



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

Int. Cl.⁴ C07F 9/38
C07F 9/65

Zgłoszono: 84 12 17 (P. 251019)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 85 10 22

Opis patentowy opublikowano: 1987 07 31

Twórcy wynalazku: Bogdan Boduszek, Jan Sylwester Wieczorek

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania nowych kwasów 1-/pirydylo/-1-/alkiloamino/-metanofosfonowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych kwasów 1-/pirydylo/-1-/alkiloamino/-metanofosfonowych o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku gdzie R oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową. Związki te znajdują zastosowanie w rolnictwie jako regulatory wzrostu roślin.

Istota wynalazku polega na tym, że aldehyd 2- lub 3- lub 4-pirydylowy poddaje się reakcji z pierwszorzędową aminą o wzorze RNH_2 , w którym R ma podane wyżej znaczenie w obecności bezwodnego węgla potasowego jako katalizatora, a następnie do otrzymanej mieszaniny dodaje się fosforynu dialkilowego i całość ogrzewa w temperaturze od 323 do 373 K w czasie od 1 do 4 godzin, a otrzymany ester poddaje się hydrolizie korzystnie kwasem solnym.

Korzystne jest, gdy stosunek molowy aldehydu pirydynowego do aminy wynosi od 1:1 do 1:5, natomiast aldehydu pirydynowego do fosforynu dialkilowego wynosi 1:1 do 1:1,2.

Okazało się, że w wyniku opisanej reakcji otrzymuje się związki powodujące hamowanie wzrostu roślin testowych, co zostało stwierdzone na roślinie *Spirodella Oligorrhiza*. Hamowanie wzrostu roślin odbywa się z różną intensywnością uzależnioną od stężenia stosowanego roztworu wodnego kwasu oraz od jego rodzaju.

Przedmiot wynalazku objaśniony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. Do 0,05 mola (5,35 g) aldehydu 2-pirydynowego dodaje się kroplami w ciągu 5–10 minut 0,1 mola (7,3 g) n-butyloaminy, a następnie 30 ml toluenu i 3,5 g bezwodnego węgla potasowego. Całość ogrzewa się do wrzenia przez pół godziny, następnie sączy, a przesącz odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Na pozostałość pozbawioną rozpuszczalnika, działa się 0,05 mola (6,9 g) fosforynu dietylowego oraz 0,1 g bezwodnego chłorku glinu, miesza się i ogrzewa przez 3 godziny w temperaturze 373 K. Otrzymuje się 15 g surowego estru dietylowego kwasu 1-/2-pirydylo/-1-/n-butyloamino/-metanofosfonowego, który oczyszcza się na kolumnie chromatograficznej stosując jako nośnik silikazel, a jako eluent — chloroform zawierający 5% etanolu. 6 g otrzymanego estru dietylowego kwasu 1-/2-pirydylo/-1-/n-butyloamino/-metanofosfonowego ogrzewa się następnie ze 100 ml 1 M kwasu solnego przez 30 minut, po czym odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem kwas solny, a pozostałość rozpuszcza się w 50 ml wody i dodaje 1 g węgla

aktywnego, ponownie ogrzewa do wrzenia przez 15 minut i odparowuje wodę po uprzednim oddzieleniu węgla aktywnego. Pozostałość, będąca surowym kwasem 1-/2-pirydylo/-1-/n-butylamino/metanofosfonowym krystalizuje się z mieszaniny etanol-aceton. Wykryształizowany osad odsącza się i suszy. Otrzymuje się 2,5 g kwasu o następujących stałych fizycznych i spektralnych: temperaturze topnienia 503–505 K, $^1\text{H-NMR}$, δ (ppm), (D_2O); 9,0 (m, 2H, arom.) (8,0–8,5/m, 2H, arom.) 4,75 (d, 1H, CH-P) 3,1 (m, 2H, CH_2N), 1,2–1,9 (CH_3), 1,0 (CH_3); analiza elementarna: % obliczony N = 11,4, P 12,6, % znaleziony N = 11,4, P 12,1.

Wodny roztwór tego kwasu o stężeniu $3,2 \cdot 10^{-4}$ mol/l hamuje wzrost roślin *Spirodella Oligorrhiza* wyrażony plonem świeżej masy w 38% względem kontroli.

Przykład II. Do 0,05 mola (5,35 g) aldehydu 2-pirydynowego dodaje się kroplami 0,1 mola (8,7 g) izopentyloaminy w ciągu 10 minut, po czym postępuje się jak w przykładzie I. Uzyskuje się 15,5 g surowego estru dietylowego kwasu 1-/2-pirydylo/-1-/izopentyloamino/-metanofosfonowego, który następnie oczyszcza się i poddaje hydrolizie w sposób opisany w przykładzie I. Otrzymuje się kwas o temperaturze topnienia 418–423 K, którego wodny roztwór o stężeniu $1,7 \cdot 10^{-4}$ mol/l hamuje wzrost *Spirodella Oligorrhiza* w 17% względem kontroli.

Przykład III. Do 0,05 mola (5,35 g) aldehydu 2-pirydynowego wkrapla się przez 10 minut 0,05 mola (5,1 g) n-heksyloaminy, po czym postępuje się jak w przykładzie I. Otrzymuje się kwas o następujących stałych fizycznych i spektralnych; temperatura topnienia 503–506 K $^1\text{H-NMR}$, δ (ppm), (D_2O); 7,9–9,0 (m, 4H, arom.), 5,2 (d, 1H, CH-P, $J = 12$ Hz), 3,0–3,5 (m, 2H, CH_2N), 0,5–2,7 (m, 11H, CH_2 , CH_3); analiza elementarna: % obliczony N = 10,3, P = 11,4, % znaleziony N = 9,5, P = 10,3. Wodny roztwór o stężeniu $6,4 \cdot 10^{-4}$ mol/l w 25% hamuje wzrost *Spirodella Oligorrhiza*.

Przykład IV. Do 0,05 mola (5,35 g) aldehydu 3-pirydynowego wkrapla się przez 10 minut 10 ml 40% ametyloaminy w metanolu i powstały roztwór ogrzewa się do wrzenia przez 1 godzinę, po czym do mieszaniny dodaje się 20 ml toluenu i całość odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość zadaje się 0,05 mola (6,9 g) fosforynu dietylowego i 0,1 g bezwodnego chlorku glinu i po wymieszaniu całość ogrzewa się przez 3 godziny w temperaturze 353 K. Po schłodzeniu otrzymuje się surowy ester dietylowy kwasu 1-/3-pirydylo/-1-metylamino/metanofosfonowego w ilości 13 g. Ester ten oczyszcza się jak w przykładzie I po czym poddaje hydrolizie w ten sposób, że 5,5 g estru miesza się z 30 ml 20% kwasu solnego i ogrzewa do wrzenia przez 4 godziny. Następnie odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem kwas solny, a pozostałość zadaje 50 ml wody, 0,5 g węgla aktywnego i ogrzewa do wrzenia przez kilka minut, odsącza węgiel aktywny i ponownie odparowuje wodę. Pozostałość zadaje się 95% etanolem i ogrzewa do rozpuszczenia produktu. Po oziębieniu roztworu wykryształizowany kwas 1-/3-pirydylo/-1-metyloamino/metanofosfonowy odsącza się i suszy, uzyskując 2,7 g czystego produktu o następujących stałych fizycznych i spektralnych; temperatura topnienia 498–503 K z rozkładem; $^1\text{H-NMR}$, δ (ppm), (D_2O); 8,25–9,0 (m, 4H, arom.), 5,0 (d, 1H, CH-P), 3,0 (s, 3H, CH_2N); analiza elementarna: % obliczony N = 13,8, P = 15,3, % znaleziony N = 15,3, P = 14,8. Wodny roztwór tego kwasu o stężeniu $3,2 \cdot 10^{-4}$ mol/l hamuje wzrost *Spirodella Oligorrhiza* w 50% względem kontroli.

Przykład V. 0,1 mola (10,7 g) aldehydu 3-pirydynowego rozpuszcza się w 50 ml toluenu i do tego roztworu wkrapla się przez okres 10 minut 0,1 mola (8,7 g) izopentyloaminy. Do mieszaniny dodaje się 6,6 g bezwodnego węglanu potasowego i całość ogrzewa do wrzenia przez 15 minut, następnie odsącza węgiel potasowy, a przesącz odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostały olej zadaje się 0,1 mola (16,6 g) fosforynu diizopropylowego i 0,1 g bezwodnego chlorku glinowego i po wymieszaniu ogrzewa się przez 1 godzinę w temperaturze 373 K. Otrzymany tym sposobem surowy ester diizopropylowy kwasu 1-/3-pirydylo/-1-izopentyloamino/metanofosfonowego w ilości 27 g oczyszcza się i hydrolizuje jak w przykładzie IV. Z 5,5 g estru otrzymuje się 3,5 g czystego kwasu 1-/3-pirydylo/-1-izopentyloamino/-metanofosfonowego w postaci białego bezpostaciowego ciała stałego o następujących stałych fizycznych i spektralnych; temperaturze topnienia 506–509 K; $^1\text{H-NMR}$, δ (ppm), (D_2O); 8,8–9,5 (m, 4H, arom.), 5,15 (d, 1H, CH-P), 3,7 (m, 2H, CH_2N), 2,25 (m, 2H, CH_2), 1,5 (m, 6H, CH_3); analiza elementarna: % obliczony N = 10,8, P = 12, % znaleziony N = 10,7, P = 12,2. Wodny roztwór tego kwasu o stężeniu $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l hamuje wzrost *Spirodella Oligorrhiza* w 50% względem kontroli.

Przykład VI. 4,3 g aldehydu 4-pirydynowego rozpuszcza się w 25 ml toluenu i do tego roztworu wkrapla się 7 g n-butyloaminy w ciągu 10 minut. Następnie do tej mieszaniny dodaje się 2,7 g bezwodnego węglanu potasowego i całość ogrzewa do wrzenia przez okres 1 godziny, odsącza się węglan, a przesącz odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość zadaje się 7,8 g fosforynu dibutyłowego i 0,1 g bezwodnego chlorku glinu i po wymieszaniu ogrzewa się przez 1 godzinę w temperaturze 373 K. Otrzymuje się 13 g estru dibutyłowego kwasu 1-/4-pirydylo/-1-/n-butyloamino/metanofosfonowego, który hydrolizuje się do kwasu sposobem opisanym w przykładzie IV. Otrzymuje się czysty kwas o następujących stałych fizycznych i spektralnych; temperaturze topnienia 481–483 K, $^1\text{H-NMR}$, δ (ppm), (D_2O); 9,0 (m, 2H, arom.), 8,0–8,5 (m, 2H, arom.), 4,75 (d, 1H, CH-P), 3,1 (m, 2H, CH_2N), 1,2–1,9 (CH_3), 1,0 (CH_3); analiza elementarna: % obliczony N = 11,4, P = 12,6, % znaleziony N = 11,4, P = 12,1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych kwasów 1-/pirydylo/-1-/alkiloamino/-metanofosfonowych o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku gdzie R oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową, **znamienny tym**, że aldehyd 2- lub 3- lub 4-pirydyłowy poddaje się reakcji z pierwszorzędową aminą o wzorze RNH_2 , w którym R ma podane wyżej znaczenie w obecności bezwodnego węglanu potasowego jako katalizatora, a następnie do otrzymanej mieszaniny dodaje się fosforynu dialkilowego i całość ogrzewa w temperaturze 323 do 373 K w czasie od 1 do 4 godzin, a otrzymany ester poddaje się hydrolizie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się aldehyd pirydynowy i aminę w stosunku od 1 : 1 do 1 : 5, natomiast aldehyd pirydynowy i fosforyn dialkilowy w stosunku 1 : 1 do 1 : 1,2.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ester hydrolizuje się kwasem solnym.

