

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

108382

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.05.78 (P. 206981)

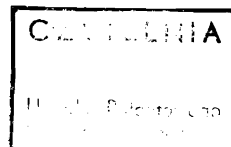
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.06.79

Opis patentowy opublikowano: 29.11.1980

Int. Cl.²

CO7F 9/38

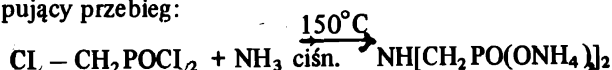


Twórcy wynalazku: Walenty Szczepaniak, Krzysztof Kuczyński
Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
Poznań (Polska)

Sposób otrzymywania krystalicznego kwasu iminodwumetylenodwufosfonowego

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania kwasu iminodwumetylenodwufosfonowego ($\text{NH}/\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2/2$) przeznaczanego do wytwarzania metalowskazańników i kompleksonów, jako składnik leków stosowanych w przypadku zatrucia metalami ciężkimi oraz w rolnictwie w zakresie ochrony roślin i regulacji wzrostu roślin.

Dotychczas udało się otrzymać jedynie sól amonową kwasu iminodwumetylenodwufosfonowego przy zastosowaniu ciśnienia w reakcji przyłączenia dwuchloropochodnej kwasu chlorometanofosfonowego do amoniaku, co zostało opisane w Chem. Abstracts 44, 5801, 1950 oraz Mim, Services Chem. Etat. 34, 393, 1948, przy czym reakcja ta ma następujący przebieg:



Niekrystaliczny kwas w postaci szklistej masy udało się otrzymać przez hydrolizę estru powstałego w reakcji amoniaku, fosforynu dwuetylowego i formaliny (K. A. Pietrow, F. L. Maklajew, H. K. Blizniuk – Z.Ob.Ch. 29, 591, 1959) według schematu:



Modyfikacja tej metody według B., Budesinsky, k. Haas – Coll. Czech.Chem.Comm. 29, 1006, 1964, polega na tym, że rozdział mieszaniny reakcyjnej prowadzi się na kationicie i otrzymuje się sól dwusodową kwasu iminodwumetylenodwufosfonowego z wydajnością 36%.

Inną metodą jest opracowana przez K. Moedritzer-Syn. Inorg. Metal-org.Chem. 3 (1). 75. 1973 – metoda otrzymywania kwasu iminodwumetylenodwufosfonowego na drodze hydrolizy i jednoczesnej eliminacji olefiny z N, N-dwumetylenodwufosfonowych estrów, pochodnych t-butyloaminy prowadzi do czystego produktu z wydajnością 76%, co zachodzi według schematu:

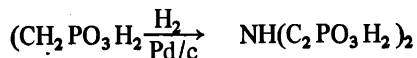


Otrzymano również kwas iminodwumetylenodwufosfonowy na drodze elektrolizy wodnego roztworu kwasu nitrylotrójfosfonowego z wydajnością 79%, co zostało opisane (J., Wagenknacht- ibid 4 (6), 567, 1974).

Sposób według wynalazku wykorzystuje zdolność związków N-benzylo pochodnych do odczepiania grupy benzylowej w warunkach uwodornienia katalicznego. Związkiem wyjściowym do syntezy kwasu iminodwumetylenodwufosfonowego jest kwas benzyloamino N, N-dwumetylenodwufosfonowy $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2]$.

otrzymywany według preparatyki podanej przez k. Moedritzer, R. Irani. — J. Org.Chem. 31. 1603. 1966.

Istotą sposobu jest redukcja kwasu benzyloamino N,N-dwumetylenodwufosfonowego do kwasu iminodwumetylenodwufosfonowego:



Sposób według wynalazku polega na tym, że wodny roztwór kwasu benzyloamino N, N- dwumetylenodwufosfonowego, oczyszczonego przez krystalizację o maksymalnym stężeniu molowym 0,66 mola, redukuje się w obecności katalizatora, którym jest 3 do 10% pallad na węglu, dodany do roztworu w postaci zawiesiny w wodzie w ilości od 2 do 5 g na 0,1 mola redukowanego kwasu. Redukcję prowadzi się utrzymując temperaturę roztworu w granicach 95°C wodorem, przepływającym z szybkością od 20 do 100 ml na minutę do chwili stwierdzenia braku absorpcji roztworu redukowanego kwasu w ultrafiolecie, co oznacza zakończenie reakcji. Następnie roztwór po oddzieleniu katalizatora, odparowuje się i prowadzi krystalizację w układzie woda — etanol, otrzymując blisko ilościową wydajność bardzo czystego kwasu iminodwumetylenodwufosfonowego.

Rozwiązanie według wynalazku charakteryzuje się szeregiem cennych zalet technicznych i użytkowych. Związek wyjściowy jest łatwo dostępny względnie łatwy do otrzymania w oparciu o substraty jak benzyloamina, formalina, kwas fosforowy. Stosowany katalizator nadaje się do wielokrotnego użycia. Proces nie pozostawia ubocznych produktów bezużytecznych. Otrzymywany kwas jest wysokiej czystości, a wydajność procesu osiąga blisko ilościową wydajność. Ponadto proces odbywa się przy użyciu prostej, standardowej aparatury.

Realizacja sposobu jest zilustrowana poniższymi przykładami.

Przykład I.

W dwulitrowej kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszałko, chłodnicę zwrotną i kapilarę do przepuszczania wodoru przez roztwór, umieszczono 29, 5 g (0,1 mola) kwasu benzyloamino N, N-dwumetylenodwufosfonowego w 1600 ml wody destylowanej. Całość mieszano i ogrzewano do temperatury wrzenia. Do tak otrzymanego roztworu wodnego dodano zawiesinę 3 g 10% „Pd(C) palladu na węglu w 20 ml wody. Następnie kolbę przepłukano azotem, po czym przepuszczono przez roztwór wodór z szybkością przepływu mierzoną na wyjściu z kolby 100 ml na minutę. Proces prowadzono przez trzy godziny, po czym odsączono na lejku G-4 katalizator, a otrzymany roztwór zatężono pod próżnią do objętości około 100 ml i pozostawiono do krystalizacji dodając etanolu, metanolu lub acetonu. Zebrany osad krystalizowano w układzie woda — etanol, otrzymując po wysuszeniu 20,7 g to jest 98% wydajności teoretycznej czystego kwasu iminodwumetylenodwufosfonowego. Wyniki analizy elementarnej, temperatura topnienia i dane spektralne były zgodne z danymi opublikowanymi.

Przykład II.

W kolbie jak w przykładzie 1, umieszczono 14,75 g (0,5 mola) kwasu benzyloamino N, N—dwumetylenodwufosfonowego, dodając 1500 ml wody destylowanej i ogrzewając do wrzenia i mieszając do chwili rozpuszczenia się kwasu. Następnie do roztworu dodano zawiesinę 2 g 10% (Pd/C)palladu na węglu w 10 ml wody, po czym kolbę przepłukano azotem i z kolei przepuszczono przez roztwór wodór z szybkością 20 ml na minutę. Po 5 godzinach proces przerwano i postępowano jak w przykładzie I. W wyniku procesu otrzymano 10,3 g tj. 97% wydajności teoretycznej czystego kwasu iminodwumetylenodwufosfonowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania krystalicznego kwasu iminodwumetylenodwufosfonowego, wykorzystujący zdolność związków N-benzylpochodnych do odczepiania grupy benzylowej w warunkach katalitycznego uwodornienia, z n a m i e n n y t y m, że wodny roztwór kwasu benzyloamino N, N-dwumetylenodwufosforowego oczyszczonego przez krystalizację, o maksymalnym stężeniu molowym 0,66 mola, redukuje się w obecności katalizatora, którym jest 3 do 10% pallad na węglu dodany do roztworu w postaci zawiesiny w wodzie w ilości od 2 do 5 g na 0,1 mola redukowanego kwasu, przy czym redukcję prowadzi się utrzymując temperaturę roztworu w granicach 95°C z szybkością przepływu wodoru w granicach od 20 do 100 ml na minutę do chwili stwierdzenia braku absorpcji roztworu redukowanego kwasu w ultrafiolecie, a następnie oddziela się katalizator, a roztwór odparowuje się zatężając i prowadzi krystalizację w układzie woda-etanol.