



Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr ———

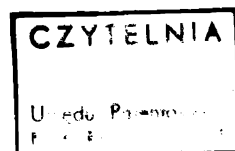
Int. Cl.<sup>3</sup> C07F 9/53

Zgłoszono: 83 09 05 (P. 243653)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 85 02 13

Opis patentowy opublikowano: 1987 02 28



**Twórcy wynalazku:** Roman Gancarz, Przemysław Mastalarz, Elżbieta Jaskulska,  
Jan Sylwester Wieczorek, Witold Wielkopolski

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

### Sposób wytwarzania nowych 1-aminofosfinotlenków

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych 1-aminofosfinotlenków o wzorze ogólnym 1, na którym R oznacza atom wodoru, prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową, grupę fenyłową lub podstawioną grupę fenyłową, R' oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową, grupę fenyłową lub podstawioną grupę fenyłową, R'' oznacza atom wodoru, halogen lub grupę zawierającą heteroatomy. Związki te znajdują zastosowanie w rolnictwie jako składniki regulatorów wzrostu roślin.

Istota wynalazku polega na tym, że iminę o wzorze ogólnym 2 na którym R i R'' mają podane wyżej znaczenie, zadaje się kwasem fosfinawym o wzorze ogólnym  $\text{HPO}(\text{R}')_2$ , w którym R' ma podane wyżej znaczenie, korzystnie w obecności katalizatora w postaci bezwodnego chlorku glinu i ogrzewa się do temperatury 60-120°C. Z tak otrzymanej mieszaniny reakcyjnej wydziela się produkt w powszechnie znany sposób.

Nieoczekiwanie okazało się, że w wyniku opisanej reakcji otrzymuje się związki powodujące hamowanie wzrostu roślin testowych co zostało stwierdzone w trzykrotnie powtarzanym teście na *Spirodeli Oligorrhiza* rosnącej na asceptycznej zmodyfikowanej pożywce Hoaglanda. Doświadczenie prowadzono w 100 ml kolbach zawierających 50 ml pożywki. Po sterylizacji dodawano do kolb odpowiednie dawki badanych substancji w postaci roztworu sporządzonego na destylowanej wodzie lub w postaci roztworu alkoholowego. Dla wszystkich przebadanych związków zastosowano następujący szereg stężeń: 0,5, 2, 8, 32,  $64 \times 10^{-5}$  mola na litr. Każdą kolbę szczepiono dwiema trójczłonowymi roślinami kultury podstawowej. Kultury rosły w temperaturze 26°C przy stałym oświetleniu lampami fluorescencyjnymi. Po upływie 8 dni rośliny odsączono, płukano, oznaczono ich suchą masę i wyliczono stopień zahamowania wzrostu względem roślin kontrolnych tj. rosnących bez dodatku badanych substancji. Na tej podstawie sporządzono wykresy zahamowania wzrostu, z których drogą interpolacji wyliczono stężenie badanego związku wywołujące zahamowanie wzrostu w 50%. Poniższa tabela przedstawia zestaw wyników badań wybranych związków otrzymanych sposobem według wynalazku.

T a b e l a

| R                                 | R'                               | R'' | % hamowania wzrostu dla stężeń |      |      |      |      | $\times 10^{-5}M$ |
|-----------------------------------|----------------------------------|-----|--------------------------------|------|------|------|------|-------------------|
|                                   |                                  |     | 0,5                            | 2    | 8    | 32   | 64   |                   |
| H                                 | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | H   | 4,47                           | 40,5 | 97,8 | 97,8 | 97,8 |                   |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | H   | 2,42                           | 54,8 | 84,7 | 88,7 | 83,8 |                   |
| izo-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | H   | 54,1                           | 75,0 | 85,5 | 90,3 | 90,3 |                   |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | H   | 62,1                           | 84,7 | 91,1 | 91,9 | 91,9 |                   |

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. Do 0,81 g 9-iminofluorenu wprowadza się 0,95 g kwasu diamylofosfinawego, 0,02 g bezwodnego chlorku glinowego i 3 ml toluenu. Całość ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 3 godziny a następnie mieszaninę poreakcyjną ochładza się do temperatury pokojowej i dodaje się do niej 3 ml heksanu po czym sączy wydzielony produkt, otrzymuje się 1,1 g 9-aminofluoreno-di-amilo fosfinotlenku w postaci białego osadu o temperaturze topnienia 103-107°C.

Przykład II. Do 2,5 g 9-N-n-butyloiminofluorenu wprowadza się 0,04 g bezwodnego chlorku glinu, 2,7 g kwasu dibenzylfosfinawego oraz 2 ml benzenu po czym mieszaninę tę ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 3 godziny. Po zakończeniu ogrzewania oddestylowuje się z mieszaniny poreakcyjnej benzen a pozostałość rozpuszcza się w 100 ml eteru etylowego. Następnie ekstrahuje się 100 ml 10% roztworu kwasu solnego. Do roztworu wodnego po ekstrakcji dodaje się stały węglan sodu do zobojętnienia i całość ekstrahuje się 100 ml eteru etylowego. Warstwę eterową oddziela się i suszy 2 g bezwodnego siarczanu magnezu, następnie odsącza się środek suszący i odparowuje eter etylowy. Otrzymuje się 3,8 g 9-N-izobutyloaminofluoreno-di-benzylfosfinotlenku o temperaturze topnienia 156-162°C.

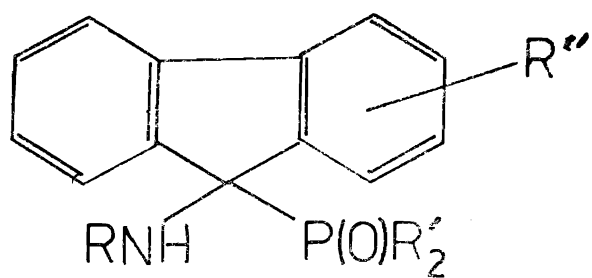
Przykład III. Do 2,5 g 9-N-izobutyloiminofluorenu dodaje się 2,7 g kwasu diizobutylofosfinawego i 0,04 g bezwodnego chlorku glinowego po czym postępuje się analogicznie jak w przykładzie II, z tą różnicą, że finalny roztwór eterowy nasycy się suchym chlorowodorem, po czym odsącza się krystaliczny chlorowodorek produktu. Otrzymuje się 4,2 g chlorowodoru 9-N-izobutyloaminofluoreno-diizobutylofosfinotlenku o temp. topn. 156°C (z rozkładem).

Przykład IV. Do 2,9 g 2-chloro-9-N-n-butyloiminofluorenu dodaje się 2,7 g kwasu di-n-butylofosfinowego i 0,04 g bezwodnego chlorku glinu po czym postępuje się analogicznie jak w przykładzie III. Otrzymuje się 4,3 g chlorowodoru 9-N-n-butyloamino-2-chlorofluoreno-di-n-butylofosfinotlenku o temp. topn. 154°C.

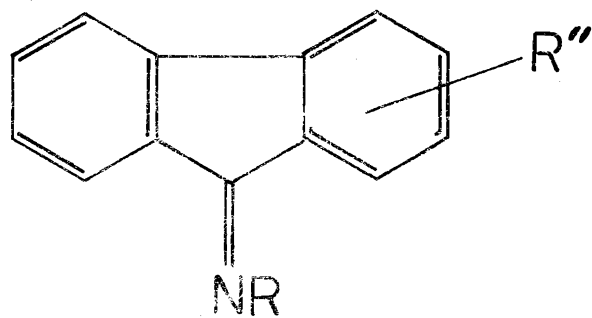
Przykład V. Do 3,0 g 2-nitro-9-N-n-butyloiminofluorenu dodaje się 2,7 g kwasu dibenzylfosfinowego i 0,04 g bezwodnego chlorku glinu po czym postępuje się analogicznie jak w przykładzie II. Otrzymuje się 4,0 g 9-N-n-butyloamino-2-nitrofluoreno-dibenzylfosfinotlenku o temp. topn. 180-185°C.

### Z a s t r z e ż e n i e   p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania nowych 1-aminofosfinotlenków o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku 1, na którym R oznacza atom wodoru, prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową, grupę fenyłową lub podstawioną grupę fenyłową, R' oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową, grupę fenyłową lub podstawioną grupę fenyłową, R'' oznacza atom wodoru, halogen lub grupę zawierającą heteroatomy, **znamienny tym**, że imię o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku 2, na którym R i R'' mają podane wyżej znaczenie zadaje się kwasem fosfinawym o ogólnym wzorze  $HP/O(R'_2)$ , w którym R' ma podane wyżej znaczenie korzystnie w obecności katalizatora w postaci bezwodnego chlorku glinu po czym mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 60-120°C.



WZOR 1



WZOR 2