

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245084 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **426256**

(22) Data zgłoszenia: **2018.07.09**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.01.13 BUP 02/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.05.06 WUP 19/2024**

(51) MKP:

C07F 9/50 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

UNIWERSYTET WARSZAWSKI, Warszawa, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

PHILLIP IAIN JOLLY, Carlisle, GB

ŁUKASZ KAPUŚNIAK, Złojec, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Cezary Samojułowicz, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania fosfin (III) z odpowiednich tlenków fosfin (V)

PL 245084 B1

Opis wynalazku

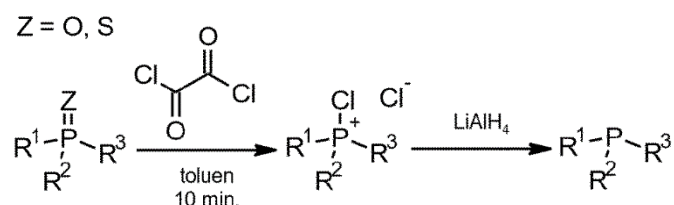
Dziedzina techniki

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania trzeciorzędowych fosfin (III) z odpowiednich trzeciorzędowych tlenków fosfin (V) na drodze dwuetapowej reakcji przeprowadzanej w jednym naczyniu reakcyjnym. Dodatkowo wynalazek dotyczy także dwuetapowego sposobu otrzymywania kompleksów fosfin (III) z metalami przejściowymi z tlenków fosfin (V) w jednym naczyniu reakcyjnym.

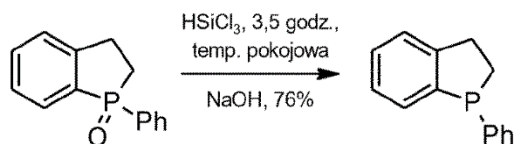
Stan techniki

W stanie techniki znanych jest kilka metod redukcji tlenków fosfin ($O=PR_3$) do odpowiadających im trzeciorzędowych fosfin (PR_3). Trzeciorzędowe fosfiny (III), takie jak trifenylfosfina (PPh_3) są powszechnie stosowane w przemyśle i laboratoriach w wielu reakcjach (np. w reakcjach Wittiga, Appela, Arbuzowa i innych), w których to trzeciorzędowe fosfiny (III) stosowane są w ilościach stechiometrycznych, natomiast ilościowym produktem ubocznym, odpadem są tlenki fosfory (V). Z tego względu w przemyśle od dawna angażowano wiele energii w znalezienie skutecznej metody redukcji tlenków fosfin (V) do odpowiednich fosfin (III), innymi słowy sposobu regeneracji odczynnika pomocniczego, zamiast jego utylizacji.

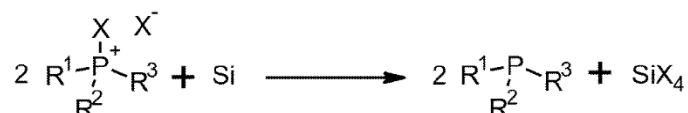
W stanie techniki znana jest metoda regeneracji trzeciorzędowych tlenków fosfin (V) do odpowiednich fosfin (III) na drodze dwuetapowej reakcji tlenku fosfory (V) z chlorkiem oksalilu [P. Byrne i inni, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, 3531–3537], a następnie redukcji odpowiedniego chlorku chlorofosfanu do fosfory (III) za pomocą wodoru litowo-glinowego ($LiAlH_4$).



W stanie techniki znana jest również bezpośrednia metoda redukcji trzeciorzędowych tlenków fosfin (V) do odpowiednich fosfin (III) [D. G. Gilheany i inni, *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 10500–10505], która jednak niezależnie wymaga zastosowania trichlorowodorosilanu ($HSiCl_3$) w obecności zasady nieorganicznej, takiej jak NaOH.

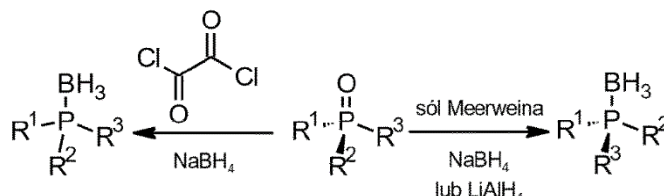


W stanie techniki znana jest przemysłowa metoda redukcji trzeciorzędowych pochodnych halogenku fluorowcofosfanu, redukowanych za pomocą sproszkowanego metalicznego krzemu [US5792884B]. W czasie redukcji tlenków trzeciorzędowych fosfin (V) za pomocą metalicznego krzemu zaobserwowano, że reakcja jest efektywniejsza gdy, w pierwszej kolejności odpowiedni trzeciorzędowy tlenek fosfory (V) poddaje się reakcji z chlorkiem oksalilu ($ClCOCl$) lub chlorkiem tionylu ($SOCl_2$) w celu uzyskania odpowiedniego chlorku chlorofosfanu, następnie kontaktuje się go ze sproszkowanym metalicznym krzemem w celu uzyskania fosfory (III).



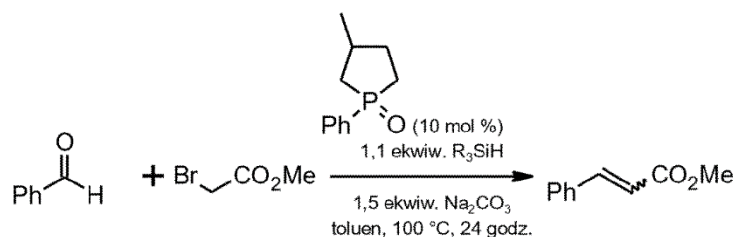
Analogicznie do poprzedniego przykładu ze stanu techniki, znany jest również proces przemysłowy otrzymywania fosfin (III), w którym zamiast krzemu stosuje się sproszkowany metaliczny glin [EP0725073B1].

W stanie techniki znana jest również alternatywna metoda redukcji dichlorotrialkilfosfin za pomocą borowodorku sodu (NaBH_4), prowadząca do odpowiednich kompleksów fosfin z boranem [WO2012113889]. W tym samym dokumencie patentowym, twórcy zaproponowali alternatywnie reakcję tlenków fosfiny (V) z solą Meerweina ($\text{R}_3\text{O}^+ \text{BF}_4^-$) i następnie redukcją do boranowego kompleksu fosfiny. Fosfinowe kompleksy boranowe można skutecznie odbezpieczać do wolnych fosfin (III) za pomocą silnych zasad azotowych, takich jak DABCO – 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan [US2012190806A].

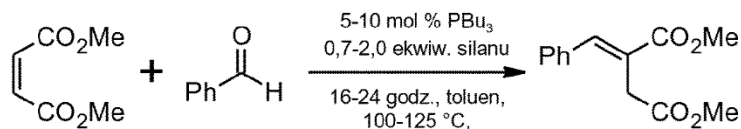


Użyteczność wcześniej zaproponowanej metodologii otrzymywania fosfin (III) potwierdzono w reakcjach z mieszaninami racemicznymi oraz mieszaninami enancjomerycznie wzbogaconymi związków chemicznych zawierających centrum stereogeniczne zlokalizowane na atomie fosforu [D. G. Gilheany i inni, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 10040–10042; oraz *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 817–819].

Znane są doniesienia literaturowe opisujące zastosowania katalitycznej reakcji typu Wittiga w celu ograniczenia odpadów [C. J. O'Brien, i inni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 6836–6839]. Autorzy publikacji zaproponowali w reakcji redukcji tlenku fosfin (V) do trzeciorzędowej fosfiny (III) zastosowanie wodoroków silanów, przy czym najkorzystniejsze okazał się difenyldiwdorosilan (Ph_2SiH_2).



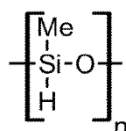
L.p.	Silan	Wydajność [%]	E/Z
1.	Ph_3SiH	Ślady	n.d.
2.	Ph_2SiH_2	75	>95:5
3.	PhSiH_3	46	>95:5
4.	$(\text{MeO})_3\text{SiH}$	61	70:30



L.p.	Bu ₃ P	Silan	Równoważniki	Temperatura [°C]	Wydajność [%]	E/Z
1.	10 mol %	(MeO) ₃ SiH	2,0	100	22	95:5
2.	10 mol %	(MeO) ₃ SiH	2,0	125	35	94:6
3.	10 mol %	(MeO) ₃ SiH	2,0	125	17	94:6
4.	10 mol %	Ph ₂ SiH ₂	1,0	125	20	95:5
5.	10 mol %	PhSiH ₃	0,7	125	59	93:7
6.	5 mol %	PhSiH₃	1,0	125	84	96:4

W innej publikacji dotyczącej katalitycznej wersji reakcji Wittiga [Thomas Werner i inni, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3078–3081], w której nie ma potrzeby stosowania dodatkowej zasady, Autorzy w toku procesu optymalizacji zastosowali fenylotriwodorosilan (PhSiH₃) w reakcji redukcji tlenku tributylfosfiny (O=PBU₃) do tributylfosfiny (PBU₃).

Alternatywnie w stanie techniki znane są również bezpośrednie metody redukcji tlenków fosfin do odpowiednich fosfin trzeciorzędowych za pomocą polimetylohydroosiloksanów [US2010317866A1].



W stanie techniki [US2010137643A1] znana jest również metoda redukcji trzeciorzędowych tlenków fosfin (V) za pomocą gazowego wodoru (pod ciśnieniem 250 barów) w obecności katalizatora, tlenku rutenu (IV) (RuO₂). Proces ten prowadzono w tetrahydrofuranie (THF) w temperaturze od 120 do 150°C. W tym samym dokumencie patentowym przedstawiono alternatywną metodę redukcji tlenków fosfin (V), w dwuetapowej reakcji. W pierwszym etapie tlenek fosfiny (V) poddano reakcji z fosgenem (COCl₂) w toluenie, a następnie odpowiednią pochodną chlorku chlorofosfanu poddano reakcji z gazowym wodorem (pod ciśnieniem 150 barów) w temperaturze 160°C przez 48 godzin. Produktem końcowym tej reakcji jest chlorowodorek odpowiedniej fosfiny (III).

Problem ze stanu techniki

Przemysłowe badania nad otrzymywaniem nowych związków chemicznych, wymagają zastosowania w ich syntezie reakcji z udziałem trzeciorzędowych fosfin (III). Brak skutecznych i tanich metod redukcji tlenków fosfiny (V) jest barierą przemysłową dla zastosowania reakcji z udziałem fosfin (III).

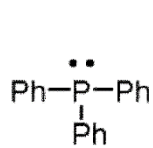
Z drugiej zaś strony brak skutecznych i uniwersalnych metod redukcji tlenków fosfin (V), stanowi istotną przyczynę ciągłego poszukiwania nowych sposobów redukcji i regeneracji powstających w reakcji tlenków trialkilfosfin (V). W stanie techniki, znana jest ograniczona liczba metod redukcji tlenków trzeciorzędowych fosfin (V), a wszystkie znane wymagają zastosowania relatywnie agresywnych odczynników i ostrych warunków reakcji. Stąd też niezbędne jest ciągłe poszukiwanie bardziej uniwersalnych metod redukcji tlenków fosfin (V) o szerokim spektrum warunków reakcji oraz wysokiej tolerancji grup funkcyjnych obecnych w substratach.

Rozwiązanie problemu

W czasie prowadzenia starannej optymalizacji warunków procesu otrzymywania fosfin (III) na drodze redukcji tlenków fosfin (V), nieoczekiwanie okazało się, że zastosowanie heksafluorowcodisilanów pozwala na prowadzenie reakcji w temperaturze pokojowej z wysoką tolerancją grup funkcyjnych znajdujących się w substracie, a reakcje prowadzone są z wysoką wydajnością i selektywnością, w niskiej temperaturze i w krótkim czasie.

Ujawnienie istoty wynalazku

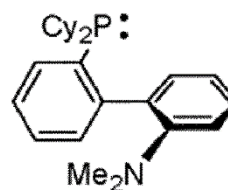
A zatem, przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób otrzymywania fosfiny (III) wybranej spośród związków reprezentowanych wzorami **P1**, **P2**, **P3**, **P4**, **P5**, **P6**, oraz **P7**:



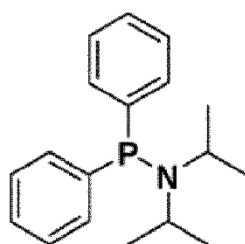
P1



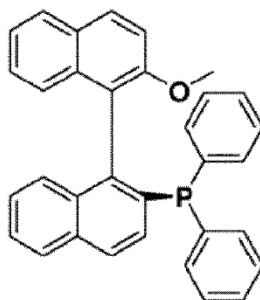
P2



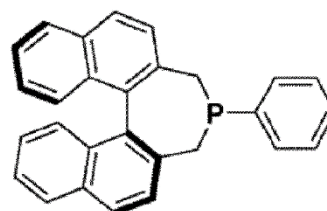
P3



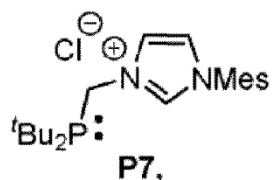
P4



P5

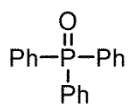


P6

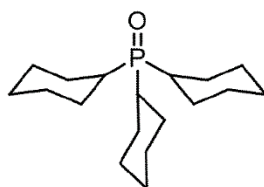


P7,

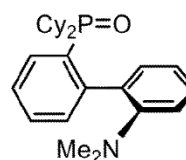
z odpowiedniego tlenku fosfiny (V) wybranego spośród związków reprezentowanych wzorami **PO1**, **PO2**, **PO3**, **PO4**, **PO5**, **PO6**, oraz **PO7**:



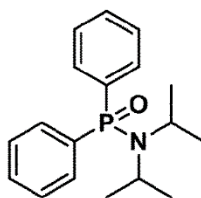
PO1



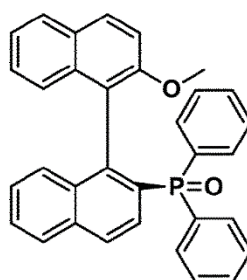
PO2



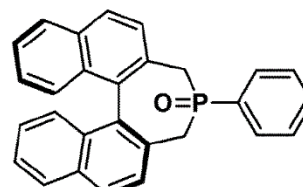
PO3



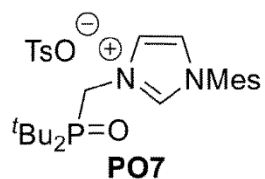
PO4



PO5



PO6



PO7

Charakteryzujący się tym, że tlenek fosfiny (V) poddaje się dwuetapowej reakcji zawierającej następujące etapy, w których

- w pierwszym etapie tlenek fosfiny (V) poddaje się reakcji z chlorkiem oksalilu;
- w drugim etapie mieszaninę reakcyjną wytworzoną w pierwszym etapie poddaje się reakcji z heksachlorodisilanem.

Korzystnie reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym polarnym i/lub niepolarnym i/lub fluorowcowanym, takim jak alifatyczne lub aromatyczne rozpuszczalniki: toluen, benzen, mezytylen, chlorobenzen, heksan, fluorowcowane alkany, dichlorometan; estry: octan etylu, octan metylu; etery: eter tertbutylometylowy, eter cyklopentylometylowy, lub w ich mieszaninach.

Korzystnie reakcję prowadzi się w temperaturze poniżej temperatury wrzenia rozpuszczalnika, korzystnie poniżej 50°C, najkorzystniej w temperaturze pokojowej.

Korzystnie reakcję w prowadzi się w jednym naczyniu reakcyjnym.

Figury rysunku

Wynalazek zostanie bliżej przedstawiony w korzystnych przykładach wykonania, z odniesieniem do załączonego rysunku, na którym:

Fig. 1 przedstawia surowe widma ^{31}P NMR dichlorotrifenylo- λ^5 -fosfanu, **PC11** (widmo górne) oraz trifenylofosfiny, **P1** (widmo dolne) (z Przykładu I);

Fig. 2 przedstawia surowe widma ^{31}P NMR dichlorotricykloheksylo- λ^5 -fosfanu, **PC12**: (widmo górne) oraz tricykloheksylofosfiny, **P2** (widmo dolne) (z Przykładu III);

Fig. 3 przedstawia surowe widma ^{31}P NMR 2'-(dichlorodicykloheksylo- λ^5 -fosfanylo)-*N,N*-dimetylo-[1,1'-bifenylo]-2-amina, **PC13**: (widmo górne) oraz 2-dicykloheksylofosfino-2'-(*N,N*-dimetyloamino)bifenyl (DavePhos), **P3** (widmo dolne);

Fig. 4 przedstawia surowe widma ^{31}P NMR tlenku tricykloheksylofosfiny, **PO2**: (widmo górne) oraz kompleksu [1,3-Bis(2,4,6-trimetylofenylo)-2-imidazolidynylideno]dichloro(3-fenylo-1*H*-inden-1-ylideno)(tricykloheksylfosfina) rutenu(II), **PM2** (widmo dolne).

Słownik

W niniejszym opisie stosowane terminy mają następujące znaczenia. Niezdefiniowane terminy posiadają znaczenia, które są rozumiane przez specjalistę w dziedzinie oraz w świetle posiadanej najlepszej wiedzy, niniejszego ujawnienia i w kontekście opisu zgłoszenia patentowego. O ile nie podano inaczej, w niniejszym opisie zastosowano następujące konwencje terminów chemicznych, które mają wskazane znaczenia, tak jak w definicjach poniżej.

Termin „atom fluorowca” lub „halogen” oznacza pierwiastek wybrany spośród F, Cl, Br, I.

Termin „karben” oznacza cząstkę zawierającą obojętny atom węgla o liczbie walencyjnej dwa i dwóch niesparowanych (stan trypletowy) lub sparowanych (stan singletowy) elektronach walencyjnych. Termin „karben” obejmuje również analogi karbenu, w których atom węgla jest zastąpiony innym pierwiastkiem chemicznym takim jak bor, krzem, german, cyna, ołów, azot, fosfor, siarka, selen i tellur.

Termin „alkil” odnosi się do nasyconego, liniowego, lub rozgałęzionego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla. Przykładami podstawnika alkilowego są -metyl, -etyl, -*n*-propyl, -*n*-butyl, -*n*-pentyl, -*n*-heksyl, -*n*-heptyl, -*n*-oktyl, -*n*-nonyl, i -*n*-decyl. Reprezentatywne rozgałęzione -(C₁-C₁₀)alkile obejmują -izopropyl, -*sec*-butyl, -izobutyl, -*tert*-butyl, -izopentyl, -neopentyl, -1-metylobutyl, -2-metylobutyl, -3-metylobutyl, -1,1-dimetylopropyl, -1,2-dimetylopropyl, -1-metylopentyl, -2-metylopentyl, -3-metylopentyl, -4-metylopentyl, -1-etylobutyl, -2-etylobutyl, -3-etylobutyl, -1,1-dimetylobutyl, -1,2-dimetylobutyl, -1,3-dimetylobutyl, -2,2-dimetylobutyl, -2,3-dimetylobutyl, -3,3-dimetylo-butyl, -1-metyloheksyl, -2-metyloheksyl, -3-metyloheksyl, -4-metyloheksyl, -5-metyloheksyl, -1,2-dimetylopentyl, -1,3-dimetylopentyl, -1,2-dimetyloheksyl, -1,3-dimetyloheksyl, -3,3-dimetyloheksyl, -1,2-di-metyloheptyl, -1,3-dimetyloheptyl, -3,3-dimetyloheptyl, i tym podobne.

Termin „alkoksył” odnosi się do podstawnika alkilowego jak określono powyżej przyłączonego za pomocą atomu tlenu.

Termin „perfluoroalkil” oznacza grupę alkilową jak określono powyżej, w której wszystkie atomy wodoru zostały zastąpione przez takie same lub różne atomy fluorowca.

Termin „cykloalkil” odnosi się do nasyconego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla. Przykładami podstawnika cykloalkilowego są -cyklopropyl, -cyklobutyl, -cyklopentyl, -cykloheksyl, -cykloheptyl, -cyklooktyl, -cyklononyl, -cyklodecyl, i tym podobne.

Termin „alkenyl” odnosi się do nienasyconego, liniowego, lub rozgałęzionego niecyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla i zawierającego co najmniej jedno

wiązanie podwójne węgiel-węgiel. Przykładami podstawnika alkenyloвого są -winył, -allil, -1-butenyl, -2-butenyl, -izobutenyl, -1-pentenyl, -2-pentenyl, -3-metylo-1-butenyl, -2-metylo-2-butenyl, -2,3-dimetylo-2-butenyl, -1-heksenyl, -2-heksenyl, -3-heksenyl, -1-heptenyl, -2-heptenyl, -3-heptenyl, -1-oktenyl, -2-oktenyl, -3-oktenyl, -1-nonenyl, -2-nonenyl, -3-nonenyl, -1-decenył, -2-decenył, -3-decenył, i tym podobne.

Termin „cykloalkenyl” odnosi się do nienasyconego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla i zawierającego co najmniej jedno wiązanie podwójne węgiel-węgiel. Przykładami podstawnika cykloalkenyloвого są -cyklopentenyl, -cyklopentadienyl, -cykloheksenyl, -cykloheksadienyl, -cykloheptenyl, -cykloheptadienyl, -cykloheptatrienyl, -cyklooktenyl, -cyklooktadienyl, -cyklooktatrienyl, -cyklooktatetraenyl, -cyklononenyl, -cyklononadienyl, -cyklodecenył, -cyklodekadienyl, i tym podobne.

Termin „alkinyl” odnosi się do nienasyconego, liniowego, lub rozgałęzionego niecyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla i zawierającego co najmniej jedno wiązanie potrójne węgiel-węgiel. Przykładami podstawnika alkinyloвого są -acetylenyl, -propynyl, -1-butynyl, -2-butynyl, -1-pentynyl, -2-pentynyl, -3-metylo-1-butynyl, -4-pentynyl, -1-heksynyl, -2-heksynyl, -5-heksynyl, i tym podobne.

Termin „cykloalkinyl” odnosi się do nienasyconego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla i zawierającego co najmniej jedno wiązanie potrójne węgiel-węgiel. Przykładami podstawnika cykloalkinyloвого są -cykloheksynyl, -cykloheptynyl, -cyklooktynyl, i tym podobne.

Termin „arył” odnosi się do aromatycznego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla. Przykładami podstawnika aryloвого są -fenył, -tolil, -ksylil, -naftyl, -2,4,6-trimetylofenyl, -2-fluorofenył, -4-fluorofenył, -2,4,6-trifluorofenył, -2,6-difluorofenył, -4-nitrofenyl, i tym podobne.

Termin „aralkil” odnosi się do podstawnika alkilowego jak określono powyżej podstawionego co najmniej jednym aryłem jak określono powyżej. Przykładami podstawnika aralkilowego są -benzyl, -difenylometyl, -trifenylometyl, i tym podobne.

Termin „heteroaryl” odnosi się do aromatycznego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla, w którym co najmniej jeden atom węgla został zastąpiony przez heteroatom wybrany spośród atomów O, N i S. Przykładami podstawnika heteroaryloвого są -furył, -tienyl, -imidazolil, -oksazolil, -tiazolil, -izoksazolil, triazolil, -oksadiazolil, -tiadiazolil, -tetrazolil, -pirydyl, -pirymidyl, -triazynyl, -indolil, -benzo[b]furył, -benzo[b]tienyl, -indazolil, -benzoimidazolil, -azaindolil, -chinolil, -izochinolil, -karbazolil, i tym podobne.

Termin „heterocykl” odnosi się do nasyconego lub częściowo nienasyconego, mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego, o wskazanej liczbie atomów węgla, w którym co najmniej jeden atom węgla został zastąpiony przez heteroatom wybrany spośród atomów O, N i S. Przykładami podstawnika heterocyklicznego są furył, tienyl, pirolil, oksazolil, imidazolil, tiazolil, izoksazolil, pirazolil, izotiazolil, triazynyl, pirolidynonył, pirolidynyl, hydantoinyl, oksiranyl, oksetanyl, tetrahydrofuranyl, tetrahydrotiofenyl, chinolinył, izochinolinył, chromonył, kumarynył, indolil, indolizynył, benzo[b]furanyl, benzo[b]tiofenyl, indazolil, purynył, 4*H*-chinolizynył, izochinolil, chinolil, ftalazylył, naftyrydynyl, karbazolil, β-karbolinył, i tym podobne.

Termin „obojętny ligand” odnosi się do podstawnika nieobdarzonego ładunkiem, zdolnego do koordynacji z centrum metalicznym (atomem rutenu lub innym atomem metalu przejściowego). Przykładami takich ligandów mogą być: aminy, fosfiny i ich tlenki, fosforyny i fosforany alkilowe i aryłowe, arsyny i ich tlenki, etery, siarczki alkilowe i aryłowe, skoordynowane węglowodory, halogenki alkilowe, i aryłowe.

Termin „ligand anionowy” odnosi się do podstawnika zdolnego do koordynacji z centrum metalicznym (atomem rutenu) obdarzonego ładunkiem zdolnym do częściowej lub całkowitej kompensacji ładunku centrum metalicznego. Przykładami takich ligandów mogą być aniony fluorkowe, chlorkowe, bromkowe, jodkowe, cyjankowe, cyjanianowe i tiocyjanianowe, aniony kwasów karboksylowych, aniony alkoholi, aniony fenoli, aniony tioli i tiofenoli, aniony węglowodorów o zdelokalizowanym ładunku (np. cyklopentadienu), aniony kwasów (organo)siarkowych i (organo)fosforowych oraz ich estrów (takie jak np. aniony kwasów alkilosulfonowych i arylosulfonowych, aniony kwasów alkilofosforowych i arylofosforowych, aniony estrów alkilowych i aryłowych kwasu siarkowego, aniony estrów alkilowych i aryłowych kwasów fosforowych, aniony estrów alkilowych i aryłowych kwasów alkilofosforowych i arylofosforowych). Ewentualnie ligand anionowy może posiadać grupy L¹, L² i L³, połączone tak jak anion katecholu, anion acetyloacetonu, anion aldehydu salicyłowego. Ligandy anionowe (X¹, X²) oraz ligandy obojętne

(L¹, L², L³) mogą być ze sobą połączone tworząc ligandy wielokleszczowe, na przykład ligand dwukleszczowy (X¹-X²), ligand trójkleszczowy (X¹-X²-L¹), ligand czterokleszczowy (X¹-X²-L¹-L²), ligand dwukleszczowy (X¹-L¹), ligand trójkleszczowy (X¹-L¹-L²), ligand czterokleszczowy (X¹-L¹-L²-L³), ligand dwukleszczowy (L¹-L²), ligand trójkleszczowy (L¹-L²-L³). Przykładami takich ligandów są: anion katecholu, anion acetyloacetonu oraz anion aldehydu salicylowego.

Termin „heteroatom” oznacza atom wybrany z grupy obejmującej atom tlenu, siarki, azotu, fosforu, i inne.

Termin „rozpuszczalnik fluorowcowany” oznacza rozpuszczalnik zawierający w swojej strukturze co najmniej jeden atom spośród takich jak fluor, chlor, brom i jod; korzystniej więcej niż jeden. Przykładami takich rozpuszczalników są dichlorometan, chloroform, tetrachlorometan (czterochlorek węgla), 1,2-dichloroetan, chlorobenzen, perfluorobenzen, perfluorotoluen, freony, i inne.

Termin „organiczny rozpuszczalnik niepolarny” oznacza rozpuszczalnik charakteryzujący się zerowym albo bardzo małym momentem dipolowym. Przykładami takich rozpuszczalników są pentan, heksan, oktan, nonan, dekan, benzen, toluen, ksylen, i inne.

Termin „organiczny rozpuszczalnik polarny” oznacza rozpuszczalnik charakteryzujący się momentem dipolowym znacznie większym od zera. Przykładami takich rozpuszczalników są dimetyloformamid (DMF), tetrahydrofuran (THF) i jego pochodne, eter dietylowy, dichlorometan, octan etylu, chloroform, alkohole (MeOH, EtOH lub *i*-PrOH), i inne.

Termin „NMR” oznacza magnetyczny rezonans jądrowy (ang. *nuclear magnetic resonance*).

Termin „NHC” oznacza *N*-heterocykliczny karben (ang. *N-heterocyclic carbene*).

Termin „prekatalizator” oznacza dla kompleksów rutenu 16-elektronowy związek chemiczny, który po etapie dysocjacji jednego liganda lub reorganizacji cząsteczki przekształca się we właściwy 14-elektronowy katalizator metatezy olefin, który bierze aktywny udział w cyklu katalitycznym.

Wyrażenie „podstawiony co najmniej jednym podstawnikiem” oznacza, że dana grupa może być podstawiona jednym podstawnikiem spośród wymienionych, dwoma takimi podstawnikami albo większą ich liczbą, do maksymalnej ilości wynikającej z wartościowości podstawianego atomu, pod warunkiem, że w wyniku takiego podstawienia powstanie trwała chemicznie cząsteczka.

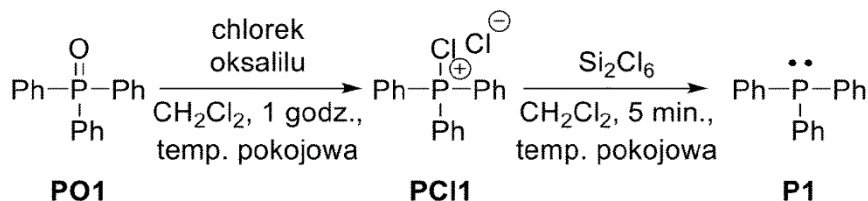
Termin „wydajność efektywna” oznacza zważoną wydajność całości powstających produktów reakcji.

Przykłady wykonania wynalazku

Poniższe przykłady zostały umieszczone jedynie w celu zilustrowania wynalazku oraz wyjaśnienia poszczególnych jego aspektów, a nie w celu jego ograniczenia i nie powinny być utożsamiane z całym jego zakresem, który zdefiniowano w załączonych zastrzeżeniach patentowych. W poniższych przykładach, jeśli nie wskazano inaczej, stosowano standardowe materiały i metody stosowane w dziedzinie lub postępowano zgodnie z zaleceniami producentów dla określonych reagentów i metod.

Przykład I

Konwersja tlenków fosfin (V) do fosfin (III). Ogólny schemat postępowania



W suchym naczyniu Schlenka zabezpieczonym septą umieszczono tlenek trifenylfosfiny (V) (PO1, 278 mg, 1,0 mmola, 1,0 równoważnika) w atmosferze argonu, po czym rozpuszczono, mieszając w chlorku metylenu (3 ml). Ustalono łagodny przepływ argonu poprzez przebicie septy przy użyciu igły przymocowanej do płuczki olejowej. Do mieszanego roztworu wkroplono chlorek oksalilu (87 μl, 1,01 mmola, 1,01 równoważnika) poprzez mikrostrzykawkę szklaną, co doprowadziło do uwolnienia monotlenku węgla (II) oraz ditlenku węgla (IV). Mieszanie kontynuowano przez godzinę, po czym wkroplono heksachlorodisilan (179 μl, 1,04 mmola, 1,04 równoważnika). Roztwór mieszano przez dodatkowe 5 minut. Iglę (podłączoną do płuczki) usunięto, a naczynie Schlenka zamknięto, po czym podłączono do wymrażalnika z gumowym węzłem. Gazy z wymrażalnika usunięto na wysokiej próżni (1 × 10⁻³ mbara), następnie naczynie napełniono argonem, a proces powtórzono kolejne dwa razy. Następnie, wymrażalnik

podłączono do aktywnej próżni, po czym zanurzono go w naczyniu Dewara wypełnionym ciekłym azotem. Rozpuszczalniki usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym naczynie Schlenka przeniesiono do komory rękawicowej, a stałą zawartość rozpuszczono w chlorku metylenu (3 ml). Dodano heksan (3 ml), po czym rozpuszczalniki usunięto, uzyskując krystaliczny osad. Proces powtórzono dwukrotnie, ciało stałe rozpuszczono w chlorku metylenu, a powstały roztwór przefiltrowano przez celit do uprzednio starowanej kolby. Rozpuszczalnik usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując trifenylofosfinę (III) **P1** o lekko żółtym odcieniu i czystą według analizy spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR).

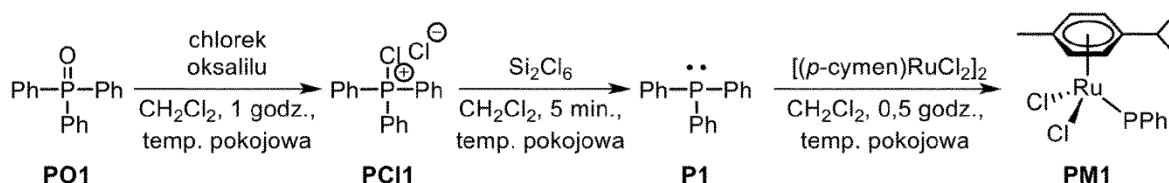
^1H NMR (400 MHz, chlorek metylenu- d_2) $\delta = 7,38\text{--}7,28$ (m, 1H);

^{31}P NMR (162 MHz, chlorek metylenu- d_2) $\delta = -5,68$.

Na schemacie reakcyjnym skrót „Ph” oznacza podstawnik fenylowy.

Przykład II

Konwersja tlenków fosfin (V) do fosfin (III) oraz bezpośrednia synteza kompleksów metaloorganicznych



W suchym naczyniu Schlenka zabezpieczonym septą umieszczono tlenek trifenylofosfiny (V) (278 mg, 1,0 mmola, 1,0 równoważnika) w atmosferze argonu, po czym rozpuszczono, mieszając w chlorku metylenu (3 ml). Ustalono łagodny przepływ argonu poprzez przebicie septy przy użyciu igły przymocowanej do płuczki olejowej. Do mieszanego roztworu wkroplono chlorek oksalilu (87 μl , 1,01 mmola, 1,01 równoważnika) za pomocą mikrostrzykawki szklanej, co doprowadziło do uwolnienia monotlenku węgla (II) oraz ditlenku węgla (IV). Mieszanie kontynuowano przez godzinę, po czym wkroplono heksachlorodisilan (179 μl , 1,04 mmola, 1,04 równoważnika). Roztwór mieszano przez dodatkowe 5 minut. Iglę (podłączoną do płuczki) usunięto, a naczynie Schlenka zamknięto, po czym podłączono do wymrażalnika z gumowym węzłem. Gazy z wymrażalnika usunięto na wysokiej próżni (1×10^{-3} mbara) i naczynie napełniono argonem, a proces powtórzono kolejne dwa razy. Następnie wymrażalnik podłączono do aktywnej próżni, po czym zanurzono go w naczyniu Dewara wypełnionym ciekłym azotem. Rozpuszczalniki usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym naczynie Schlenka przeniesiono do komory rękawicowej, a ciało stałe rozpuszczono w chlorku metylenu (3 ml). Dodano heksan (3 ml), po czym rozpuszczalniki usunięto, pozostawiając krystaliczny osad. Proces powtórzono kolejne dwa razy, po czym osad rozpuszczono w chlorku metylenu (6 ml) i dodano dimer dichloro(*p*-cymeno)ruteny (II) (306 mg, 0,5 mmola, 0,5 równoważnika). Czerwoną mieszaninę reakcyjną mieszano przez pół godziny, po czym przefiltrowano przez celit do uprzednio starowanej kolby. Rozpuszczalnik usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując **dichloro(η^6 -*p*-cymeno)(trifenylofosfino)ruten(II), PM1** w postaci czerwonego osadu.

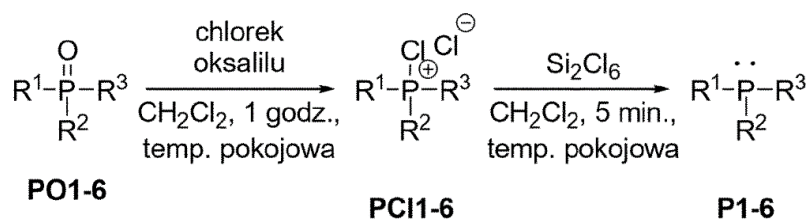
^1H NMR (400 MHz, chlorek metylenu- d_2) $\delta = 7,83\text{--}7,75$ (m, 6H), 7,46–7,34 (m, 9H), 5,19 (d, $J = 6,2$ Hz, 2H), 4,99 (dd, $J = 6,3, 1,5$ Hz, 2H), 2,76 (hept, $J = 6,9$ Hz, 1H), 1,85 (s, 3H), 1,10 (d, $J = 7,0$ Hz, 6H);

^{31}P NMR (162 MHz, chlorek metylenu- d_2) $\delta = 24,56$.

Na schemacie reakcyjnym skrót „Ph” oznacza podstawnik fenylowy.

Przykład III

Wydzielanie soli chlorofosfoniowych z dalszą konwersją do fosfin (III). Synteza w dwóch oddzielnych etapach



W suchym naczyniu Schlenka zabezpieczonym septą umieszczono tlenek fosfiny (V) **PO1-6** w atmosferze argonu, po czym rozpuszczono go w chlorku metylenu (2–10 ml rozpuszczalnika na każdy 1 mmol tlenku fosfiny (V) **PO1-6**) przy równoczesnym mieszaniu. Ustalono łagodny przepływ argonu poprzez przebicie septy przy użyciu igły przymocowanej do płuczki olejowej. Do mieszanego roztworu wkroplono chlorek oksalilu (1–2 równoważniki), co doprowadziło do uwolnienia monotlenku węgla (II) oraz ditlenku węgla (IV). Mieszanie kontynuowano przez dwie godziny. Igłę (podłączoną do płuczki) usunięto, a naczynie Schlenka zamknięto, po czym podłączono do wymrażalnika z gumowym węzłem. Gazy z wymrażalnika usunięto na wysokiej próżni (1×10^{-3} mbara), następnie naczynie napełniono argonem, a proces powtórzono kolejne dwa razy. Następnie, wymrażalnik podłączono do aktywnej próżni, po czym zanurzono go w naczyniu Dewara wypełnionym ciekłym azotem. Naczynie Schlenka, zawierające surowy osad soli chlorofosfoniowej **PCI1-6** zamknięto pod próżnią i przeniesiono do komory rękawicowej. Sole chlorofosfoniowe **PCI1-6** rozpuszczono w minimalnej ilości chlorku metylenu, po czym dodano taką samą ilość heksanu. Rozpuszczalniki odparowano, pozostawiając suche ciało stałe, które pozostawiono pod próżnią przez 10–30 minut. Proces powtórzono kolejne trzy razy, następnie ciało stałe pozostawiono pod próżnią (1×10^{-3} mbara) przez noc. Sole chlorofosfoniowe **PCI1-6** użyto później bez dalszego oczyszczania.

Uwaga:

Według niniejszej procedury przygotowano zapas soli chlorofosfoniowych **PCI1-6**, które mogły być później używane bez potrzeby uprzedniego oczyszczania do syntezy kompleksów metaloorganicznych. Następnie dokładnie odważone ilości tych soli przekształcano w drugim etapie do odpowiednich fosfin (III).

W komorze rękawicowej sole chlorofosfoniowe **PCI1-6** (1,0 mmola, 1,0 równoważnika) rozpuszczono w chlorku metylenu (6 ml), po czym kroplami dodano heksachlorodisilan (1,04 mmola, 1,04 równoważnika), a mieszaninę reakcyjną mieszano przez 5 minut. Wszystkie rozpuszczalniki usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość rozpuszczono w chlorku metylenu (3 ml), po czym dodano heksan (3 ml), a rozpuszczalniki odparowano, otrzymując ciało stałe lub olej, które suszono przez kolejne 10–30 minut. Proces powtórzono dwukrotnie, po czym osad lub pienne ciało stałe rozpuszczono w minimalnej ilości chlorku metylenu, a roztwór przefiltrowano przez celit do uprzednio starowanej kolby. Rozpuszczalnik usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując odpowiednią fosfinę (III) **P1-6**.

Dichlorotrifenylo- λ^5 -fosfan, PCI1:

^1H NMR (400 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 8,01–7,94 (m, 3H), 7,85–7,77 (m, 12H);

^{13}C NMR (101 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 137,45 (d, J = 3,1 Hz), 133,87 (d, J = 13,0 Hz), 131,18 (d, J = 15,1 Hz), 120,43 (d, J = 96,7 Hz);

^{31}P NMR (162 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 60,21.

Trifenylofosfina, P1:

^1H NMR (400 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 7,38–7,28 (m, 1H);

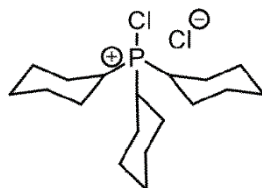
^{31}P NMR (162 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = -5,68.

Dichlorotricykloheksylo- λ^5 -fosfan, PCI2:

^1H NMR (400 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 3,25–3,11 (m, 1H), 2,24–2,13 (m, 2H), 2,04–1,92 (m, 2H), 1,88–1,78 (m, 1H), 1,68–1,45 (m, 4H), 1,40–1,25 (m, 1H);

^{13}C NMR (101 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 53,43 (dt, J = 54,5, 27,2 Hz), 35,84 (d, J = 29,8 Hz), 26,58 (d, J = 4,2 Hz), 25,89 (d, J = 14,0 Hz), 25,05 (d, J = 2,1 Hz);

^{31}P NMR (162 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 105,06.



PCI2

Tricykloheksylofosfina, P2:

^1H NMR (400 MHz, chlorek metylenu- d_2) $\delta = 2,23\text{--}1,53$ (m, 15H), 1,25 (qd, $J = 11,7, 10,9$, 2,8 Hz, 12H);

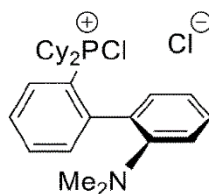
^{31}P NMR (162 MHz, chlorek metylenu- d_2) $\delta = 10,43$.

**P2****2'-(dichlorodicykloheksylo- λ^5 -fosfanylo)-*N,N*-dimetylo-[1,1'-bifenylo]-2-amina, PCI3:**

^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) $\delta = 9,02$ (dd, $J = 15,1, 7,9$ Hz, 1H), 7,94–7,78 (m, 2H), 7,51–7,40 (m, 2H), 7,40–7,28 (m, 1H), 7,15 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,06 (dd, $J = 7,5, 1,6$ Hz, 1H), 4,15 (d, $J = 250,2$ Hz, 2H), 2,61 (s, 6H), 2,28–0,87 (m, 22H);

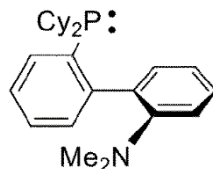
^{31}P NMR (162 MHz, Chloroform- d) $\delta = 95,97$.

Na załączonych poniżej figurach skrót „Cy” oznacza podstawnik cykloheksylowy.

**PCI3****2-dicykloheksylofosfino-2'-(*N,N*-dimetyloamino)bifenylo (DavePhos), P3:**

^1H NMR (400 MHz, chlorek metylenu- d_2) $\delta = 7,61\text{--}7,54$ (m, 1H), 7,39 (tdd, $J = 7,4, 1,5, 0,9$ Hz, 1H), 7,33 (dd, $J = 7,5, 1,6$ Hz, 1H), 7,31–7,25 (m, 2H), 7,05–6,94 (m, 3H), 2,43 (s, 6H), 2,01 (tdt, $J = 12,0, 6,1, 3,2$ Hz, 1H), 1,87–0,75 (m, 21H);

^{31}P NMR (162 MHz, chlorek metylenu- d_2) $\delta = -9,86$.

**P3****Dichloro(diizopropylamino)difenylo- λ^5 -fosfan, PCI4**

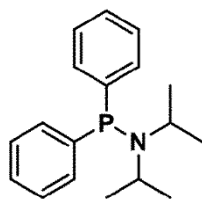
^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) $\delta = 8,434\text{--}8,300$ (m, 4H), 7,872–7,736 (m, 6H), 3,869 (dp, $J = 19,5, 6,8, 6,8, 6,8, 6,8$ Hz, 2H), 1,339 (d, $J = 6,9$ Hz, 12H).

^{31}P NMR (162 MHz, Chloroform- d) $\delta = 68,28$.

**PCI4*****N,N*-diizopropyl-1,1-difenylofosfanoamina, P4**

^1H NMR (400 MHz, chlorek metylenu- d_2) $\delta = 7,555\text{--}7,450$ (m, 4H), 7,390–7,300 (m, 6H), 3,417 (dp, $J = 10,8, 6,6, 6,6, 6,6, 6,6$ Hz, 2H), 1,093 (d, $J = 6,7$ Hz, 12H).

^{31}P NMR (162 MHz, chlorek metylenu- d_2) $\delta = 37,10$.

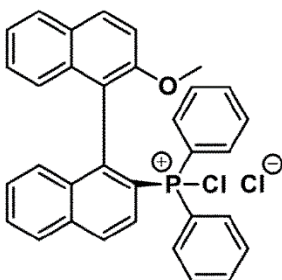


P4

(R)-dichloro(2'-metoksy-[1,1'-binaftalen]-2-yl)difenylo- λ^5 -fosfan, PCI5

^1H NMR (400 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 8,435 (ddd, J = 8,9, 3,7, 0,9 Hz, 1H), 8,195 (dt, J = 8,3, 1,0, 1,0 Hz, 1H), 8,103 (dd, J = 14,4, 8,9 Hz, 1H), 7,855–7,728 (m, 2H), 7,702–7,605 (m, 3H), 7,479–7,407 (m, 1H), 7,440–7,329 (m, 8H), 7,295 (ddd, J = 8,1, 6,8, 1,2 Hz, 1H), 7,204 (ddd, J = 8,3, 6,8, 1,4 Hz, 1H), 7,156 (dd, J = 8,7, 1,0 Hz, 1H), 7,086 (d, J = 9,2 Hz, 1H), 6,681 (dq, J = 8,4, 0,8, 0,8, 0,8 Hz, 1H), 3,490 (s, 3H).

^{31}P NMR (162 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 66,38.

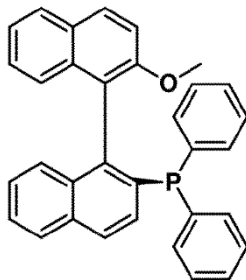


PCI5

(R)-(+)-2-difenylofosfino-2'-metoksy-1,1'-binaftyl, (R)-MOP, P5

^1H NMR (400 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 8,060 (d, J = 9,0 Hz, 1H), 7,982–7,887 (m, 3H), 7,525 (ddd, J = 8,1, 6,6, 1,5 Hz, 1H), 7,465–7,391 (m, 1H), 7,429–7,311 (m, 5H), 7,338–7,185 (m, 8H), 7,193–7,114 (m, 2H), 7,022 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 3,393 (s, 3H).

^{31}P NMR (162 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = -14,13.

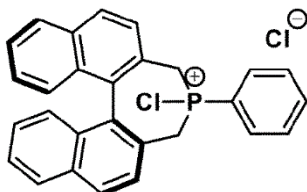


P5

(S)-4,4-dichloro-4-fenylo-4,5-dihydro-3H-dinafto[2,1-c:1',2'-e] 4,5-fosfepina, PCI6

^1H NMR (400 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 8,764–8,659 (m, 2H), 8,028 (d, J = 1,0 Hz, 4H), 8,015–7,944 (m, 2H), 7,823–7,738 (m, 1H), 7,694 (ddd, J = 8,7, 6,9, 4,5 Hz, 2H), 7,549 (ddt, J = 8,2, 6,8, 1,3, 1,3 Hz, 2H), 7,293 (ddd, J = 8,3, 6,8, 1,3 Hz, 2H), 7,149 (d, J = 8,6 Hz, 2H), 6,065 (dd, J = 15,6, 14,6 Hz, 2H), 3,737 (dd, J = 15,4, 11,9 Hz, 2H).

^{31}P NMR (162 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 86,87.

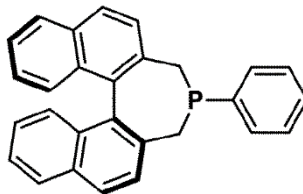


PCI6

(S)-4-fenyl-4,5-dihydro-3H-dinafto[2,1-c:1',2'-e]fosfepina, P6

^1H NMR (400 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 8,011–7,930 (m, 2H), 7,890 (dt, J = 8,2, 1,1, 1,1 Hz, 1H), 7,707 (dd, J = 9,4, 8,3 Hz, 2H), 7,494–7,354 (m, 2H), 7,356–7,259 (m, 4H), 7,297–7,154 (m, 4H), 6,942 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 5,346 (s, 1H), 3,067 (dd, J = 16,8, 11,6 Hz, 1H), 2,896–2,789 (m, 3H).

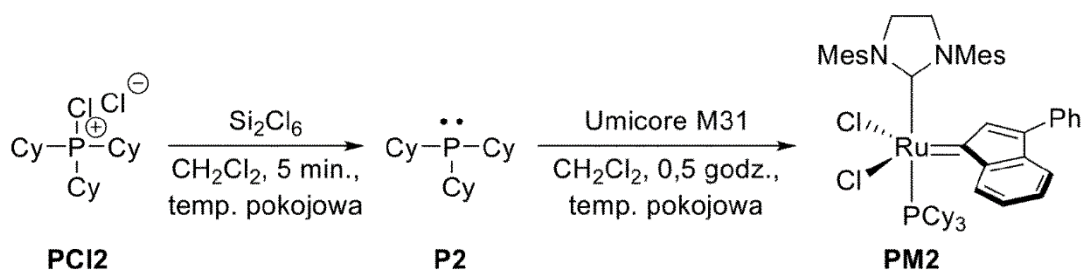
^{31}P NMR (162 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 7,37.



P6

Przykład IV

Konwersja soli chlorofosfoniowych do fosfin (III) z dalszą syntezą kompleksów metaloorganicznych M2



Zastosowano procedurę opisaną w **Przykładzie III** do momentu wygenerowania fosfiny (III). Przed zastosowaniem filtracji z użyciem celitu, ciało stałe lub pienne ciało stałe rozpuszczono w chlorku metylenu (6 ml) i dodano prekursor kompleksu, **Umicore M31** (187 mg, 0,25 mmola, 1,0 równoważnika). Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 5 minut, po czym wszystkie rozpuszczalniki usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszczono w chlorku metylenu (3 ml), dodano heksan (3 ml) i rozpuszczalniki odparowano. Proces powtórzono kolejne dwa razy (w celu usunięcia pirydyny). Surowy osad zawieszono w heksanie (3 ml) i czerwoną zawiesinę mieszano przez 10 minut, po czym ciało stałe przefiltrowano przez celit i przemyto czystym heksanem (0,5 ml). Ciało stałe rozpuszczono w chlorku metylenu, przeniesiono do wcześniej starowanej kolby i odparowano do sucha, otrzymując kompleks metalu, **Umicore M2 (PM2)**, w postaci czerwonego proszku (228 mg, 0,24 mmola, 96%).

Na schemacie reakcyjnym skrót „Mes” oznacza podstawnik mezytylenowy (2,4,6-trimetylofenylowy).

Dichlorotrycycloheksylo- λ^5 -fosfan, PCI2:

^1H NMR (400 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 3,25–3,11 (m, 1H), 2,24–2,13 (m, 2H), 2,04–1,92 (m, 2H), 1,88–1,78 (m, 1H), 1,68–1,45 (m, 4H), 1,40–1,25 (m, 1H);

^{13}C NMR (101 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 53,43 (dt, J = 54,5, 27,2 Hz), 35,84 (d, J = 29,8 Hz), 26,58 (d, J = 4,2 Hz), 25,89 (d, J = 14,0 Hz), 25,05 (d, J = 2,1 Hz);

^{31}P NMR (162 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 105,06.

Tricycycloheksylofosfina, P2:

^1H NMR (400 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 2,23–1,53 (m, 5H), 1,25 (qd, J = 11,7, 10,9, 2,8 Hz, 4H);

^{31}P NMR (162 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 10,43.

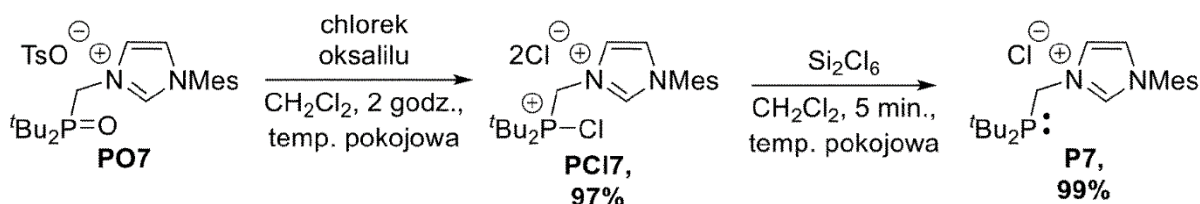
[1,3-bis(2,4,6-trimetylofenylo)-2-imidazolidynylideno]dichloro(3-fenyl-1H-inden-1-ylideno)-(tricycycloheksylofosfino)ruten(II), PM2:

^1H NMR (400 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 8,61–8,57 (m, 1H), 7,72 (dd, J = 8,3, 1,4 Hz, 2H), 7,56–7,50 (m, 1H), 7,43 (ddt, J = 8,2, 6,6, 1,2 Hz, 2H), 7,22 (tdd, J = 15,0, 7,2, 5,9 Hz, 3H), 7,08–7,03 (m, 3H), 6,43 (s, 1H), 5,99 (s, 1H), 4,03–3,95 (m, 2H), 3,90–3,71 (m, 2H), 2,69 (s, 6H), 2,35 (s, 3H), 2,22 (s, 3H), 2,21–2,11 (m, 3H), 2,07 (s, 3H), 1,85 (s, 3H), 1,64–1,40 (m, 15H), 1,13–0,93 (m, 15H);

^{31}P NMR (162 MHz, chlorek metylenu- d_2) δ = 26,54.

Przykład V

Wydzielanie soli chlorofosfoniowych funkcjonalizowanych imidazolem z dalszą konwersją do fosfin (III)



Przygotowano zapas soli chlorofosfoniowej **PC17** według procedury z Przykładu III, którą w drugim etapie przekształcono do fosfiny (III). Fosfiny te później użyto bez dodatkowego etapu oczyszczania do syntezy kompleksów metaloorganicznych. W suchym naczyniu Schlenka zabezpieczonym septą umieszczono 4-metylobenzenosulfonian 3-((di-*tert*-butylofosforylo)metylo)-1-mezytylo-1*H*-imidazol-3-u, **PO7** (2,13 g, 4,0 mmola, 1 równoważnik) w atmosferze argonu, po czym rozpuszczono, mieszając w chlorku metylenu (20 ml). Ustalono łagodny przepływ argonu przez przebicie septy przy użyciu igły przymocowanej do płuczki olejowej. Do mieszaniny wdroplono chlorek oksalilu (3,45 ml, 40,0 mmola, 10 równoważników), co doprowadziło do uwolnienia monotlenku węgla (II) oraz ditlenku węgla (IV). Mieszanie kontynuowano przez dwie godziny. Igłę (podłączoną do płuczki) usunięto, a naczynie Schlenka zamknięto, po czym podłączono do wymrażalnika z gumowym węzłem. Gazy z wymrażalnika usunięto w wysokiej próżni (1×10^{-3} mbara), następnie naczynie napełniono argonem, a proces powtórzono kolejne dwa razy. Następnie, wymrażalnik podłączono do aktywnej próżni, po czym zanurzono go w naczyniu Dewara wypełnionym ciekłym azotem. Naczynie Schlenka, zawierające surowy osad soli chlorofosfoniowej **PC17**, zamknięto pod próżnią i przeniesiono do komory rękawicowej. Surowy osad rozpuszczono w minimalnej ilości chlorku metylenu, dodano taką samą ilość heksanu, po czym rozpuszczalniki usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem. Do pozostałości dodano heksan, a powstałą zawiesinę mieszano przez godzinę, przefiltrowano przez lejek filtracyjny ze spiekim i przemyto świeżą porcją heksanu. Ciało stałe umieszczono ponownie w naczyniu Schlenka i zawieszono w heksanie, powstałą zawiesinę mieszano przez 30 minut, przefiltrowano i przemyto czystym heksanem. Proces powtarzano do momentu usunięcia z mieszaniny całego chlorku *p*-toluenosulfonylu. Imidazolową sól chlorofosfoniową (chlorek 3-((di-*tert*-butylodichloro- λ^5 -fosfanylo)metylo)-1-mezytylo-1*H*-imidazol-3-u) **PC17** (1,76 g, 3,9 mmola, 97%) otrzymano w postaci bladobrazowego proszku nadającego się do dalszej reakcji z heksachlorodisilanem bez dalszego oczyszczania, po uprzednim wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem pompy olejowej przez noc. Sól **PC17** (0,113 g, 0,25 mmola, 1,0 równoważnika) odważono do naczynia Schlenka i rozpuszczono, mieszając w chlorku metylenu (10 ml), po czym do otrzymanej mieszaniny wdroplono heksachlorodisilan (64,6 μl , 0,39 mmola, 1,5 równoważnika) za pomocą mikrostrzykawki i mieszaninę reakcyjną mieszano przez 5 minut. Wszystkie rozpuszczalniki usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość rozpuszczono w chlorku metylenu (3 ml), po czym dodano heksan (3 ml), a rozpuszczalniki odparowano, otrzymując ciało stałe, które suszono przez kolejne 10–30 minut. Proces powtórzono kolejne dwa razy, po czym osad lub pienne ciało stałe rozpuszczono w minimalnej ilości chlorku metylenu, a roztwór przefiltrowano przez celit do uprzednio zważonej kolby. Rozpuszczalnik usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując fosfinę (III), chlorek 3-((di-*tert*-butylofosfanylo)metylo)-1-mezytylo-1*H*-imidazol-3-u, **P7** (94 mg, 0,25 mmola, 99%):

^1H NMR (400 MHz, chlorek metylenu- d_2) $\delta = 11,19$ (s, 1H), 7,92 (s, 1H), 7,15 (t, $J = 1,8$ Hz, 1H), 7,05 (s, 2H), 5,08 (s, 2H), 2,35 (s, 3H), 2,07 (s, 6H), 1,26 (d, $J = 11,8$ Hz, 18H);

^{31}P NMR (162 MHz, chlorek metylenu- d_2) $\delta = 31,87$.

Na schemacie reakcyjnym skrót „Bu” oznacza podstawnik *tert*-butylowy.

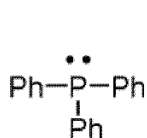
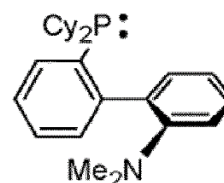
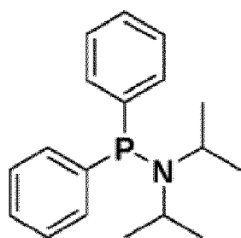
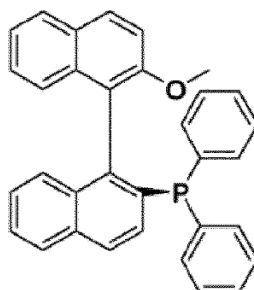
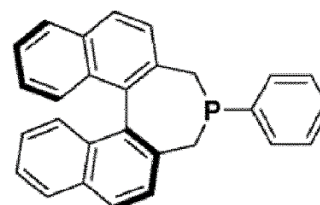
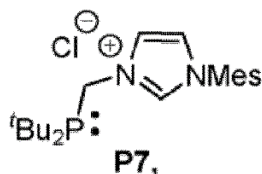
Alternatywnie, w celu przekształcenia tlenku fosfiny (V) do odpowiednich pochodnych chlorku chlorofosfanu zamiast chlorku oksalilu (ClCOCOCI) można stosować fosgen (COCl₂), chlorek tionylu (SOCl₂) lub inne czynniki chlorujące. Zmiany tych odczynników nie wpływały na zmiany wydajności.

Alternatywnie zamiast heksachlorodisilanu (Cl₆Si₂) stosowano trichlorowodorosilan (HCl₃Si) w obecności zasady, korzystnie aminy trzeciorzędowej takiej jak trójetyloamina (NEt₃). Zmiany tych odczynników nie wpływały na zmiany wydajności.

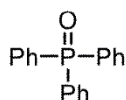
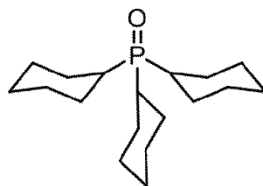
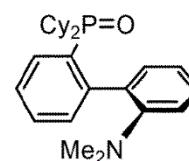
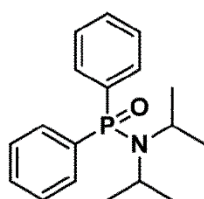
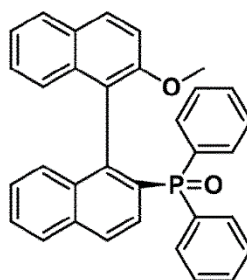
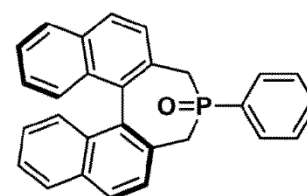
Uwaga: Zaobserwowano, że jeżeli chlorek oksalilu pozostanie w mieszaninie reakcyjnej, to wymagane były większe ilości heksachlorodisilanu do pełnej konwersji soli chlorofosfoniowych **PCI** do fosfin (III) **P**, jednak może to także prowadzić do reakcji ubocznych, co wpływa na zmniejszenie wydajności.

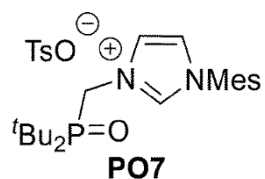
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania fosfiny (III) wybranej spośród związków reprezentowanych wzorami **P1**, **P2**, **P3**, **P4**, **P5**, **P6**, oraz **P7**:

**P1****P2****P3****P4****P5****P6****P7**,

z odpowiedniego tlenku fosfiny (V) wybranego spośród związków reprezentowanych wzorami **PO1**, **PO2**, **PO3**, **PO4**, **PO5**, **PO6**, oraz **PO7**:

**PO1****PO2****PO3****PO4****PO5****PO6**



znamienny tym, że

tlenek fosfiny (V) poddaje się dwuetapowej reakcji zawierającej następujące etapy, w których

- w pierwszym etapie tlenek fosfiny (V) poddaje się reakcji z chlorkiem oksalilu;
- w drugim etapie mieszaninę reakcyjną wytworzoną w pierwszym etapie poddaje się reakcji z heksachlorodisilanem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym polarnym i/lub niepolarnym i/lub fluorowcowanym, takim jak alifatyczne lub aromatyczne rozpuszczalniki: toluen, benzen, mezytylen, chlorobenzen, heksan, fluorowcowane alkany, dichlorometan; estry: octan etylu, octan metylu; etery: eter tertbutylometylowy, eter cyklopentylometylowy, lub w ich mieszaninach.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze poniżej temperatury wrzenia rozpuszczalnika, korzystnie poniżej 50°C, najkorzystniej w temperaturze pokojowej.
4. Sposób według któregokolwiek z powyższych zastrzeżeń, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w jednym naczyniu reakcyjnym.

Rysunki

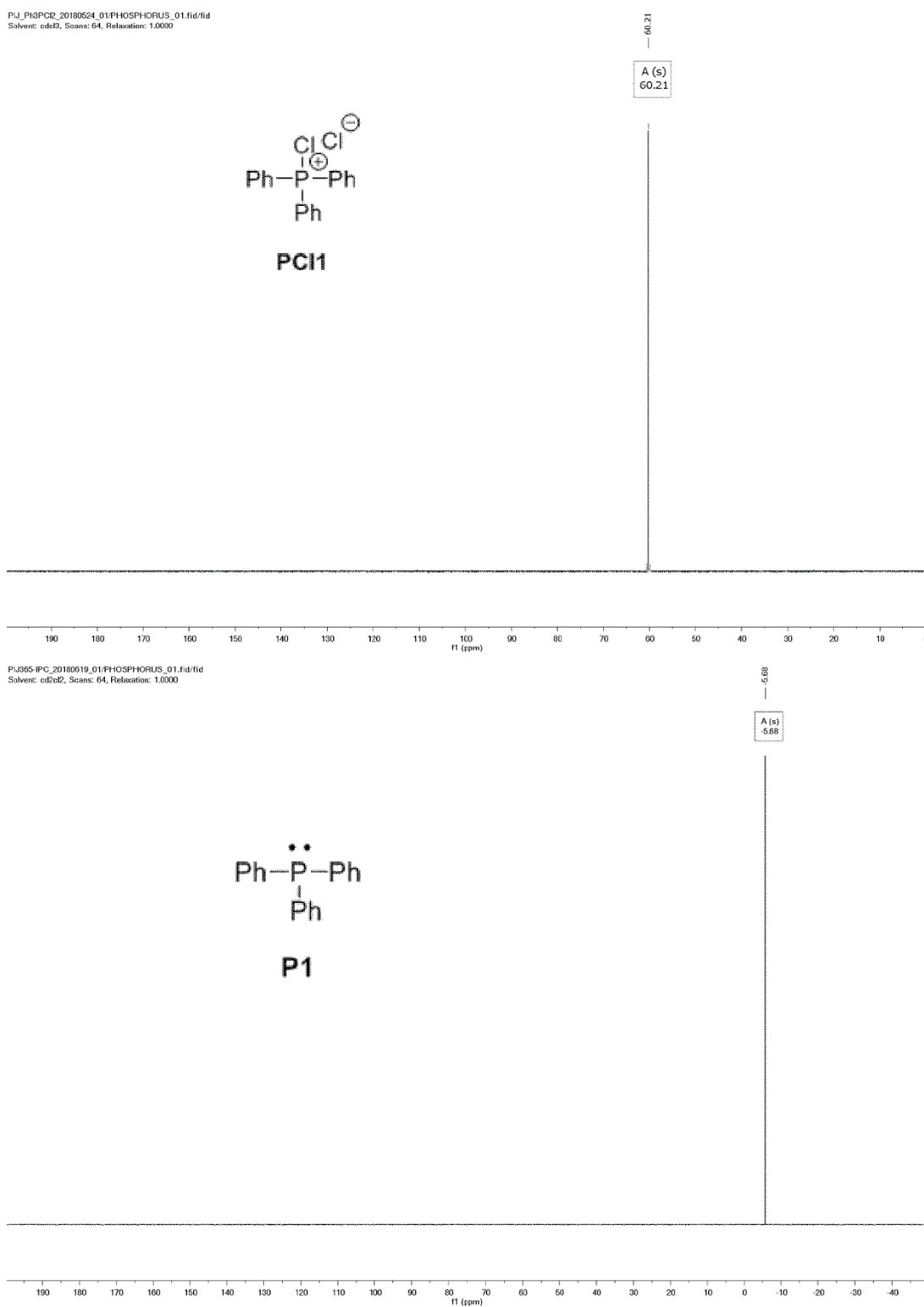


Fig. 1 Surowe widma ^{31}P NMR dichlorotrifenyl- λ^5 -fosfanu, **PCI1** (widmo górne) oraz trifenylfosfii, **P1** (widmo dolne).

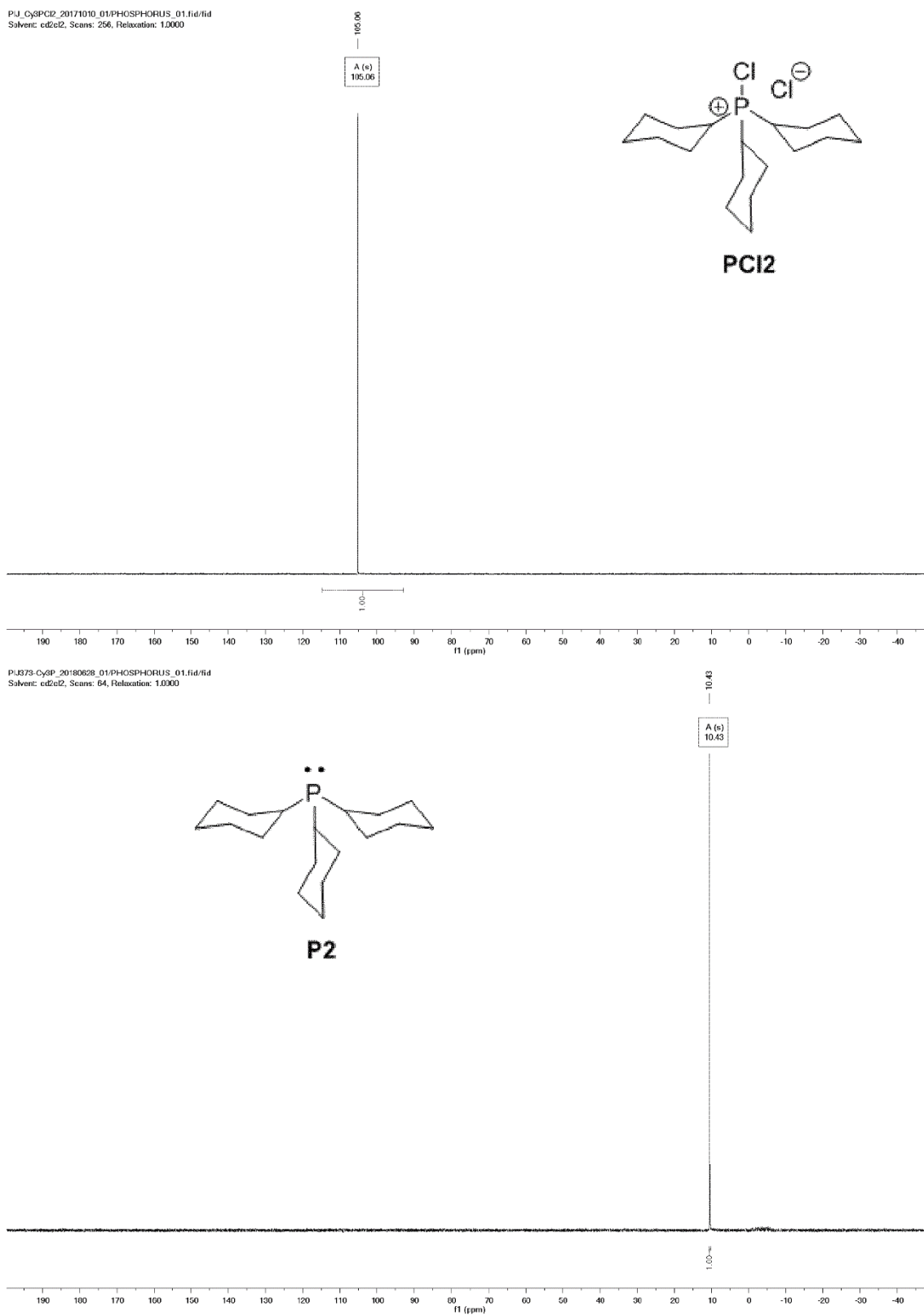


Fig. 2 Surowe widma ^{31}P NMR dichlorotricycloheksylo- λ^5 -fosfanu, **PCl2**: (widmo górne) oraz tricycloheksylofosfiny, **P2** (widmo dolne).

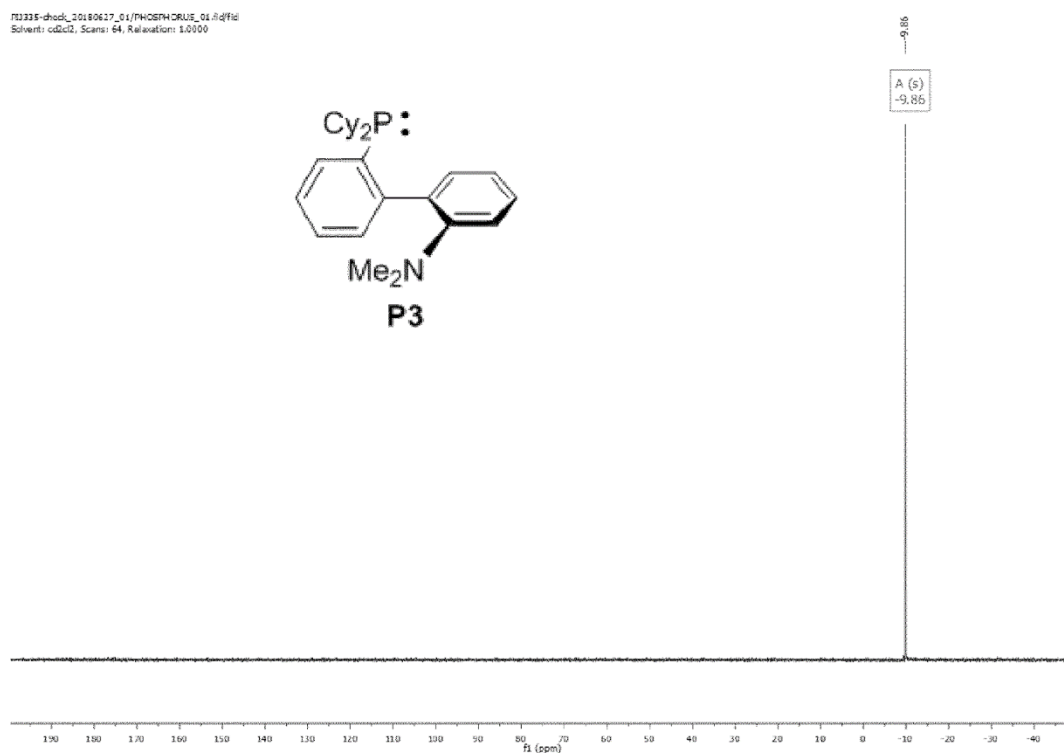
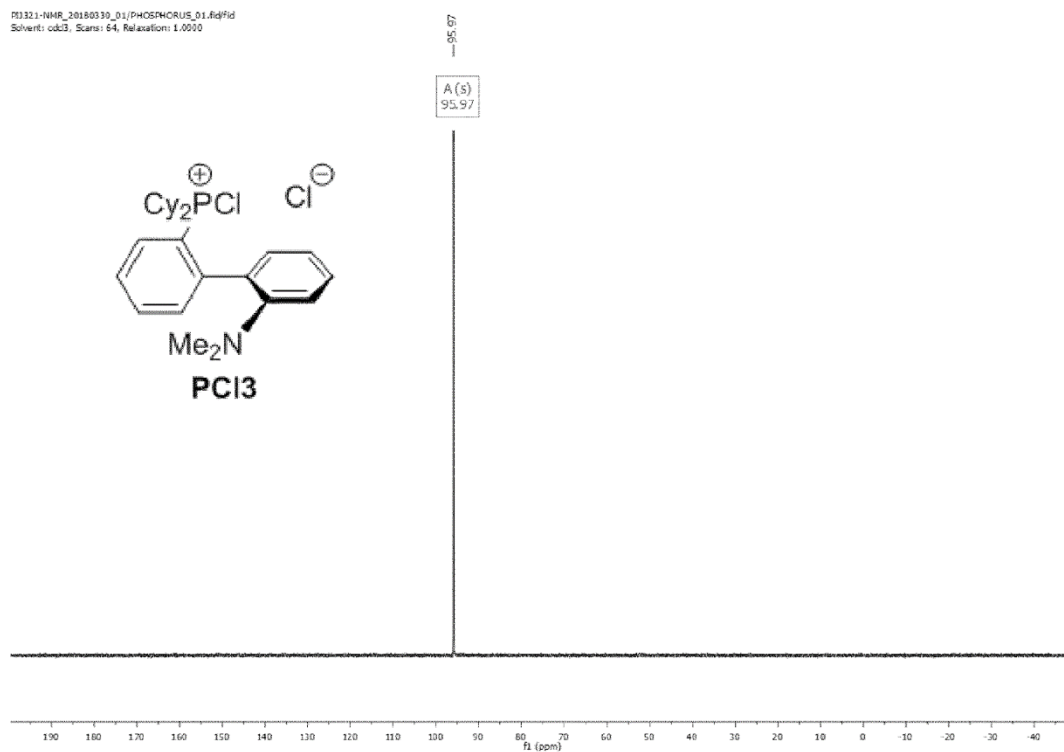
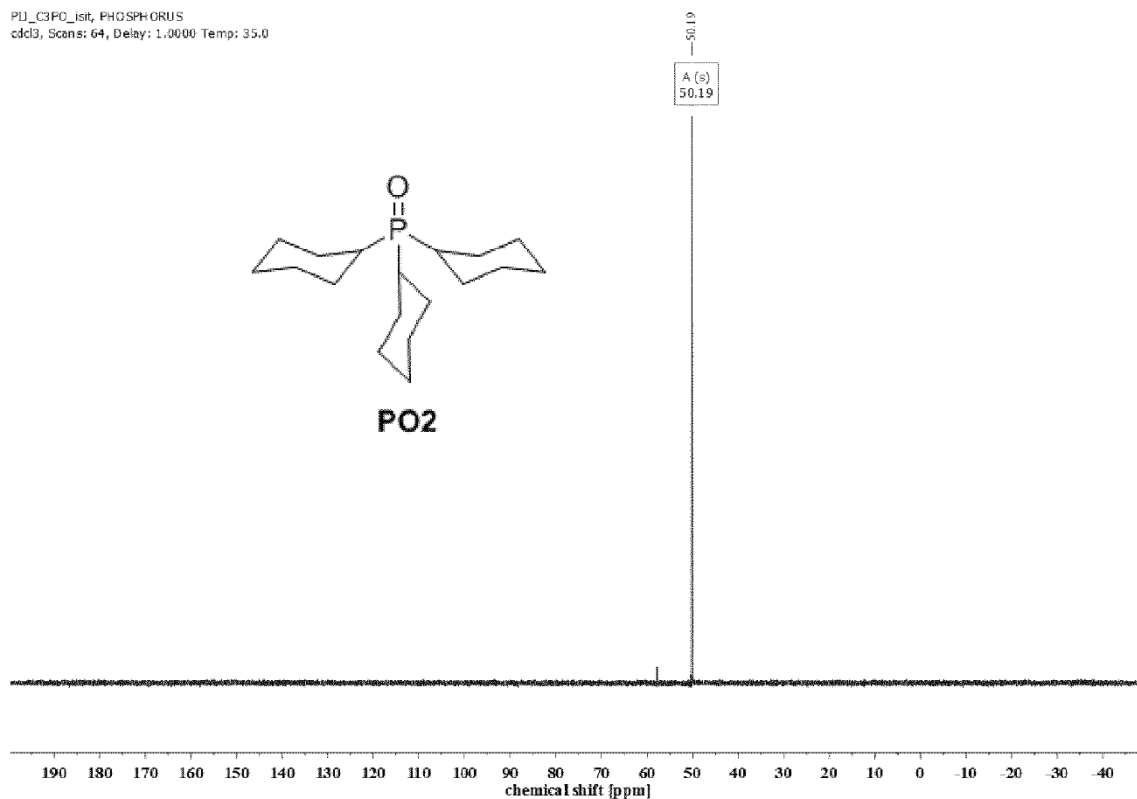


Fig. 3 surowe widma ^{31}P NMR 2'-(dichlorodicykloheksylo- λ^5 -fosfanylo)-*N,N*-dimetylo-[1,1'-bifenylo]-2-amina, **PCI3**: (widmo górne) oraz 2-dicykloheksylofosfino-2'-(*N,N*-dimetyloamino)bifenylo (DavePhos), **P3** (widmo dolne);

PU_C3PO_ist, PHOSPHORUS
cdCl3, Scans: 64, Delay: 1.0000 Temp: 35.0



PI373-PM2_cndc_20180628_02/PHOSPHORUS_01.fid/Rd
Solvent: cdCl3, Scans: 64, Relaxation: 1.0000

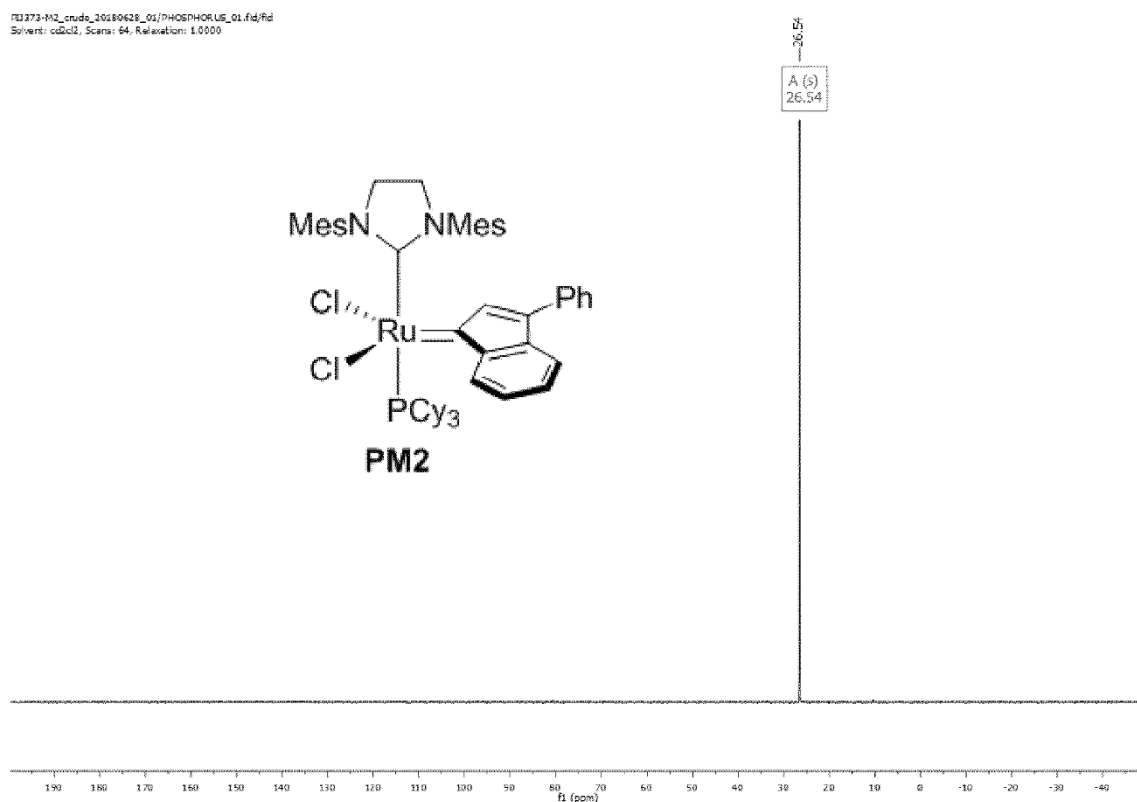


Fig. 4 przedstawia surowe widma ^{31}P NMR tlenku tricykloheksylofosfiny, **PO2**: (widmo górne) oraz kompleksu [1,3-bis(2,4,6-trimetylofenylo)-2-imidazolidynylideno]dichloro(3-fenyl-1*H*-inden-1-ylideno)-(tricykloheksylofosfina) rutenu(II), **PM2** (widmo dolne);