

Nukleofil szubsztitúcióban alkalmazható katalizátorok, eljárás előállításukra, az ezeket tartalmazó készítmények és alkalmazásuk

KIVONAT

A találmány az (I) általános képletű vegyületekre vonatkozik, amelyek nukleofil, előnyösen aromás szubsztitúcióban katalizátorként használhatók. Az (I) általános képletben

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 és R_6 jelentése azonosan vagy különbözően szénhidrogén alapú csoport;

P_n jelentése előnyösen azonosan a periódusos rendszer V. oszlopába, a nitrogénnél magasabb periódusba tartozó nemfémes elem;

Z jelentése a periódusos rendszer V. oszlopába tartozó elem, előnyösen a P_n -től eltérő nemfémes, előnyösen nitrogénatom (nitrogén-, foszfor-, arzén- vagy antimonatom).

A találmány kiterjed a fenti vegyületeket tartalmazó készítményekre és az ezek alkalmazásával végrehajtott nukleofil szubsztitúciós reakciókra, valamint az (I) általános képletű vegyületek előállítására is.

2000. 12. 18.
§

jel. a. (I)

Nukleofil szubsztitúcióban alkalmazható katalizátorok, eljárás előállításukra, az ezeket tartalmazó készítmények és alkalmazásuk

A találmány új nukleofil szubsztitúciós reakcióra, közelebbről SN_{Ar} típusú szubsztitúciós reakcióra, és különösen az ilyen reakcióban alkalmazható új katalizátorokra vonatkozik. A találmány kiterjed ezen katalizátorok SN_2 típusú reakciókban történő alkalmazására is, habár ez a hatás kevésbé kifejezett.

A találmány közelebbről az alábbi reakciólépéseket magában foglaló aromás nukleofil szubsztitúciós reakcióra vonatkozik:

egy nukleofil szer támadása egy aromás szubsztrátumon, amelynek során a nukleofil szer és a szubsztártum között kötés alakul ki, mégpedig annak egy távozócsoportot hordozó szénatomján, így egy Meisenheimer köztitermék-ként ismert köztitermék vegyület (amikor a nukleofil egy anion) vagy annak ekvivalense képződik, ezután

a távozócsoport lehasad.

Az adott esetben R helyettesítőt tartalmazó Meisenheimer köztitermék például egy (A) általános képletű vegyület, amelynek képletében

n értéke a helyettesítők száma,

GEA jelentése elektronszívó csoport,

Nu jelentése anionos nukleofil.

Az adott esetben R helyettesítőt tartalmazó, a Meisenheimer köztitermékkel ekvivalens köztitermék például egy (B) általános képletű vegyület, amelynek képletében

GEA jelentése elektronszívó csoport,

Nu jelentése semleges nukleofil.

SN_{Ar} általános képletű köztitermékekre példákat mutatunk be az alábbiakban:

Az ilyen típusú reakciók különösen előnyösen használhatók halogénezett aromás származékok előállítására, és ezek különösen alkalmasak aromás szubsztrátumon lévő, magasabb sorba tartozó halogénatom(ok) vagy pszeudohalogén-csoport fluoratomra történő kicserélésére.

Tehát a távozócsoport lehet egy nitrocsoport vagy előnyösen egy pszeudohalogén-csoport vagy előnyösebben egy halogénatom, különösen egy, a fluornál nagyobb atomszámú halogénatom.

„Pszeudohalogén” kifejezésen olyan csoportot értünk, amely távozáskor egy oxigéntartalmú anionná alakul, ahol az anion töltését a kalkogénatom hordozza, amelynek savassága legalább az ecetsavéval, előnyösen a kénsav második protonjának savasságával, és előnyösebben a trifluorecetsav savasságával azonos. A savassági skálán való elhelyezkedés meghatározása céljából a karbonsavaktól az ecetsavig terjedő közepes-erős savasságot a pK_a értékekkel határozzuk meg, és a Hammett állandók skáláján való elhelyezkedés meghatározása céljából a trifluorecetsavból indulunk ki (lásd az 1. ábrát).

Az ilyen típusú pszeudohalogének szemléltetése céljából különösen előnyösen a szulfín- és szulfonsavak említhetők, amelyek a kénatomot hordozó szénatomon perhalogénezettek, továbbá megemlíthetők a karboxil-funkciócsoporthoz képest α -helyzetben perfluorozott karbonsavak.

Amikor a távozócsoport egy nitrocsoport, ezt a csoportot általában egy klór- vagy fluoratommal helyettesítjük. Azonban ezen reagensek többségénél nagyon magas hőmérsékletet kell alkalmazni, és a mechanizmus nem mindig bizonyul nukleofil szubsztitúciónak. Ezen túlmenően a nitrocsoport lehasadása oxigénezett vagy halogénezett nitrogén-származékok képződéséhez vezet, amelyek a szubsztrátumra nézve különösen reaktív vegyületek, sőt robbanószerek.

Egy olyan változat esetén, amely egy aromás magon jelenlévő halogénatomnak egy másik halogénatommal való helyettesítését foglalja magában, általában az említett mag legalább részleges dezaktiválására van szükség. Ennek következtében az átalakítandó arilcsoport előnyösen elektronban szegény, azaz elektronsűrűsége legfeljebb a benzoléval azonos vagy legfeljebb a klórbenzol, előnyösen a diklórbenzol tartományában van.

Ez a kimerülés egy heteroatomot tartalmazó (6 tagú) aromás gyűrű jelenlétének tudható be, mint például a piridin vagy a kinolin (ebben az esetben a kimerülés egy 6-tagú gyűrűre vonatkozik). Ebben az adott esetben az elektronelvonás elegendően nagymértékű a szubsztitúciós reakció nagyon könnyű lejátszódásához és nincs szükség bármilyen egyéb külön aktiválásra. Az elektronban szegény állapotot az aromás gyűrűn jelenlévő elektronszívó helyettesítők is kiválthatják. Ezen helyettesítők előnyösen olyan

csoportok, amelyek induktív hatás vagy mezomer hatás útján fejtik ki elektronszívó hatásukat [„Advanced Organic Chemistry” J. March 3. kiadás, Willey, 17-238 (1985)]. Ezen elektronszívó csoportok szemléltetése céljából megemlíthetők például a nitrocsoport, a kvaterner ammóniumion, az Rf és különösen a $-CF_3$, $-CHO$, $-CN$ képletű, valamint a $-COY$ képletű csoport, utóbbi képletben Y jelentése klór-, bróm- vagy fluor-atom vagy alkoxics csoport lehet.

A fent említett halogén-halogén cserereakciók valójában a fluorozott aromás származékok előállításának fő szintézisútját képezik.

Tehát a fluorozott származékok előállításánál legelterjedtebben használt eljárások egyikében egy halogénezett, általában klórozott aromás származékot reagáltatunk, ezáltal halogénatomját (atomjait) egy vagy több ásványi eredetű fluoratomra cseréljük. Általában alkálifém-fluoridot, mégpedig általában az egyik legnagyobb atomtömegű alkálifém-fluoridot használjuk, mint a nátrium-fluorid és különösen a kálium-, cézium- és/vagy rubidium-fluorid.

Gazdasági szempontból általában kielégítő kompromisszumot jelent, ha fluoridként kálium-fluoridot alkalmazunk.

Számos iparilag alkalmazható eljárást írtak le és használtak aril-fluoridok előállítására, ilyen ismertettek például a 2 353 516 számú francia szabadalmi leírásban és a Chem. Ind. (1978)-56 szakcikkben, ahol az arilcsoportokat elektronszívó csoportokkal látták el, vagy egyik változat szerint, olyan arilcsoportokat használtak, amelyek természetüknél fogva elektronban szegények, mint a piridingyűrű.

Azonban azt az esetet kivéve, amikor a szubsztrátumot az ilyen típusú szintézisnek megfelelően választjuk meg, fenti eljárásnak több hátránya van, ezek közül a legfontosabbakat az alábbiakban értékeljük.

A reakció lassú és a hosszú tartózkodási idő miatt nagy beruházást igényel. Ahogy korábban említettük, ebben az eljárásban elektronban szegény mag esetében általában magas hőmérsékletet kell használni, ami elérheti a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ot, sőt a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ot, azaz olyan tartományban dolgozunk, amelyben a legstabilabb szerves oldószerek is bomlásnak indulnak.

A kitermelés viszonylag közepes marad, hacsak nem használunk különösen drága reagenseket, például olyan alkálifémek fluoridjait, amelyek atomtömege a káliuménál magasabb.

Végül, ezen alkálifémek árát tekintve, az ipari alkalmazhatóság csak nagy többlet-értékű termékek előállítása, továbbá a kitermelés és a kinetika megfelelő javulása esetén igazolható, ami ritkán fordul elő.

Ezen problémák megoldása vagy legyőzése érdekében sokféle javított eljárásváltozat látott napvilágot. Például új katalizátorok alkalmazását javasolták, ezek közül kiemelhetők a tetradialkilaminofoszfónium-származékok és különösen a német Hoechst vállalat és leányvállalatai, a Clariant és az Aventis nevében benyújtott szabadalmi bejelentésekben (például 6 114 589 és 6 103 659 számú amerikai egyesült államokbeli leírások), valamint az Albemarle vállalat nevében benyújtott szabadalmi bejelentésekben ismertetett katalizátorok.

Ezen új katalizátoroknak elismerten számos előnye van a szokásosan alkalmazott katalizátorokkal szemben, azonban áruk és bonyolultságuk miatt nem előnyösek.

A fentiek következtében találmányunk egyik célja olyan nukleofil szubsztitúciós katalizátorok kutatása, amelyek különösen jól alkalmazhatók katalizátorként SN_2 és mindenekelőtt SN_{Ar} típusú reakciókban.

Találmányunk másik célja olyan nukleofil szubsztitúciós katalizátorok kutatása, amelyek különösen alkalmasak SN_{Ar} reakciók katalizálására, még akkor is, ha az említett SN_{Ar} olyan módon megy végbe, amely elektronban csak kissé szegény.

Találmányunk másik célja olyan nukleofil szubsztitúciós katalizátorok kutatása, amelyek egyúttal fázistranszfer anyagok.

Találmányunk egy további célja olyan nukleofil szubsztitúciós katalizátorok kutatása, amelyek bomlási hőmérséklete viszonylag magas, például legalább $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, előnyösen $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, sőt $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A fenti célokat, valamint az alábbiakban bemutatásra kerülő további célokat az (I) általános képletű vegyületek nukleofil szubsztitúciós katalizátorként történő alkalmazásával valósítjuk meg, az (I) általános képletben

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 és R_6 jelentése azonosan vagy különbözően szénhidrogén alapú csoport, ahol az R_1 - R_6 helyettesítők egyike hidrogén lehet, amikor a többi R_1 - R_6 helyettesítő úgy van megválasztva, hogy a molekula 1-nél több és előnyösen 2-nél több $Pn=Z=Pn$ általános képletű szekvenciát tartalmaz (ebben az esetben egy vagy több Pn atom néhány szekvenciában közös lehet, ahol Pn jelentése előnyösen foszforatom és Z jelentése előnyösen nitrogénatom);

Pn jelentése előnyösen azonosan a periódusos rendszer V. oszlopába, a nitrogénél magasabb periódusba tartozó nemfém elem;

Z jelentése a periódusos rendszer V. oszlopába tartozó elem, előnyösen a Pn-től eltérő nemfém elem, előnyösen nitrogénatom (nitrogén-, foszfor-, arzén- vagy antimonatom).

Valójában az R₁-R₆ helyettesítők jelentésében hidrogénatomot tartalmazó vegyületek nem előnyösek.

Az (I) általános képletű vegyületek lehetnek semlegesek, ebben az esetben ezek amfoterek, más szóval ugyanazon molekulában mind kationos funkciós csoportokat, mind anionos funkciós csoportokat tartalmaznak, ahogy ez az (I) általános képletben látható, ez elektromos semlegességet biztosít, azonban legelőnyösebben kationos típusú (I) általános képletű vegyületek használhatók, ezeket előnyösen (II) általános képletű sók formájában adagoljuk, a képletben

X⁻ jelentése ellenion, mégpedig anion vagy anionok keveréke, ahol az anion vagy az anionok keverékében szereplő anion előnyösen egyvegyértékű anion,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ és R₆ szénhidrogénalapú csoportok jelentése általában a következő:
alkilcsoport;

adott esetben helyettesített arilcsoport,

amino- vagy iminocsoport, amelyben a nitrogénatom előnyösen egy olyan Pn atomhoz kapcsolódik, amely nem hordoz hidrogénatomot; az aminocsoport előnyösen N,N-dialkilamino-, N,N-diarilamino- vagy N-aril-N-alkilaminocsoport; az iminocsoport különösen előnyösen mono- vagy diarilketimino- vagy foszfiniminocsoport és különösen előnyösen trialkil-, dialkilaril-, diarilalkil- vagy triarilfoszfinimino-csoport, amidin típusú származékok [$>\text{N}-\text{C}(-)=\text{N}-$ képletű csoport, ahol (-) jelentése lekötetlen vegyérték], beleértve a gyűrűs formákat és beleértve a guanidineket [$(>\text{N})_2\text{C}=\text{N}-$], amelyek a Pn atomhoz amin-funkciócsoportjukon keresztül vagy imin-funkciócsoportjukon keresztül kapcsolódhatnak;

foszfinocsoport, például dialkilfoszfino-, alkilarilfoszfino- vagy előnyösen diarilfoszfinocsoport; azonban abban az esetben, amikor a Pn atom jelentése foszforatom, Pn atomonként legfeljebb kettő és előnyösen legfeljebb egy ilyen csoport van jelen;

hidrokarbiloicsoport;
egy polimerlánc.

Ahogy a későbbiekben bemutatjuk, könnyű előállítani az olyan vegyületeket, amelyekben R_4 , R_5 , sőt R_6 helyettesítő jelentése is foszfiniminocsoport.

Ezen foszfiniminocsoportok közül megemlíthetők azok a csoportok, amelyekben a foszforhoz aril-, alkil- vagy dialkilamino-csoport kapcsolódik.

A fenti vegyület részét képező arilcsoportok előnyösen homociklusosak, amely kifejezést a heterociklusos kifejezéssel ellentétes értelemben használjuk.

„Alkil” kifejezésen etimológiai értelemben egy olyan alkohol maradékát értjük, amelyből a hidroxil-funkcióscsoportot eltávolítottuk. Tehát ez a kifejezés lényegében olyan csoportokat foglal magában, amelyekben a lekötetlen vegyérték egy sp^3 hidridállapotú szénatomon jelenik meg, ez a szénatom csak szén- vagy hidrogénatomokhoz kapcsolódik. A találmányunk szerinti megoldással kapcsolatban az alkilcsoportok között megemlíthetők a C_nH_{2n+1} általános képletű vegyületek, azaz az olyan alkilcsoportok, amelyek különböző atomokkal és/vagy funkcióscsoportokkal helyettesítettek (az alkalmazástól függően, a mellékhatások elkerülése céljából előnyösen olyan funkcióscsoportokat választunk, amelyek a találmányunk szerinti megoldás alkalmazási körülményei között inerte), előnyösek az éter-funkcióscsoport(ka)t hordozó csoportok, amelyek különösen előnyösen epoxidokból származtatott mono-, oligo- vagy polietoxilezett láncot tartalmaznak, ezek előnyösen etilén- és/vagy peralkilezett amin-funkcióscsoportok, továbbá a halogénatomokkal helyettesített, valamint egy vagy több aromás magot hordozó csoportok.

Az alkilcsoportok kvaterner ammónium- vagy foszfónium-funkcióscsoportokat is hordozhatnak.

Azt az esetet kivéve, amikor láncot képeznek, az R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 és R_6 helyettesítők előnyösen legfeljebb 20 szénatomosak és – hacsak nem egy polimerhez kapcsolódnak – a molekula összesen legfeljebb 100 szénatomos és előnyösen legfeljebb 60 szénatomos.

Az is előnyös, ha az R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 és R_6 helyettesítők közül legfeljebb kettő polimer láncot jelent; ez az lánc a megfelelő P_n atomhoz egy alifás vagy aromás tulajdonságú szénatommal alkotott kötésen keresztül vagy egy imino- vagy aminocsoporttal alkotott kötésen keresztül kapcsolódik.

Azonban előnyösebben olyan molekulát használunk, amely nem kapcsolódik polimerhez.

A könnyű előállíthatóság szempontjából R_1 , R_2 és R_3 jelentése előnyösen azonos. Ugyanez a helyzet R_4 , R_5 és R_6 esetében.

Az R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 és R_6 csoportok egymáshoz kapcsolódva gyűrűket képezhetnek.

Előnyösen R_1 , R_3 és R_3 egymáshoz kapcsolódva gyűrűket képezhet és R_4 , R_5 és R_6 egymáshoz kapcsolódva gyűrűket képezhet.

Amikor a Pn atomok jelentése azonos, az olyan katalizátor előállítása kevésbé költséges, amelyben R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 és R_6 csoportok jelentése azonos. Ezért ezek ilyen szempontból előnyösek. Azonban a Z atom körül ilyen szimmetriát nem mutató vegyületek aktivitása gyakran nagyon kiemelkedő.

Ahogy fentebb említettük, amikor az R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 és R_6 szénhidrogén alapú csoportok a Pn atomokhoz egy szénatomon keresztül kapcsolódnak, ez sp^3 hibridállapotú alifás vagy sp^2 hibridállapotú szénatom lehet, azaz a vinilcsoportok instabil tulajdonsága következtében előnyösen aromás tulajdonságú lehet. Előnyösek az aromás tulajdonságú atomokkal alkotott kötések. Előnyös egy másik fajta kötés is, nevezetesen az egy amin-funkcióscsoport vagy egy imin-funkcióscsoport nitrogénatomján keresztül kialakuló kötés.

Tehát előnyös, ha az R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 és R_6 csoportok közül legalább 3, előnyösen legalább 4, előnyösebben legalább 5 és legelőnyösebben az összes ilyen csoport egy aromás szénatomon és/vagy egy peralkilezett amin- vagy imin-funkcióscsoport nitrogénatomján keresztül kapcsolódik a Pn atomhoz.

Amikor a peralkilezett iminek foszfoniminek, ez több $Pn=N=Pn$ típusú szekvenciát eredményez egy közös Pn atommal; ebben az esetben amikor a molekula negyedrendű szimmetriát mutat (négy azonos szubsztituens), az oldószerekben való oldhatóság biztosítása céljából előnyös, ha a nitrogén- és foszforatomok összegének legalább harmadánál és előnyösen legalább felénél nagyobb számú szénatom van jelen.

Az ellenionok előnyösen enyhén nukleofil tulajdonságú X^- anionok keverékei, amikor ezek önmagukban vannak jelen, az XH képletű vegyület pK_a értéke legfeljebb 3, előnyösen 2, előnyösebben 1 és még előnyösebben 0, és amikor ezek anionkeveréket alkotnak, az anionok legalább egyike enyhén nukleofil.

Azonban megjegyezzük, hogy a szupersavaknak megfelelő anionok gyengítik a katalitikus hatást; tehát a bromid hatásosabb, mint a BF_4^- ion. Így amikor és ahol erős katalitikus hatásra van szükség, előnyösen elkerülendők a magas Hammett állandónak megfelelő ellenionok, tehát előnyösen legfeljebb 12 és előnyösen 10 Hammett állandójú savaknak megfelelő anionokat választunk.

Találmányunk egy előnyös kiviteli alakjában ezt a megoldást akkor alkalmazzuk, amikor egy aromás szubsztrátumon $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ típusú nukleofil szubsztitúciót hajtunk végre, amelynek során egy (III) általános képletű aromás szubsztrátumot, amelynek képletében

Ar jelentése aromás csoport, amelyben a Ξ helyettesítőt hordozó mag elektronban szegény egyrészt mivel gyűrűjében legalább egy heteroatomot tartalmaz vagy mivel helyettesítői σ_{p} értékeinek összege, a Ξ mellett, legalább 0,2, előnyösen 0,4 és előnyösebben 0,5, a helyettesítők egy új szubsztitúció megvalósítására alkalmas távozócsoportok lehetnek, és ezt követően egy $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -ben Ξ -vel jelölhetők;

Ξ jelentése távozócsoport, amely előnyösen Ξ^- anion formában van, egy, a Ξ szubsztituensekkel vagy azok legalább egyikével kicserélődni képes nukleofil anyaggal reagáltatunk egy (I) általános képletű katalizátor jelenlétében.

A reakcióban használt katalizátor és a nukleofil szer molaránya előnyösen legalább 0,1 ‰, előnyösen 0,5 ‰, előnyösebben 1 ‰ és még előnyösebben 0,5 %.

A reakcióban használt katalizátor és a szubsztrátum molaránya szintén előnyösen legalább 0,1 ‰, előnyösebben 0,5 ‰, előnyösebben 1 ‰ és még előnyösebben 0,5 %.

Szigorúan véve nincs felső határ, azonban hacsak reagenseként egy olyan (II) általános képletű vegyületet nem használunk, amely az X^- vektora, mely ekkor a nukleofil, gazdaságosabb, ha a reakcióban használt katalizátor és nukleofil molaránya legfeljebb 1/3, előnyösen 1/5 és előnyösebben 10 %.

Ξ^- jelentése előnyösen kevésbé nukleofil tulajdonságú, mint az a nukleofil szer, amellyel kicseréljük, mivel a nukleofilicitás skálát nehéz használni, a szakembernek azt az empirikus szabályt kell alkalmaznia, amely szerint ΞH előnyösen savasabb, mint a protonált formájú nukleofil. Ξ lehet egy nitro- vagy egy kvaterner ammónium-csoport, azonban előnyösebben egy pszeudohalógen-csoport vagy előnyösebben egy halógen-atom, mégpedig klór-, bróm- vagy jódatom.

„Pseudohalogén” kifejezésen olyan csoportot értünk, amely távozáskor egy oxigéntartalmú anionná alakul, ahol az anion töltését a kalkogén atom hordozza, amelynek Hammett állandóval kifejezett savassága legalább az ecetsavével, előnyösen a kénsav második protonjának savasságával és még előnyösebben a trifluorecetsav savasságával azonos.

Az ilyen típusú pszeudohalogének szemléltetése céljából különösen előnyösen említhetők a szulfinsavnak és a szulfonsavnak megfelelő anionok, amelyek előnyösen, a kénatomot hordozó szénatomon perhalogénezettek, továbbá az olyan karbonsavaknak megfelelők, amelyek a karbonsavas funkciós csoporthoz viszonyítva α -helyzetben perfluorozottak.

Mivel a nukleofil szubsztitúciós reakciót viszonylag elősegíti, amikor Ξ jelentése jódatom, az igényelt eljárás különösen előnyös, amikor Ξ jelentése klór- vagy brómatom vagy pszeudohalogén-csoport.

Az Ar helyettesítője (helyettesítői), amelye(ke)t néha „R csoportnak” is nevezünk, az aromás magon vannak jelen, és ezeket úgy választjuk meg, hogy azok a magon lévő elektronokat teljesen elvonják, ami a szubsztrátum aktiválásához és a Meisenheimer komplex stabilizálásához szükséges (lásd a fent megadott indikációt).

Az így helyettesített aromás szubsztrátum elektronsűrűsége legfeljebb a fenilcsoportéval, előnyösen legfeljebb egy, a klórfenilével és előnyösebben a difluorfenilével azonos tartományban van.

Az elektronelvonás az aromás gyűrűben, például egy piridin- vagy kinolin-gyűrűben egy heteroatom jelenlétére is visszavezethető. Megjegyezzük, hogy ilyen típusú elektronelvonás csak akkor figyelhető meg, amikor Ar jelentése egy 6-tagú gyűrűt tartalmazó vegyület, és a heteroatom a periódusos rendszer V. oszlopába tartozik (lényegében nitrogén- vagy foszforatom), ahol az elemek periódusos rendszerével kapcsolatban a Bulletin de la Société Chimique de France által 1966 januárjában publikált periódusos rendszerre hivatkozunk.

Az R csoport vagy az R csoportok legalább egyike előnyösen egy nem távozó elektronszívó helyettesítő, amely előnyösebben széntartalmú helyettesítőtől eltérő.

Az elektronszívó tulajdonságú R helyettesítő(k) halogénatomon kívül a következő(k) lehet(nek):

nitrocsoport,

-SO₂Alk vagy -SO₃Alk képletű csoport,
 Rf és előnyösen trifluormetilcsoport,
 cianocsoport,
 formilcsoport,
 -COAlk képletű csoport,
 -COΞ' általános képletű csoport, ahol Ξ' jelentése Ξ jelentésével, azonos ugyanazon preferenciákkal,
 -COOAlk képletű csoport,
 foszfon vagy foszfonát,
 ahol az Alk helyettesítő jelentése hidrogénatom vagy előnyösen 1-4 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoport.

Az R csoportok közül különösen előnyös példaként a halogénatomok és a nitrocsoport említhetők.

Az R elektronszívó helyettesítő(k) előnyösebben a Ξ távozó csoport(ok)hoz viszonyítva orto- és/vagy para-helyzetben van(nak).

Az aromás szubsztrátumon az X távozócsoport(ok) helyettesítésére szánt nukleofil szer in situ előállítható a besugárzási reakcióban.

A találmányunk szerinti megoldásban alkalmazott nukleofil szerek közül különösen előnyösként az alábbiak említhetők:

foszfin, arzin vagy ammónia,
 foszfinek, arzinek és aminok, továbbá ezek anionjai,
 víz és anionja,
 alkoholok és alkoxidok,
 hidrazinok és szemikarbazidok,
 gyenge savak sói, például karboxilátok, tiolátok, tiolok és karbonátok,
 cianid és sói,
 malonsav-származékok és
 iminek.

Az igényelt eljárás szempontjából a legelőnyösebbek a nitrogéntartalmú nukleofil származékok.

Jó eredményeket kapunk az olyan nukleofil szerekkel, amelyek nukleofil funkció csoportja egy anion.

Találmányunk tárgyát képezi egy olyan eljárás is, amely különösen jól alkalmazható az aromás szubsztrátumon jelenlévő fluoratom és nagyatomszámú halogének közötti cserereakciók, különösen fluor- és klór közötti cserereakciók kivitelezésére.

Fordított cserereakciók is lehetségesek, amelyek során egy halogént, egy magasabb sorba tartozó halogénnel helyettesítünk. Azonban az ilyen típusú reakció kevésbé előnyös és kivitelezése bonyolultabb. Mindazonáltal a szakterületen járatos személy a jelen kitanítás ismeretében képes más cserereakciók és különösen ilyen fordított csere-reakciók kivitelezésére.

A fluoratom és nagyobb atomszámú halogénatomok közötti cserereakció esetében nukleofil szerként előnyösen fluoridot használunk.

Fluoridként előnyösen egy, legalább a nátriuméval azonos atomszámú alkálifém fluoridját, előnyösebben kálium-fluoridot használunk.

Az alkálifém- vagy alkáliföldfém-fluorid legalább részben szilárd fázis formájában van jelen.

A reakciót általában egy szokásos katalizátorral végzett reakció esetében megválasztott hőmérséklet alatt végezzük (amelynek végső példája a tetrametil-ammónium).

A reakciót általában oldószerben végezzük és ebben az esetben a reakciót előnyösen legalább 10 °C-kal, előnyösen 20 °C-kal és előnyösebben 40 °C-kal az ezen oldószer használatakor általában elfogadott hőmérséklet-határ alatt végezzük.

A legillóbb vegyületek folyamatos kinyerését is ezek képződésükkor fokozatosan végezhetjük. A kinyerést például végezhetjük desztillációval.

Találmányunk egyik lehetséges megvalósítási módja szerint részleges vagy teljes melegítést alkalmazhatunk a találmányunk szerinti mikrohullámokkal, ebben az esetben a mikrohullámokat előnyösen rövid (10 másodperc és 15 perc közötti) idő alatt bocsátjuk ki, egyik változat szerint hűtési fázisok közbeiktatásával. A mikrohullám kibocsátási periódusok és a hűtési periódusok időtartamát úgy választjuk meg, hogy a hőmérséklet minden egyes mikrohullám kibocsátási periódus végén a kezdetben beállított hőmérséklet alatt marad, amely általában alacsonyabb, mint a reakciókeverék alkotórészeinek állandó hőmérséklete.

Egy másik melegítési eljárás szerint a reakciókeverék mikrohullámú kezelését és hűtését egyidejűleg végezzük. Ezen változatban a mikrohullám által kibocsátott energiát úgy választjuk meg, hogy a kezdetben beállított hőmérséklet, amelyen általában dolgo-

zunk, azonos a hűtőrendszer által elvont energiával, amelyhez hozzáadódik vagy amelyből levonódik a reakció által kibocsátott vagy megkötött hő.

Ezen sugárzásos melegítési eljárás további előnye, hogy összhangban van a folyamatos működési móddal. Az ilyen alkalmazási móddal előnyösen megoldhatók azok hőcsere problémák, amelyek a reaktor nyitási és zárási műveletei közben merülnek fel, amely reaktorban a mikrohullámot kibocsátjuk.

Ezen működési mód esetében az aktiválandó anyagokat egy bemeneti nyíláson folyamatosan vezetjük be a reaktorba, ahol ezek a mikrohullám hatására aktiválódnak, és az aktivált termékeket a reaktorból egy kimeneti nyíláson keresztül folyamatosan eltávolítjuk.

Mikrohullámmal végzett sugárkezelés esetében az aromás szubsztrátum milliekvivalenseire számítva 1 W és 50 W közötti mikrohullámok által kibocsátott energia alkalmazása javasolt. Szintén célszerű a következő megkötés elfogadása: a mikrohullámok által kibocsátott energia 2 W és 100 W közötti a reakciókeverék grammjára számítva.

A találmányunk szerinti katalizátort egy fázis transzfer katalizátorként ismert katalizátorral egyidejűleg is használhatjuk, különösen ha ez a katalizátor kationos tulajdonságú.

Ezen egyidejű alkalmazás annál is inkább megfelelő, mivel a hatásmechanizmus eltérőnek látszik.

A legjobban használható fázis transzfer katalizátorok általában az óniumok, azaz olyan szerves kationok, amelyek töltése egy nemfémes elemből származik. Az óniumok közül megemlíthetők az ammóniumok, a foszfóniumok és a szulfóniumok. Azonban más fázis transzfer katalizátorok is alkalmazhatók, feltéve, hogy ezek a fázis transzfer katalizátorok pozitívan töltöttek. Például kriptand kationok is lehetnek, mint az alkálifém-kriptand-koronaéterek.

A fázis transzfer katalizátorok egy alkálifémkation jelenlétében vagy távollétében, előnyösen jelenlétében használhatók, amely kation különösen nagy tömegű és így magas atomsorba tartozik, mint a cézium vagy a rubidium.

Amikor a találmányunk szerinti megoldást klór/fluor cserereakció kivitelezésére használjuk, általában egy dipoláros aprotikus oldószert, egy legalább részben alkálifém-fluoridokat tartalmazó szilárd fázist és egy, a reakciót elősegítő kationt használunk,

amely kation egy nagytömegű alkálifém vagy egy szerves fázis transzfer anyag, amely anyag kationos tulajdonságú.

Amikor promoterként alkálifémkationt használunk, ennek mennyisége előnyösen a használt nukleofil szerre vonatkoztatva 1 mol% és 5 mol% közötti, előnyösen 2 mol% és 3 mol% közötti. Ezek a tartományok zárt tartományok, azaz a határok beleértendők.

A reagens promoterként olyan fázistranszfer anyagokat tartalmazhat, amelyek óniumok (olyan szerves kationok, amelyek neve óniumra végződik). Az óniumok általában az aromás szubsztátumra számítva 1 mol% és 10 mol% közötti, előnyösen 2 mol% és 5 mol% közötti mennyiséget tesznek ki, és az ellenion bármilyen tulajdonságú lehet, de általában halogénezett.

Az óniumok közül előnyös reagensek a 4-28 szénatomos és előnyösen 4-16 szénatomos tetraalkil-óniumok. A tetraalkil-ónium általában tetrametil-ammónium.

Foszfóniumok, előnyösen fenilfoszfóniumok is említhetők, amelyek előnye, hogy stabilak és viszonylag kevésbé higroszkóposak, azonban ezek a reagensek viszonylag drágák.

Az aprotikus oldószer halex típusú, amelynek előnyösen jelentős dipólus momentuma van. Tehát ennek epszilon relatív dielektromos állandója előnyösen legalább körülbelül 10, az epszilon értéke előnyösen 100 vagy ennél kisebb és 25 vagy ennél nagyobb.

Kimutatható, hogy a legjobb eredményeket akkor kapjuk, amikor olyan dipoláros aprotikus oldószereket használunk, amelyek donor indexe 10 és 50 közötti, ezen donor index a ΔH (entalpiaváltozás), amely az említett aprotikus oldószer antimon-pentakloriddal alkotott kombinációjának kilokalória értékében fejezzük ki.

Az óniumokat az elemek periódusos rendszerében meghatározott Vb. és VIb. oszlopok által alkotott kationok csoportjából választjuk (ahol az elemek periódusos rendszerén a Bulletin de la Société Chimique de France által 1966 januárjában publikált periódusos rendszert értjük), amely óniumok rendre 4 vagy 3 szénhidrogén alapú láncot tartalmaznak.

Általában ismert, hogy a finom részecskeméret befolyást gyakorol a kinetikára. Tehát a szuszpenzióban lévő szilárd anyag részecskemérete előnyösen olyan, hogy d_{90} értéke (amelyet egy olyan szitával határozzunk meg, amelyen a szilárd anyag 90 %-a átjut) legfeljebb 100 μm , előnyösen legfeljebb 50 μm és előnyösebben legfeljebb

200 μm . Az alsó határt előnyösen úgy határozzuk meg, hogy a szuszpenzióban lévő szilárd anyag d_{10} értéke legalább 0,1 μm és előnyösen legalább 1 μm .

A nukleofil szer, előnyösen az alkálifém-fluorid és az említett szubsztátum aránya általában a csere sztöchiometriájára vonatkoztatva 1 és 1,5 közötti tartományban van és előnyösen 5/4.

A reakcióközegben jelenlévő szilárd anyagok tömegének mennyisége előnyösen legalább 1/5, előnyösebben 1/4 és még előnyösebben 1/3.

A keverést előnyösen úgy végezzük, hogy a keverés közben a szilárd anyag legalább 80 %-a és előnyösen 90 %-a szuszpenzióban maradjon.

A találmányunk szerinti megoldásban a reakciót körülbelül 150 °C és körülbelül 250 °C közötti tartományban végezzük. A jelen ismertetésben a „körülbelül” kifejezést annak szemléltetésére használjuk, hogy az ezután következő érték matematikailag kerekített és ezt a kifejezést különösen tizedespontot nem tartalmazó értékeknél használjuk, amikor a jobboldalt következő szám(ok) nulla (nullák), ahol ezek a nullák helyi értéket jelölnek és nem jelentenek konkrét számokat, kivéve természetesen amikor másképp van meghatározva.

Azonban rá kell mutatnunk, hogy amikor a hőmérséklet emelkedik, a reakciósebesség növekszik, azonban a szelektivitás csökken.

Találmányunk tárgyát képezi a nukleofil szusztitúcióban, különösen aromás nukleofil szubsztitúcióban reagensként használható készítmény is.

Ez a készítmény az alábbiakat tartalmazza:

egy poláros aprotikus oldószer,

egy nukleofil,

egy (I) általános képletű vegyület.

Megjegyezzük, hogy az (I) és (II) általános képletű vegyületek különösen alkalmasak a recirkuláltatással végzett szokásos eljárásokra.

Találmányunk tárgyát képezi továbbá egy új vegyületcsalád, amely kifejezetten katalitikus tulajdonságú, és a nukleofil szubsztitúció katalizátoraként használható.

Találmányunk tárgyát képezi továbbá a másodrendű nukleofil szubsztitúció, különösen $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ nukleofil szubsztitúció katalizátoraiként használható vegyületek előállítására vonatkozó eljárás.

Ezeket olyan (I) általános képletű vegyületekkel valósítjuk meg, amelyek képletében legfeljebb két alkil helyettesítő van, és amelyekben a molekula pozitív töltéseire vonatkoztatva összesen legalább 14 és előnyösen 16 szénatom van.

Arra is rámutatunk, hogy különösen előnyös, ha a molekulák az egyik Z atom körül és az egyik P_n atom körül nem teljesen szimmetrikusak.

Tehát az R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ és R₆ csoportok szénatomjainak összege több, mint 12, előnyösen legalább 14 és előnyösebben legalább 16.

Az alkilcsoportokra vonatkozóan az is kijelenthető, hogy egyrészt az R₁, R₂ és R₃ csoportok, másrészt az R₄, R₅ és R₆ csoportok közül legfeljebb 2 és előnyösen legfeljebb 1 jelentése alkilcsoport.

Végül, szimmetriára nincs szükség, azonban a Z helyettesítőre vonatkoztatott szimmetria hiányát úgy tüntethetjük fel, hogy az R₁, R₂ és R₃-t magában foglaló kombinációnak az R₄, R₅ és R₆ kombinációtól eltérőnek kell lennie, legalább ezen komponensek egyikére nézve. Az egyik P_n atom körüli szimmetria hiányát tekintve – amikor ez szükséges – a szimmetriahiány a következőképpen fejezhető ki: az R₄, R₅ és R₆ csoportok legalább egyikének eltérőnek kell lennie az (R₁)(R₂)(R₃)P_n=N- általános képletű csoporttól.

Az találmányunk szerinti megoldásban az alkilcsoportok számára vonatkozó korlátozás abból következik, hogy az R₁-R₆ helyettesítők esetében különösen kívánatos, hogy azok mezomer hatás útján donor tulajdonságot mutassanak, ezáltal a pozitív töltést jobban delokalizálják. Azonban az 5-nél nagyobb szénatomszámú alkilcsoportok előnyösek lehetnek olyan szempontból, hogy a katalizátor az enyhén poláros tulajdonságú oldószerrel, azaz a vízzel nem bármilyen arányban elegyedő oldószerekkel jobban összefér.

A találmányunk szerinti megoldásban a célvegyületek egy (R₁)(R₂)(5w)P_n=ZH általános képletű iminoid vagy ennek származéka és a megfelelő szubsztrátumok, nevezetsen háromértékű P_n-származékok reagáltatásával állíthatók elő.

Az egyik előállítási mód szerint az iminoidot hidrogénezett formában vagy só formában, előnyösen alkálifémsó formában reagáltatjuk egy háromértékű P_n-származékkal (halogén >P_n-X, amelyben X jelentése távozócsoport), amely egy távozócsoportot, előnyösen egy halogénatomot (előnyösen bróm- vagy klóratomot) hordoz, az iminoid-ion a távozócsoportot helyettesíti, így egy P_n=Z-P_n< általános képletű szekvencia képződik. A végtermék úgy állítható elő, hogy azt a P_n atomot, amely há-

romértékű maradt, egy R_4-X' , R_5-X' vagy R_6-X' általános képletű vegyület alkalmazásával kvaternerré alakítjuk, utóbbi képletekben X' helyettesítő jelentése távozócsoport, előnyösen halogénatom, mégpedig előnyösen egy, a klóréval legalább azonos sorból származó halogénatom, előnyösen bróm- vagy jódatom.

A reakciót az 1. reakcióvázlatban bemutatott módon végezhetjük.

A kvaterner átalakítási reakciót a befejezéskor végezzük, az R_4 és R_5 csoportok bevitelére szolgáló reakciókat közben végezhetjük.

Számos iminoidcsoportot vihetünk be például a 2. reakcióvázlatban bemutatott módon.

Ezen az útvonalon általában az iminoidot egy, már két végleges szubsztituens hordozó foszfínnal kondenzáljuk, amely szubsztituensek a 3. reakcióvázlatban bemutatott esetben R_4 és R_5 .

Ebben az esetben az egyik Pn atom, vagy előnyösen mindkettő foszforatom. Z jelentése előnyösen nitrogénatom.

Egy másik hatásmód szerint az iminoid anionját oxidációval kationná alakítjuk előnyösen egy pozitív töltésű halogénatom (amelyet bróm esetében szokásos módon Br^+ -ként jelölünk) vagy egy molekuláris halogén (általában bróm) alkalmazásával, és ezt érintkezésbe hozzuk egy $(R_4)(R_5)(R_6)Pn$ általános képletű háromszorosan helyettesített Pn-vegyülettel, így közvetlenül egy, a találmányunk szerinti vegyületet kapunk. Ezt az eljárást továbbfejleszthetjük a 4. reakcióvázlatban bemutatott módon. Ebben az esetben az egyik Pn atom, vagy előnyösen mindkettő foszforatom. Z jelentése előnyösen nitrogénatom.

A reaktív és többértékű $(R_1)(R_2)(R_3)Pn=ZH$ általános képletű vegyülettel és alkálifémsóival (megfelelő molekuláris halogén, általában bróm jelenlétében) és különösen az $(R_1)(R_2)(R_3)P=NLi$ általános képletű vegyülettel sokféle katalizátor szintézise valósítható meg akár már ismert, akár nem ismert molekulákról van szó. Ennek alkalmazása előnyös elérési utat jelent a találmányunk szerinti megoldásban katalizátorként alkalmazott vegyületek esetében. Az alábbi példákban bemutatott reakciók ennek tipikus példái.

Találmányunk egy másik megvalósítási módja szerint a szintézist úgy is végezhetjük, hogy egy háromszorosan helyettesített foszfín-imin-származékot egy halogén-foszfónium-halogeniddel reagáltatunk, amely foszfónium három szénhidrogénalapú

helyettesítőt hordoz. A (IV) általános képletű halo-foszfónium-halogenidet egy halogenidnek egy foszfinnel in situ végbemenő reakciójával állíthatjuk elő. A reakciót az alábbiak szerint írhatjuk le, amelyben a kondenzálást például egy foszfin-iminnek bróm jelenlétében egy trifenilfoszfinnal végbemenő kondenzációjával végezhetjük.

Ebben az esetben a foszfiniminofoszfónium-bromid szintézisét úgy végezhetjük, hogy a foszfin-imineket egy, az előállítani kívánt sónak megfelelő dibrómfoszfóránokkal reagáltatjuk. A foszfin-imineket a megfelelő aminofoszfóniumsónak egy erős bázis, például nátrium-amid jelenlétében végrehajtott deprotonálásával állítjuk elő.

A reakciót az 5. reakcióvázlatban bemutatott módon végezhetjük.

Az 5. reakcióvázlat szerinti egyenletben az R' csoportok például az R₁, R₂ és R₃ helyettesítőknek felelhetnek meg és az R csoportok az R₄, R₅ és R₆ helyettesítőknek felelhetnek meg.

Az eljárást tekintve két lehetőség áll fenn, az egyik szerint a foszfin-imint a bemutatott dibrómfoszfóránnal reagáltatjuk, a másik szerint ugyanezen foszfin-imint brómmal, majd a megfelelő foszfinnal reagáltatjuk.

Természetesen az eljárást vízmentes inert gázatmoszférában végezzük. A kiindulási foszfin-imineket általában bázisként 1 ekvivalens N-butil-lítium és egy aminofoszfónium-halogenid, általában a bromid reakciójával állítjuk elő. Bizonyos foszfin-iminek a kereskedelemben beszerezhetők. A dibrómfoszfórát előzőleg úgy állítjuk elő, hogy a megfelelő foszfinhez egyszerűen hozzáadjuk a dibróm-származék sztöchiometrikus mennyiségét. A jellemző egyenletet a 6. reakcióvázlatban mutatjuk be.

Ebben az egyenletben az R' csoportok az R₁, R₂, és R₃ csoportoknak felelnek meg, és az R csoportok az R₄, R₅ és R₆ csoportoknak felelhetnek meg.

A találmányunk szerinti megoldás egy már fent említett változata szerint ezen szimmetrikus vagy aszimmetrikus vegyületek szintézisét egy foszfónium-azailidként ismert köztitermék alkalmazásával végezzük. Ezt a reakciót vázlatosan a 7. reakcióvázlatban mutatjuk be, természetesen ebben a példában a fenilcsoportok R₁, R₂, R₃ csoportokkal helyettesíthetők és az Ar₃ helyettesítő R₄, R₅ és R₆ csoportokkal helyettesíthető.

A leírt eljárás tribróm-származékok előállítására alkalmas. 2 helyett csak 1 ekvivalens bróm alkalmazásával közvetlenül monobróm-sókat állítunk elő, ahogy ez a 8. reakcióvázlatban látható.

A 8. reakcióvázlatban bemutatott egyenletben az R' csoportok például az R₁, R₂ és R₃ helyettesítőknek felelhetnek meg, az R csoportok viszont R₄, R₅ és R₆ helyettesítőknek felelhetnek meg.

Az előállítani kívánt foszfiniminofoszfónium-sók ezzel az egyszerű eljárással ugyanazon reakcióközegben nagyon enyhe körülmények között és nagyon gyorsan állíthatók elő (Az R₃PNLi-t in situ állítjuk elő 2 ekvivalens BuLi és a megfelelő aminofoszfónium reagáltatásával).

Szükségtelen megemlíteni, lítium-sóktól eltérő sók is használhatók, azonban a lítiumsó előállítása a legkönnyebb butil-lítium alkalmazásával. A reakciókat szokásos oldószerekben, általában adott esetben gyűrűs éterekben, például tetrahidrofuránban vagy klórozott származékokban, például diklórmétánban végezzük általában -30 °C és szobahőmérséklet közötti, gyakrabban -20 °C és szobahőmérséklet közötti hőmérsékleten.

Az alábbi példákat találmányunk szemléltetési céljából mellékeljük, azonban találmányunkat nem korlátozzuk az ezekben foglaltakra.

1. Példa

4-Fluornitrobenzol előállítása, a „már ismert katalizátorokkal” történő összehasonlítás

Eljárás

Az alábbiakat mérjük be egy 60 ml kémcsőbe:

para-klórnitrobenzol,

dimetil-szulfoxid,

a katalizátor és

kálium-fluorid.

A kémcsöveket egy szeptummal és egy csavaros stopperrel lezárjuk, majd keverés közben 4 órán át 150 °C-on hevítjük. Szobahőmérsékletre hűtjük, ezután körülbelül 10 g vizet, majd 5 g diklórmétánt adunk hozzá, és a fázisok ülepítése és a szerves és a vizes fázis elválasztása után a vizes fázist kétszer 5 g diklórmétánnal visszaextraháljuk. A különböző szerves fázisokat összeöntjük és gázkromatográfiával analizáljuk.

Bemérési táblázat

Vizsgálat	PCNB tömege (g)	KF tömege (g)	KF ekvivalens/pCNB	DMSO tömege (g)	Katalizátor típusa	Katalizátor tömege (g)	Katalizátor ekvivalens/pCNB
A	5.0087	2.03	1.10	5		0	0
B	5.0062	2.03	1.10	5	TMAC	0.1086	0.031
C	5.0048	2.03	1.10	5	Bu ₄ PBr	0.3237	0.030
D	5.0049	2.04	1.11	5	tetrakis	0.381	0.030
E	5.0089	2.03	1.10	5	Ph ₄ PBr	0.4002	0.030
F	5.004	2.03	1.10	5	PPNCl	0.548	0.030

TMAC = tetrametilammónium-klorid

Bu₄PBr = tetrabutylfoszfónium-bromid

tetrakis = tetrakis(dietilamino)foszfónium-bromid

Ph₄PBr = tetrafenilfoszfónium-bromid

PPNCl = bisz(trifenilfoszforanilidén)ammónium-klorid, amely az (V) képletnek felel meg.

Eredmények

Vizsgálat	Katalizátor típusa	pCNB átalakulási foka	PFNB kitermelése
A		7	4
B	TMAC	46	46
C	Bu ₄ PBr	15	15
D	tetrakis	17	17
E	Ph ₄ PBr	11	6
F (találmányunk szerinti)	PPNCl	62	62



Megjegyezzük, hogy a találmányunk szerinti katalizátor messze a legjobb, ahogy ez mind a reakció szelektivitásából, mind az átalakulási fokból látható.

2. Példa

2,4-Difluornitrobenzol előállítása, a „már ismert katalizátorral” történő összehasonlítás (9. reakcióvázlat)

Eljárás

Az alábbiakat mérjük be egy 60 ml kémcsőbe:

2,4-diklórnitrobenzol,

szulfolán,

a katalizátor és

kálium-fluorid.

A kémcsöveket egy szeptummal és egy csavaros stopperrel lezárjuk, majd keverés közben 4 órán át 170 °C-on hevítjük. Szobahőmérsékletre hűtjük, ezután körülbelül 10 g vizet, majd 5 g diklórmétánt adunk hozzá, és a fázisok ülepítése és a szerves és a vizes fázis elválasztása után a vizes fázist kétszer 5 g diklórmétánnal visszaextraháljuk. A különböző szerves fázisokat összeöntjük és gázkromatográfiával analizáljuk.

Bemérési táblázat

Vizsgálat	PCNB tömege (g)	KF tömege (g)	KF ekviva- lens/DCNB	Szulfolán tömege (g)	Katalizátor típusa	Katalizá- tor tömege (g)	Katalizá- tor ekviva- lens/DCNB
A	5.0062	3.33	2.2	6.3		0	0
B	5.0026	3.34	2.2	6.3	TMAC	0.086 8	0.031
C	5.0084	3.33	2.2	6.3	Bu ₄ PBr	0.266	0.030
D	5.0149	3.34	2.2	6.3	tetrakis	0.312	0.030
E	5.0066	3.34	2.2	6.3	Ph ₄ PBr	0.358	0.030
F	5.0092	3.34	2.2	6.3	PPNCl	0.449	0.030

TMAC = tetrametilammónium-klorid

Bu₄PBr = tetrabutylfoszfónium-bromid

tetrakis = tetrakis(dietilamino)foszfónium-bromid

Ph₄PBr = tetrafenilfoszfónium-bromid

PPNCl = bisz(trifenilfoszforanilidén)ammónium-klorid.

Eredmények

Vizsgálat	Katalizátor típusa	DCNB átalakulási foka	CFNB kitermelése	DFNB kitermelése
A		25	20	2
B	TMAC	97	29	68
C	Bu ₄ PBr	95	27	67
D	tetrakis	96	24	69
E	Ph ₄ PBr	92	31	60
F	PPNCl	98	16	77.5

A találmányunk szerinti katalizátorral kapjuk a legjobb átalakulási fokot, de ezzel kapjuk difluor-termékre vonatkozóan a legjobb kitermelést is.

3. Példa

1-Fluor-3,5-diklórbenzol és 1,3-diflor-5-klórbenzol előállítása, a „már ismert katalizátorral” történő összehasonlítás (10. reakcióvázlat)

Eljárás

Az alábbiakat mérjük be egy 60 ml kémcsőbe:

1,3,5-triklórbenzol,

szulfolán,

a katalizátor és

kálium-fluorid

A kémcsöveket egy szeptummal és egy csavaros stopperrel lezárjuk, majd keverés közben 210 °C-on hevítjük a táblázatban feltüntetett ideig. Szobahőmérsékletre hűtjük,

ezután körülbelül 10 g vizet, majd 5 g diklórmétánt adunk hozzá, a fázisok üleptése és a szerves és a vizes fázis elválasztása után a vizes fázist kétszer 5 g diklórmétánnal visszaextraháljuk. A különböző szerves fázisokat összeöntjük és gázkromatográfiával analizáljuk.

Bemérési táblázat

Vizsgálat	Idő (óra)	TCB tömege (g)	KF tömege (g)	KF ekvivalens/TCB	Szulfolán tömege (g)	Katalizátor típusa	Katalizátor tömege (g)	Katalizátor ekvivalens/TCB
A	3	1.508	0.96	2	2	Bu ₄ PBr	0.055	0.02
B	3	1.506	0.97	2	2	Bu ₄ PBr	0.143	0.05
C	2	1.503	0.97	2	2	tetrakis z	0.099	0.03
D	2	1.505	0.97	2	2	PPNCl	0.143	0.03

Eredmények

Vizsgálat	Katalizátor típusa	TCB átalakulási foka (%)	FDCB kitermelése	CDFB kitermelése
A	Bu ₄ PBr	3	2.5	0
B	Bu ₄ PBr	3	2.7	0
C	tetrakis z	3	2.9	0
D	PPNCl	23	21	0.7

A találmányunk szerinti katalizátorral kaptuk egyrészt a legjobb átalakulási fokot, másrészt ez az egyetlen eljárás, amellyel legalább kis mennyiségű difluorozott terméket kapunk.

4. Példa

4-Fluornitrobenzol előállítása (11. reakcióvázlat)

Eljárás

A következőket mérjük be ugyanebben a sorrendben egy 30 ml-es Schott kémcsőbe:

4-klórnitrobenzol,
a katalizátor,
kálium-fluorid és
dimetil-szulfoxid

A kémcsöveket egy szeptummal és egy csavaros stopperrel lezárjuk, majd keverés közben 3 órán át 150 °C-on hevítjük. Szobahőmérsékletre hűtjük, ezután körülbelül 10 g vizet, majd 5 g diklórmétánt adunk hozzá, majd ismét 5 g diklórmétánt adunk hozzá, és a fázisok ülepítése és a szerves és a vizes fázis elválasztása után a vizes fázist kétszer 5 g diklórmétánnal visszaextraháljuk. A különböző szerves fázisokat összeöntjük és HPLC eljárással analizáljuk.

Bemérési táblázat

Vizsgálat	PNCB tömege (g)	Kf ekv/PNCB	DMSO ekv/PNCB	Katalizátor típusa	Katalizátor tömege (g)	Katalizátor ekv/PNCB
1	2.0092	1.11	3.00	nincs	0	0
2	2.0493	1.10	3.00	$[(CH_3)_2N]_3PNP$ $[N(CH_3)_2]_3$, BF_4^-	0.2261	0.041
3	2.1034	1.10	3.03	$[(CH_3)_2N]_3PNP$ Bu_3 , Br^-	0.2495	0.041
4	2.0962	1.10	3.00	$Ph_3PNP Bu_3$, Br^-	0.2982	0.040
5	2.0111	1.13	3.01	$[(CH_3)_2N]_3PNP$ $[N(CH_3)_2]_3$, Br^-	0.2186	0.041

6	1.5620	1.09	3.23	$\text{Ph}_3\text{PNP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3, \text{Br}^-$	0.1871	0.043
7	1.5136	1.11	3.22	$\text{Ph}_3\text{PNP}((\text{o})-\text{MeOPh})_3, \text{Br}^-$	0.2731	0.040
8	1.5069	1.13	3.24	$\text{Bu}_3\text{PNPBu}_3, \text{Br}^-$	0.1992	0.042

$\text{Ph}_3\text{PNP}[(\text{o})-\text{MeOPh}]_3, \text{Br}^-$ = (VI) képletű vegyület

Eredmények

Vizsgálat	Katalizátor	PNFB kitermelés
1	nincs	5.87%
2	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PNP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3, \text{BF}_4^-$	10.60%
3	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PNPBu}_3, \text{Br}^-$	15.77%
4	$\text{Ph}_3\text{PNPBu}_3, \text{Br}^-$	28.00%
5	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PNP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3, \text{Br}^-$	20.04%
6	$\text{Ph}_3\text{PNP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3, \text{Br}^-$	45.50%
7	$\text{Ph}_3\text{PNP}((\text{o})-\text{MeOPh})_3, \text{Br}^-$	37.82%
8	$\text{Bu}_3\text{PNPBu}_3, \text{Br}^-$	41.83%

5. Példa

1,3,5-Trifluorbenzol előállítása (12. reakcióvázlat)

Eljárás

A következőket mérjük be ugyanebben a sorrendben egy 30 ml-es Schott kémcsőbe:

1,3,5-trilórbenzol,

a katalizátor,

kálium-fluorid és

szulfolán.



A kémcsöveket egy szeptummal és egy csavaros stopperrel lezárjuk, majd keverés közben 3 órán át 210 °C-on hevítjük. Szobahőmérsékletre hűtjük, ezután körülbelül 10 g vizet, majd 5 g diklórmetánt adunk hozzá, majd ismét 5 g diklórmetánt adunk hozzá, és a fázisok üleptése és a szerves és a vizes fázis elválasztása után a vizes fázist kétszer 5 g diklórmetánnal visszaextraháljuk. A különböző szerves fázisokat összeöntjük és gázkromatográfiával analizáljuk.

Bemérési táblázat

Vizsgálat	TCB tömege (g)	Kf ekv/TCB	Szulfonlán ekv/TCB	Katalizátor típusa	Katalizátor tömege (g)	Katalizátor ekv/TCB
1	1.541	2.07	2.25	nincs	0	0
2	1.5030	2.08	2.02	$[(CH_3)_2N]_3PNP$ Bu_3, Br^-	0.1579	0.041
3	1.5076	2.01	2.03	Ph_3PNPBu_3, Br^-	0.1860	0.040
4	1.5095	1.99	2.02	$[(CH_3)_2N]_3PNP$ $[N(CH_3)_2]_3, Br^-$	0.1408	0.040
5	1.4929	1.99	2.09	Ph_3PNP $[N(CH_3)_2]_3, Br^-$	0.1767	0.049
6	1.0082	2.08	2.29	Bu_3PNPBu_3, Br^-	0.1616	0.058

Eredmények

Vizsgálat	Katalizátor	RY DCFB	RY DFCB
1	nincs	<0.5%	<0.5%
2	$[(CH_3)_2N]_3PNPBu_3, Br$	25.39%	1.04%
3	Ph_3PNPBu_3, Br^-	15.70%	0.24%
4	$[(CH_3)_2N]_3PNP[N(CH_3)_2]_3, Br^-$	38.95%	2.73%
5	$Ph_3PNP[N(CH_3)_2]_3, Br^-$	25.24%	1.48%
6	Bu_3PNPBu_3, Br^-	11.55%	1.28%

Katalizátorok előállítása

A $(R_1)(R_2)(R_3)Pn=ZH$ általános képletű vegyület és alkálifémsói és különösen az $(R_1)(R_2)(R_3)P=NLi$ általános képletű vegyület reaktivitása és többértékűsége (ahol megfelelő molekuláris halogén, általában bróm jelenlétében) sokféle katalizátor szintézisét teszi lehetővé, akár már ismert, akár nem ismert molekulákról van szó. Ennek alkalmazásával előnyösen állíthatók elő a találmányunk szerinti megoldásban katalizátorként alkalmazott vegyületek. Az alábbi példákban bemutatott reakciók ennek tipikus példái.

6. Példa

Katalizátorok szintézise

A $Ph_3P=NLi$ foszfor-trikloriddal végbemenő reakciója a protonált 3. trifoszfínimin kvantitatív szintézisét eredményezi. Ezen vegyület szintézisét a megfelelő $(Ph_3P=N)_3P$ képletű trifoszfíniminból végezzük, ez a vegyület foszforatomján egy magányos párt tartalmaz, amelynek elektronsűrűsége a három $Ph_3P=N$ - képletű csoport háromszoros donor hatása következtében jelentősen megnő, ezzel a trifoszfínimin elegendően bázissá válik ahhoz, hogy 20 °C-on néhány perc alatt végbemenjen a protonálódás valószínűleg a tetrahidrofurán protonjainak támadása következtében, és ebből az oldószerből $[(Ph_3P=N)P-H]^+Cl^-$ képletű foszfóniumsó formájában kicsapódik.

A magányos pár hozzáférhetősége következtében ez a vegyület ezután kvaterner származékká alakítható át, amely a találmányunk szerinti vegyület előállításának előnyös közterméke.

Eljárás

4,2 mmol (3 ekvivalens) $Ph_3P=NLi$ 50 ml tetrahidrofuránnal készült oldatához 20 °C-on egy adagban egy fecskendővel 1,4 mmol (1 ekvivalens) triklórfoszfint adunk. A keveréket ezen a hőmérsékleten 30 percig keverjük, ekkor a közegben fehér csapadék formájában N,N',N''-(foszfino)trisz-trifenilfoszfínimin képződik. A csapadékot kiszűrjük, tetrahidrofuránnal öblítjük, és tiszta formában állítjuk elő 95 %-os kitermeléssel a 13. reakcióvázlatban bemutatott reakcióban.

A (3) izolált só dimetil-szulfoxiddal készült oldatát 20 °C-on n-butil-lítiummal reagáltatjuk, majd a $(Ph_3P=N)_3P$ képletű vegyületet ^{31}P NMR spektroszkópiával vizsgáljuk. A trifoszfínimin nedvességre és oxigénre nagyon érzékeny, ezért nem izolálható. Deprotonálás után elemi kenet adunk hozzá, és a 12 % kiindulási foszfónium-sót, 52 %

$(\text{Ph}_3\text{P}=\text{N})_3\text{P}=\text{O}$ képletű oxidált trifoszfín-imint és 24 % $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{N})_3\text{P}=\text{S}$ képletű kéntartalmú trifoszfín-imint tartalmazó keverékét kinyerjük.

A $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{N})_3\text{P}-\text{H}]^+ / (\text{Ph}_3\text{P}=\text{N})_3\text{P}$ pár pK_a értéke a $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NH} / \text{Ph}_3\text{P}=\text{NLi}$ és az n -bután/ n -butil-lítium pár között van, azaz 28 és 43 között van.

7. Példa

Az (1) képletű N -difenilfoszfínotrifenilfoszfín-iminhez 1 ekvivalens klórdifenilfoszfint adunk, így állítjuk elő a (2) képletű, $\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{P}$ képletű szekvenciát tartalmazó foszfín-imint, ahogy ez a 14. reakcióvázlatban látható.

4 mmol N -difenilfoszfínotrifenilfoszfín-imin tetrahidrofuránnal készült oldatához $20\text{ }^\circ\text{C}$ -on cseppenként 4 mmol Ph_2PCl -t adunk. Az oldatot 12 órán át keverjük ezen a hőmérsékleten. Bizonyos idő után (2) képletű vegyület csapódik ki. Ezután az oldatot szűrjük, a fehér szilárd anyagot összegyűjtjük, majd acetonitrilből átkristályosítjuk, így 73 %-os kitermelést érünk el. A termék szerkezetét olvadásponttal, tömegspektrometriás, ^{31}P NMR és infravörös spektroszkópiás vizsgálattal igazoljuk.

A vegyületet a szakirodalomban leírták [Madersteig, H.G.; Meinel, L.; Nöth, H. Z. Anorg. Allg. Chem. **368**, 254-261 (1969) vagy Z. Anorg. Allg. Chem. **375**, 272-280 (1970)], ahol $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ -ből és 2 ekvivalens Ph_2PCl -ből állították elő.

8. Példa

$[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{P}\text{Bu}_3]^+\text{Br}^-$ előállítása

14 mmol aminotrifenilfoszfónium-bromid 125 ml vízmentes tetrahidrofuránnal készült oldatát $-15\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hűtjük és körülbelül 15 perc alatt cseppenként 28 mmol N -butil-lítiumot adunk hozzá a kereskedelemben beszerezhető hexános oldatban (Aldrich). A keveréket ezen a hőmérsékleten 1 órán át folyamatosan keverjük (az így képződő diilidet foszfor-NMR eljárással analizálhatjuk, a mintavételt nitrogénlégtérben végezzük). Ilyen körülmények között 14 mmol (1 ekvivalens) előzőleg savas mosás alkalmazásával (36 % kénsav) vízmentesített brómot adunk hozzá. Ezután a reakcióelegyet 0 és $5\text{ }^\circ\text{C}$ körüli hőmérsékleten 2 órán át keverjük. Végül ehhez az oldathoz 14 mmol tributil-foszfint adunk. A kapott keveréket körülbelül 12 órán (1 éjszakán) át folyamatosan keverjük.

A kapott oldatot szűrjük és a szűrletet csökkentett nyomáson szárazra pároljuk. A ^{31}P NMR analízis azt mutatja, hogy nagyrészt a várt termék van jelen. Az így kapott maradékot ezután diklórmetánban felvesszük és desztillált vizes oldattal mossuk. A

szerves fázist magnézium-szulfáton szárítjuk, majd szárazra pároljuk. A terméket minimális mennyiségű diklórmetánban visszaoldjuk és nagy térfogat éter hozzáadásával tisztítjuk. A kinyert terméket tisztítás céljából ioncserének vetjük alá NaI nátrium-jodid-oldat alkalmazásával ^{a)}. Ezen kezelés után a visszamaradó anyagot 20 ml éterben felvesszük és hidegen (4 °C) 3 órán át állni hagyjuk. A jódozott termék kicsapódik, ezt egyszerű szűréssel tiszta formában kinyerjük.

A termék brómozott formáját egyszerű ioncserével kapjuk ezüst-nitrát-oldat, majd nátrium-bromid-oldat alkalmazásával ^{b)}. A kapott olajat levegőn állni hagyjuk néhány napig kristályos szilárd anyag előállítására céljából.

a) Általános tisztítási eljárás Br^- vagy Br_3^- ion I^- ionra történő cseréjével

A kinyert nem tiszta bróm-származékot diklórmetánban felvesszük és egymás után különböző koncentrációjú (2,5 ekvivalens, 1,5 ekvivalens, 0,5 ekvivalens) vizes nátrium-jodid-oldatokkal mossuk. A szerves fázist ezután magnézium-szulfáton szárítjuk és szárazra pároljuk a különböző kezeléseknél megfelelően.

b) A I^- ion Br^- ionra történő cseréjére vonatkozó általános eljárás

A kapott tiszta jodidot diklórmetánban feloldjuk és 2 ekvivalens vizes ezüst-nitrát-oldattal mossuk. A szerves fázist ezután desztillált vizes oldattal mossuk a szuszpenzióban visszamaradó ezüst-jodid eltávolítása céljából. Ezután a szerves fázist három különböző koncentrációjú (2,5 ekvivalens, 1,5 ekvivalens, 0,5 ekvivalens) vizes nátrium-bromid-oldattal mossuk. A szerves oldatot végül magnézium-szulfáton szárítjuk, csökkentett nyomáson szárazra pároljuk, majd a tiszta bróm-származékot izoláljuk.

(VII) képletű vegyület, összegképlete $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{BrNP}_2$

$558,520 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

halványsárga szilárd anyag

kitermelés: 55 %

^{31}P NMR (ppm) (CDCl_3): 41.14 (s, $^{(a)}\text{P}$); 17.28 (s, $^{(b)}\text{P}$)

^1H NMR (ppm) (CDCl_3): 7.7–7.58 (m, 15H, aromás); 1.98 (m, 6H, $^1\text{CH}_2$); 1.31 (m, 12H, $^2\text{CH}_2$ – $^3\text{CH}_2$); 0.79 (t, 9H, CH_3)

¹³C NMR

(ppm) (CDCl₃): 133.18 (d, $J^4_{PC} = 2.83$ Hz, C₆H₅ p-C); 131.31 (d, $J^3_{PC} = 11.16$ Hz, C₆H₅ m-C); 128.14 (d, $J^2_{PC} = 13.01$ Hz, C₆H₅ o-C); 128.14 (d, $J^2_{PC} = 13.01$ Hz, C₆H₅ o-C); 127.69 (dd, $J^1_{PC} = 107.3$ Hz, $J^3_{PAC} = 1.54$ Hz, C₆H₅ ipso-C); 26.30 (d, $J^1_{PC} = 63.47$ Hz, CH₂); 23.09 (d, $J^2_{PC} = 15.88$ Hz, CH₂); 23.11 (d, $J^3_{PC} = 4.57$ Hz, CH₂); 12.99 (s, CH₃)

Tömegspektrosz-

kópia: FAB⁺M-Br⁻; 478 [NBA matrix]

Mikroanalízis:

EXP.: C: 65.05%; H: 7.70%; P: 10.50%

THEO.: C: 64.45%; H: 7.51%; P: 11.10%; BR:
14.31%

9. Példa

[Ph₃P=N=P(o-C₆H₄OMe)₃]⁺Br⁻ előállítás**a) [Ph₃P=N=P(o-C₆H₄OMe)₃]⁺Br₃⁻ előállítás**

14 mmol aminotrifetilfoszfónium-bromid 125 ml vízmentes tetrahidrofuránnal készült oldatát -15 °C-ra hűtjük és körülbelül 15 perc alatt cseppenként 28 mmol n-butillítiumot adunk hozzá a kereskedelemben beszerezhető hexános oldatban (Aldrich). A keveréket ezen a hőmérsékleten 1 órán át folyamatosan keverjük (az így képződő diilidet foszfor-NMR eljárással analizálhatjuk, a mintavételt nitrogénlégtérben végezzük). Ilyen körülmények között 35 mmol (2,5 ekvivalens) előzőleg vízmentesített savas mosás alkalmazásával (36 % kénsav) brómot adunk hozzá. Ezután a reakcióelegyet 0 és 5 °C körüli hőmérsékleten 2 órán át keverjük. Végül ehhez az oldathoz 14 mmol tri-o-anizilfoszfint adunk. A kapott keveréket körülbelül 12 órán át (1 éjszakán) át folyamatosan keverjük.

A kapott oldatot szűrjük és a csapadékot először 30 ml etanolos oldattal, majd 50 ml éteres oldattal végzett egyszerű mosással tisztítjuk. A termék tribrómsóját kapjuk.

(VIII) képletű vegyület

összegképlete: C₃₉H₃₆Br₃NO₃P₂

868,569 g · mol⁻¹

fehér színű szilárd anyag

kitermelés: 65 %

³¹P NMR (ppm) (CH₂Cl₂): 19.62 (d, ^(a)P, J²_{PP} = 16.04 Hz); 15.06 (s, ^(b)P), J²_{P-P} = 16.04 Hz)

¹H NMR (ppm) (CDCl₃): 7.66-6.74 (m, 27H, aromatic); 3.16 (m, 9H, OCH₃)

¹³C NMR (ppm) (CDCl₃): 160.90 (d, J²_{PC} = 2.98 Hz, C₆H₄ o-C-OMe); 135.39 (d, Ar); 134.12 (d, Ani); 133.19 (d, Ani); 132.03 (d, Ar); 128.93 (d); 128.03 (dd, J¹_{PC} = 111.27 Hz, J³_{PC} = 2.05 Hz, ipso-C-Ar); 121.13 (d, J³_{PC} = 13.77 Hz, Ani); 115.12 (dd, J¹_{PC} = 116.50 Hz, J³_{PC} = 2.05 Hz, ipso-C-Anisyl); 111.97 (d, J³_{PC} = 7.07 Hz, Ani); 55.25 (s, OMe).

Tömegspektroszkópia: FAB⁺

M-Br⁻; 628 [NBA matrix]

Mikroanalízis:

EXP.: C: 53.19%; H: 4.13%; N: 1.72%

THEO.: C: 53.88%; H: 4.14%; N: 1.61%

b) Br₃⁻ ion Br⁻ ionná történő redukciója

A kapott tribrómsót diklórmétán-oldatban felvesszük és 2 ekvivalens vizes nátrium-szulfid-oldattal mossuk. A szerves fázis gyors elszíntelenedését észleljük, amely a trihalogenidek redukciójának jellemző jele. A szerves fázist magnézium-szulfáton szárítjuk, majd csökkentett nyomáson szárazra pároljuk. A foszfor-, proton- és szén-spektrumok jók, de a mikroanalízis nem felel meg sem a monobróm-származéknak, sem a tribróm-származéknak.

c) $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{OMe})_3]^+\text{Br}^-$ előállítása

14 mmol aminotrifetilfoszfónium-bromid 125 ml vízmentes tetrahidrofuránnal készült oldatát $-15\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hűtjük és körülbelül 15 perc alatt cseppenként 28 mmol n-butillítiumot adunk hozzá a kereskedelembe beszerezhető hexános oldatban (Aldrich). A keveréket ezen a hőmérsékleten 1 órán át folyamatosan keverjük (az így képződő diilidet foszfor-NMR eljárással analizálhatjuk, a mintavételt nitrogénlégtérben végezzük). Ilyen körülmények között 14 mmol (1 ekvivalens) előzőleg savas mosás alkalmazásával (36 % kénsav) vízmentesített brómot adunk hozzá. Ezután a reakcióelegyet 0 és $5\text{ }^\circ\text{C}$ körüli hőmérsékleten 2 órán át keverjük. Végül ehhez az oldathoz 14 mmol tri-o-anizilfoszfint adunk. A kapott keveréket körülbelül 12 órán (1 éjszakán) át folyamatosan keverjük.

A kapott oldatot szűrjük és a szűrletet csökkentett nyomáson szárazra pároljuk. A ^{31}P NMR analízis azt mutatja, hogy nagyrészt a várt termék van jelen. Az így kapott maradékot ezután diklórmétánban felvesszük és desztillált vizes oldattal mossuk. A szerves fázist magnézium-szulfát felett szárítjuk, majd szárazra pároljuk. A terméket minimális mennyiségű diklórmétánban visszaoldjuk és nagy térfogat éter hozzáadásával tisztítjuk, amelyből ez kicsapódik.

(IX) képletű vegyület

összegképlete: $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{BrNO}_3\text{P}_2$

$708,569\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

fehér szilárd anyag

kitermelés: 55 %

^{31}P NMR

(ppm) (CH_2Cl_2): 20.17 (d, $^{(a)}\text{P}$, $J_{\text{PP}}^2 = 16.15\text{ Hz}$); 15.54 (s, $^{(b)}\text{P}$), $J_{\text{P-P}}^2 = 16.15\text{ Hz}$)

^1H NMR

(ppm) (CDCl_3): 7.67–6.75 (m, 27H, aromatic); 3.19 (m, 9H, OCH_3)
(ppm) (CDCl_3): 54.9 ppm (s, OCH_3 Ani);
111.6 ppm (d, $^3J_{\text{P-C}} = 6.7\text{ Hz}$, CH Ani);
114.8 ppm (d, $^1J_{\text{P-C}} = 112.1\text{ Hz}$, C_{IV} Ani);
120.8 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.8\text{ Hz}$, CH Ani);
127.1 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 115.9\text{ Hz}$, C_{IV} Ph);
128.9 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.4$)

Hz, CH Ph); 131.8 ppm (d, $^2J_{PC}$ = 11.5 Hz, CH

Ph); 133.2 ppm (d, $^4J_{PC} = 2.06$ Hz, CH Ph);

133.9 ppm (d, $^2J_{PC}$ = 10.05 Hz, CH Ani);

135.4 ppm (látható s, $^4J_{PC} \approx 0$ Hz; CH Ani);

161.2 ppm (s, C-OMe Ani)

Tömegspektroszkópia: FAB⁺

M-Br⁻; 628 [NBA matrix]

Mikroanalízis:

Várt: a várt

Számított: C: 66.11%; H: 5.12%; BR: 11.28%

10. Példa

$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{-P=N=P-(NMe}_2)_3]^+\text{Br}^-$ előállítása

Megjegyzés: Ebben az esetben kiindulási szubsztrátumként $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}=\text{NH}$ képletű iminotrisz(dimetilamino)foszforánt használunk. Ennek következtében csak 1 ekvivalens n-butil-lítiumot adagolunk a megfelelő azaildiid előállítására.

14 mmol iminotrisz(dimetilamino)foszforán $[(CH_3)_2N]_3P=NH$ 125 ml vízmentes tetrahidrofuránnal készült oldatát $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hűtjük és körülbelül 15 perc alatt cseppenként 14 mmol N-butil-lítiumot adunk hozzá a kereskedelemben beszerezhető hexános oldatban (Aldrich). A keveréket ezen a hőmérsékleten 1 órán át folyamatosan keverjük (az így képződő diilidet foszfor-NMR eljárással analizálhatjuk, vigyázzunk rá, hogy a mintavételt nitrogénlégtérben végezzük). Ilyen körülmények között 14 mmol (1 ekvivalens) előzőleg vízmentesített savas mosás alkalmazásával (36 % kénsav) brómot adunk hozzá. Ezután a reakcióelegyet $0\text{ és }5\text{ }^{\circ}\text{C}$ körüli hőmérsékleten 2 órán át keverjük. Végül ehhez az oldathoz 14 mmol trisz(dimetilamino)foszfint adunk. A kapott keveréket körülbelül 12 órán (1 éjszakán) át folyamatosan keverjük.

A reakcióelegyet leszűrjük és a várt terméket tartalmazó csapadékot kinyerjük. Ezt a terméket minimális mennyiségű diklórmetánban felvesszük, amelyhez néhány csepp etanolt adunk, amíg az enyhe opálosság teljesen meg nem szűnik. Nagy térfogatú etert adunk hozzá, amelynek hatására a szennyeződés nagyrésze eltávolítható. Ezután az éteres fázist szárazra pároljuk, éterben felvesszük és szobahőmérsékleten egy éjszakán át állni hagyjuk. A terméket monobróm-származék formában nyerjük ki tiszta formában

a szilárd anyag egyszerű szűrésével és 1 éjszakán át exsikkátorban foszfor-pentoxid felett történő szárítással.

(X) képletű vegyület

összegképlete: $C_{12}H_{36}BrN_7P_2$

bézs színű szilárd anyag

$420,3159 \text{ mol}^{-1}$

kitermelés: 43 %

^{31}P NMR (ppm) (CDCl_3): 19.62 (s, 2P equivalent)

^1H NMR (ppm) (CDCl_3): 7.36–6.74 (t, 36H equivalent)

^{13}C NMR (ppm) (CDCl_3): 36.50 (t, $J_{\text{PC}}^2 = 4.78 \text{ Hz}$)

Tömegspektroszkópia: FAB⁺ másodrendű rendszer
M-Br⁻; 340 [NBA matrix]

Mikroanalízis: Várt: C: 34.29%; H: 8.64%; N: 23.00%; BR: 19.16%

Számított: C: 34.26%; H: 8.51%; N: 23.31%; BR: 19.03%

11. Példa

$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}=\text{PBu}_3]^+\text{Br}^-$ előállítása

14 mmol dibró-m-oldatot 10 ml diklórmétánnal meghígítunk és -5°C -on cseppenként 14 mmol tributil-foszfin 70 ml vízmentes diklórmétánnal készült oldatához adjuk. A keveréket 0°C és -5°C körüli hőmérsékleten 1 órán át keverjük (in situ Bu_3PBr_2 képződik).

A Bu_3PBr_2 képletű dibró-m-tributil-foszforán oldatához 1,5 ekvivalens trietil-amint, majd 14 ml tetrahydrofuranban 14 mmol $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{NH}$ iminotrisz(dimetilamino)foszforánt adunk. A képződő keveréket szobahőmérsékleten 1 éjszakán át keverjük.

A kapott oldatot csökkentett nyomáson szárazra pároljuk. A visszamaradó anyagot éterben felvesszük, majd leszűrjük. A pasztát, azaz a félig szilárd terméket diklórmetánban felvesszük és desztillált vizes oldattal mossuk. A szerves fázist magnézium-szulfáton szárítjuk, szűrjük és szárazra pároljuk. Ezután a terméket éterben szuszpendáljuk és alacsony hőmérsékleten 1 éjszakán át állni hagyjuk. Az éteres fázisban lévő pasztaszerű szilárd anyagot $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on hideg alkoholos fürdőben eldörgöljük, és az oldatot szűrjük. A tiszta terméket végül exsikkátorban foszfor-pentoxid fölött megszáritjuk.

(XI) képletű vegyület

összegképlete: $\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{BrN}_4\text{P}_2$

$459,432\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

halványbarna szilárd anyag

kitermelés: 48,8 %

^{31}P NMR	(ppm) (CDCl_3): 29.62 (d, $J_{\text{PP}}^2 = 30.65\text{ Hz}$); 23.18 (d, $J_{\text{PP}}^2 = 30.65\text{ Hz}$)
^1H NMR	(ppm) (CDCl_3): 2.6 (dd, 18H); 2 to 1.8 (m, $^1\text{CH}_2$, 6H); 1.55 to 1.3 (m, $^2\text{CH}_2$ - $^3\text{CH}_2$, 12H); 0.87 (t, CH_3 , 9H) (ppm) (CDCl_3): 36.76 (d, $J_{\text{PC}}^2 = 4.47\text{ Hz}$, MeN); 26.85 (dd,
^{13}C NMR	$J_{\text{PC}}^1 = 66.24\text{ Hz}$, $J_{\text{PC}}^3 = 1.49\text{ Hz}$, CH_2): 23.36 (d, $J_{\text{PC}}^2 = 11.54\text{ Hz}$, CH_2); 23.18 (s, CH_2CH_3); 13.20 (s, CH_3)
Tömegspektroszkópia: FAB ⁺	M-Br ⁻ ; 380 [NBA matrix]
Mikroanalízis:	várt : C: 45.66%; H: 9.73%; N: 11.70%; P: 12.90% Számított: C: 47.01%; H: 9.79%; N: 12.18%; P: 13.40%;

12. Példa

$[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3]^+\text{Br}^-$ előállítása

14 mmol dibró-m-oldatot 10 ml diklórmétánnal hígítunk és $-5\text{ }^\circ\text{C}$ -on cseppenként 14 mmol trifenilfoszfín 70 ml vízmentes diklórmétánnal készült oldatához adjuk. A keveréket 1 órán át $0\text{ }^\circ\text{C}$ és $-5\text{ }^\circ\text{C}$ körüli hőmérsékleten keverjük (in situ Ph_3PBr_2 képződik).

A Ph_3PBr_2 dibró-mtrifenilfoszforán-oldathoz 1,5 ekvivalens trietil-amin hozzáadása után 14 ml tetrahidrofuránban 14 mmol $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{NH}$ iminotrisz(dimetilamino)-foszforánt adunk.

1 éjszakán át szobahőmérsékleten keverjük, majd a reakcióelegyet csökkentett nyomáson bepároljuk. A visszamaradó szilárd anyagot éterben felvesszük és leszűrjük. A kinyert csapadékot 150 ml diklórmétánban oldjuk és kétszer 20 ml desztillált vízzel mossuk. A szerves fázist magnézium-szulfáton szárítjuk, majd szárazra pároljuk. A kapott fehér szilárd anyagot 50 ml éterben szuszpendáljuk és 30 percig keverjük. A tiszta terméket egyszerű szűréssel és 1 exszikkátorban 1 éjszakán át foszfor-pentoxid felett végzett szárítással kapjuk.

(XII) képletű vegyület

összegképlete: $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{BrN}_4\text{P}_2$

$519,4\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

fehér szilárd anyag

kitermelés: 67 %

^{31}P NMR

(ppm) (CH_2Cl_2): 26.48 (d, $J^2_{\text{P-P}} = 37.3\text{ Hz}$);

13.45 (d, $J^2_{\text{P-P}} = 37.3\text{ Hz}$)

^1H NMR

(ppm) (CDCl_3): 2.52 (d, CH_3 , 18H, $J^3_{\text{P-H}} =$

10.35 Hz); 7.57 to 7.44 (m, aromás :, 15H)

ppm (CDCl_3): 152.72 (d, $J^4_{\text{PC}} = 3.01\text{ Hz}$);

150.92 (d, $J^3_{\text{PC}} =$

^{13}C NMR

11.06 Hz) 148.68 (d, $J^2_{\text{PC}} = 13.20\text{ Hz}$); 147.21

(dd, $J^1_{\text{PC}} = 108.64\text{ Hz}$, $J^3_{\text{PC}} = 2.54\text{ Hz}$); 56.25

(d, $J^2_{\text{PC}} = 4.52\text{ Hz}$, MeN)

Tömegspektroszkópia: FAB⁺

M-Br⁻; 439 [NBA matrix]

Mikroanalízis: Várt: C: 45.66%; H: 9.73%; N: 11.70%; P:

12.90%

Számított: C: 47.01%; H: 9.79%; N: 12.18%; P:

13.40%;

13. Példa

Bu₃-P=N=PBu₃⁺Br⁻ előállítás

Ez a példa a szintézis eljárás előnyeit hivatott bemutatni, habár a keletkezett termék nincs az előnyös termékek között.

Tehát 14 mmol dibró-m-oldatot 10 ml diklórmétánnal hígítunk, majd -5 °C-on cseppenként 14 mmol tributilfoszfín 70 ml vízmentes diklórmétánnal készült oldatához adjuk. A keveréket 1 órán át 0 °C és -5°C körüli hőmérsékleten keverjük (in situ Bu₃PBr₂ képződés).

A Bu₃PBr₂ képletű dibró-mtributilfoszforán-oldathoz 1,5 ekvivalens trietil-amin hozzáadása után 14 mmol Bu₃P=NH-t (1 ekvivalens BuLi és [Bu₃PNH₂]⁺Br⁻ reagáltatásával előállítva) adunk 14 ml tetrahidrofuránban.

1 éjszakán át hagyjuk reagálni, majd a reakcióelegyet szárazra pároljuk és a visszamaradó anyagot 40 ml tetrahidrofuránban felvesszük. Az oldatot leszűrjük és az előállítani kívánt sötét tartalmú szerves fázist szárazra pároljuk. Ez a só nem teljesen tiszta, mivel a visszamaradó anyag körülbelül 25 % kiindulási aminofoszfónium-sót tartalmaz, amelyet átkristályosítással nem sikerült elválasztani (foszfor-NMR vizsgálat alapján). Ezután a csapadékot 5 órán át 160 °C-on hevítjük, amíg a maradék kiindulási só el nem tűnik. A visszamaradó anyagot szén-tetrakloridból átkristályosítjuk, így állítjuk elő a várt terméket 52 %-os kitermeléssel.

(XIII) képletű vegyület

összegképlete: C₂₄H₅₄BrNP₂

498,549 g · mol⁻¹

sárga olaj

kitermelés: 52 %

³¹P{¹H} NMR

(CH₂Cl₂): 36.3 ppm (Bu₃PNPBu₃, Br) (57.2 ppm

(Bu₃PNH₂, Br))

¹H NMR

(CDCl₃): 0.93 ppm (t, 18H, CH₃): 1.45 ppm
(m, 24H, CH₂-CH₂); 2.03 ppm (m, 12H, -CH₂-P)
(CDCl₃): 13.66 ppm (s, CH₃): 23.88 ppm (d,
²J_{P-C} = 15.6

¹³C NMR

Hz, CH₂); 24.02 ppm (d, ³J_{P-C} = 4.5 Hz, CH₂);
27.15 ppm (d/d, ¹J_{P-C} = 65.5 Hz, ³J_{P-C} ≈
0.4 Hz, CH₂)

Tömegspektrosz-
kópia: FAB⁺

M-Br⁻; 418 [NBA matrix]

Mikroanalízis:

a várt

Szabadalmi igénypontok

1. (I) általános képletű vegyület, a képletben

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 és R_6 jelentése azonosan vagy különbözően szénhidrogén alapú csoport;

P_n jelentése előnyösen azonosan a periódusos rendszer V. oszlopába, a nitrogénnél magasabb periódusba tartozó nemfémes elem;

Z jelentése a periódusos rendszer V. oszlopába tartozó, előnyösen a P_n -től eltérő nemfémes elem, előnyösen nitrogénatom (nitrogén-, foszfor-, arzén- vagy antimonatom);

alkalmazása katalizátorként nukleofil, előnyösen aromás szubsztitúcióban.

2. Az 1. igénypont szerinti alkalmazás, ahol az (I) általános képletű vegyület semleges.

3. Az 1. igénypont szerinti alkalmazás, ahol a legkönnyebben használható (I) általános képletű vegyület kationos vegyület és előnyösen (II) általános képletű só formában, amelynek képletében

X^- jelentése ellenion, mégpedig anion vagy anionok keveréke, ahol az anion vagy az anionok keverékében szereplő anion előnyösen egyvegyértékű anion.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, ahol az R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 és R_6 szénhidrogén alapú csoport általában

alkilcsoport,

adott esetben helyettesített arilcsoport,

amino- vagy iminocsoport, amelyben a nitrogén előnyösen egy olyan P_n atomhoz kapcsolódik, amely nem hordoz hidrogénatomot,

hidrokarbiloxi-csoport vagy

polimer lánc.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, ahol az R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 és R_6 csoportok mindegyike legfeljebb 20 szénatomot tartalmaz.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, ahol az (I) általános képletű vegyület összesen legfeljebb 100 szénatomot és előnyösen legfeljebb 60 szénatomot tartalmaz.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, ahol R_1 , R_2 és R_3 helyettesítők jelentése azonos.

8. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, ahol az R_4 , R_5 és R_6 helyettesítők jelentése azonos.

9. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, ahol az R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 és R_6 helyettesítők jelentése azonos.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, ahol az R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 és R_6 helyettesítők közül legalább három, előnyösen legalább négy, előnyösen legalább öt és előnyösebben mindegyik egy peralkilezett amin- vagy imin-funkcióscsoport aromás szénatomján és/vagy nitrogénatomján keresztül kapcsolódik a P_n atomhoz.

11. A 3-10. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, ahol az X^- ellenion egy enyhén nukleofil tulajdonságú anion vagy anionok keveréke.

12. Nukleofil szubsztitúcióban használható készítmény, amely az alábbiakat tartalmazza:

egy poláros aprotikus oldószer,

egy nukleofil szer, amely előnyösen anionos,

egy, az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti (I) általános képletű vegyület, ahol a reakcióban használt katalizátor és nukleofil anyag mólaránya legalább 0,1%, előnyösen 0,5 %, előnyösen 1 % és előnyösebben 0,5 %.

13. A 12. igénypont szerinti készítmény, amelyben a nukleofil reagens egy halogenid-származék, előnyösen egy fluorid-származék.

14. Nukleofil szubsztitúciós eljárás, **azzal jellemezve**, hogy egy (III) általános képletű szubsztrátumot, a képletben

Ar jelentése aromás csoport, amelyben a Ξ helyettesítőt hordozó mag elektronban szegény egyrészt mivel gyűrűjében legalább egy heteroatomot tartalmaz vagy mivel helyettesítői σ_p értékeinek összege, Ξ mellett, legalább 0,2, előnyösen 0,4 és előnyösebben 0,5 és

Ξ jelentése távozó csoport, amely előnyösen Ξ^- anion formában van, egy, a 12. vagy 13. igénypont szerinti készítménnyel hozzuk érintkezésbe.

15. A 14. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy olyan szubsztrátumot használunk, amelynek képletében Ar helyettesítő legalább egy, a Ξ -től eltérő távozó csoportot hordoz.

16. Nukleofil szuszituciós katalizátorként használható kationos vegyület, amelynek (I) általános képletében

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 és R_6 jelentése azonosan vagy különbözően szénhidrogén alapú csoport;

P_n jelentése előnyösen azonosan a periódusos rendszer V. oszlopába, a nitrogénnél magasabb periódusba tartozó nemfémes elem;

Z jelentése a periódusos rendszer V. oszlopába tartozó elem, előnyösen a P_n -től eltérő nemfémes, előnyösen nitrogénatom (nitrogén-, foszfor-, arzén- vagy antimonatom);

ahol az R_1, R_2 és R_3 helyettesítők közül legfeljebb 2 és/vagy az R_4, R_5 és R_6 -ig helyettesítők közül legfeljebb 2 jelentése alkilcsoport, amely legalább 12 szénatomot tartalmaz.

17. Eljárás (I) általános képletű vegyület, a képletben

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 és R_6 jelentése azonosan vagy különbözően szénhidrogén alapú csoport;

P_n jelentése előnyösen azonosan a periódusos rendszer V. oszlopába, a nitrogénnél magasabb periódusba tartozó nemfémes elem;

Z jelentése a periódusos rendszer V. oszlopába tartozó elem, előnyösen a P_n -től eltérő nemfémes, előnyösen nitrogénatom (nitrogén-, foszfor-, arzén- vagy antimonatom);

előállítására, **azzal jellemezve**, hogy egymás után vagy egyidejűleg a következőket reagáltatjuk:

egy háromértékű P_n atomot tartalmazó vegyületet;

egy $(R_1)(R_2)(R_3) P_n=ZM$ általános képletű iminoid-származékot, amelynek képletében m jelentése hidrogénatom vagy előnyösen egy jól disszociálódó sót képező kation, mégpedig kvaterner ammónium-, kvaterner foszfónium- vagy előnyösen alkálifém-, előnyösebben lítiumion és

ahol lehetséges, egy olyan reagenst, amely víz felszabadulása nélkül pozitív töltésű halogénatom képzésére alkalmas.

18. A 17. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a víz felszabadulása nélkül pozitív töltésű halogénatom képzésére alkalmas reagens egy halogénmolekula, előnyösen brómmolekula.

19. A 17. vagy 18. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy az iminoid-származékot a $P(R_4)R_5(R_6)$ általános képletű háromértékű vegyülettel történő érintkeztetés előtt vagy közben egy halogénnel (X_2) reagáltatjuk az 4. reakcióvázlatban bemutatott reakciólépések szerint.

20. A 17. vagy 18. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy háromértékű Pn atomot tartalmazó vegyületként $P(R_4)(R_5)(R_6)$ általános képletű foszfin-származékot halogénnel, előnyösen brómmal (Br_2) reagáltatunk, így – legalábbis átmenetileg – (IV) általános képletű halogénfoszfónium-halogenid képződik, az iminoid-származék vagy előnyösen ennek sója érintkeztetése előtt vagy közben, ahol R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 és R_6 jelentése a fent meghatározott.

21. A 17. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy halogénezett háromértékű Pn atomot tartalmazó vegyületet használunk és víz felszabadulása nélkül pozitív töltésű halogénatom képzésére alkalmas reagenst nem adagolunk, amely eljárás során a 3. reakcióvázlatban bemutatott lépéseket hajtjuk végre.

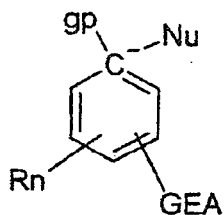
2009. 12. 18.
b

A meghatalmazott:

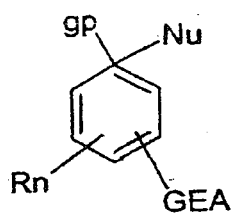
DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

Dr. Fehérvári Flóra
szabadalmi ügyvivő

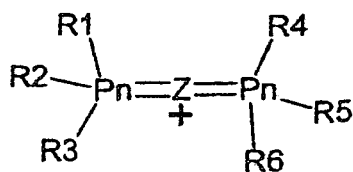
A2



(A)

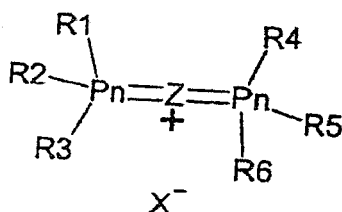


(B)



(I)

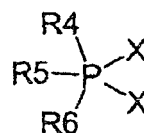
zeli. d!



(II)

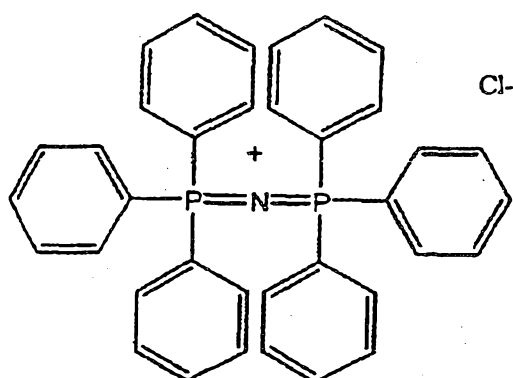
Ar- (Ξ)

(III)

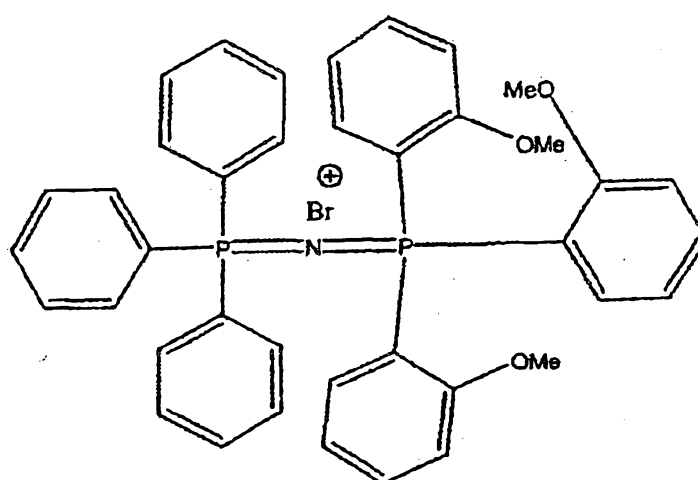


(IV)

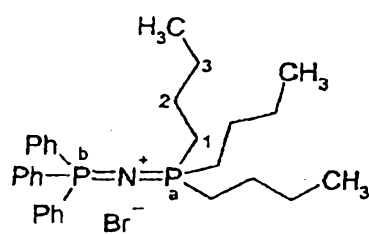
2003. 12. 18.



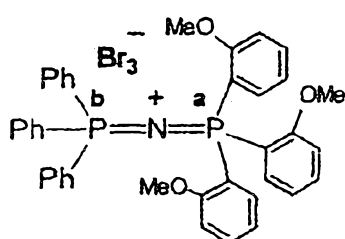
(V)



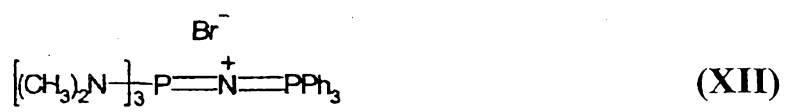
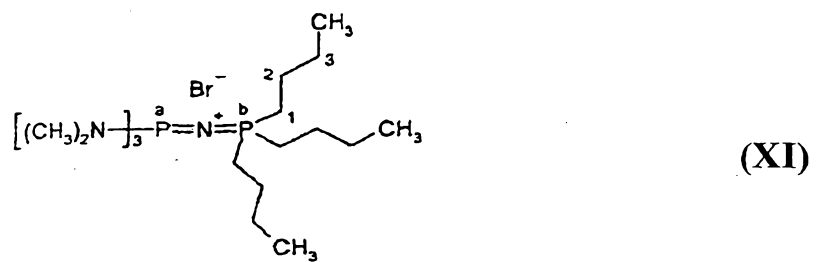
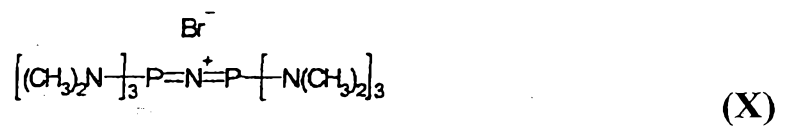
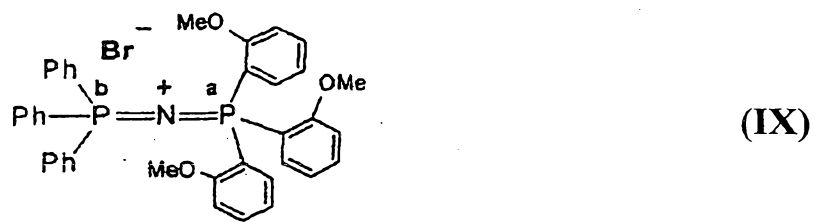
(VI)



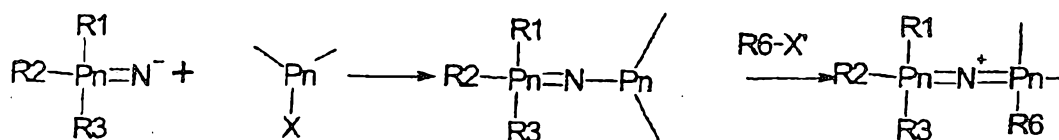
(VII)



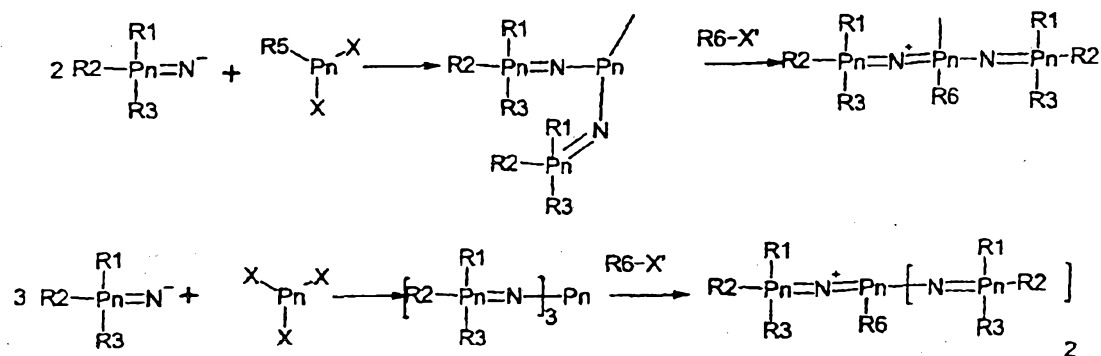
(VIII)



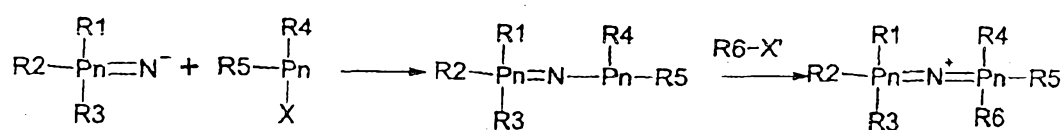
1. Reakcióvázlat



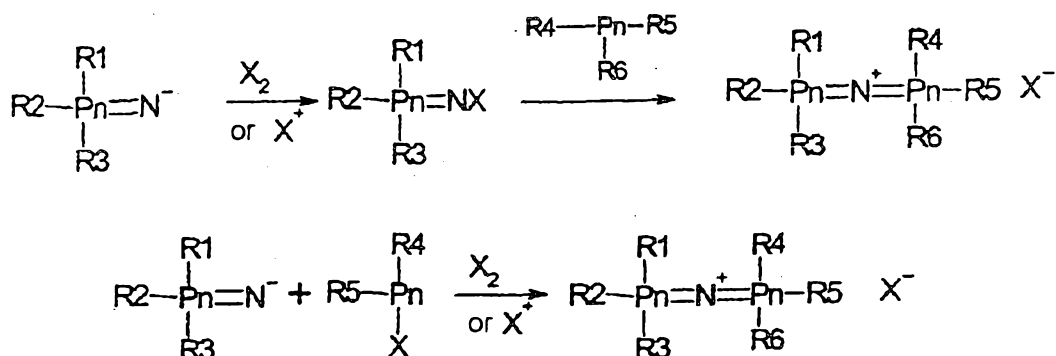
2. Reakcióvázlat



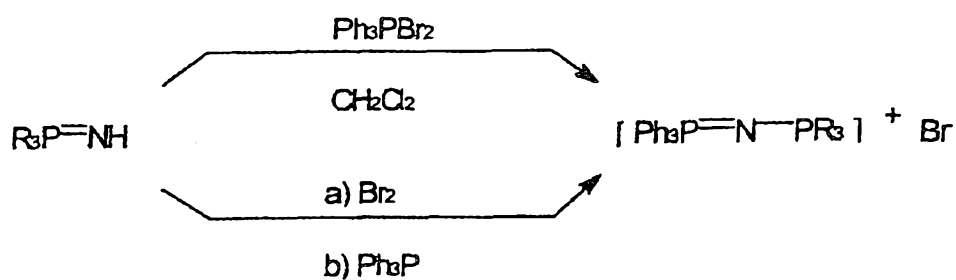
3. Reakcióvázlat



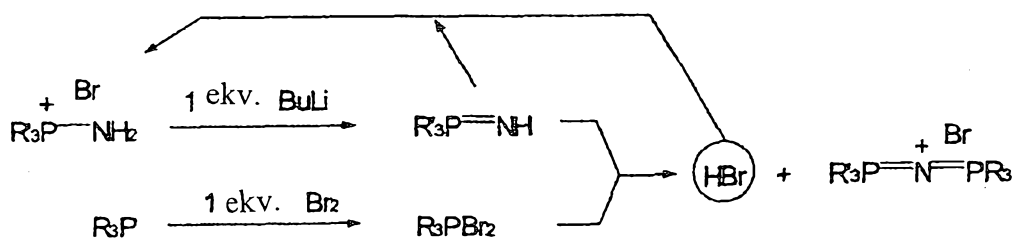
4. Reakcióvázlat



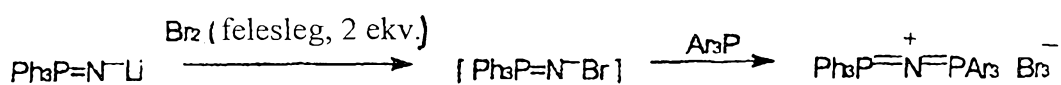
5. Reakcióvázlat



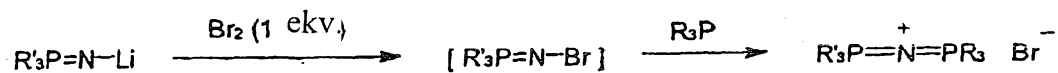
6. Reakcióvázlat



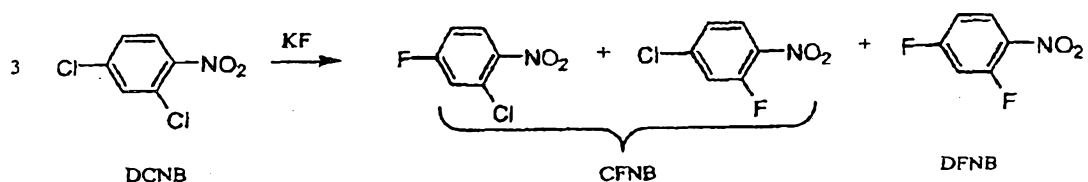
7. Reakcióvázlat



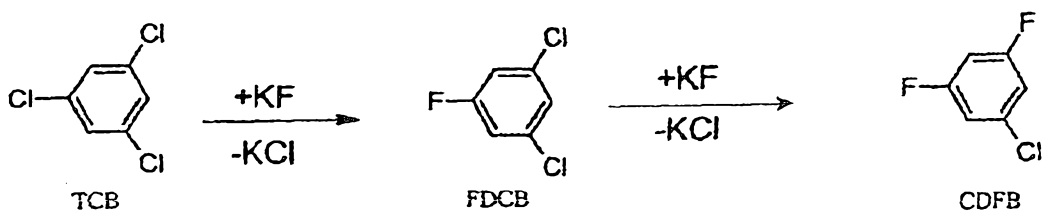
8. Reakcióvázlat



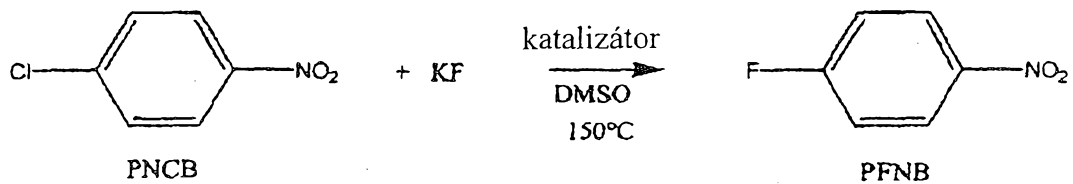
9. Reakcióvázlat



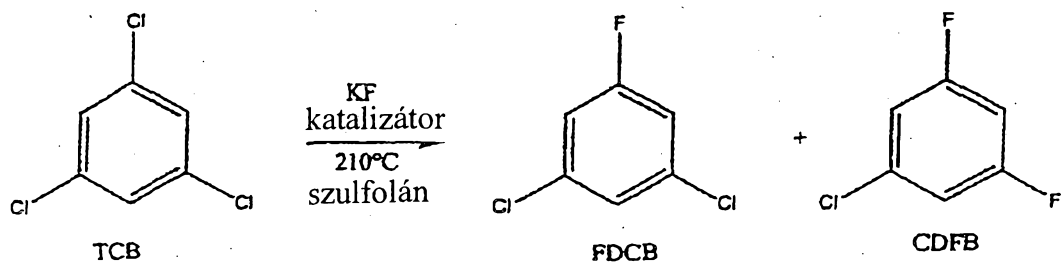
10. Reakcióvázlat



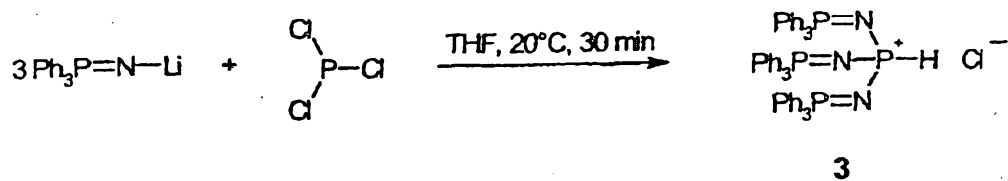
11. Reakcióvázlat



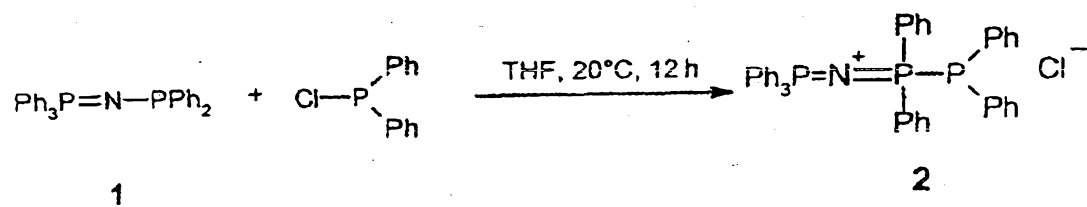
12. Reakcióvázlat



13. Reakcióvázlat



14. Reakcióvázlat



1. ÁBRA

