



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

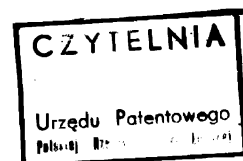
Int. Cl.² C07F 9/38

Zgłoszono 23.05.79 (P. 215796)

Pierwszeństwo.

Zgłoszenie ogłoszono 02.06.80

Opis patentowy opublikowano 31.05.1982



Twórcy wynalazku: Mirosław Soroka, Jerzy Zoń

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

**Sposób wytwarzania nowych kwasów
N-(α -fosfonoalkilo)- α -aminoalkanokarboksylowych**

1.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych kwasów N-(α -fosfonoalkilo)- α -aminoalkanokarboksylowych o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R¹ i R² są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe, cykloalkilowe, aryłowe, zwłaszcza fenyl, względnie R¹ i R² tworzą razem łańcuch polimetylenowy o 2-7 atomach węgla, zaś R³ i R⁴ są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe, cykloalkilowe, aryłowe, zwłaszcza fenyl względnie R³ i R⁴ tworzą razem łańcuch polimetylenowy o 2-7 atomach węgla, przy czym R¹, R², R³ i R⁴ nie oznaczają równocześnie atomów wodoru. Kwasy te mają własności fitotoksyczne i nadają się do stosowania jako herbicydy. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że związki te wykazują dobre lub średnie działanie fitotoksyczne w stosunku do następujących roślin dwuliściennych, a mianowicie gorczycy (*Sinapis alba*), grochu (*Pisum sativum*), fasoli (*Phaseolus vulgaris*), ogórków (*Cucumis sativus*), lnu (*Linum usitatissimum*), buraków (*Beta vulgaris*), gryki (*Agropyron repens*), natomiast nie wykazują działania fitotoksycznego w stosunku do następujących roślin jednoliściennych, a mianowicie rajgrasu (*Lolium spp.*), owsa (*Avena sativa*) i kukurydzy (*Zea mays*) i w związku z tym mogą być stosowane jako herbicydy selektywne.

Dotychczas nie jest znany sposób wytwarzania kwasów N-(α -fosfonoalkilo)- α -aminoalkanokarboksylowych o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku.

Istota wynalazku polega na tym, że nowe N-(α -dwualkilofosfonoalkilo)- α -aminoalkanonitryle hydrolizuje się

2

wodnym roztworem kwasu mineralnego, korzystnie kwasu solnego aż do całkowitego zakończenia reakcji, po czym w dowolny znany sposób wydziela się odpowiedni kwas N-(α -fosfonoalkilo)- α -aminoalkanokarboksylowy, przy czym na 1 część wagową N-(α -dwualkilofosfonoalkilo)- α -aminoalkanonitrylu stosuje się 2-10 części wagowych wodnego roztworu kwasu mineralnego, korzystnie kwasu solnego, a hydrolizę prowadzi się w temperaturze 40-130°C.

Alternatywnie nowe N-(α -dwualkilofosfonoalkilo)- α -aminoalkanonitryle hydrolizuje się wodnym roztworem wodorotlenku sodowego lub potasowego aż do całkowitego zakończenia reakcji, po czym w dowolny znany sposób wydziela się odpowiedni kwas N-(α -fosfonoalkilo)- α -aminoalkanokarboksylowy, przy czym na 1 część wagową N-(α -dwualkilofosfonoalkilo)- α -aminoalkanonitrylu stosuje się 2-10 części wagowych wodnego wodorotlenku sodowego lub potasowego, a hydrolizę prowadzi się w temperaturze 40-130°C.

Wydzielanie prowadzi się na drodze krystalizacji, wytrącania lub kolumnowej chromatografii fonowymiennej.

Zasadniczą korzyścią techniczną-użytkową wynikającą ze stosowania sposobu wytwarzania według wynalazku jest otrzymywanie nowych kwasów N-(α -fosfonoalkilo)- α -aminoalkanokarboksylowych z 65-85% wydajnością.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład 1. 22g (0,1 mola) nowego N-(α -dwuety-

lofosfonoetylo-)-aminoacetonitrylu ogrzewa się w temperaturze 110°C pod chłodnicą zwrotną z 50 ml stężonego kwasu solnego przez 4 godziny, po czym odparowuje się do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem z wrzącej łaźni wodnej, w wyniku czego otrzymuje się surowy kwas N-(α' -fosfonoetylo-)-aminoocetowy zanieczyszczony 30 procentami wagowymi chlorku amonowego. W razie potrzeby surowy kwas N-(α' -fosfonoetylo-)-aminoocetowy oczyszcza się przez krystalizację z metanolu i otrzymuje się z wydajnością 75% 14 g krystalicznego kwasu N-(α' -fosfonoetylo-)-aminoocetowego, którego struktura została potwierdzona metodami, spektroskopowymi, analizą elementarną oraz oznaczeniem równoważnika neutralizacji. Dla wzoru $C_6H_{10}NO_3P$ obliczono 16,9% P, 7,64% N i 91,56 RN, znaleziono 16,8% P, 7,85 N i 92 RN. Temperatura topnienia 206–209°C (z rozkładem).

Przykład II. 29,6 g (0,1 mola) nowego N-(α' -dwuetylofosfonoetylo-)-fenyloaminoacetonitrylu ogrzewa się w temperaturze 110°C pod chłodnicą zwrotną z 75 ml stężonego kwasu solnego przez 4 godziny, po czym odparowuje się do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem z wrzącej łaźni wodnej, w wyniku czego otrzymuje się surowy kwas N-(α' -fosfonoetylo-)- α -fenyloaminoocetowy zanieczyszczony 25 procentami wagowymi chlorku amonowego. Surowy kwas N-(α' -fosfonoetylo-)- α -fenyloaminoocetowy oczyszcza się przez krystalizację z wody i otrzymuje się z wydajnością 85% 22 g krystalicznego kwasu N-(α' -fosfonoetylo-)- α -fenyloaminoocetowego, którego struktura została potwierdzona metodami spektroskopowymi, analizą elementarną oraz oznaczeniem równoważnika neutralizacji. Dla wzoru $C_{10}H_{14}NO_3P$ obliczono 11,98% P, 5,41% N i 129,6 RN, znaleziono 11,5% P, 5,6% N i 132 RN. Temperatura topnienia 187–192°C (z rozkładem).

Przykład III. Do roztworu 20 g (0,5 mola) wodorotlenku sodowego w 40 ml wody przy intensywnym mieszaniu dodaje się 24,8 g (0,1 mola) nowego N-(α' -dwuetylofosfonoetylo-)- α -aminobutyronitrylu i prawie natychmiast rozpoczyna się samorzutna reakcja, której towarzyszy ogrzewanie się mieszaniny reakcyjnej i wydzielanie amoniaku. Po zakończeniu wydzielania amoniaku mieszaninę reakcyjną ogrzewa się jeszcze przez 4 godziny w temperaturze 100°C pod chłodnicą zwrotną, po czym ochładza się do temperatury pokojowej, zakwasza do pH = 1–2 przez dodanie kwasu solnego, a następnie odparowuje do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem z wrzącej łaźni wodnej. Pozostałość ekstrahuje się trzema porcjami po 50 ml wrzącego metanolu odsączając za każdym razem osad soli nieorganicznych, zaś ekstrakty metanolowe odparowuje się do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem, w wyniku czego otrzymuje się z wydajnością 65% 14 g krystalicznego kwasu N-(α' -fosfonoetylo-)- α -aminomasłowego, którego struktura została potwier-

dzona metodami spektroskopowymi, analizą elementarną oraz oznaczeniem równoważnika neutralizacji. Dla wzoru $C_6H_{10}NO_3P$ obliczono 14,68% P, 6,63% N i 105,6 RN, znaleziono 14,04% P, 6,8% N i 107 RN. Temperatura topnienia 197–202°C (z rozkładem).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych kwasów N-(α' -fosfonoalkilo-)- α -aminoalkanokarboksylowych o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R^1 i R^2 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe, cykloalkilowe, aryłowe zwłaszcza fenyl, względnie R^1 i R^2 tworzą razem łańcuch polimetylenowy o 2–7 atomach węgla, zaś R^3 i R^4 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe, cykloalkilowe, aryłowe zwłaszcza fenyl, względnie R^3 i R^4 tworzą razem łańcuch polimetylenowy o 2–7 atomach węgla, przy czym R^1 , R^2 , R^3 i R^4 nie oznaczają równocześnie atomów wodoru, ~~znamienny tym, że nowe~~ N-(α' -dwualkilofosfonoalkilo-)- α -aminoalkanonitryle hydrolyzuje się wodnym roztworem kwasu mineralnego, korzystnie kwasu solnego aż do całkowitego zakończenia reakcji, po czym w dowolny znany sposób wydziela się odpowiedni kwas N-(α' -fosfonoalkilo-)- α -aminoalkanokarboksylowy, przy czym na 1 część wagową N-(α' -dwualkilofosfonoalkilo-)- α -aminoalkanonitrylu stosuje się 2–10 części wagowe wodnego roztworu kwasu mineralnego, korzystnie kwasu solnego, a hydrolizę prowadzi się w temperaturze 40–130°C.

2. Sposób wytwarzania nowych kwasów N-(α' -fosfonoalkilo-)- α -aminoalkanokarboksylowych o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R^1 i R^2 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe, cykloalkilowe, aryłowe, zwłaszcza fenyl, względnie R^1 i R^2 tworzą razem łańcuch polimetylenowy o 2–7 atomach węgla, zaś R^3 i R^4 są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe, cykloalkilowe, aryłowe zwłaszcza fenyl, względnie R^3 i R^4 tworzą razem łańcuch polimetylenowy o 2–7 atomach węgla, przy czym R^1 , R^2 , R^3 i R^4 nie oznaczają równocześnie atomów wodoru, ~~znamienny tym, że nowe~~ N-(α' -dwualkilofosfonoalkilo-)- α -aminoalkanonitryle hydrolyzuje się wodnym roztworem wodorotlenku sodowego lub potasowego aż do całkowitego zakończenia reakcji, po czym w dowolny znany sposób wydziela się odpowiedni kwas N-(α' -fosfonoalkilo-)- α -aminoalkanokarboksylowy, przy czym na 1 część wagową N-(α' -dwualkilofosfonoalkilo-)- α -aminoalkanonitrylu stosuje się 2–10 części wagowe wodnego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego, a hydrolizę prowadzi się w temperaturze 40–130°C.

