜNANGER, «Nature», 166, 226 (1950); «Gazz. Chim. It.», 80, 140, 479, 831 (1950) e numerose Note negli anni successivi.

(9) G. STAGNO D'ALCONTRES e P. GRÜNANGER, «Gazz. Chim. It.», 80, 831 (1950).

(10) «J. Chem. Soc.», 1960, 2976.

(11) «Ber.», 91, 437 (1958).

(12) Quando il presente lavoro era già terminato è uscito un lavoro di C. GRUNDMANN, «Ber.», 97, 575 (1964), nel quale si cita la riduzione del cianogeno-bis-N-ossido a cianogeno mediante trifenilfosfina.

## PARTE SPERIMENTALE.

*Azione della trifetilfosfina sul benzonitrilossido.* — G 6,0 di trifetilfosfina, sciolti in etere, vengono fatti reagire con una soluzione eterea di benzonitrilossido, ottenuta al solito modo da g 5,0 di cloruro benzoidrossammico. Si nota forte sviluppo di calore con precipitazione di lunghi prismi di un prodotto, che, filtrato, lavato con etere e seccato sotto vuoto, pesa g 3,83, fonde a 152–153° e si identifica come trifetilfosfinossido mediante punto di fusione in miscela.

Le acque madri vengono svaporate cautamente e quindi distillate in corrente di vapore. Il distillato viene estratto con etere, gli estratti eteri seccati vengono svaporati e frazionati, ottenendosi g 1,65 di benzonitrile p. eb. 93–94° a 20 mm,  $n_{20}^D = 1,5273$ , il cui spettro I.R. è identico a un campione autentico. La parte non volatile in corrente di vapore dopo raffreddamento viene filtrata e la miscela cromatografata su colonna di allumina, ottenendosi g 0,60 di trifetilfosfina inalterata e g 1,80 di ossido di trifetilfosfina.

*Azione del trietilfosfito sul benzonitrilossido.* — Ad una soluzione eterea di benzonitrilossido, preparata da g 10,0 di cloruro benzoidrossammico, vengono aggiunti g 7,0 di trietilfosfito distillato di fresco. Si nota riscaldamento fino a incipiente ebollizione del solvente. Dopo due ore si svapora il solvente e si distilla frazionatamente il residuo ottenendo: I) una frazione p. eb. 53–54° a 10 mm (g 3,2) di trietilfosfito inalterato; II) una frazione p. eb. 73–75° a 10 mm (g 2,4), che si rivela allo spettro I.R. benzonitrile impuro di fosfato trietilico; III) una frazione p. eb. 104° a 14 mm (g 3,3), identificato per confronto come fosfato trietilico. La seconda frazione, per idrolisi alcalina, fornisce g 2,2 di acido benzoico p.f. 121–122°.

*Azione della trifetilfosfina sull'o.clorobenzonitrilossido.* — G 4,6 di cloruro o.clorobenzoidrossammico, sospesi in 50 cm<sup>3</sup> di acqua ghiacciata, vengono trattati con 10 cm<sup>3</sup> di NaOH al 14%. Si estrae subito tre volte con etere e si fa reagire la soluzione di nitrilossido così preparata con una soluzione eterea di g 3,6 di trifetilfosfina. Si nota immediato svolgimento di calore, e al termine della reazione si distilla il tutto in corrente di vapore, raccogliendo litri 6 di distillato, che viene estratto con etere più volte. Dopo aver seccato lo strato etero e svaporato il solvente, il residuo frazionato fornisce g 1,6 di prodotto p. eb. 128–132° a 35 mm, che cristallizza nel collettore e viene identificato, mediante lo spettro I.R. e le altre caratteristiche fisiche, come o.clorobenzonitrile.

Dal residuo non volatile, filtrato e cromatografato su colonna di allumina, si recuperano g 1,01 di trifetilfosfina inalterata, accanto a g 3,12 di trifetilfosfinossido.

*Azione della trifetilfosfina sul m.clorobenzonitrilossido.* — G 4,84 di cloruro m.clorobenzoidrossammico vengono trattati con una soluzione di etilato di sodio (da g 0,6 di Na) ben raffreddata. Il precipitato, filtrato e asciuo-

gato rapidamente su piatto poroso, viene sciolto in etere e mescolato con una soluzione eterea di g 7,1 di trifenilfosfina. Si nota riscaldamento della soluzione, mentre si separano grossi prismi di ossido della trifenilfosfina. Dopo riposo di tre ore si filtra il precipitato, che pesa g 3,3 e fonde a 151-153°, e il residuo viene sottoposto a distillazione in corrente di vapore. Dal distillato si isolano col solito metodo g 1,44 di un prodotto p.f. 39-40°, che viene identificato come m.clorobenzonitrile. La parte non volatile viene cromatografata, ottenendosi g 0,5 di trifenilfosfina e g 3,6 di ossido, alquanto impuri di m.clorobenzonitrile, che non è molto volatile.

*Azione della trifenilfosfina sul cloruro benzoidrossammico.* - G 5,0 di cloruro benzoidrossammico sciolto in etere vengono trattati con una soluzione eterea di g 15,2 di trifenilfosfina, quindi si fa bollire a ricadere per 2 giorni e si tiene successivamente a temperatura ambiente per 36 ore. Si svapora poi a freddo sotto vuoto fino a piccolo volume. La reazione viene seguita mediante cromatografia su strato sottile: si vede che essa non è completa finché non viene allontanato l'acido cloridrico che si sviluppa. Il residuo oleoso, che non contiene più cloruro benzoidrossammico, viene distillato in corrente di vapore, isolando come già visto g 2,81 di benzonitrile (resa 86% del teor.). La parte non volatile, filtrata, viene bollita con benzene per allontanare azeotropicamente l'acqua, quindi cromatografata su colonna di allumina, dando g 7,08 di trifenilfosfina e g 7,95 di trifenilfosfinossido.