

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 163504 B

Patentdirektoratet

TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1238/86

(51) Int.Cl.5

C 07 D 213/73
C 05 G 3/08

(22) Indleveringsdag: 18 mar 1986

(41) Alm. tilgængelig: 20 sep 1986

(44) Fremlagt: 09 mar 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 19 mar 1985 DE 3509860

(71) Ansøger: *BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38; D-W-6700 Ludwigshafen, DE

(72) Opfinder: Helmut *Hagen; DE, Hans *Ziegler; DE, Rolf-Dieter *Kohler; DE, Ernst-Heinrich *Pommer; DE, Juergen *Dressel; DE

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) 2-Amino-4-trichlormethyl-pyridin, fremgangsmåde til dets fremstilling samt nitrifikationshæmmende middel indeholdende dette

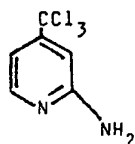
(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3135594

(57) Sammendrag

1238-86

2-amino-4-trichlormethylpyridin med formel I



(I)

udviser ved udmærket aktivitet en udvidet og sikker anvendelighed, på grund af dets fysiske egenskaber og dets større stabilitet.

DK 163504 B

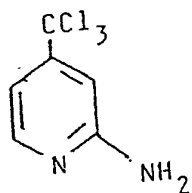
Opfindelsen angår forbindelsen 2-amino-4-trichlormethylpyridin, en fremgangsmåde, som er ejendommelig ved det i krav 2's kendetegnende del angivne, til dets fremstilling, samt et nitrifikationshæmmende middel indeholdende
5 en aktiv mængde af forbindelsen.

4-Trichlormethylpyridin og 2,4-bis(trichlormethyl)pyridin er kendte som nitrifikationshæmmere, og er beskrevet i US patentskrift nr. 3 135 594.

10 2-Amino-4-trichlormethyl-6-halogenpyridiner er som stoffer kendte. Man tilskriver dem fungicide, baktericide og insekticide virkninger, men for ingen af stofferne fra denne gruppe, der f.eks. er beskrevet i US patentskrift
15 nr. 3 799 935, er omtalt en nitrifikationshæmmende virkning.

Det har nu overraskende vist sig, at 2-amino-4-trichlormethylpyridin med formlen I

20



(I)

25

har en særdeles god nitrifikationshæmmende virkning samt en mindre flygtighed i forhold til de nævnte 4-substituerede nitrifikationshæmmere.

30

2-Amino-4-trichlormethylpyridin kan udvindes af 2-amino-4-picolin efter passende beskyttelse af aminogruppen. Beskyttelsen af aminogruppen kan f.eks. tilvejebringes ved omsætning med phthalsyreanhydrid. Halogenering af 4-methyl-2-phthalimido-pyridin kan foretages med chlor til
35 2-phthalimido-4-trichlormethylpyridin uden isolering af denne i reaktionsblandingen; hvorefter beskyttelsesgrup-

pen igen spaltes af ved forsæbning, hvortil ethanolamin har vist sig velegnet.

5 Til indføring af beskyttelsesgruppen anvender man hensigtsmæssigt et opløsningsmiddel; på tale som et sådant kommer aromater såsom benzen, toluen og xylen; alifatiske carbonhydrider såvel som substituerede aromater såsom nitrobenzen og dichlorbenzen, eller andre halogenerede carbonhydrider såsom tetrachlorethan. Det dannede vand fjernes hensigtsmæssigt azeotropt. Omsætningen forløber mellem 10 50 og 250 °C, fortrinsvis mellem 100 og 180 °C.

15 Hvis halogeneringen skal forløbe uden isolering af mellemproduktet, anvender man hensigtsmæssigt et opløsningsmiddel, der er velegnet til halogeneringen. Man foretrækker chlorbenzen og dichlorbenzen, men også f.eks. nitrobenzen. Hensigtsmæssigt tilsættes en radikaldanner, såsom azodiisomørsyrenitril i en mængde fra 0,1 til 10%, fortrinsvis mellem 0,5 og 1%, beregnet i forhold til den 20 forbindelse, der skal chloreres. Omsætningen kan accelereres ved hjælp af en UV-lyskilde. Temperaturområdet for chloreringen ligger fra 50 til 250 °C, fortrinsvis fra 120 til 160 °C.

25 Forsæbningen foretages hensigtsmæssigt i henhold til den i DE offentliggørelsesskrift nr. 33 19 650 beskrevne metode.

30 Til forsæbningen kan det anbefales, at man som opløsningsmiddel anvender et overskud af ethanolamin, vand, en alkohol såsom ethanol, propanol eller methylglycol, en keton såsom acetone, et chloreret carbonhydrid såsom chloroform, eller en ether såsom diethylether. Man foretrækker et overskud af ethanolamin, ethanol og propanol. 35 Det foretrukne temperaturområde for forsæbningen ligger fra -10 °C til 30 °C.

EKSEMPEL

108,1 g 2-amino-4-picolin blev opvarmet til 170 °C i 1 kg
1,2-dichlorbenzen med 148 g phthalsyreanhydrid i 2 timer
5 under tilbagesvaling ved hjælp af en køler, der blev
holdt på en temperatur over 100 °C, og det dannede vand
blev afdestilleret. Blandingen blev afkølet til 140 °C
og tilsat 1 g azodiisomørsyrenitril. Ved 140 °C indførte
man 400 g chlor, og derpå afkøledes, en del af opløs-
10 ningsmidlet blev fjernet under vacuum, og remanensen blev
tilsat petrolether. Bundfaldet blev separeret, vasket med
petrolether og tørret. Der fremkom 320 g 2-phthalimido-4-
trichlormethylpyridin (svarende til 94% af den beregnede
mængde; smp. 143 °C).

15

Af forproduktet indførtes 105 g ved 20 til 30 °C i 600 g
ethanolamin. Efter 30 minutter indførte man blandingen i
2 liter isvand, bundfaldet blev separeret, vasket med
vand og tørret. Der fremkom 122 g 2-amino-4-trichlorme-
20 thyl-pyridin (svarende til 96%; smp. 114 °C).

ANVENDELSESEKSEMPEL

Til 200 g ikke steriliseret fra friland udtaget lerholdig
25 sandjord, hvis fugtighedsindhold var indstillet til 50%
af den maximale vandkapacitet, tilsattes 220 mg ammonium-
sulfat og blandedes grundigt med jorden. Derpå tilsattes
2-amino-4-trichlormethylpyridin, opløst i 0,2 ml acetone,
i mængder på 2, 1, 0,5 og 0,25 ppm beregnet i forhold til
30 den fugtige sandjord. Efter omhyggelig gennemblanding
blev jordbundsprøverne, der efter afdampning af acetonen
blev opbevaret i glasbeholdere tildækket med aluminiumfo-
lie for at forhindre vandtab, inkuberet sammen med kon-
troller uden tilsætning af aktivt stof over et tidsrum på
35 28 dage ved 21 °C (efter dette tidsrum indeholdt en jord-
prøve af normal jordbonitet i almindelighed ingen påvise-
lige mængder af ammonium-nitrogen).

Derpå indfyldtes 2,5 g jordprøver i 100 ml Erlenmeyerkolber, og der tilsattes 22,5 ml 0,1 n kaliumsulfat-opløsning. Efter 30 minutters omrystning frafiltreredes remanens, og 2,5 ml jordbundsudtræk blandedes med 1625 ml destilleret vand. Derpå tilsattes med henblik på påvisning af endnu i jordudtrækket foreliggende ammoniumioner 1,25 ml Nessler-reagens, og der omrystedes grundigt. Farveændringerne målttes derpå fotometrisk ved en bølgelængde på 420 nm. Ved hjælp af standardkurver, der var tilvejebragt ved hjælp af opløsninger med kendte indhold af ammoniumsulfat, bestemte man de mængder af ammoniumsulfat, der endnu forelå i jordprøverne. Den procentvise hæmning af nitrifikationen i de behandlede jordprøver beregnedes til sammenligning med de ubehandlede jordprøver (kun ammoniumsulfat-tilsætning) i henhold til følgende formel:

$$\% \text{ hæmning af nitrifikationen} = \frac{a-b}{a} \cdot 100$$

a = nitrifikationsgrad af ammoniumsulfat (antaget at være 100% eller 1,0)

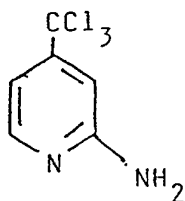
b = nitrifikationsgrad af ammoniumsulfat med tilsat nitrifikationshæmmer

| Aktivt stof, tilsætning ppm | % hæmning af nitrifikationen 4 uger efter tilsætning af 2-amino-4-tri- chlormethylpyridin til jorden |
|-----------------------------------|--|
| 2 | 100 |
| 1 | 97 |
| 0,5 | 94 |
| 0,25 | 48 |

P a t e n t k r a v :

1. 2-Amino-4-trichlormethylpyridin med formelen

5



10

2. Fremgangsmåde til fremstilling af 2-amino-4-trichloromethylpyridin, k e n d e t e g n e t ved, at man omsætter 2-amino-4-picolin med phthalsyreanhydrid til 4-methyl-2-phthalimido-pyridin, at man chlorerer dette, og at man forsæber.

15

3. Nitrifikationshæmmende middel, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder en aktiv mængde 2-amino-4-trichlormethylpyridin.

20

25

30

35