



BUDAPESTI MŰSZAKI és GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM  
SZERVES KÉMIA és TECHNOLÓGIA TANSZÉK

## **TDK dolgozat**

# **Foszfolén-oxidok deoxigénezése foszfóniumsó intermediéren keresztül**

Készítette: **Herbay Réka**

Témavezető: **Dr. Keglevich György**, egyetemi tanár

Konzulens: **Bagi Péter**, doktorandusz

Budapest, 2013

## **Köszönetnyilvánítás**

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Keglevich Györgynek a szakmai segítségért és a támogatásért.

Köszönetet szeretnék mondani konzulensemnek, Bagi Péternek, hogy bevezetett a labor munka rejtelseibe és szeretném még megköszönni a nagy segítséget, hogy ez a dolgozat elkészülhessen.

Szeretnék még köszönetet mondani a labor többi dolgozójának, hogy problémáimmal bármikor fordulhattam hozzájuk.

## Tartalomjegyzék

|           |                                                                                                                  |           |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.</b> | <b>Bevezetés.....</b>                                                                                            | <b>4</b>  |
| <b>2.</b> | <b>Irodalmi rész .....</b>                                                                                       | <b>5</b>  |
| 2.1.      | Foszfolén-oxidok előállítása .....                                                                               | 5         |
| 2.2.      | Foszfin-oxidok deoxigénezése .....                                                                               | 6         |
| 2.2.1.    | Hidrides redukció .....                                                                                          | 7         |
| 2.2.2.    | Szilános redukció .....                                                                                          | 11        |
| 2.3.      | Foszfóniumsók redukciója .....                                                                                   | 14        |
| 2.3.1.    | Elektrokémiai redukció .....                                                                                     | 14        |
| 2.3.2.    | Foszfóniumsók bázissal megvalósított hasítása .....                                                              | 15        |
| 2.3.3.    | Foszfóniumsók termikus lebontása .....                                                                           | 15        |
| 2.3.4.    | Foszfóniumsók hidrides redukciója .....                                                                          | 15        |
| 2.3.5.    | Magnéziummal történő redukció .....                                                                              | 16        |
| 2.4.      | Foszfin-boránok előállítása .....                                                                                | 16        |
| <b>3.</b> | <b>Saját munka .....</b>                                                                                         | <b>18</b> |
| 3.2.      | A klór-3-foszfólium-só reakciója ( <b>55a</b> ) $\text{NaBH}_4$ -del .....                                       | 22        |
| 3.3.      | Klór-3-foszfólium-só ( <b>55a</b> ) reakciója $\text{LiBH}_4$ -del .....                                         | 23        |
| 3.4.      | 1-Szubsztituált-3-metil-3-foszfolén-boránok ( <b>52</b> ) előállítása .....                                      | 24        |
| 3.5.      | Az eredmények alkalmazása és jövőbeli tervek .....                                                               | 27        |
| <b>4.</b> | <b>Kísérletek részletes leírása.....</b>                                                                         | <b>28</b> |
| 4.1.      | Alkalmazott analitikai módszerek, műszerek .....                                                                 | 28        |
| 4.2.      | Foszfolén-oxidok előállítása .....                                                                               | 28        |
| 4.3.      | 1-Fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxid ( <b>39a</b> ) reakciója oxalil-kloriddal.....                                | 28        |
| 4.4.      | Izomerizációs reakció .....                                                                                      | 28        |
| 4.5.      | 1-Fenil-3-metil-2-foszfolén-1-oxid ( <b>6</b> ) előállítása .....                                                | 29        |
| 4.6.      | 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-borán ( <b>42a</b> ) előállítása $\text{NaBH}_4$ -el .....                         | 29        |
| 4.7.      | 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-borán ( <b>52a</b> ) előállítása $\text{LiBH}_4$ -del (Reprezentatív eljárás)..... | 30        |
| <b>5.</b> | <b>Összefoglalás .....</b>                                                                                       | <b>32</b> |
| <b>6.</b> | <b>Irodalomjegyzék .....</b>                                                                                     | <b>34</b> |

## 1. Bevezetés

A szerves foszforvegyületek az élet sok területén töltenek be fontos szerepet természetes, illetve szintetikus vegyületként. Az élő szervezet működéséhez elengedhetetlen számos foszforsav-egységet tartalmazó molekula: a nukleotidok, membrán foszfolipidek, cukorfoszfátok, valamint az energiatermelésben kulcsszerepet betöltő ATP. Bizonyos szerves foszforvegyületeket elterjedten alkalmaznak növényvédőszerként, a műanyagiparban égésgátlóként, a textiliparban lángmentesítőként.

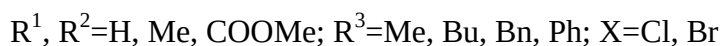
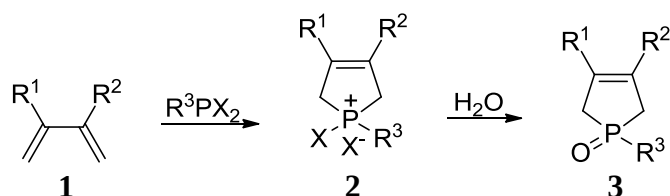
A szintetikus szerves kémiában is számos foszfortartalmú vegyületet használnak: Wittig-reagenseket az olefinek szintézisében, Lawesson-reagenst kénbevitelre, foszfinokat redukálószerként illetve kvaterner foszfóniumsókat fázistranszfer katalizátorként. Elterjedten alkalmaznak trivalens foszforvegyületeket, elsősorban foszfinokat, átmenetifém-komplexek ligandumaiként.

A homogén katalitikus reakciók előtérbe kerülésével intenzív kutatási területté vált az átmeneti-fém-komplexekben hasznosítható foszfor-ligandumok szintézise és alkalmazása. A P(III)-ligandumok különleges csoportját alkotják a P-aszimmetria-centrumot tartalmazó foszforvegyületek, melyeket elsősorban aszimmetrikus homogén katalitikus reakciókban alkalmaznak átmenetifém komplexek ligandumaként. A P-királis vegyületek enantiomertiszta formában való előállításuk az elmúlt évtizedekben jelentős mértékben fejlődött köszönhetően az aszimmetrikus katalízis egyre növekvő jelentőségének.

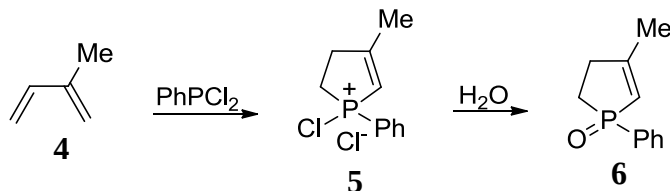
## 2. Irodalmi rész

### 2.1. Foszfolén-oxidok előállítása

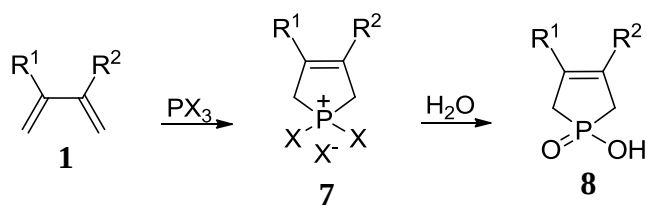
Foszfolén-oxid-származékok előállítására a *McCormack*-cikloaddíció az egyik legáltalánosabb eljárás.<sup>1</sup> A reakció során butadiént vagy származékait (**1**) reagáltatták foszfonossav-dihalogenidekkel. Az így előállított foszfóniumsók (**2**) hidrolízisével kapták a megfelelő foszfolén-oxidokat (**3**).<sup>2</sup>



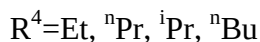
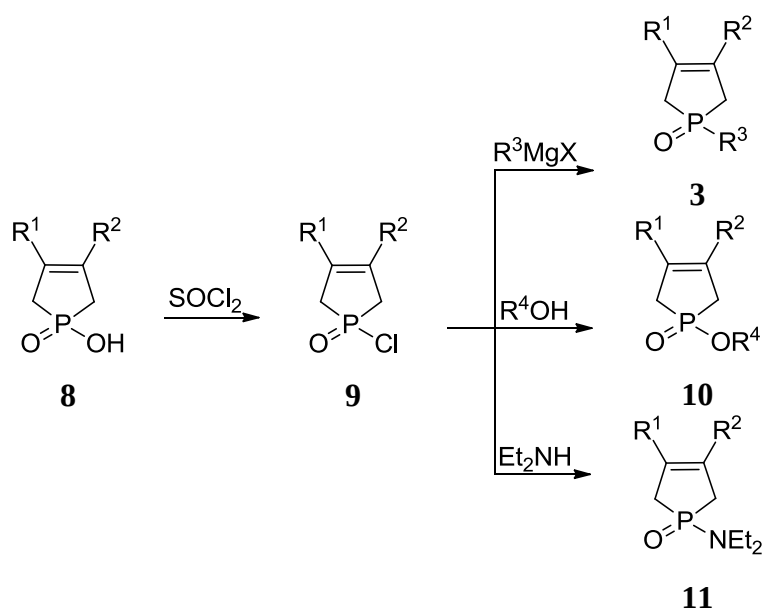
Megfigyelték, hogy az izoprén (**4**) és fenil-foszfonossav-diklorid reakciója során 2-foszfóniumsó (**5**) képződött. Hasonlóképpen 2-foszfóniumsó (**5**) képződött, ha fenil-foszfonossav-diklorid helyett foszfor-trikloridot alkalmazták. A kettőskötés vándorlása foszfor-tribromidok alkalmazása esetén nem figyelhető meg.<sup>3-5</sup>



Később foszfor-trihalogenidekkel is reagáltatták a butadién-származékokat (**1**). Az így előállított foszfóniumsók (**7**) hidrolízise után gyűrűs foszfinsavak (**8**) keletkeztek, amelyek kiindulási anyagként szolgáltak foszfolén-oxid-származékok előállításához.<sup>2,6,7</sup>



A gyűrűs foszfinsavakból (**8**) tionil-kloriddal foszfinsav-klorid (**9**) állítható elő, amelyet Grignard-reagenssel reagáltatva foszfin-oxidok (**3**),<sup>4,8,9</sup> alkoholokkal foszfinsav-észterek (**10**),<sup>10</sup> szekunder aminokkal pedig foszfinsav-amidok (**11**)<sup>11,12</sup> keletkeznek.



## 2.2. Foszfin-oxidok deoxigénezése

A szerves foszforvegyületek közül a foszfinok kiemelt jelentőségűek. Elég csak arra gondolni, hogy a foszfinok átmenetifém-komplexeit elterjedten alkalmazzák katalizátorként számos szerves kémiai reakcióban. Azonban a foszfinok levegőre érzékenyek, könnyen oxidálódnak, így előállításukhoz és tárolásukhoz oxigénmentes körülményeket kell biztosítani. A levegőre érzékeny foszfinok oxid vagy borán-komplex formájában tárolhatóak.<sup>13</sup>

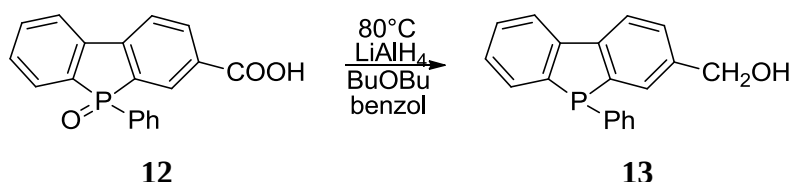
A foszfin-oxidok foszfor-oxigén kötése igen nehezen felhasítható, ami a nagy kötési energiával magyarázható (átlagos disszociációs energia ~80 kcal/mol). Emellett egyes kémiai reakciókban a P=O kötés kialakulása a hajtóerő, elég csak a Wittig-reakcióra gondolni.

Fontos szintetikus módszer a tercier foszfin-oxidok tercier foszfínná történő átalakítása, ugyanis a P(III)-vegyületeket általában közvetlenül reakcióik előtt állítják elő a megfelelő védett oxid prekursorokból. Emellett a Wittig-féle olefinszintézis ipari méretű megvalósításához is szükséges, hogy a melléktermékként keletkező foszfin-oxidot deoxigénezéssel visszaalakítsák a szintézisben újra felhasználható foszfínná.<sup>14</sup>

Az említett példák kiemelik a foszfin-oxid deoxigénezésének fontosságát. A nagy kötési energia miatt a reakció megvalósítása kihívást jelent a vegyészek számára. A következő alfejezetekben mutatom be a különböző deoxigénezési lehetőségeket.<sup>15</sup>

### 2.2.1. Hidrides redukció

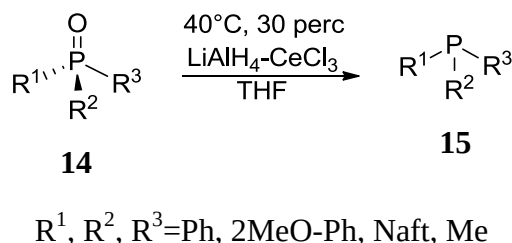
A foszfin-oxidok deoxigénezése megvalósítható LiAlH<sub>4</sub>-del, ami széles körben alkalmazott redukálószer. A módszer hátránya, hogy a LiAlH<sub>4</sub> számos más funkcióscsoportot is redukálhat.<sup>16</sup> *Campbell* és kutatócsoportja az 5-fenil-5*H*-dibenzofoszfol-3-karbonsav-5-oxidot (**12**) reagáltattak LiAlH<sub>4</sub>-del, és megfigyelték, hogy a P=O kötés deoxigénezése mellett, természetesen, a karboxilcsoport is redukálódott.<sup>17</sup>



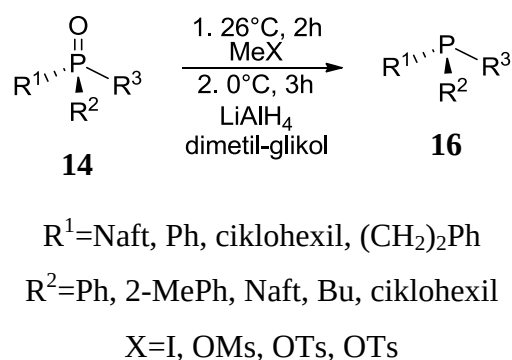
Sztereo-kémiai szempontból a LiAlH<sub>4</sub>-del megvalósított deoxigénezés csak bizonyos speciális esetekben járt retenciával,<sup>17,18</sup> általában a foszfor aszimmetriacentrum racemizálódott.<sup>17</sup> *Mislow* és munkatársai az optikailag aktív fenil-metil-propil-foszfin-oxid deoxigénezését vizsgálták LiAlH<sub>4</sub>-del, és megállapították, hogy a fenil-metil-propil-foszfin-oxid a redukció során racemizálódott a LiAlH<sub>4</sub> jelenlétében.<sup>19</sup>

A LiAlH<sub>4</sub>-del megvalósított deoxigénezések esetében a termelés alacsony volt. *Imamoto* és csoportja a LiAlH<sub>4</sub> és CeCl<sub>3</sub> keverékét alkalmazta redukálószerként, ami jelentősen javította a termelést a P=O kötés redukciója során, ugyanis a CeCl<sub>3</sub>

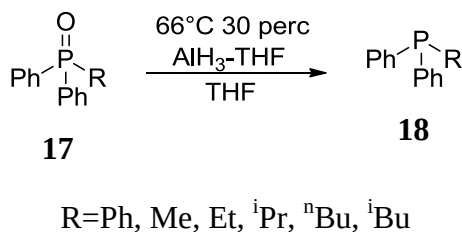
koordinációja aktiválta a foszfin-oxidot a  $\text{LiAlH}_4$ -del történő deoxigénezésre. Megfigyelték, hogy a reakciókörülmények között az optikailag aktív foszfin-oxidokból (**14**) racém foszfin (**15**) keletkezett.<sup>20</sup>



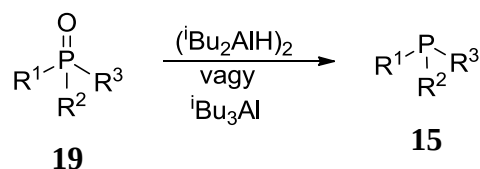
Később *Imamoto* és munkatársai a  $\text{CeCl}_3$  helyett metil-trifluormetánszulfonátot, metil-mezilátot, metil-tozilátot vagy metil-jodidot alkalmaztak mint aktiváló ágens, így sikerült retenciával végrehajtani az optikailag aktív foszfin-oxidok (**14**) deoxigénezését.<sup>21</sup>



*Wyatt* és kutatócsoportja tercier foszfin-oxidok (**17**) deoxigénezését 95% feletti termeléssel  $\text{AlH}_3$ -THF komplexet alkalmazva valósította meg.<sup>22</sup>

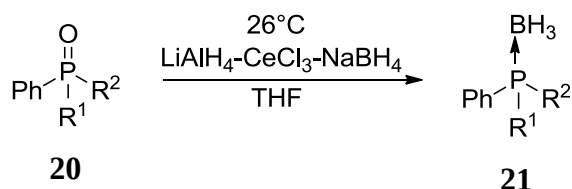


*Busacca* és munkatársai diizobutilaluminium-hidriddel és triizobutil-alumíniummal reagáltatták a szekunder foszfin-oxidokat (**19**), amely módszert később tercier foszfin-oxidokra (**19**) is kiterjesztettek.<sup>23,24</sup>



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{aryl, alkyl, H}$

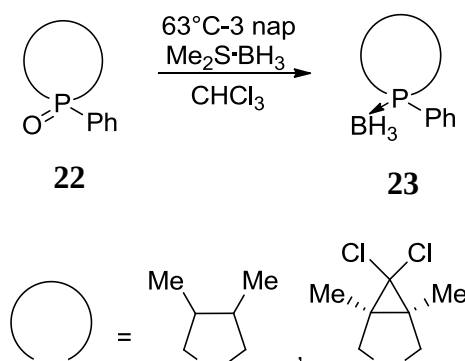
A foszfin-oxidok deoxigénezésével kapott foszfinokat borán komplexként lehet védeni oxidáció ellen. *Imamoto* és csoportja foszfin-oxidok (**20**) deoxigénezését és borán-komplexszé (**21**) alakítását egy lépésben valósította meg úgy, hogy a  $\text{LiAlH}_4$  és  $\text{CeCl}_3$  elegyéhez  $\text{NaBH}_4$ -et, mint borán-forrást adtak. A  $\text{LiAlH}_4$  és  $\text{CeCl}_3$  a már ismertetett módon redukálta a  $\text{P}=\text{O}$  funkciót, majd az így kapott foszfin a megfelelő foszfin-borán komplexszé (**21**) alakult át.<sup>25,26</sup>



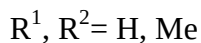
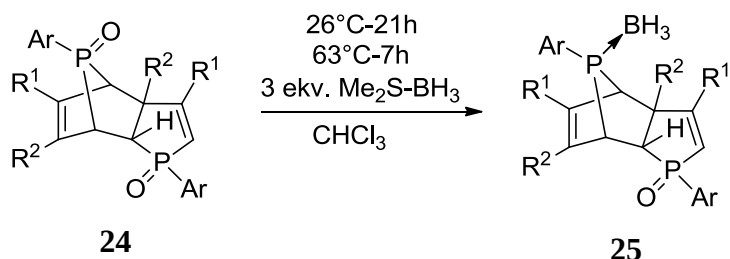
$\text{R}^1 = \text{Ph, 2-MeO-Ph, Naft, Et}$

$\text{R}^2 = \text{H, Me, Et}$

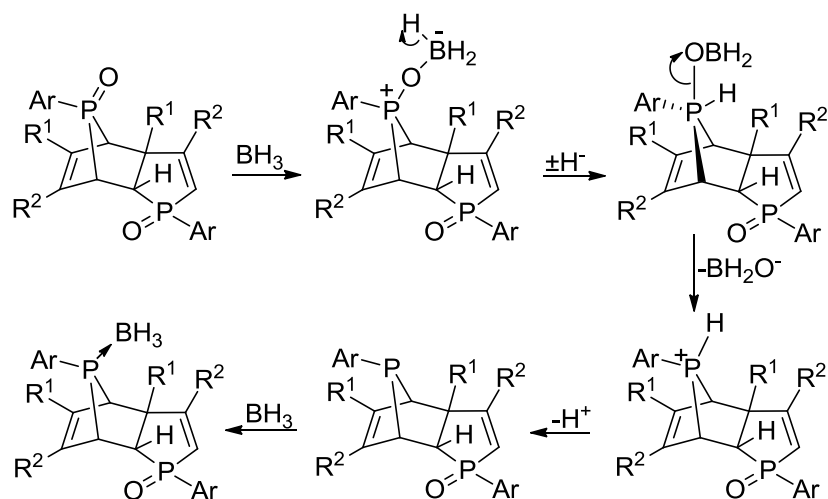
*Keglevich* és munkatársai foszfolán-oxid és foszfabiciklo[3.1.0]hexán-oxid-származékok (**22**) deoxigénezését és borán komplex képzését valósította meg „one-pot” szintézisben borán-dimetilszulfid reagenssel, ami tehát egyszerre volt redukálószer és borán-forrás. A reakció során a gyűrűs foszfin-oxidok (**22**) egy hidridátmenetet is magában foglaló addíció-eliminációs reakcióban deoxigéneződtek, majd ezt követően egy másik borán egységgel komplexálódtak (**23**).<sup>27,28</sup> Később ezt a módszert *Pietrusiewicz* és munkatársai kiterjesztették szekunder foszfin-oxidok redukciójára.<sup>29</sup>



Az említett kutatócsoport a foszfol-oxid dimerek, az ún. 7-foszfánorbornén-származékok (**24**) deoxigénezését és borán-komplexszé alakítását is megvalósították a  $\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$  reagenssel. A reakcióban az áthidaló  $\text{P}=\text{O}$  egység szelektíven alakult át foszfin-boránná (**25**).<sup>28,30</sup>



A mechanizmus (**1. ábra**) szerint az első lépés a borán nukleofil támadása az áthidaló  $\text{P}=\text{O}$  csoportra. Ezután egy hidridátmenettel kialakul egy pentakoordinált foszforatommal rendelkező intermedier.  $\text{BH}_2\text{O}^-$  csoport, majd protonvesztéssel kialakul a foszfin intermedier. Ezek után a foszfin reagál a feleslegben vett boránnal, és így kialakul a foszfin-borán (**25**).<sup>30</sup>

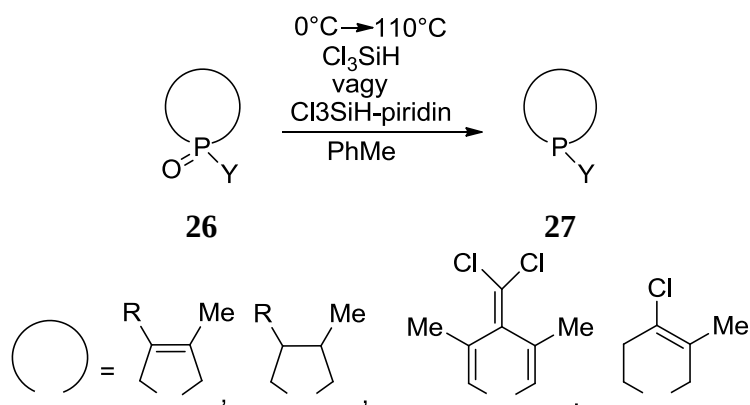


1. ábra

### 2.2.2. Szilános redukció

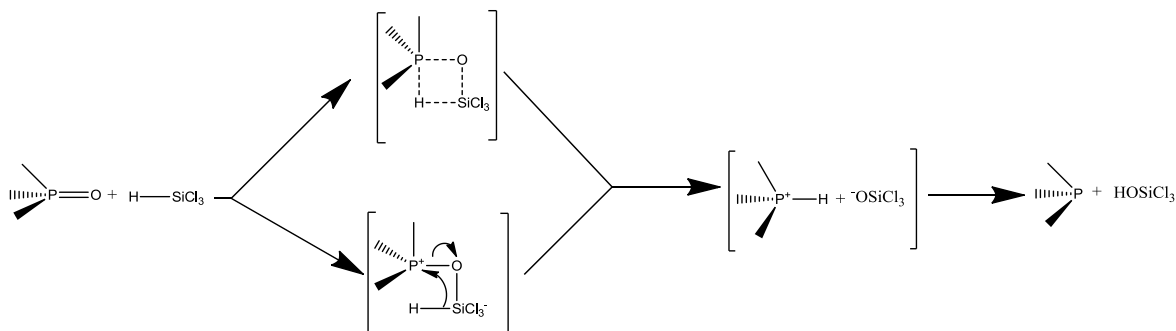
A P=O kötés deoxigénezésére leggyakrabban szilánokat, triklórszilánt, hexaklórdiszilánt és fenilszilánt, és polysziloxánokat alkalmaznak. Ily módon a legtöbb foszfin-oxid redukciója jó termeléssel megvalósítható. Emellett a szilánokkal megvalósított deoxigénezések térkémiái következményei jól ismertek. A reakciók során a foszfin-oxid és a szilán oldószeres elegyét általában 80-100°C között, azonban bizonyos esetekben 0-26°C között reagáltatják. Az így előállított foszfinokat desztillációval vagy kristályosítással izolálják.<sup>13,16,31,32</sup> Ellentétben a hidrides redukciókkal, a szilánok számos funkcióscsoport jelenlétében alkalmazhatóak szelektív P=O redukcióra. Többek között karboxilcsoportot tartalmazó foszfinok és vinil-foszfinok is előállíthatóak szilánokkal a megfelelő foszfin-oxidokból.<sup>33,34</sup>

A triklórszilán az egyik leggyakrabban alkalmazott redukálószer a foszfin-oxidok deoxigénezése során, mert könnyen alkalmazható és olcsó. A triklórszilán forráspontja 32°C, ezért alacsony hőmérsékleten dolgoznak, és általában feleslegben alkalmazzák. A triklórszilán alkalmazásának másik gyakori módja, hogy a reakcióelegyhez tercier amint (trietyl-amint vagy pirdint) adnak, ami komplexet képez a triklórszilánnal. Az így képződő komplexeket magasabb hőmérsékleten (80-110°C) is lehet alkalmazni.<sup>13</sup> Triklórszilánnal, illetve annak tercier amin komplexeivel számos aciklusos<sup>13,16,31,32</sup> és ciklusos foszfin-oxid (26) és foszfinsav-klorid (26) deoxigénezését is megvalósították.<sup>11,35,36</sup>



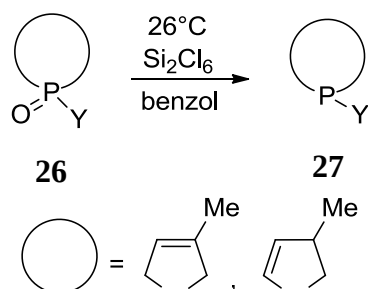
R=H, Me; Y=aryl, alkil, Cl

A triklórszilánnal elvégzett deoxigénezések legtöbb esetben retencióval játszódnak le (**2. ábra**). Például *Horner* és *Balzer* megállapította, hogy a triklórszilán-piridin komplexet alkalmazva retenció, viszont triklórszilán-trietilamin komplexet alkalmazva inverzió történik a P-aszimmetria centrumot tartalmazó vegyületek redukciója során. Később *Mislow* és munkatársai bebizonyították, hogy az triklórszilán mellett alkalmazott bázis báziserőssége befolyásolja, hogy retenció vagy inverzió történik.<sup>32,37,38</sup>



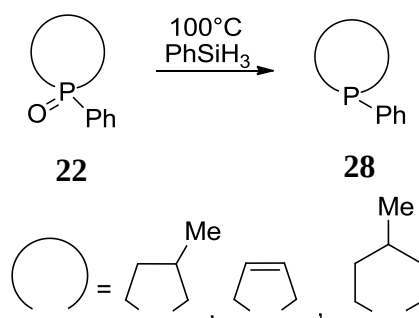
**2. ábra**

A triklórszilánhoz hasonlóan a hexaklórdiszilán ( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ) is általánosan alkalmazható P=O-kötés deoxigénezésére, azonban hátránya a magas ár.<sup>13,16,31</sup> A hexaklórdiszilánnal megvalósított deoxigénezések során általában inverzió történik,<sup>32,38,39</sup> de fenil-foszfetán-oxid-származékok esetén retenciót is megfigyeltek.<sup>40</sup> Az irodalomban több példát találni hexaklórdiszilán alkalmazására nyílt láncú<sup>16,31</sup> és gyűrűs foszfin-oxidok (**26**) valamint foszfinsav kloridok (**26**) deoxigénezésére.<sup>41,42</sup>

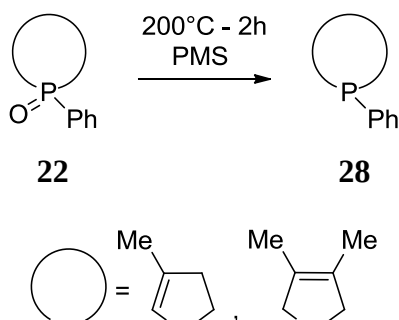


Y=aril, alkil, Cl

A fenilszilánt és difenilszilánt is elterjedten alkalmazzák deoxigénezésre, akár oldószer nélkül is.<sup>13,16,31</sup> Optikailag aktív P-aszimmetria centrumot tartalmazó foszfin-oxidok esetében retenciót figyeltek meg.<sup>32,41,43</sup> A fenilszilánok hátránya azonban, hogy drágák. Az aciklusos foszfin-oxidok mellett,<sup>34</sup> számos példát találni az irodalomban öt- és hattagú P-heterociklusok (22) fenilszilánnal megvalósított deoxigénezésére is.<sup>41,43,44</sup>



A metil-polisziloxán  $[-(\text{O}-\text{Si}(\text{Me})\text{H})_n]$ , MPS] is alkalmazható P=O-kötések redukciójához. *Fritzche* és munkatársai 2- és 3-foszfolén-oxidok (22) deoxigénezését írta le metil-polisziloxánnal 250°C-on oldószer nélkül.<sup>45</sup> *Lawrence* és *Lemaire* aciklusos foszfin-oxidok deoxigénezését metil-polisziloxánnal katalitikus mennyiségű titán-tetraizopropoxidot is alkalmazva valósította meg. Ezzel a módszerrel már 60-100 °C hőmérsékleten is lejátszódtak a deoxigénezési reakciók. Emellett azt is megállapították, hogy metil-polisziloxán és titán-tetraizopropoxid keverékével P-királis foszfin-oxidok deoxigénezése retencióval játszódik le.<sup>46-48</sup>

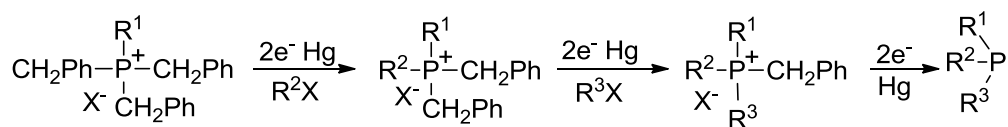


## 2.3. Foszfóniumsók redukciója

Foszfínok foszfóniumsókból is előállíthatók redukcióval. Az irodalomban számos példát találni foszfóniumsók elektrokémiai redukciójára, bázissal megvalósított hasítására, a termikus bontására, valamint hidridekkel megvalósított redukciójára.

### 2.3.1. Foszfóniumsók elektrokémiai redukciója

Foszfóniumsók elektrokémiai redukciója elsősorban higany katódot alkalmazva enyhe körülmények között 70-90°C-on 24 V-tal és 2-6 A áramerősséggel megvalósítható. Kírális foszfóniumsók elektrokémiai redukciója retencióval megy végbe.<sup>49,50</sup> Megfigyelték, hogy az alkalmazott katód anyagi minősége és a foszfóniumsó csoportjai befolyásolják a termékösszetételt. A benzilcsoport különösen könnyen hasítható elektrokémiai redukcióval.<sup>51,52</sup> Ezt kihasználva, P-aszimmetria centrumot tartalmazó foszfínokat állítottak elő a megfelelő tribenzil-foszfóniumsó benzil-csoportjainak sorozatos hasításával (3. ábra).<sup>31,53</sup>



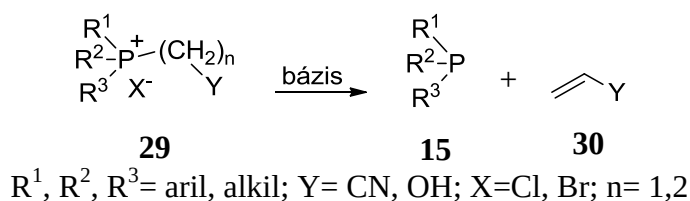
3. ábra

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{alkil, aril}$

### 2.3.2. Foszfóniumsók bázissal megvalósított hasítása

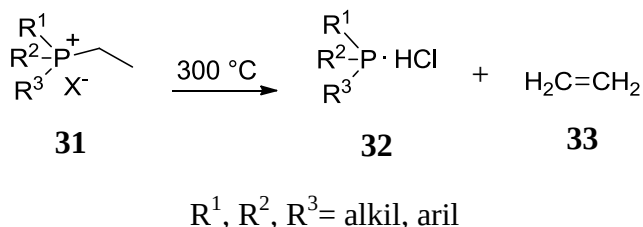
Jól ismert, hogy a foszfóniumsók alkálifém-hidroxidokkal a megfelelő foszfin-oxidokká hidrolizálhatóak. Az így előállított foszfin-oxidok pedig a 2.2 fejezetben bemutatott módszerekkel foszfinokká redukálhatóak. A P-aszimmetria centrumot tartalmazó foszfóniumsók hidrolízise sztereokémiai szempontból összetett, de általában inverzióval jár, ellentétben az elektrokémiai redukciókkal.<sup>31,32</sup>

Azonban bizonyos foszfóniumsók (29) bázisok jelenlétében  $\beta$ -eliminációval a megfelelő foszfinokká (15) alakíthatóak egy olefin (30) kilépése közben.<sup>31</sup> A  $\beta$ -eliminációval járó reakcióút elsősorban hidroximetil-, cinanoetil-csoportot tartalmazó foszfóniumsók esetében domináns, mert a kilépő olefint az Y csoport konjugációval stabilizálja. Hidroximetil-csoportot tartalmazó foszfóniumsók (29) lebontása során a foszfin (15) mellett formaldehid képződik. Bázisként hidroxidok, alkoxidok, cianidok és trietilamin használható.<sup>54-60</sup> P-aszimmetria centrumot tartalmazó foszfóniumsók (29) esetén a reakció retencióval játszódik le, így optikailag aktív foszfinok (15) állíthatók elő.<sup>61,62</sup>



### 2.3.3. Foszfóniumsók termikus lebontása

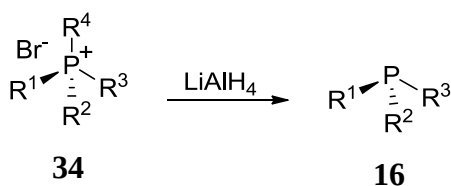
A foszfóniumsók 300°C feletti hőmérsékleten bomlanak így tercier foszfinok állíthatók elő. Jó termelést azokban az esetekben értek el, ha a foszfóniumsó etil-csoportot tartalmazott (31), mert ebben az esetben etilén (33) eliminálódott. Az így kapott hidroklorid-sóból (32) bázissal szabadították fel a megfelelő foszfint.<sup>31,63</sup>



### 2.3.4. Foszfóniumsók hidrides redukciója

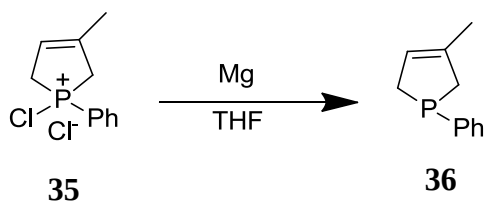
A foszfóniumsók (34) LiAlH<sub>4</sub>-del is redukálhatóak a megfelelő tercier foszfinokká (16). A redukciók abban az esetben valósíthatók meg jó termeléssel, ha a

foszfóniumsó (**34**) könnyen lehasadó csoportot (pl. benzilcsoport) tartalmaz.<sup>31,64</sup> Optikailag aktív foszfóniumsók LiAlH<sub>4</sub>-del megvalósított redukciója retencióval jár.<sup>65</sup>



### 2.3.5. Magnéziummal történő redukció

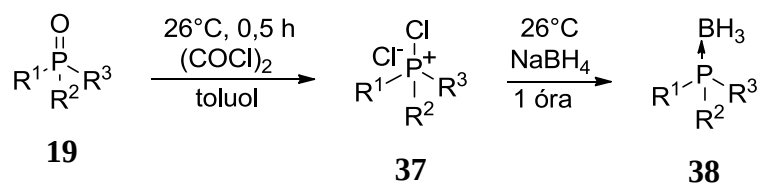
Aktivált magnézium is alkalmazható foszfóniumsók (**35**) redukciójára. Az irodalomban elsősorban gyűrűs foszfóniumsók (**35**) redukciójára használták ezt a módszert. Például az 1-klór-3-metil-1-fenil-foszfolénium-kloridot (**35**) magnéziummal reagáltatva 1-fenil-3-metil-3-foszfolént (**36**) lehet előállítani.<sup>4,66-69</sup>



## 2.4. Foszfin-boránok előállítása

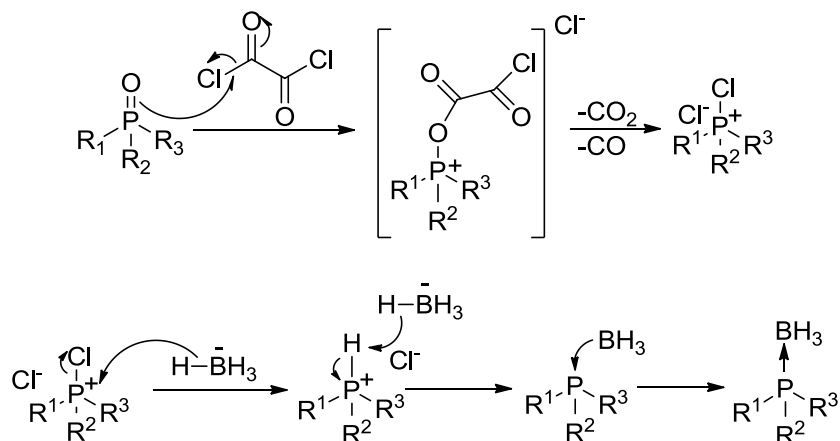
A foszfinok borán komplexszé alakítása azért előnyös, mert ezek a vegyületek levegőn stabilak és a foszfin prekursorak tekinthetők, mert a borán komplexeket szekunder aminokkal foszfinokká lehet alakítani.<sup>25,27,70</sup> Mivel ez egy egyensúlyi reakció, ezért amin felesleget kell alkalmazni.

*Gilheany* és munkatársai az elmúlt években megvalósították elsősorban aciklusos szekunder és terciér foszfin-oxidok „one-pot” reakcióban történő deoxigénezését és borán komplexszé alakítását. Ennek a módszernek a lényege, hogy a foszfin-oxidokat (**19**) oxalil-kloriddal a megfelelő klór-foszfónium-sóvá (**37**) alakítják, majd ezt<sup>71-73</sup> NaBH<sub>4</sub> diglimes oldatával reagáltatják. Optikailag aktív származékok estén a reakció racemizációval járt.<sup>73</sup>



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{alkil, aril}$

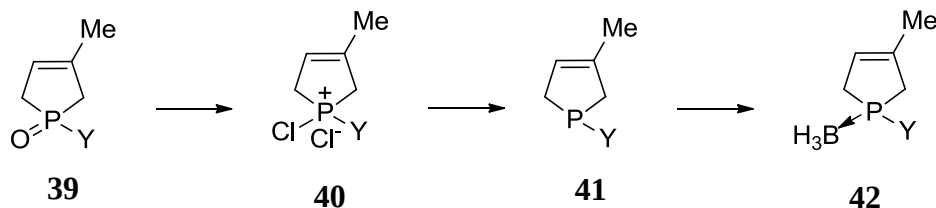
A szerzők a 3. ábrán látható mechanizmust valószínűsítették. A foszfin-oxid (**19**) és az oxalil-klorid reakciójával a megfelelő foszfóniumsó (**37**) keletkezik. Majd ezzel reagál a nátrium borohidrid hidrid átmenet közben. A keletkező foszfin, pedig azonnal borán-komplexszé (**38**) alakul a reakció körülményei között (**4. ábra**).<sup>71</sup>



**4. ábra**

### 3. Saját munka

A kutatócsoport munkájába bekapcsolódva azt tűztük ki célul, hogy 1-szubsztituált-3-metil-3-foszfólen-1-oxidokra (**39**) kiterjesszük az irodalmi rész 2.4 alfejezetében már bemutatott eljárást, amely során elsősorban aciklusos foszfin-oxidok (**19**) deoxigénezését és borán-komplekképzését kísérelték meg foszfóniumsó (**37**) intermediereken keresztül.<sup>71-73</sup>



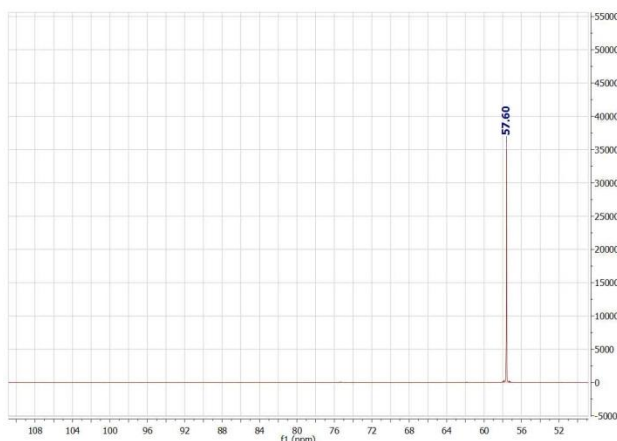
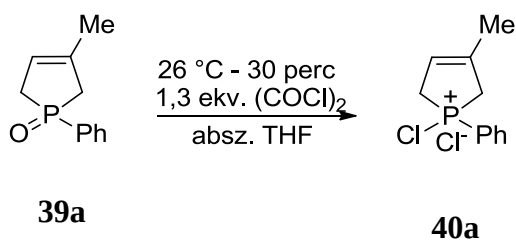
Y = Ph (**a**), 2-MePh (**b**), 4-MePh (**c**) Naft (**d**), <sup>n</sup>Bu (**e**), <sup>i</sup>Bu (**f**), <sup>i</sup>Pent (**g**)

A kutatócsoportban korábban a 3-foszfólen-oxidok (**39**) deoxigénezését szilánokkal már megvalósították,<sup>35</sup> de a TDK munkám során megvalósítani kívánt reakciót zöldkémiai szempontból előnyösebbnek tűnt. Emellett az előállítani kívánt foszfólen-boránok (**42**) védett foszfinként (**41**) értékes kiindulási anyagok lehetnek átmenetifém-foszfólen-komplexek szintéziséhez is.

#### 3.1. 1-Fenil-3-metil-3-foszfólen-1-oxid (**39a**) és oxalil-klorid reakciójának vizsgálata

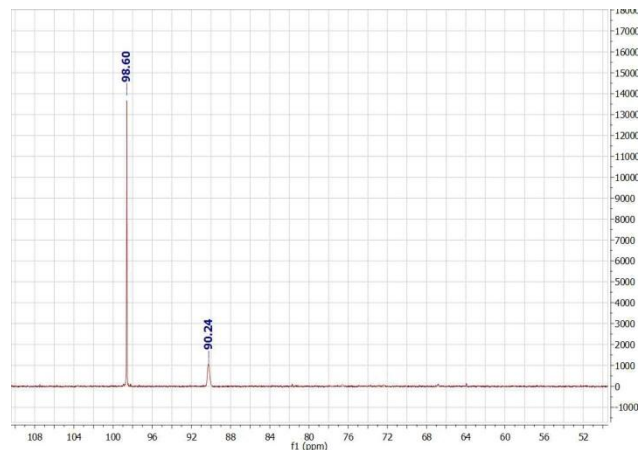
TDK munkám során először a 1-fenil-3-metil-3-foszfólen-1-oxidra (**39a**) kívántuk kiterjeszteni a már említett deoxigénezési és borán-komplekképzési reakciót. Emellett az optimális reakciókörülmények felderítését is célul tűztük ki minden reakciólépéshez.

Első lépésként az 1-fenil-3-metil-3-foszfólen-1-oxid (**39a**) és az oxalil-klorid reakcióját vizsgáltuk. Az 1-fenil-3-metil-3-foszfólen-1-oxid (**39a**) és száraz tetrahydrofuran elegyéhez cseppenként hozzáadtunk 1,3 ekvivalens oxalil-kloridot és reakcióelegyet N<sub>2</sub> atmoszférában reagáltattuk 26°C-on. A fél óra reakcióidő után vett minta <sup>31</sup>P NMR spektruma a 6. ábrán látható. Ezt összehasonlítva 1-fenil-3-metil-3-foszfólen-1-oxid (**39a**) <sup>31</sup>P NMR spektrumával (**5. ábra**) megállapítható, hogy a fenil-foszfólen-oxid (**39a**) teljes konverzióval átalakult a megfelelő foszfónium-sóvá (**40a**)



**5. ábra**

Az 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxid (**39a**)  
<sup>31</sup>P NMR spektruma



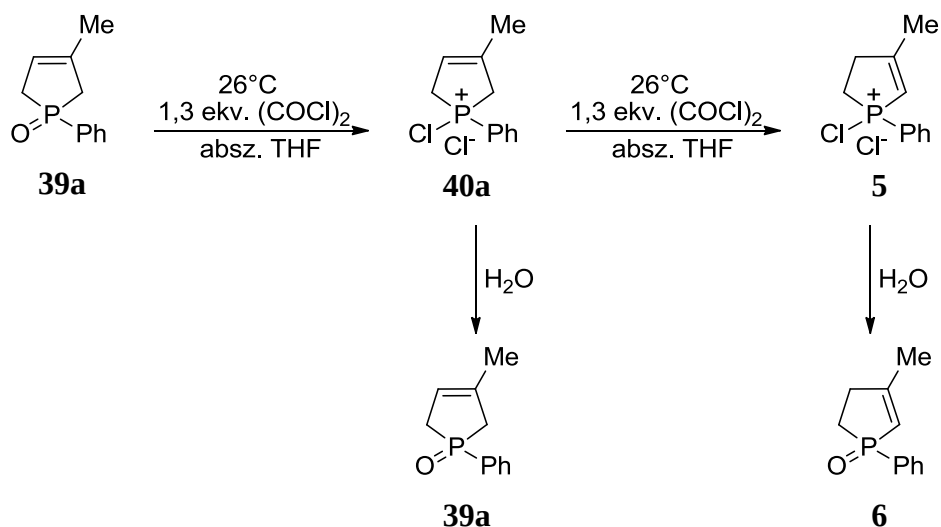
**6. ábra**

A foszfólium-sók (**5** és **40a**) <sup>31</sup>P NMR  
 spektruma

Az 6. ábrán látható <sup>31</sup>P NMR spektrumon az látható, hogy a reakcióelegy 3:1 arányban tartalmazott egy major és egy minor terméket. Az irodalomban talált <sup>31</sup>P NMR eltolódási értékek alapján megállapítottuk, hogy a major izomer klór-3-foszfólium-só (**40a**) mellett ( $\delta = 98,6$  ppm) a megfelelő klór-2-foszfólium-só (**5**) is képződött ( $\delta = 90,2$  ppm) minor komponensként.<sup>5</sup> A melléktermék (**5**) megjelenése feltehetően azzal magyarázható, hogy az 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxid (**39a**) és az oxalil-klorid reakciója során keletkező klór-3-foszfólium-só (**40a**) a reakciókörülmények között átizomerizálódik a termodinamikailag stabilabb klór-2-foszfólium-sóvá (**5**).

Mivel végső célunk a 3-foszfolén-oxidok (**39a**) átalakítása volt a megfelelő 3-foszfolén-boránokká (**42a**), ezért vizsgálni kívántuk a klór-3-foszfólium-só (**40a**) izomerizációjának sebességét. Ehhez 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxid (**39a**) és az oxalil-klorid reakcióját 3 napon át követtük. Az 1. táblázatban található reakcióidők után a keletkező klór-foszfólium-sókat (**5** és **40a**) vízzel elhidrolizáltuk a megfelelő 2- és 3-

foszfolén-oxidokká (**6** és **39a**), ezáltal mintegy befagyasztva a klór-foszfolíumsók (**5** és **40a**) izomerizációs reakcióját. A nyers termék  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumából határoztuk meg 2- és 3-foszfolén-oxidok (**6** és **39a**) arányát (**1. táblázat**).



**1. táblázat:** 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxid (**39a**) izomerizációja 1-fenil-3-metil-2-foszfolén-1-oxiddá (**6**)

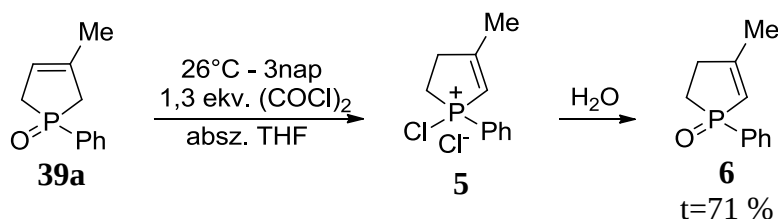
| Reakcióidő | ( <b>39a</b> )<br>(%) | ( <b>6</b> )<br>(%) |
|------------|-----------------------|---------------------|
| 5 perc     | 100                   | 0                   |
| 30 perc    | 73                    | 27                  |
| 1 óra      | 41                    | 59                  |
| 3 óra      | 28                    | 72                  |
| 8 óra      | 11                    | 89                  |
| 3 nap      | 0                     | 100                 |

A 2- és 3-foszfolén-oxidok (**39a** és **6**) arányából következtettük az izomerizáció sebességére. Az 1. táblázatban található adatok azt mutatják, hogy 5 perc reakcióidő után még nincs izomerizáció, mert a hidrolízissel 100%-ban visszakaptuk az 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxidot (**39a**). Egy külön kísérletben megbizonyosodtunk arról, hogy 5 perc reakcióidő elég a várt klór-foszfolíumsó (**40a**) kialakulásához. A fenil-3-foszfolén-oxid (**39a**) és az oxalil-klorid reakciójában 5 perc után mintát vettünk, aminek  $^{31}\text{P}$  NMR spektruma azt mutatta, hogy 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxid (**39a**) már 5 perc reakcióidő után is 100%-os konverzióval átalakult a várt foszfolíumsóvá (**40a**).

Megfigyeltük továbbá, hogy az 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxid (**39a**) és az oxalil-klorid reakciójának előrehaladtával az izomerizáció mértéke nő, ugyanis a termodinamikailag stabilisabb klór-2-foszfólium-sóból (**5**) hidrolízissel kapott 2-foszfolén-oxid (**6**) növekvő mennyiségben volt jelen. Három nap reakcióidő után az izomerizáció teljesen végbement. Az eredmények alapján tehát megállapítható, hogy 5 perc reakcióidő is elég, hogy a fenil-3-foszfolén-oxid (**39a**) izomerizáció nélkül a megfelelő klórfoszfóliumsóvá (**40a**) alakuljon át.

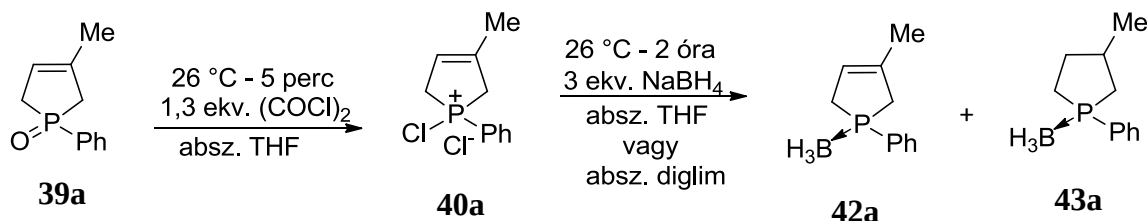
Ezek a megfigyelések szintetikus szempontból is fontosak, hiszen lehetőséget biztosítanak arra, hogy az 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxidot (**39a**) a megfelelő 2-foszfolén-oxiddá (**6**) alakítsuk. Általában a 2- illetve 3-foszfolén-oxidokat (**6** és **39**) a McCormack cikloaddíciónban alkalmazott reagensek megfelelő megválasztásával lehet előállítani. Bár ismert szintetikus tapasztalat, hogy a 3-foszfolén-oxidok (**39**) 200°C hőmérséklet felett a megfelelő 2-foszfolén-oxidokká (**6**) izomerizálódnak, az irodalomban azonban nem található olyan eljárás, amellyel a 3-foszfolén-oxidok (**39**) a termodinamikailag stabilisabb 2-foszfolén-oxiddá (**6**) alakíthatóak. A kutatócsoportban is megfigyelték az 1-hidroxi-3-metil-3-foszfolén-1-oxid (**8**) direkt és alkilező észterezésénél a megfelelő 2-foszfolén-oxid származékok képződését, de ezek mennyisége kevesebb volt, mint 2% termikus körülmények között. Mikrohullámú besugárzás hatására ugyanakkor 7-25%-ban játszódott le izomerizáció.<sup>74,75</sup>

Megfigyeléseinket felhasználva az 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxidot (**39a**) és az oxalil-kloridot 3 napig reagáltatva, majd a keletkező klór-2-foszfólium-sót (**5**) elhidrolizálva 100% konverzióval kaptuk a 1-fenil-3-metil-2-foszfolén-1-oxidot (**6**), amit oszlopkromatográfiás tisztítása után 71% preparatív termeléssel tudtunk előállítani.



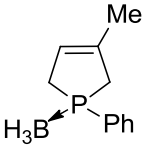
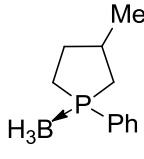
### 3.2. A klór-3-foszfólium-só reakciója (55a) NaBH<sub>4</sub>-del

Az irodalomban leírt módszert követve,<sup>71</sup> megkíséreltük a keletkezett klórfoszfólium-sót (**40a**) NaBH<sub>4</sub>-del a megfelelő foszfolén-boránná (**42a**) alakítani, ebben az esetben is az 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxidot (**39a**) használva a modellvegyületként.



A már bemutatott módon első lépésben az 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxidot (**39a**) oxalil-kloriddal reagáltattuk 5 percig tetrahydrofuranban 26°C-on. Majd ehhez adtuk a NaBH<sub>4</sub> reagenst tetrahydrofurános szuszpenzióként. A reakciót 2 órán keresztül 26°C-on végezve 15% konverzióval tudtuk előállítani a fenil-foszfolén-boránt (**42a**) (2. táblázat, 1. kísérlet). A reakciót 66°C-on is elvégezve a konverzió kis mértékben nőtt (18%) (2. táblázat, 2. kísérlet). Ezek az eredmények azzal magyarázhatóak, hogy a NaBH<sub>4</sub> gyengén oldódik tetrahydrofuranban, így a reakcióelegyben lévő klórfoszfólium-só (**40a**) nem tud a NaBH<sub>4</sub> teljes mennyiségével reagálni. A reakcióelegy vizes feldolgozása során pedig a klórfoszfólium-só (**40a**) visszaalakul a megfelelő 1-fenil-3-foszfolén-oxiddá (**39a**). Mivel a NaBH<sub>4</sub> jól oldódik diglimben, egy másik reakcióban a klórfoszfólium-sót (**40a**) NaBH<sub>4</sub> diglimmel készült oldatával reagáltattuk. Ebben az esetben a konverzió 100% volt, de termékként kizárólag a megfelelő fenil-foszfolén-boránt (**43a**) kaptuk, mert a nagy NaBH<sub>4</sub> felesleg miatt a kettőskötés is redukálódott a P-heterociklusban.

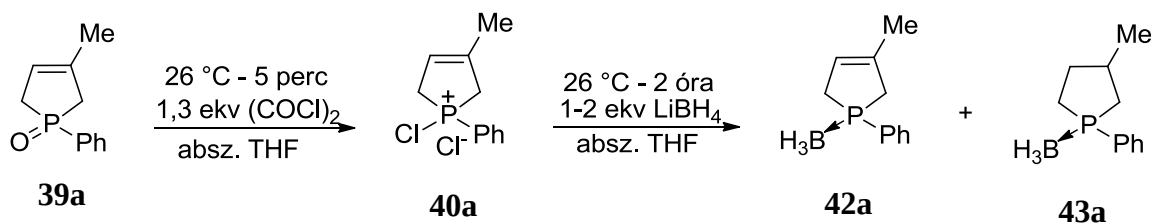
**2. táblázat:** Klórfoszfólium-só (**40a**) reakciója NaBH<sub>4</sub>-del

| Sorszám | NaBH <sub>4</sub><br>(ekv.) | Oldószer        | T<br>(°C) | Konverzió<br>(%) | <br><b>(42a)</b><br>(%) | <br><b>(43a)</b><br>(%) |
|---------|-----------------------------|-----------------|-----------|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.      | 3                           | tetrahidrofurán | 26        | 15               | 15                                                                                                         | 0                                                                                                          |
| 2.      | 3                           | tetrahidrofurán | 66        | 18               | 18                                                                                                         | 0                                                                                                          |
| 3.      | 3                           | diglim          | 26        | 100              | 0                                                                                                          | 100                                                                                                        |

### 3.3. Klór-3-foszfólium-só (55a) reakciója LiBH<sub>4</sub>-del

Munkánk folytatásaként vizsgálni kívántuk, hogy a NaBH<sub>4</sub> helyett LiBH<sub>4</sub> reagenssel is megvalósítható-e az 1-fenil-1-klór-3-foszfólium-só (**40a**) redukciója. A LiBH<sub>4</sub> 2 M-os tetrahidrofurános oldatként kapható a kereskedelemben. Ezáltal kívántuk kiküszöbölni a NaBH<sub>4</sub> esetében tapasztalt alacsony konverziót, amit a NaBH<sub>4</sub> tetrahidrofuránban való alacsony oldhatósága okozott.

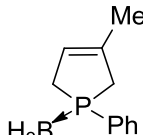
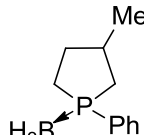
A korábban megállapított optimális reakciókörülmények között először az 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxidot (**39a**) reagáltattuk oxalil-kloriddal tetrahidrofuránban 26°C-on. Ezt követően egy ekvivalens LiBH<sub>4</sub>-et adtunk a reakcióelegyhez 2 M-os tetrahidrofurános oldatként, így 93%-os konverzióval kaptuk a várt 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-boránt (**42a**) (**3. táblázat**, 1. kísérlet).



LiBH<sub>4</sub> mennyiségét 3 ekvivalensre növelve a foszfolén-gyűrűben található kettőskötés redukálódott, és így kizárólag fenil-foszfolán-borán (**42a**) képződött (**3. táblázat**, 3. kísérlet). Vizsgálni kívántuk, hogy a hőmérséklet hogy befolyásolja a redukciót. A LiBH<sub>4</sub> reagenssel elvégzett reakció hőmérsékletét -78°C-ra csökkentve a konverzió 74%-ra csökkent ellentétben a 26°C-on tapasztalt 93%-kal (**3. táblázat**, 1. és 34.

kísérlet). A redukciós lépést 66°C-on elvégezve szintén a konverzió csökkenését tapasztaltuk (**1. táblázat**, 4.kísérlet). Ezek alapján klórfoszfólium-só (**40a**) redukcióhoz az egy ekvivalens LiBH<sub>4</sub> reagenst 26°C hőmérsékletet tekintettük optimálisnak.

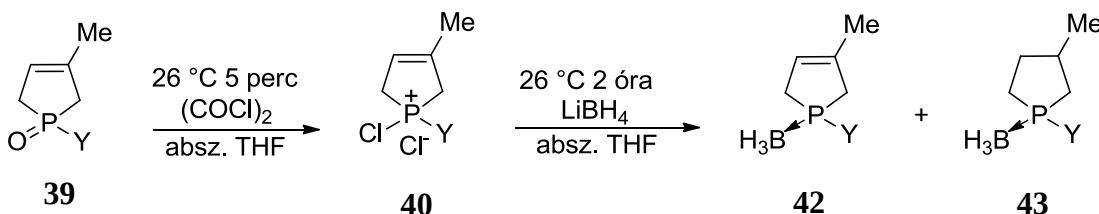
**3. táblázat:** Az 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-borán (**52a**) előállítása

| Sorsz. | (COCl) <sub>2</sub> | Idő<br>(perc) | T<br>(°C) | LiBH <sub>4</sub> | Idő<br>(óra) | T<br>(°C) | Konverzió<br>(%) <sup>a</sup> | <br>( <b>42a</b> )<br>(%) <sup>a</sup> | <br>( <b>43a</b> )<br>(%) <sup>a</sup> |
|--------|---------------------|---------------|-----------|-------------------|--------------|-----------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.     | 1,3                 | 5             | 26        | 1                 | 2            | 26        | 93                            | 93                                                                                                                        | 0                                                                                                                         |
| 2.     | 1,3                 | 5             | 26        | 3                 | 2            | 26        | 100                           | 0                                                                                                                         | 100                                                                                                                       |
| 3.     | 1,3                 | 5             | 26        | 1                 | 2            | -78->26   | 74                            | 74                                                                                                                        | 0                                                                                                                         |
| 4.     | 1,3                 | 5             | 26        | 1                 | 2            | 66        | 82                            | 82                                                                                                                        | 0                                                                                                                         |

<sup>a</sup> <sup>31</sup>P NMR alapján

### 3.4. 1-Subsztituált-3-metil-3-foszfolén-boránok (**52**) előállítása

Az 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-borán (**42a**) szintézise során 3.1 és 3.3 fejezetekben megállapított optimális reakciókörülményekkel megkíséreltük aril-, illetve alkil-subsztituált-3-metil-3-foszfolén-boránok (**42**) előállítását is (**4. táblázat**). A megfelelő foszfolén-oxidokat (**39**) először 1,3 ekvivalens oxalil-kloriddal reagáltattuk 26°C-on 5 percig, majd az első lépésében *in situ* képződött klórfoszfólium-sókat (**40**) 1-1,2 ekvivalens LiBH<sub>4</sub> reagenssel 2 óra reakcióidővel redukáltuk.



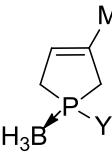
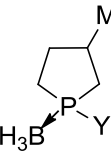
Y = Ph (**a**), 2-MePh (**b**), 4-MePh (**c**) Naft (**d**), <sup>n</sup>Bu (**e**), <sup>i</sup>Bu (**f**), <sup>i</sup>Pent (**g**)

A várt foszfolén-boránokat (**42**) 40-93%-os konverzióval és 27-56% preparatív termeléssel tudtuk előállítani (**4. táblázat**). A fenil-, <sup>n</sup>butil- <sup>i</sup>butil- és <sup>i</sup>pentil-3-foszfolén-boránok (**52a** és **52e-g**) ismertek voltak az irodalomban, ezért szerkezetüket elég volt

$^{31}\text{P}$  NMR spektroszkópiával igazolni. A (2-metilfenil)- és (1-naftil)-3-foszfólorán-boránok (**52b, d**) új vegyületek, így szerkezetüket  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  és  $^1\text{H}$  NMR spektroszkópiával, illetve nagy felbontású tömegspektrometriával azonosítottuk.

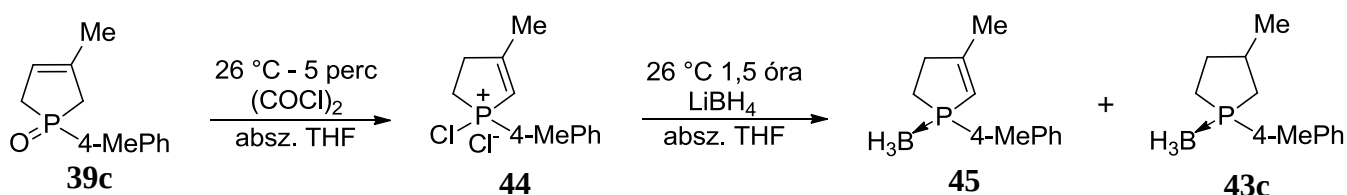
Megállapítható, hogy az aril-foszfólorán-oxidok (**39a-d**) magasabb konverzióval alakíthatóak foszfólorán-boránokká (**42**), mint a megfelelő alkil-származékok (**39e-g**) (68-93% versus 40-46%) (**4. táblázat**, 1-4. és 5-9. kísérlet). Megfigyeltük, hogy a klór-3-foszfólorán-sók (**40**) redukciója érzékeny a  $\text{LiBH}_4$  mennyiségére, ugyanis az 1,1 illetve 1,2 ekvivalens  $\text{LiBH}_4$  reagenssel végezve a redukciót bizonyos esetekben a megfelelő foszfólorán-borán (**43**) képződését tapasztaltuk (**4. táblázat**, 3. és 8. kísérlet). Az 1-(2-metilfenil)-foszfólorán-oxid (**39b**) esetében megfigyeltük, hogy 1,1 ekvivalens  $\text{LiBH}_4$  alkalmazása esetén a megfelelő redukált foszfólorán-borán (**43b**) is keletkezett a 3-foszfólorán-borán (**42b**) mellett (**4. táblázat**, 2-3. kísérlet). Vizsgáltuk, hogy a  $\text{LiBH}_4$  mennyiségének változtatásával növelhető-e alkil-foszfólorán-oxidok (**39e-g**) konverziója a megfelelő alkil-foszfólorán-boránokká (**42e-g**). Modellvegyületnek az  $i$ -pentil-3-metil-3-foszfólorán-oxidot (**39g**) tekintettük. Az  $i$ -pentil-foszfólorán-klorid (**40g**) redukciójánál azt tapasztaltuk, hogy a  $\text{LiBH}_4$  mennyiségét 1,2 ekvivalensre növelve a konverzió 72%-ra nőtt a kezdeti 45%-hoz képest. Azonban ebben az esetben is előtérbe került a foszfólorán-gyűrű kettőskötésének redukciója, ugyanis a nyerstermékben a megfelelő foszfólorán-borán (**43g**) is megjelent 22%-ban. 2 Ekvivalens  $\text{LiBH}_4$  reagenst alkalmazva viszont 100%-os konverzióval kizárólag csak az  $i$ -pentil-foszfólorán-borán (**43g**) képződött (**4. táblázat**, 7-9. kísérlet). Tapasztalatainkat felhasználva az alkil-foszfólorán-boránok (**42e-g**) előállításához 1-1,1 ekvivalens  $\text{LiBH}_4$  mennyiség bizonyult optimálisnak, mert ilyen  $\text{LiBH}_4$  mennyiséget alkalmazva nem keletkeznek foszfólorán-boránok (**43**) (**4. táblázat**, 5-7. kísérlet).

**4. táblázat:** 1-Szubsztituált-3-metil-3-foszfolén-boránok (42) előállítása

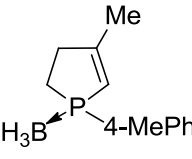
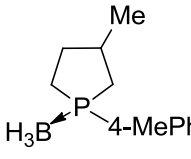
| Sorsz. | Y                 | LiBH <sub>4</sub><br>(ekv.) | Idő<br>(óra) | T<br>(°C) | Konverzió<br>(%) <sup>a</sup> | <br>(42)<br>(%) <sup>a</sup> | <br>(43)<br>(%) <sup>a</sup> | Termelés<br>(42)<br>(%) |
|--------|-------------------|-----------------------------|--------------|-----------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1.     | Ph                | 1                           | 2            | 26        | 93                            | 93                                                                                                             | 0                                                                                                               | 56                      |
| 2.     | 2-MePh            | 1                           | 2            | 26        | 68                            | 68                                                                                                             | 0                                                                                                               | 34                      |
| 3.     | 2-MePh            | 1,1                         | 2            | 26        | 62                            | 52                                                                                                             | 10                                                                                                              | -                       |
| 4.     | Naft              | 1                           | 2            | 26        | 93                            | 93                                                                                                             | 0                                                                                                               | 45                      |
| 5.     | <sup>n</sup> Bu   | 1,1                         | 2            | 26        | 46                            | 46                                                                                                             | 0                                                                                                               | 30                      |
| 6.     | <sup>i</sup> Bu   | 1,1                         | 2            | 26        | 40                            | 40                                                                                                             | 0                                                                                                               | 32                      |
| 7.     | <sup>i</sup> Pent | 1                           | 2            | 26        | 45                            | 45                                                                                                             | 0                                                                                                               | 27                      |
| 8.     | <sup>i</sup> Pent | 1,2                         | 2            | 26        | 72                            | 50                                                                                                             | 22                                                                                                              | -                       |
| 9.     | <sup>i</sup> Pent | 2                           | 2            | 26        | 100                           | 0                                                                                                              | 100                                                                                                             | -                       |

<sup>a</sup> <sup>31</sup>P NMR alapján

Az 1-(4-metilfenil)-3-metil-3-foszfolén-1-oxidot (**39c**) szintén megkíséreltük a megfelelő 3-foszfolén-boránná (**42c**) alakítani az optimálisnak talált reakciókörülmények között, azonban minden esetben kizárólag csak a megfelelő 2-foszfolén-borán (**45**) képződött, melynek szerkezetét <sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C és <sup>1</sup>H NMR spektroszkópiával határoztuk meg. Feltételezhető, hogy az 1-(4-metilfenil)-3-metil-3-foszfolén-1-oxid (**39c**) és az oxalil-klorid reakciója során már 5 perc után is a 2-foszfólium-só (**44**) keletkezik, ami LiBH<sub>4</sub>-del reagálva a megfelelő 2-foszfolén-borán (**45**) kialakulásához vezet. 1-(4-metilfenil)-3-metil-3-foszfolén-1-oxidot (**39c**) redukciója esetén is megfigyeltük, hogy a LiBH<sub>4</sub> mennyiségét növelve nő a megfelelő foszfolén-borán (**43c**) mennyisége (5. táblázat, 1. és 2. kísérlet)



**5. táblázat:** Az 1-(4-metilfenil)-3-metil-2-foszfolén-borán (**56**) előállítása

| Sorsz. | LiBH <sub>4</sub><br>(ekv.) | Idő<br>(óra) | T<br>(°C) | Konverzió<br>(%) <sup>a</sup> | <br><b>(45)</b><br>(%) <sup>a</sup> | <br><b>(43c)</b><br>(%) <sup>a</sup> | Termelés<br><b>(45)</b><br>(%) |
|--------|-----------------------------|--------------|-----------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| 1.     | 1,1                         | 2            | 26        | 52                            | 52                                                                                                                    | 0                                                                                                                       | 42                             |
| 2.     | 1,2                         | 2            | 26        | 75                            | 42                                                                                                                    | 33                                                                                                                      | -                              |

<sup>a</sup> <sup>31</sup>P NMR alapján

### 3.5. Az eredmények alkalmazása és jövőbeli tervek

Mivel kutatócsoportunk intenzíven vizsgálja a P-aszimmetria centrumot tartalmazó P-heterociklusok enantiomerjeinek előállítását, így TDK munkám folytatásaképpen a diplomamunkám során részletesen vizsgálni kívánjuk, hogy a dolgozatban bemutatott deoxigénezési eljárásnak milyen sztereokémiai következményei vannak. Emellett a 3-foszfolén-oxidokból (**39**) oxalil-kloriddal előállítható klór-foszfólium-sók (**40** és **5**) is értékes intermedierek, hiszen királis alkoholokkal reagáltatva őket egymással diasztereomer viszonyban lévő alkoxi-foszfólium-sók állíthatóak elő, előnyösen nem 1:1 arányban. Az így kapott, egyik optikailag aktív diasztereomerben dúsabb alkoxi-foszfólium-só keverék pedig különböző reagensekkel a megfelelő nem racém összetételű foszfolénekké (**41**), foszfolén-boránokká (**42**) és foszfolén-oxidokká (**39**) alakítható. A jövőben tervezzük ezeknek a reakcióknak is a vizsgálatát, hogy egy új módszert dolgozzunk optikailag aktív foszfolén-származékok előállítására.

## 4. Kísérletek részletes leírása

### 4.1. Alkalmazott analitikai módszerek, műszerek

A  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ , és  $^1\text{H}$  NMR spektrumok Bruker Av-300 vagy Bruker DRX-500 készüléken 121,5, 75,5 és 300 vagy 202,4, 125,7 és 500 MHz-en készültek. Az oldószer  $\text{CDCl}_3$  volt. A kémiai eltolódásokat 85%-os foszforsavhoz, illetve TMS-hez viszonyítva adtam meg. A kémiai eltolódások ppm-ben, a csatolások Hz-ben értendők.

Az oszlopkromatográfiás elválasztások szilikagél adszorbens alkalmazásával történtek.

### 4.2. Foszfolén-oxidok előállítása

Az 1-fenil-, 1-(2-metil-fenil)-, 1-naftil-, 1-(4-metil-fenil)-, 1-butil-, 1-izobutil-, 1-izopentil-3-metil-3-foszfolén-1-oxidot (**39a-g**) az irodalomban ismert módon állítottuk elő.<sup>2,4,6-9</sup>

### 4.3. 1-Fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxid (**39a**) reakciója oxalil-kloriddal

Egy száraz gömblombikot hűtővel és gázbevezető csomaggal szereltünk fel. 0,23 g (1,2 mmol) 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxid (**39a**) feloldottunk 3 ml oxigénmentesített absz. tetrahidrofuranban, majd hozzácsepegtettünk 0,13 ml (1,5 mmol) oxalil-kloridot és  $\text{N}_2$  atmoszférában öt perc reakcióidő után mintát vettünk, ami 100%-ban az 1-fenil-1-klór-3-foszfólium-kloridot (**40a**) tartalmazta.  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  98,6 ( $\delta_{\text{lit.}}$  97,5)<sup>5</sup>

A reakciót ugyanígy 3 nap reakcióidővel is elvégeztük 0,2g (1,0 mmol) 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxidból (**39a**) kiindulva. A reakcióelegy 100%-ban az 1-fenil-1-klór-2-foszfólium-kloridot (**5**) tartalmazta.  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  90,2 ( $\delta_{\text{lit.}}$  94,2)<sup>5</sup>

### 4.4. Izomerizációs reakció

Egy száraz gömblombikot hűtővel és gázbevezető csomaggal szereltünk fel. 0,22 g (1,2 mmol) 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxidot (**39a**) feloldottunk 3 ml absz. oxigénmentesített tetrahidrofuranban 0,13 ml (1,5 mmol) oxalil-kloridot csepegtettünk hozzá, majd  $\text{N}_2$  atmoszférában az 1. táblázatban megadott ideig reagáltattuk. Ezt követően 2 ml vízzel hidrolizáltuk a reakcióelegyet. Ezután 3x2 ml diklórmetánnal extraháltuk azt. Az egyesített szerves fázist  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -tal szárítottuk, szűrtük bepároltuk. A nyers termék az 1.

táblázatban megadott összetételben tartalmazta az 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxidot (**39a**) és az 1-fenil-3-metil-2-foszfolén-1-oxidot (**6**).

**6. táblázat:** 1-fenil-3-metil-2-foszfolén-oxid (**6**) és 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-oxid (**39a**) kémiai eltolódás értékei

|            | $\delta$<br>(CDCl <sub>3</sub> ) | $\delta_{\text{lit.}}$<br>(CDCl <sub>3</sub> ) | Hivatkozás |
|------------|----------------------------------|------------------------------------------------|------------|
| <b>39a</b> | 57,8                             | 57,2                                           | [4]        |
| <b>6</b>   | 61,6                             | 61,8                                           | [76]       |

#### 4.5. 1-Fenil-3-metil-2-foszfolén-1-oxid (**6**) előállítása

Egy száraz gömblombikot hűtővel és gázbevezető csomaggal szereltünk fel. 0,2 g (1,1 mmol) 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxidot (**39a**) feloldottuk 3 ml oxigénmentesített absz. tetrahydrofuranban, majd hozzácsépegettünk 0,12 ml (1,4 mmol) oxalil-kloridot és N<sub>2</sub> atmoszférában 3 napot kevertettük. Ezután 2 ml vízzel elhidrolizáltuk a reakcióelegyet, amit 3x2 ml diklórmétánnal extraháltuk. Az egyesített fázist Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-tal szárítottuk, szűrtük bepároltuk és így 0,19g (92%) nyersterméket kaptunk. Ezt oszlopkromatográfiával tisztítottuk (szilikagél, eluens: diklórmétán-metanol 97:3), és így 0,14 g (71%) 1-fenil-3-metil-2-foszfolén-1-oxidot (**6**) kaptunk. <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  61,6 ( $\delta_{\text{lit.}}$  61,8)<sup>76</sup>

#### 4.6. 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-borán (**42a**) előállítása NaBH<sub>4</sub>-el

Egy száraz gömblombikot hűtővel és gázbevezető csomaggal szereltünk fel. 0,21 g (1,1 mmol) 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-1-oxid (**39a**) és 3 ml oxigénmentesített absz. tetrahydrofuran oldatához 0,12 ml (1,4 mmol) oxalil-kloridot adagoltunk és 5 percig 26°C-on kevertettük. Ezután 0,12 g (3,3 mmol) NaBH<sub>4</sub> 3 ml absz. diglimmal készült oldatát adtuk a reakcióelegyhez. Két óra reakcióidő után reakcióelegyet vákuumban bepároltuk, 2 ml diklórmétánt adtunk hozzá, majd 2 ml vízzel hidrolizáltuk a reakcióelegyet. A fázisokat elválasztottuk és a vizes fázist 3x2ml diklórmétánnal extraháltuk. Az egyesített szerves fázisokat Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-tal szárítottuk, szűrtük, bepároltuk, és 0,19g (91%) nyersterméket kaptunk. Ezt oszlopkromatográfiával tisztítottuk (szilikagél, eluens: hexán-etil-acetát 1:1) 0,10 g (49%) 1-fenil-3-metil-foszfolén-boránt (**43a**) kaptunk a két diasztereomer 1:1 arányú keverékeként (<sup>13</sup>C NMR alapján). <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  30,7. ( $\delta_{\text{lit.}}$  30,8)<sup>27</sup> <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  20,5 (<sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 10,3) és 20,7 (<sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 9,4) C<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>, 30,5 (<sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 35,3) és 30,7 (<sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 34,5) C<sub>5</sub>, 36,6 (<sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 39,8) és 37,0 (<sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 38,2) C<sub>2</sub>, 39,1 (<sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> =

3,8) C<sub>3</sub>, 40,2 C<sub>4</sub>, 128,9 ( $J_{\text{P-C}} = 9,4$ ) C<sub>Ar</sub>, 131,1 C<sub>Ar</sub>, 131,5 ( $J_{\text{P-C}} = 8,9$ ) C<sub>Ar</sub>, 131,7 ( $J_{\text{P-C}} = 8,9$ ) C<sub>Ar</sub>.

NaBH<sub>4</sub>-del a fent leírt reakciót absz. tetrahydrofuranban is elvégeztük 0,22 g (1,2 mmol) 1-fenil-3-metil-3-foszfolen-1-oxidból (**39a**) kiindulva. Ebben az esetben a NaBH<sub>4</sub>-et 3 ml abszolút tetrahydrofuránnal készült szuszpenzióként adtuk a reakcióelegyhez és a reakciót egyszer 26°C-on és 66°C-on is végeztük el. A reakciókörülmények és eredmények 2. táblázatban, az előállított 1-fenil-3-metil-3-foszfolen-borán (**42a**) <sup>31</sup>P NMR eltolódás értéke a 7. táblázatban található.

#### 4.7. 1-fenil-3-metil-3-foszfolen-1-borán (52a) előállítása LiBH<sub>4</sub>-del (Reprezentatív eljárás)

Egy száraz gömblombikot hűtővel és gázbevezető csönkkel szereltünk fel. 0,23 g (1,2 mmol) 1-fenil-3-metil-3-foszfolen-1-oxid (**39a**) és 3 ml absz. tetrahydrofuran oldatához 0,13 ml (1,5 mmol) oxalil-kloridot csepegtettünk és 5 percig 26°C kevertettük. Ezután 0,59 ml (1,2 mmol) 2 M absz. tetrahydrofurános LiBH<sub>4</sub> oldatot csepegtettünk a reakcióelegyhez és 26°C-on 2 órát kevertettük. Ezután a reakcióelegyet bepároltuk. Ezt követően 2 ml diklórmétánt és 2 ml vizet adtunk hozzá és a fázisokat elválasztottuk. A vizes fázist 3x2 ml diklórmétánnal mostuk, majd az egyesített szerves fázisokat Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-tal szárítottuk, szűrtük, bepároltuk, így 0,20 g (90%) nyersteget kaptunk, amit oszlopkromatográfiával tisztítottunk (szilikagél, eluens: hexán-etilacetát 5:1) és így 0,13 g (56 %) 1-fenil-3-metil-3-foszfolen-boránt (**42a**) kaptunk (3. táblázat, 1. kísérlet).

A 3. táblázatban leírt optimalizálási kísérleteket és 4. és 5. táblázatban összefoglalt 1-szubsztituált-3-metil-3-foszfolen-borán (**42**) és 1-(4-metilfenil)-3-metil-2-foszfolen-borán (**45**) előállítását a reprezentatív eljárás alapján végeztem minden esetben 0,23 g (1,2 mmol) 1-szubsztituált-3-metil-3-foszfolen-1-oxidból (**39**) kiindulva. A reakciókörülményeket és eredményeket a 3. és 5. táblázat tartalmazza. Az irodalomban ismert 1-szubsztituált-3-metil-3-foszfolen-boránok (**42a, e-f**) jellemzése a 7. táblázat látható.

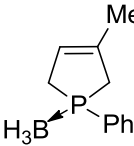
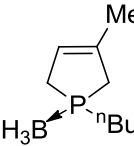
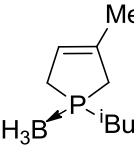
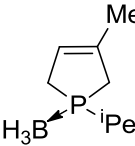
1-(2-metil-fenil)-3-metil-3-foszfolen-borán (**42b**): <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 29,4 (széles); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 19,2 (<sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 8,3, C<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 21,2 (<sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 4,4, C<sub>2'</sub>-CH<sub>3</sub>), 32,2 (<sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 36,4, C<sub>5</sub>), 35,9 (<sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 38,3, C<sub>2</sub>), 122,0 (<sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 1,1, C<sub>4</sub>), 126,1 (<sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 10,9, C<sub>5'</sub>),\* 128,2 (<sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 44,7, C<sub>1'</sub>), 131,5 (C<sub>4'</sub>), 131,6 (<sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 4,7, C<sub>6'</sub>), 133,2 (<sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 13,2, C<sub>3'</sub>),\* 137,8 (<sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 4,6, C<sub>3</sub>), 141,8 (<sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 5,7, C<sub>2'</sub>) \*felcserélhető; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0,46–1,44 (m, 3H, BH<sub>3</sub>), 1,88 (s, 3H, C<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 2,50 (s, 3H, C<sub>2'</sub>-CH<sub>3</sub>), 2,71–3,00

(m, 4H, CH<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>), 5,56 (d,  $J = 23,1$ , 1H, CH=), 7,26-7,30 (m, 2H, ArH), 7,39-7,44 (m, 1H, ArH), 7,75 (dd,  $J = 7,5, 12,7$ , 1H, C<sub>6'</sub>-H); HRMS [M+Na]<sup>+</sup><sub>mért</sub> = 227,1139, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>PBNa számított tömege 227,1137 a <sup>11</sup>B izotópra.

1-(4-metil-fenil)-3-metil-2-foszfolén-borán (**45**): <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 44,1 (széles); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 20,4 (<sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 13,0, C<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 21,6 (C<sub>4'</sub>-CH<sub>3</sub>), 25,2 (<sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 39,2, C<sub>5</sub>), 37,0 (C<sub>4</sub>), 116,7 (<sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 56,8, C<sub>2</sub>), 128,1 (<sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 48,4, C<sub>1'</sub>), 129,6 (<sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 10,0, C<sub>3'</sub>),\* 131,9 (<sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 10,1, C<sub>2'</sub>),\* 141,8 (<sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 2,5, C<sub>4'</sub>), 161,4 (<sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 10,6, C<sub>3</sub>), \*felcserélhető; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0,37–1,43 (m, 3H, BH<sub>3</sub>), 2,04 (bs, 3H, C<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 2,09-2,17 (m, 2H, C(4)H<sub>2</sub>), 2,38 (s, 3H, C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 2,76 (bs, 2H, C(5)H<sub>2</sub>), 5,68 (d,  $J = 31,5$ , 1H, CH=), 7,23-7,27 (m, 2H, C<sub>3'</sub>-H), 7,55 (dd,  $J = 8,1, 10,4$ , 2H, C<sub>2'</sub>-H).

1-(1-naftil)-3-metil-3-foszfolén-borán (**42d**): <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 26,4 (széles); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 19,4 (<sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 8,5, C<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 32,4 (<sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 36,4, C<sub>5</sub>), 36,1 (<sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 38,3, C<sub>2</sub>), 122,5 (<sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 1,2, C<sub>4</sub>), 124,8 ( $J_{P-C} = 4,6$ , C<sub>2'</sub>),<sup>a</sup> 125,2 ( $J_{P-C} = 13,7$ , C<sub>3'</sub>),<sup>a</sup> 125,9 (<sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 42,9, C<sub>1'</sub>), 126,4 (C<sub>7'</sub>),<sup>b</sup> 127,6 (C<sub>6'</sub>),<sup>b</sup> 130,0 (C<sub>5'</sub>), 133,1 ( $J_{P-C} = 2,7$ , C<sub>4'</sub>), 133,2 ( $J_{P-C} = 2,4$ , C<sub>9'</sub>),<sup>c</sup> 134,0 ( $J_{P-C} = 6,1$ , C<sub>10'</sub>),<sup>c</sup> 135,2 ( $J_{P-C} = 16,3$ , C<sub>8'</sub>), 138,5 (<sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 4,7, C<sub>3</sub>)<sup>a,b,c</sup> felcserélhetőek; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0,55–1,58 (m, 3H, BH<sub>3</sub>), 1,96 (bs, 3H, C<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 2,81–3,16 (m, 4H, CH<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>), 5,70 (d,  $J = 24,1$ , 1H, CH=), 7,51-7,61 (m, 3H, ArH), 7,90-7,97 (m, 2H, ArH), 8,02 (d,  $J = 8,2$ , 1H, ArH), 8,21 (dd,  $J = 7,1, 15,6$ , 1H, ArH); HRMS [M+Na]<sup>+</sup><sub>mért</sub> = 263,1142, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>PBNa számított tömege 263,1137 a <sup>11</sup>B izotópra.

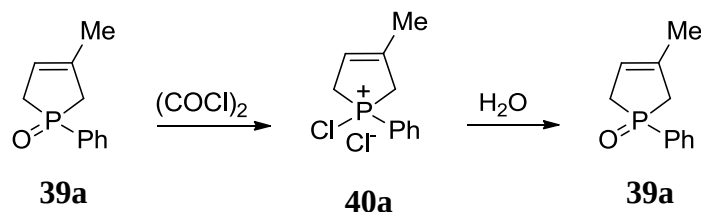
**7. táblázat:** 1-szubsztituált-3-metil-3-foszfolén-boránok (**52**) <sup>31</sup>P NMR kémiai eltolódás értékei

|                                        |  |  |  |  |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|                                        | <b>(42a)</b>                                                                        | <b>(42e)</b>                                                                        | <b>(42f)</b>                                                                         | <b>(42g)</b>                                                                          |
| δ (CDCl <sub>3</sub> )                 | 28,4                                                                                | 32,9                                                                                | 31,3                                                                                 | 33,2                                                                                  |
| δ <sub>lit.</sub> (CDCl <sub>3</sub> ) | 28,4                                                                                | 31,3                                                                                | 32,9                                                                                 | 33,3                                                                                  |
| Hivatkozás                             | [77]                                                                                | [36]                                                                                | [36]                                                                                 | [36]                                                                                  |

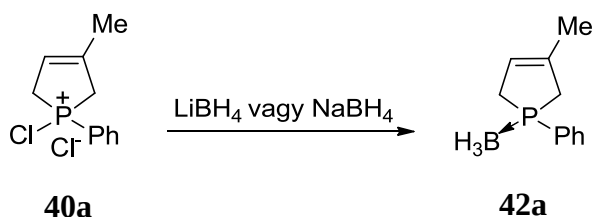
## 5. Összefoglalás

TDK munkám során azt tűztük ki célul, hogy az 1-szubsztituált-3-metil-3-foszfolén-1-oxidok (**39**) deoxigénezését és borán komplex képzését valósítsam meg foszfólium-só (**40**) intermediereken keresztül, egy irodalomban talált módszert kiterjesztve a foszfolén-oxid (**39**) vegyületcsaládra.<sup>71-73</sup>

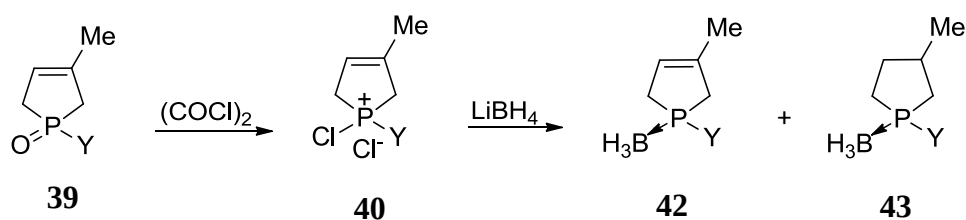
Az 1-fenil-3-metil-3-foszfolén-oxid (**39a**) modellvegyületre dolgoztuk ki az optimális reakciókörülményeket. Megállapítottuk, hogy az 1-fenil-3-foszfolén-oxid (**39a**) és az oxalil-klorid reakciójában már 5 perc után is képződik a várt klór-3-foszfólium-só (**40**). Megfigyeltük továbbá, hogy a klór-3-foszfólium-só (**40a**) a reakciókörülmények között 3 nap alatt teljesen átizomerizálódik a megfelelő klór-2-foszfólium-sóvá (**5**), amit hidrolizálva a előállítottuk a megfelelő 1-fenil-2-foszfolén-oxidot (**6**). Ez a módszer lehetőséget biztosít a 3-foszfolén-oxidok (**39**) átalakítására a megfelelő 2-foszfolén-oxidokká (**6**).



Ezt követően a klór-3-foszfólium-só (**40a**) redukcióját vizsgáltuk  $\text{NaBH}_4$  és  $\text{LiBH}_4$  reagensekkel. Mivel a  $\text{NaBH}_4$  korlátozottan oldódik tetrahydrofuranban, így alacsony konverzióval kaptuk a várt fenil-3-foszfolén-boránt (**42a**). A  $\text{LiBH}_4$ -et 2M-os tetrahydrofurános oldatként felhasználva 93%-os konverzióval tudtuk a klór-3-foszfólium-sót (**40a**) a megfelelő fenil-3-foszfolén-boránná (**42a**) alakítani. A  $\text{LiBH}_4$ -del megvalósított redukciós lépés körülményeit optimalizálva azt tapasztaltuk, hogy a  $\text{LiBH}_4$  mennyiségének növelésével a foszfolén-gyűrűben található kettőskötés is redukálódott.



Ezt követően az eljárást kiterjesztettük aril- és alkil-szubsztituált-3-metil-3-foszfolén-oxidokra (**39**) is. 40-93% Konverzióval tudtuk előállítani a várt 3-foszfolén-boránokat (**42**), amelyek közül néhány új vegyület. Megfigyeltük, hogy az 1-(4-metilfenil)-3-metil-3-foszfolén-1-oxid (**39c**) deoxigénezése és borán komplex képzése során minden esetben a megfelelő 2-foszfolén-borán (**45**) képződött, amelynek oka feltehetően a klór-3-foszfólium-só (**40**) gyors izomerizációja volt a megfelelő 2-foszfólium-sóvá (**44**).



A TDK munkám során tehát irodalmi analógiákat követve sikerült 3-foszfolén-oxidokra (**39**) kiterjeszteni egy újszerű deoxigénezési és borán komplex képzési eljárást, amely atomhatékonyság szempontjából előnyösebb, mint a kutatócsoportban eddig alkalmazott szilánokkal és  $\text{Me}_2\text{S BH}_3$ -dal megvalósított deoxigénezés és borán-komplex képzés. Az előállított 3-foszfolén-boránok (**42**) jelentőségét az adja, hogy védett P(III)-vegyületeknek tekinthetők, amelyek felhasználhatóak a megfelelő foszfolén-átmenetifém-komplexek szintéziséhez.

## 6. Irodalomjegyzék

- (1) McCormack, W. B. *US Pat.* **1953**, 2663736 és 2663737.
- (2) Quin, L. D. *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus* **1981**, 381.
- (3) Quin, L. D.; Barket, T. P. *Chem. Commun.* **1967**, 914.
- (4) Quin, L. D.; Gratz, J. P.; Barket, T. P. *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 1034.
- (5) Quin, L. D.; Belmont, S. E.; Mathey, F.; Charrier, C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1986**, 629.
- (6) Barton, D.; Ollis, D. W., Shuterland, I. O., **1979**, 1293.
- (7) Hasseroth, U.; Hunger, K.; Korte, F. *Tetrahedron* **1963**, 19, 1563.
- (8) Keglevich, G.; Petneházy, I.; Miklós, P.; Almásy, A.; Tóth, G.; Tőke, L.; Quin, L. D. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3983.
- (9) Keglevich, G.; Szelke, H.; Bálint, A.; Imre, T.; Ludányi, K.; Nagy, Z.; Hanusz, M.; Simon, K.; Harmat, V.; Tőke, L. *Heteroatom Chem.* **2003**, 14, 443.
- (10) Keglevich, G.; Brlik, J.; Janke, F.; Tőke, L. *Heteroatom Chem.* **1990**, 1, 419.
- (11) Szweczyk, J.; Lloyd, J. R.; Quin, L. D. *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1984**, 21, 155.
- (12) Quin, L. D.; Szweczyk, J. *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1984**, 21, 161.
- (13) Keglevich, G. *Magy. Kém. Lapja* **1998**, 53, 385.
- (14) Trippett, S. *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1963**, 17, 406.
- (15) Quin, L. D., *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, ed., John Wiley & Sons: New York, 2000,
- (16) Edmundson, R. S., *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, ed. Hartley, F. R., Wiley-Interscience: Chichester, 1992; Vol. 2, 288.
- (17) Campbell, I. G. M.; Way, J. K. *J. Chem. Soc.* **1961**, 2133.
- (18) Luckenbach, R. *Phosphorus* **1973**, 3, 77.
- (19) Henson, P. D.; Naumann, K.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5645.
- (20) Imamoto, T.; Takeyama, T.; Kusumoto, T. *Chem. Lett.* **1985**, 14, 1491.
- (21) Imamoto, T.; Kikuchi, S.-i.; Miura, T.; Wada, Y. *Org. Lett.* **2000**, 3, 87.
- (22) Griffin, S.; Heath, L.; Wyatt, P. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4405.
- (23) Busacca, C. A.; Lorenz, J. C.; Grinberg, N.; Haddad, N.; Hrapchak, M.; Latli, B.; Lee, H.; Sabila, P.; Saha, A.; Sarvestani, M.; Shen, S.; Varsolona, R.; Wei, X.; Senanayake, C. H. *Org. Lett.* **2005**, 7, 4277.
- (24) Busacca, C. A.; Raju, R.; Grinberg, N.; Haddad, N.; James-Jones, P.; Lee, H.; Lorenz, J. C.; Saha, A.; Senanayake, C. H. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 1524.
- (25) Imamoto, T.; Kusumoto, T.; Suzuki, N.; Sato, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5301.
- (26) Imamoto, T.; Oshiki, T.; Onozawa, T.; Kusumoto, T.; Sato, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5244.
- (27) Keglevich, G.; Fekete, M.; Chuluunbaatar, T.; Dobó, A.; Harmat, V.; Tőke, L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 4451.
- (28) Keglevich, G.; A.-C., G.; J.-M., D. *Heteroatom Chem.* **2001**, 12, 161.
- (29) Stankevič, M.; Pietrusiewicz, K. M. *Synlett* **2003**, 2003, 1012.
- (30) Keglevich, G.; Chuluunbaatar, T.; Ludányi, K.; Tőke, L. *Tetrahedron* **2000**, 56, 1.
- (31) Gilheany, D. G.; Mitchell, C. M., *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, ed. Hartley, F. R., Wiley-Interscience: Chichester, 1990; Vol. 1, 152.
- (32) Pietrusiewicz, K. M.; Zablocka, M. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1375.
- (33) Schiemenz, G. P.; H.U., S. *Chem. Ber.* **1969**, 102, 1883.
- (34) Märkl, G.; Merkl, B. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5865.

- (35) Keglevich, G.; Bagi, P.; Bálint, E.; Körtvélyesi, T., *Platinum Compounds, Production and Applications*, ed. Varrennikov, L., Yedemsky, E., Nova Science Publishers: New York, 2013, 83.
- (36) Bagi, P.; Kovács, T.; Szilvási, T.; Pongrácz, P.; Kollár, L.; Drahos, L.; Fogassy, E.; Keglevich, G. *J. Organomet. Chem.* **2013**.
- (37) Horner, L.; Balzer, W. D. *Tetrahedron Lett.* **1965**, 6, 1157.
- (38) Naumann, K.; Zon, G.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7012.
- (39) Naumann, K.; Zon, G.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2788.
- (40) DeBruin, K. E.; Zon, G.; Naumann, K.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7027.
- (41) Egan, W.; Chauviere, G.; Mislow, K.; Clark, R. T.; Marsi, K. L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 733.
- (42) Myers, D. K.; Quin, L. D. *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1285.
- (43) Marsi, K. L. *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 265.
- (44) Märkl, G.; Potthast, R. *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 1755.
- (45) Fritzche, H.; Hasserodt, U.; Korte, F. *Chem. Ber.* **1964**, 97, 1988.
- (46) Coumbe, T.; Lawrence, N. J.; Muhammad, F. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 625.
- (47) Berthod, M.; Favre-Réguillon, A.; Mohamad, J.; Mignani, G.; Docherty, G.; Lemaire, M. *Synlett* **2007**, 1545.
- (48) Petit, C.; Favre-Reguillon, A.; Albela, B. I.; Bonneviot, L.; Mignani, G.; Lemaire, M. *Organometallics* **2009**, 28, 6379.
- (49) Horner, L.; Fuchs, H.; Winkler, H.; Rapp, A. *Tetrahedron Lett.* **1963**, 4, 965.
- (50) Horner, L.; Winkler, H.; Rapp, A.; Mentrup, A.; Hoffmann, H.; Beck, P. *Tetrahedron Lett.* **1961**, 2, 161.
- (51) Horner, L.; Schedlbauer, F.; Beck, P. *Tetrahedron Lett.* **1964**, 5, 1421.
- (52) Horner, L.; Winkler, H. *Tetrahedron Lett.* **1964**, 5, 175.
- (53) Horner, L.; Mentrup, A. *Justus Liebigs Annalen Chem.* **1961**, 646, 65.
- (54) Grayson, M.; Keough, P. T.; Johnson, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4803.
- (55) Grayson, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 79.
- (56) Hellmann, H.; Bader, J.; Birkner, H.; Schumacher, O. *Justus Liebigs Annalen Chem.* **1962**, 49, 659.
- (57) Hellmann, H.; Schumacher, O. *Angew. Chem.* **1960**, 72, 211.
- (58) Hoffmann, H. *Angew. Chem.* **1960**, 72, 77.
- (59) Trippett, S. *J. Chem. Soc.* **1961**, 2813.
- (60) Shutt, J.; Trippett, S. *J. Chem. Soc. C. Org.* **1969**, 2038.
- (61) Wittig, G.; Cristau, H. J.; Braun, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 700.
- (62) Horner, L.; Jordan, M. *Phosphorus* **1980**, 8, 215.
- (63) Fenton, G. F.; Hey, L.; Ingold, C. K. *J. Chem. Soc.* **1933**, 989.
- (64) Gough, S. T. D.; Trippett, S. *J. Chem. Soc.* **1961**, 4263.
- (65) Horner, L.; Jordan, M. *Phosphorus* **1979**, 6, 491.
- (66) Quin, L. D.; Humphrey, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3795.
- (67) Quin, L. D.; Mathewes, D. A. *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 836.
- (68) Quin, L. D.; Peters, J. A.; Griffin, C. E.; Gordon, M. *Tetrahedron Lett.* **1964**, 5.
- (69) Quin, L. D.; Peters, J. A.; Gratz, J. P.; Montgomery, R. E. *Tetrahedron Lett.* **1965**, 6, 2187.
- (70) Staubitz, A.; Robertson, A. P. M.; Sloan, M. E.; Manners, I. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4023.
- (71) Rajendran, K. V.; Gilheany, D. G. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 817.
- (72) Rajendran, K. V.; Gilheany, D. G. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10040.

- (73) Byrne, P. A.; Rajendran, K. V.; Muldoon, J.; Gilheany, D. G. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *10*, 3531.
- (74) Bálint, E.; Jablonkai, E.; Bálint, M.; Keglevich, G. *Heteroatom Chem.* **2010**, *21*, 221.
- (75) Kiss, N. Z.; Ludányi, K.; Drahos, L.; Keglevich, G. *Synt. Comm.* **2009**, *39*, 2392.
- (76) Yamada, M.; Yamashita, M.; Suyama, T.; Yamashita, J.; Asai, K.; Niimi, T.; Ozaki, N.; Fujie, M.; Maddali, K.; Nakamura, S.; Ohnishi, K. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2010**, *20*, 5943.
- (77) Keglevich, G.; Újszászi, Szölösi; Ludányi, K.; Tőke, L. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *516*, 139.