



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

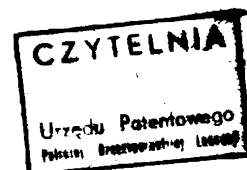
Int. Cl.⁴ C07F 9/40
C07F 9/65

Zgłoszono: 84 12 17 (P. 251020)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 85 10 22

Opis patentowy opublikowano: 1987 08 31



Twórcy wynalazku: Bogdan Boduszek, Jan Sylwester Wieczorek

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

Sposób wytwarzania nowych estrów kwasów 1-(pirydylo/-1-/alkiloamino)-metanofosfonowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych estrów kwasów 1-(pirydylo/-1-/alkiloamino)-metanofosfonowych o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, gdzie R^1 oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową, R^2 oznacza grupę alkilową zawierającą do 4 atomów węgla.

Związki te znajdują zastosowanie w rolnictwie jako regulatory wzrostu roślin.

Istota wynalazku polega na tym, że aldehyd 2- lub 3- lub 4-pirydynowy poddaje się reakcji z pierwszorzędową aminą R^1NH_2 , gdzie R^1 ma wyżej podane znaczenie, w obecności bezwodnego węglanu potasowego jako katalizatora, a następnie dodaje się fosforynu dialkilowego o wzorze $H(O/P/OR^2)$, w którym R^2 ma wyżej podane znaczenie i całość ogrzewa się w temperaturze, korzystnie od 323 do 373 K w czasie od 1 do 4 godzin. Korzystne jest też, gdy stosunek molowy aldehydu pirydynowego do aminy wynosi od 1 : 1 do 1 : 5, natomiast aldehydu pirydynowego do fosforynu dialkilowego 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 estru 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 węglanu potasowego. Całość ogrzewa się do wrzenia przez pół godziny, następnie sący i przesącza odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Na pozostałość, po usunięciu rozpuszczalnika, działa się 0,05 mola (6,9 g) fosforynu dietylowego oraz 0,1 g bezwodnego chlorku glinu. Po wymieszanu całość ogrzewa się przez 3 godziny utrzymując temperaturę 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 silikażel, a jako eluent — chloroform zawierający 5% etanolu. Otrzymuje się czysty ester w postaci gęstego oleju, częściowo zestalającego się w temperaturze pokojowej i charakteryzujący się następującymi danymi: 1H -NMR, δ (ppm/, $CDCl_3$)

8,4 (m, 2H), 7,2-7,8 (m, 2H), 3,7-4,4 (m, 5H, CH-P, OCH₂), 1,8-2,4 (m, 6H, CH₂), 1,8-2,4 (m, 6H CH₂) 1,0-1,3 (m, 9H, CH₃) analiza elementarna: % obliczony N=9,3, P=10,3, % znaleziony N=9,1, P=9,2. Wodny roztwór tego estru o stężeniu $2,4 \cdot 10^{-4}$ mol/l hamuje wzrost *Spirodella Oligorrhiza* w 50% względem kontroli.

Przykład II. Do 0,05 mola (5,35 g) aldehydu 2-pirydynowego dodaje się kroplami w ciągu 10 minut 0,1 mola (8,7 g) izopentyloaminy. Następnie postępuje się identycznie jak w przykładzie I i uzyskuje się 15,5 g surowego estru dietylowego kwasu 1-(2-pirydylo/-1-izopentyloamino)-metanofosfonowego, który poddaje się oczyszczaniu jak w przykładzie I.

Wodny roztwór tego estru o stężeniu $8 \cdot 10^{-5}$ mola/l stymuluje wzrost *Spirodella Oligorrhiza* w 6% 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, uzyskując 16 g estru dietylowego charakteryzującego się następującymi danymi: ¹H-NMR, δ(ppm/, CDCl₃), 8,55-6,9 (m, 4H, arom), 4,2(d, 1H, CH-P, J = 12 Hz), 3,4-4,1(m, 4 H, OCH₂) 2,3(m, 2H, CH₂N), 0,6-1,7 (m, 17 H, CH₂CH₃), analiza elementarna : % obliczony N = 8,5, P = 8,3, % znaleziony N = 8,3, P = 9,1. Wodny roztwór o stężeniu $1,9 \cdot 10^{-4}$ mol/l hamuje wzrost *Spirodella Oligorrhiza* w 50% względem kontroli.

Przykład IV. Do 0,05 mola (5,35 g) aldehydu 3-pirydynowego wkrapla się przez 10 minut 10 ml 40% roztworu metyloaminy w metanolu, powstały roztwór ogrzewa się do wrzenia przez 1 godzinę, po czym do mieszaniny dodaje się 20 ml toluenu. Całość odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość zadaje się 0,05 mola (6,9 g) fosforynu dietylowego i 0,1 g bezwodnego chlorku glinu, a po wymieszaniu ogrzewa się przez 3 godziny w temperaturze 353 K. Po schłodzeniu otrzymuje się surowy ester dietylowy kwasu 1-(3-pirydylo/-1-/metyloamino) metanofosfonowego w ilości 13 g i oczyszcza się jak w przykładzie I. Charakteryzuje się on następującymi danymi: ¹H-NMR, δ (ppm), (CdCl₂), -8,4 (m, 2 H, arom.), 7,8-7,2(m, 2 H, arom.), 4,9 (d, 1 H, CH-P), 4,0 (m, 4 H, OCH₂), 3,6 (m, NH), 2,2(s, CH₃), 1,1 (m, 6 H, CH₃), analiza elementarna; % obliczony N = 10,8 P = 11,9, % znaleziony N = 10,5, P = 12,0.

Przykład V. 0,1 mola (10,7 g) aldehydu 3-pirydynowego rozpuszcza się w 50 ml toluenu i do tego roztworu wkrapla się w czasie 10 minut 0,1 mola (8,7 g) izopentyloaminy. Do mieszaniny dodaje się 6,6 g bezwodnego węglanu potasowego i ogrzewa do wrzenia przez 15 minut, następnie odsącza się węglan potasowy, a przesącz odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostały olej zadaje się 0,1 mola (16,6 g) fosforynu dizopropylowego i 0,1 g bezwodnego chlorku glinowego, a po wymieszaniu ogrzewa przez 1 godzinę w temperaturze 373 K. Otrzymany ester dizopropylowy kwasu 1-(3-pirydylo/-1-/izopentyloamino) metanofosfonowego w ilości 27 g oczyszcza się jak w przykładzie I.

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 ogrzewa do wrzenia przez 1 godzinę, odsącza węglan, a przesącz odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość zadaje się 7,8 g fosforynu dibutyloвого i 0,1 g bezwodnego chlorku glinu, a po wymieszaniu ogrzewa przez 1 godzinę w temperaturze 373 K. Otrzymuje się 13 g estru dibutyloвого kwasu 1-(4-pirydylo/-1-/n-butyloamino) metanofosfonowego, charakteryzującego się następującymi danymi: ¹H-NMR, δ(ppm), CDCl₃), 8,7 (d, 2 H, arom.), 7,5 (d, 2 H, arom.), 4,25 (m, 4 H, OCH₂), 4,1 (d, 1 H, CH-P,) 2,75 (m, CH₂NH), 1,7-1,9(CH₂), 1,3-1,5(CH₃), analiza elementarna: % obliczony N = 7,9, P = 7,8, % znaleziony N = 8,7, P = 8,6.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych estrów kwasów 1-(pirydylo/-1-/alkiloamino)-metanofosfonowych o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, gdzie R¹ oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową, a R² oznacza grupę alkilową do czterech atomów węgla, znamienny tym, że aldehyd 2- lub 3- lub 4- pirydylowy poddaje się reakcji z pierwszorzędową aminą o wzorze R¹NH₂, w którym R¹ ma wyżej podane znaczenie w obecności bezwodnego węglanu potasowego jako katalizatora, a następnie do otrzymanej mieszaniny dodaje się fosforynu dialkilowego o wzorze H(O/P/OR²)₂, w którym R² ma wyżej podane znaczenie i ogrzewa się w temperaturze od 323 do 373 K w czasie od 1 do 4 godzin.

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

