



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

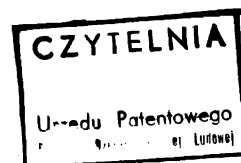
Int. Cl.² C07F 9/40

Zgłoszono 24.04.79 (P. 215167)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono 16.06.80

Opis patentowy opublikowano 30.04.1982



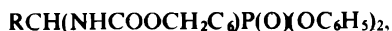
Twórcy wynalazku: Józef Oleksyszyn, Lidia Kupeczyk-Subotkowska,
Przemysław Mastalerz

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

**Sposób wytwarzania nowych N-karbobenzokszy
estrów kwasów 1-aminoalkanofosfonowych**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych N-karbobenzokszy estrów kwasów 1-aminoalkanofosfonowych, o ogólnym wzorze



w którym R oznacza grupę alkilową albo grupę aryłową. Związki te znajdują zastosowanie w syntezie organicznej.

Istota wynalazku polega na tym, że mieszaninę aldehydu o ogólnym wzorze $RCHO$, w którym R oznacza grupę alkilową albo grupę aryłową, fosforynu trójfenylowego, karbaminianu benzylu i kwasu octowego, ogrzewa się w temperaturze $70^{\circ}-110^{\circ}C$, po czym oddziela się kwas octowy i pozostałość poddaje krystalizacji.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania N-karbobenzokszy estrów dwufenylowych kwasów: 1-aminoetanofosfonowego, 2-fenilo-1-aminoetanofosfonowego, 1-aminobenzylfosfonowego, 1-amin-2-metylopropanofosfonowego i 1-amino-3-metylobutanofosfonowego.

Przykład I. W kolbie dwuszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną i termometr, umieszcza się 31 g (0,1 M) fosforynu trójfenylowego, 15 g lodowatego kwasu octowego, 6,6 g (0,15 M) aldehydu octowego i 15,3 g (0,1 M) karbaminianu benzylu. Całość miesza się przez godzinę, w czasie której zachodzi reakcja egzotermiczna. Następnie mieszaninę ogrzewa się przez godzinę, utrzymując temperaturę $70-110^{\circ}C$, po czym na wyparce obrotowej odparowuje się kwas octowy. Pozostałość rozpuszcza się w 200 ml metanolu i pozostawia na

2

3 godziny w lodówce, do krystalizacji. Osad, który wypadł, sączy się, przemycza zimnym alkoholem metylowym i suszy na powietrzu, otrzymując 19,5 g N-karbobenzokszy estru dwufenylowego kwasu 1-aminoetanofosfonowego.

Przykład II. Biorąc 31 g fosforynu trójfenylowego, 15 g lodowatego kwasu octowego, 18 g aldehydu fenylloctowego i 15,3 g karbaminianu benzylu, postępuje się identycznie jak opisano w przykładzie pierwszym. Otrzymuje się 17 g N-karbobenzokszy estru dwufenylowego kwasu 2-fenilo-1-aminoetanofosfonowego.

Przykład III. 31 g fosforynu trójfenylowego, 15 g lodowatego kwasu octowego, 14,9 g aldehydu benzoosowego i 15,3 g karbaminianu benzylu umieszcza się w kolbie i postępuje identycznie jak opisano w przykładzie pierwszym. Otrzymuje się 25 g N-karbobenzokszy estru dwufenylowego kwasu 1-aminobenzylfosfonowego.

Przykład IV. 31 g fosforynu trójfenylowego, 15 g lodowatego kwasu octowego, 10,8 g aldehydu izomasłowego i 15,3 g karbaminianu benzylu umieszcza się w kolbie i postępuje identycznie jak opisano w przykładzie pierwszym. Otrzymuje się 23 g N-karbobenzokszy estru dwufenylowego kwasu 1-amino-2-metylopropanofosfonowego.

Przykład V. Biorąc 31 g fosforynu trójfenylowego, 15 g lodowatego kwasu octowego, 13 g aldehydu izowalerianowego i 15,3 g karbaminianu benzylu, postępuje się identycznie jak opisano w przykładzie pierwszym. Otrzymuje się 24,5 g N-karbobenzokszy estru dwufenylowego

kwasu 1-amino-3-metylobutanofosfonowego.

Wyniki spektroskopowych badań związków, otrzymanych w przedstawionych przykładach wykonania, oraz wydajności reakcji w stosunku do ilości fosforynu trójfenylowego są przedstawione w tabeli.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych N-karbobenzoksy estrów kwasów 1-aminoalkanofosfonowych o ogólnym wzorze

$RCH(NHCOOCH_2C_6H_5)P(O)(OC_6H_5)_2$, w którym R oznacza grupę alkilową albo arylową, **znamienny tym**, że mieszaninę reakcyjną, zawierającą aldehyd o ogólnym wzorze $RCHO$, w którym R ma podane wyżej znaczenie, fosforyn trójfenylowy, karbaminian benzylu i kwas octowy, ogrzewa się w temperaturze $70^\circ C - 110^\circ C$, po czym oddziela się kwas octowy i pozostałość poddaje krystalizacji.

Podstawnik R	Wydaj- ność re- akcji %	Temperatura topnienia $^\circ C$	J.R. (KBr) γ_{max} [cm^{-1}]	$^1H-N.M.R.$ (CDU_3) δ (ppm)
Metyl	46	115–117	3270, 3060, 1715, 1590, 1540, 1490, 1450, 1305, 1280, 1245, 1220, 1195, 1160, 1100, 1020, 940,	7,60–7,50 (m, $15H_{arom}$) 6,39 (d, 1H, NH, $J_{H-H} = 10Hz$) 5,5 (s, 2H, CH_2) 5,25–4,75 (m, 1H) 1,90 (dd, 3H, $J_{p-H} = 18Hz$)
Izopropyl	52	104–105	3300, 2975, 1720, 1595, 1535, 1495, 1295, 1245, 1220, 1200, 1165, 1100, 1030, 1010, 945,	7,70–7,35 (m, $15H_{arom}$) 6,00 (d, 1H, NH, $J_{H-H} = 10Hz$) 5,45 (s, 2H, CH_2) 5,05– –4,45 (m, 1H) 2,70 (m, 1H) 1,43 (d, 6H)
2-Metylo- n-propyl	54	122–123	3270, 2960, 1710, 1590, 1545, 1490, 1265, 1230, 1210, 1190, 1160, 945	7,70–7,40 (m, $15H_{arom}$) 5,80 (d, 1H, NH, $J_{H-H} = 10Hz$) 5,45 (s, 2H) 4,95–4,50 (m, 1H) 2,12 (m, 1 + 2H) 1,34 (d, 6H)
Benzyl	35	119–120	3280, 1720, 1590, 1540, 1260, 1225, 1030, 955	7,65–7,30 (m, $20H_{arom}$) 6,25 (d, 1H, NH, $J_{H-H} = 11Hz$) 5,28 (s, 2H) 5,20–4,90 (m, 1H) 3,80–3,18 (m, 2H)
Fenyl	51	138–140	3290, 1710, 1590, 1530, 1490, 1285, 1250, 1210, 1190, 1160, 1025, 945	7,80–7,30 (m, $20H_{arom}$) 6,20–5,62 (m, CH + NH) 5,40 (s, 2H)