



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.² C07F 9/38

Zgłoszono 23.05.79 (P. 215795)

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
N-(α' -dwaalkilofosfonoalkilo)- α -aminoalkanonitryli**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych N-(α' -dwaalkilofosfonoalkilo)- α -aminoalkanonitryli o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza grupę alkilową lub aryłową, R¹ i R² oznaczają jednakowe lub różne niższe grupy alkilowe, aryłowe zwłaszcza fenyl, cykloalkilowe, atomy wodoru, względnie R¹ i R² tworzą razem łańcuch polimetylenowy o 2-7 atomach węgla, zaś R₃ i R⁴ oznaczają jednakowe lub różne niższe grupy alkilowe, cykloalkilowe, aryłowe zwłaszcza fenyl, atomy wodoru, 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. Związki te stanowią substraty do wytwarzania kwasów N-(α' -fosfonoalkilo)- α -aminoalkanokarboksylowych.

Dotychczas nie jest znany sposób wytwarzania N-(α' -dwaalkilofosfonoalkilo)- α -aminoalkanonitryli o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku.

Istota wynalazku polega na tym, że ester kwasu α -aminoalkanofosfonowego poddaje się reakcji cyjanoalkilowania cyjankiem sodowym lub potasowym i związkiem karbonylowym w postaci aldehydu lub ketonu, przy czym na 1 część molową estru kwasu α -aminoalkanofosfonowego stosuje się 1-1,5 części molowej cyjanku sodowego lub potasowego i 1-1,5 części molowej związku karbonylowego w postaci aldehydu lub ketonu, a reakcję prowadzi się w roztworze wodnym, korzystnie w układzie dwufazowym woda-rozpuszczalnik organiczny, taki jak węglowodory chlorowane lub korzystnie eter etylo-

2

wy, w temperaturze poniżej 20°C i przy pH = 5-8 aż do przereagowania substratów, po czym w dowolny znany sposób, jak np. ekstrakcja, destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem, chromatografia, wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej N-(α' -dwaalkilofosfonoalkilo)- α -aminoalkanonitryl.

Zasadniczą korzyścią techniczno-użytkową wynikającą ze stosowania sposobu wytwarzania według wynalazku jest otrzymywanie nowych N-(α' -dwaalkilofosfonoalkilo)- α -aminoalkanonitryli o czystości ponad 85% z wydajnością 60-90%.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. Do mieszaniny 18,1 g (0,1 mola) α -aminoetanofosfonianu dwuetylowego, 25 ml eteru, 6 g (0,1 mola) kwasu octowego i 25 ml wody wkrapla się przy intensywnym mieszanii w temperaturze poniżej 20°C 8 ml (0,1 mola) formaliny, a następnie w ciągu 30 minut wkrapla się w tej samej temperaturze roztwór 4,9 g (0,1 mola) cyjanku sodowego w 15 ml wody, po czym mieszanie kontynuuje się przez 4 godziny. Następnie oddziela się warstwę organiczną, zaś warstwę wodną ekstrahuje się 20 ml eteru, po czym połączone ekstrakty organiczne odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem z łaźni o temperaturze poniżej 40°C, w wyniku czego otrzymuje się 90% wydajnością 20 g N-(α' -dwaetylofosfonoetylo)- α -aminoacetonitrylu, w postaci oleistej cieczy, którego struktura została potwierdzona metodami spektroskopowymi, analizą elementarną oraz

oznaczeniem M. Dla wzoru $C_8H_{17}N_2O_3P$ obliczono 14,08% P, 12,72% N i 220,2 M, znaleziono 14,2% P, 12,6% N i 220 M.

Przykład II. Postępując jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast 18,1 g (0,1 mola) α -aminoetanofosfonianu dwuetylowego stosuje się 19,5 g (0,1 mola) α' -aminopropanofosfonianu dwuetylowego, otrzymuje się 85% wydajnością 20 g N-(α' -dwuetylofosfonopropilo)-aminoacetonitrylu w postaci oleistej cieczy, którego struktura została potwierdzona metodami spektroskopowymi, analizą elementarną oraz oznaczeniem M. Dla wzoru $C_9H_{19}N_2O_3P$ obliczono: 13,22% P, 11,93% N i 234,3 M, znaleziono 13,4% P, 12,0% N i 234 M.

Przykład III. Postępując jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast 18,1 g (0,1 mola) α -aminoetanofosfonianu dwuetylowego stosuje się 19,5 g (0,1 mola) α -amino- α -metyloetanofosfonianu dwuetylowego, otrzymuje się 70% wydajnością 16,5 g N-(α' -dwuetylofosfono- α' -metyloetylo)-aminoacetonitrylu w postaci oleistej cieczy, którego struktura została potwierdzona metodami spektroskopowymi, analizą elementarną oraz oznaczeniem M. Dla wzoru $C_9H_{19}N_2O_3P$ obliczono 13,22% P, 11,93% N i 234,3 M, znaleziono 13,3% P, 11,8% N i 234 M.

Przykład IV. Postępując jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast 18,5 g (0,1 mola) α -aminoetanofosfonianu dwuetylowego stosuje się 23,5 g (0,1 mola) α -aminocykloheksanofosfonianu dwuetylowego, otrzymuje się z 80% wydajnością 22 g N-(α' -dwuetylofosfonocykloheksylo)-aminoacetonitrylu w postaci oleistej cieczy, którego struktura została potwierdzona metodami spektroskopowymi, analizą elementarną oraz oznaczeniem M. Dla wzoru $C_{12}H_{23}N_2O_3P$ obliczono 11,29% P, 10,20% N i 274,3 M, znaleziono 11,4% P, 10,2% N i 274 M.

Przykład V. Postępując jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast 18,5 g (0,1 mola) α -aminoetanofosfonianu dwuetylowego stosuje się 25,7 g (0,1 mola) α -amino- α -fenyloetylofosfonianu dwuetylowego, otrzymuje się z 75% wydajnością 22 g N-(α' -dwuetylofosfono- α' -fenyloetylo)-aminoacetonitrylu w postaci oleistej cieczy, którego struktura została potwierdzona metodami spektroskopowymi, analizą elementarną oraz oznaczeniem M. Dla wzoru $C_{14}H_{21}N_2O_3P$ obliczono 10,44% P, 9,45% N i 296,3 M, znaleziono 10,6% P, 9,2% N i 296 M.

Przykład VI. Do mieszaniny 28 g (0,1 mola) chlorowodoru α -aminobenzylfosfonianu dwuetylowego, 25 ml eteru, 25 ml wody wkrapla się w temperaturze poniżej 20°C 8 ml (0,1 mola) formaliny, a następnie w tej samej temperaturze przy intensywnym mieszaniu wkrapla się w ciągu 30 minut roztwór 4,8 g (0,1 mola) cyjanku sodowego w 15 ml wody, po czym mieszanie kontynuuje się przez 4 godziny. Następnie oddziela się warstwę organiczną, zaś warstwę wodną przemycza się 25 ml eteru, po czym połączone ekstrakty organiczne odparowuje się do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem z łaźni o temperaturze 40°C, w wyniku czego otrzymuje się z 80% wydajnością 23 g N-(α' -dwuetylofosfono- α' -fenyloetylo)-aminoacetonitrylu w postaci oleistej cieczy, którego struktura została potwierdzona metodami spektroskopowymi, analizą elementarną oraz oznaczeniem M. Dla

wzoru $C_{13}H_{19}N_2O_3P$ obliczono 10,98% P, 9,93% N i 282,3 M, znaleziono 11,1% P, 9,9% N i 282 M.

Przykład VII. Postępując jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast 18,5 g (0,1 mola) α -aminoetanofosfonianu dwuetylowego stosuje się 18,1 g (0,1 mola) α -aminoetylofosfonianu dwuetylowego i 4,4 g (0,1 mola) świeżo destylowanego acetaldehydu, otrzymuje się z 60% wydajnością 15 g N-(α' -dwuetylofosfonoetylo)- α -aminopropionitrylu w postaci oleistej cieczy, którego struktura została potwierdzona metodami spektroskopowymi, analizą elementarną oraz oznaczeniem M. Dla wzoru $C_9H_{19}N_2O_3P$ obliczono 13,22% P, 11,93% N i 234,3 M, znaleziono 13,3% P, 12,2% N i 234 M.

Przykład VIII. Postępując jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast 18,5 g (0,1 mola) α -aminoetanofosfonianu dwuetylowego stosuje się 18,1 g α -aminoetylofosfonianu dwuetylowego i 5,8 g (0,1 mola) aldehydu propionowego, otrzymuje się z 85% wydajnością 21 g N-(α' -dwuetylofosfonoetylo)- α -aminobutyronitrylu w postaci oleistej cieczy, którego struktura została potwierdzona metodami spektroskopowymi, analizą elementarną oraz oznaczeniem M. Dla wzoru $C_{10}H_{21}N_2O_3P$ obliczono 12,48% P, 11,28% N i 248,3 M, znaleziono 12,6% P, 11,1% N i 248 M.

Przykład IX. Postępując jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast formaliny stosuje się 7,2 g metyloetyloketonu, otrzymuje się z 70% wydajnością 18,5 g N-(α' -dwuetylofosfonoetylo)- α -amino- α -metylobutyronitrylu w postaci oleistej cieczy, którego struktura została potwierdzona metodami spektroskopowymi, analizą elementarną oraz oznaczeniem M. Dla wzoru $C_{11}H_{23}N_2O_3P$ obliczono 11,82% P, 10,68% N i 262,3 M, znaleziono 11,8% P, 10,5% N i 262 M.

Przykład X. Postępując jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast formaliny stosuje się 10,6 g aldehydu benzoowego, otrzymuje się 80% wydajnością 24 g N-(α' -dwuetylofosfonoetylo)- α -fenyloaminoacetonitrylu w postaci oleistej cieczy, którego struktura została potwierdzona metodami spektroskopowymi, analizą elementarną oraz oznaczeniem M. Dla wzoru $C_{14}H_{21}N_2O_3P$ obliczono 10,47% P, 9,46% N i 296,3 M, znaleziono 10,6% P, 9,4% N i 296 M.

Przykład XI. Postępując jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast formaliny stosuje się 9,8 g (0,1 mola) cykloheksanonu, otrzymuje się z 70% wydajnością 20 g N-(α' -dwuetylofosfonoetylo)- α -aminocykloheksylonitrylu w postaci oleistej cieczy, którego struktura została potwierdzona metodami spektroskopowymi, analizą elementarną oraz oznaczeniem M. Dla wzoru $C_{13}H_{25}N_2O_3P$ obliczono 10,73% P, 9,71% N i 288,4 M, znaleziono 10,9% P, 9,5% N i 288 M.

Przykład XII. Postępując jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast 18,1 g α -aminoetanofosfonianu dwuetylowego stosuje się 23,5 g (0,1 mola) aminocykloheksanofosfonianu dwuetylowego i 10,6 g (0,1 mola) aldehydu benzoowego, otrzymuje się z 75% wydajnością 27 g N-(α' -dwuetylofosfonocykloheksylo)- α -fenyloaminoacetonitrylu w postaci oleistej cieczy, którego struktura została potwierdzona metodami spektroskopowymi, analizą elementarną oraz oznaczeniem M. Dla wzoru

$C_{18}H_{27}N_2O_3P$ obliczono 8,84% P, 7,98% N i 350,4 M, znaleziono 8,9% P, 7,7% N i 350 M.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych N-(α' -dwaalkilofosfonoalkilo-)- α -aminoalkanonitryli o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza grupę alkilową lub arylową, R^1 i R^2 oznaczają jednakowe lub różne niższe grupy alkilowe, aryłowe zwłaszcza fenyl, cykloalkilowe, atomy wodoru, względnie R^1 i R^2 tworzą razem łańcuch polimetylenowy o 2-7 atomach węgla, zaś R^3 i R^4 oznaczają jednakowe lub różne niższe grupy alkilowe, cykloalkilowe, aryłowe zwłaszcza fenyl, atomy wodoru, 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 ozna-

czają równocześnie atomów wodoru, **znamienny tym**, że ester kwasu α -aminoalkanofosfonowego poddaje się reakcji cyjanoalkilowania cyjankiem sodowym lub potasowym i związkiem karbonylowym w postaci aldehydu lub ketonu, przy czym na 1 część molową esteru kwasu α -aminoalkanofosfonowego stosuje się 1-1,5 części molarnej cyjanku sodowego lub potasowego i 1-1,5 części molarnej związku karbonylowego w postaci aldehydu lub ketonu, a reakcję prowadzi się w roztworze wodnym, korzystnie w układzie dwufazowym woda — rozpuszczalnik organiczny, taki jak węglowodory chlorowane, lub korzystnie eter etylowy, w temperaturze poniżej 20°C i przy pH=5-8 aż do przereagowania substratów, po czym w dowolny znany sposób wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej N-(α' -dwaalkilofosfonoalkilo-)- α -aminoalkanonitryl.

