



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

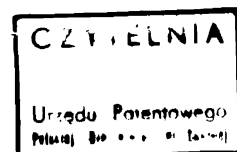
Int. Cl.³ C07D 207/04

Zgłoszono: 11.03.81 (P. 230122)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.03.82

Opis patentowy opublikowano: 01.10.1984



Twórcy wynalazku: Regina Dobrzeńska, Janiana Kaszubska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Szczecińska,
Szczecin (Polska)

Sposób wytwarzania nowych 1-acylo-2-(2-fenoksyetylo)pirolidyn

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych 1-acylo-2-(2-fenoksyetylo)pirolidyn o wzorze ogólnym I, w którym R oznacza podstawnik alkilowy posiadający 1–6 atomów węgla, a Ar oznacza rodnik fenolowy w szczególności podstawiony podstawnikami typu -F, -Cl, -Br, -J, -R₁, -OR₁, -CH₂-CH=CH₂, gdzie R₁ oznacza niski podstawnik alkilowy prosty lub rozgałęziony o 1–3 atomach węgla, stosowanych jako środki ochrony roślin.

W dotychczasowym stanie techniki brak jest informacji o syntezie tego typu związków, w ogólniejszym znaczeniu klasyfikuje się je jako pestycydy — środki ochrony roślin.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania 1-acylo-2-(2-fenoksyetylo)pirolidyn, charakteryzującego się wysoką efektywnością przy jednocześnie prostej technologii wytwarzania.

Zgodnie z wynalazkiem sposób wytwarzania 1-acylo-2-(2-fenoksyetylo)pirolidyn o wzorze ogólnym I, w który, R oznacza podstawnik alkilowy posiadający 1–6 atomów węgla, a Ar oznacza rodnik fenolowy w szczególności podstawiony podstawnikami typu -F, -Cl, -Br, -J, -R₁, -OR₁, -CH₂-CH=CH₂, gdzie R₁ oznacza niski podstawnik alkilowy prosty lub rozgałęziony o 1–3 atomach węgla, polega na tym, że 2-(2-hydroksyetylo)pirolidynę poddaje się reakcji z ekwimolowymi ilościami kwasu karboksylowego o 2–7 atomach węgla w cząsteczce i fenolu w szczególności podstawionego wyżej wymienionymi podstawnikami, przy czym podczas reakcji utrzymuje się temperaturę 430–475 K i odprowadza jednocześnie wodę w postaci azeotropu z benzenem lub jego metylową pochodną, a produkt reakcji wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej przez destylację próżniową pod ciśnieniem 30–140 Pa.

Destylację azeotropową mieszaniny reakcyjnej prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym. Jako metylowe pochodne benzenu stosuje się najkorzystniej toluen lub ksylen.

W wyniku procesu otrzymuje się pirolidyny o wzorze ogólnym I, charakteryzujące się niską toksycznością dla organizmów ciepłokrwistych i w szczególności działające grzybobójczo na przykład na mączniaka zbożowego.

Zaletą sposobu wytwarzania jest prosta technologicznie metoda o wysokiej sprawności uzyskiwania pestycydów.

Niżej podane przykłady bliżej objaśniania sposób według wynalazku.

Przykład I. W kolbie zaopatrzonej w mieszadło i nasadkę azeotropową umieszczono 1 mol 2-(2-hydroksyetylo)pirolidyny, 1 mol kwasu octowego oraz 1 mol fenolu. Mieszaninę podgrzano do temperatury 433 K, po czym wkroplono 30 cm³ ksylenu, utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w przedziale 433–443 K przez okres 4 godzin, a więc do czasu usunięcia wody, która w postaci azeotropu z ksylenem była odprowadzana przez nasadkę azeotropową. Mieszaninę poreakcyjną destylowano pod próżnią 30 Pa w temperaturze 413 K. Otrzymano oleistą ciecz, zidentyfikowaną jako 1-acetylo-2-(2-fenoksyetylo)pirolidynę z wydajnością 60% w ilości 140 g.

Przykład II. Do kolby zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i nasadkę azeotropową wprowadzono 1 mol 2-(2-hydroksyetylo)pirolidyny, 1 mol 2,3-dimetylofenolu, 1 mol kwasu propionowego i 40 cm³ ksylenu i ogrzewano w ciągu 3 godzin w temperaturze 448–453 K jednocześnie odprowadzając wodę w postaci azeotropu z ksylenem. Następnie mieszaninę reakcyjną poddano destylacji próżniowej pod ciśnieniem 66,5 Pa. Otrzymano 1-propionylo-2-[2-(2,3-dimetylofenoksy)etylo] pirolidynę o temperaturze wrzenia 453 K/66,5 Pa w ilości 137 g, tj. z wydajnością 50%.

Przykład III. Mieszaninę 1 mola 2-(2-hydroksyetylo)pirolidyny, 1 mola p-bromofenolu, 1 mola kwasu octowego i 30 cm³ ksylenu umieszczono w kolbie zaopatrzonej w mieszadło i nasadkę azeotropową a następnie ogrzewano w ciągu 5 godzin w temperaturze 453–463 K. Po zaprzestaniu wydzielania się wody w postaci azeotropu, mieszaninę poddano destylacji próżniowej. Otrzymano produkt w postaci oleistej cieczy o temperaturze wrzenia 453 K/53,2 Pa w ilości 187 g tj. 60% wydajności. Produkt zidentyfikowano jako 1-acetylo-2-[2-(4-bromofenoksy)-etylo] pirolidynę.

Przykład IV. Mieszaninę ekwimolowych ilości 2-(2-hydroksyetylo)pirolidyny, 3-etylofenolu i kwasu masłowego poddano reakcji w sposób opisany w przykładzie III. Otrzymano 1-butyrylo-2-[2-(3-etylofenoksy)etylo] pirolidynę o temperaturze wrzenia 441 K/66,5 Pa z wydajnością 50%.

Przykład V. W kolbie zaopatrzonej w mieszadło i nasadkę azeotropową umieszczono 1 mol 2-(2-hydroksyetylo)pirolidyny, 1 mol karwakuolu, 1 mol kwasu propionowego i 40 cm³ benzenu. Zawartość kolby ogrzewano w temperaturze 453–473 K w ciągu 4 godzin, odprowadzając wodę z benzenem. Mieszaninę poreakcyjną destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano produkt w postaci gęstej, oleistej cieczy o temperaturze wrzenia 443 K/40 z wydajnością 45%.

Przykład VI. Mieszaninę ekwimolowych ilości 2-(2-hydroksyetylo)pirolidyny, gwajakolu i kwasu propionowego poddano reakcji w sposób opisany w przykładzie V. Otrzymano 1-propionylo-[2-(2-metoksyfenoksy)etylo] pirolidynę o temperaturze wrzenia 455 K/66 Pa i z wydajnością 40%.

Przykład VII. 1 mol 2-(2-hydroksyetylo)pirolidyny, 1 mol eugenolu, 1 mol kwasu propionowego i 40 cm³ toluenu ogrzewano w kolbie zaopatrzonej w mieszadło i nasadkę azeotropową w ciągu 4 godzin, w temperaturze 465–473 K. Produkt reakcji wyodrębniono za pomocą destylacji próżniowej, otrzymując 1-propionylo-2-[2-(2-metoksy-4-allylofenoksy)etylo] pirolidynę o temperaturze wrzenia 461 K/66 Pa. Wydajność 50%.

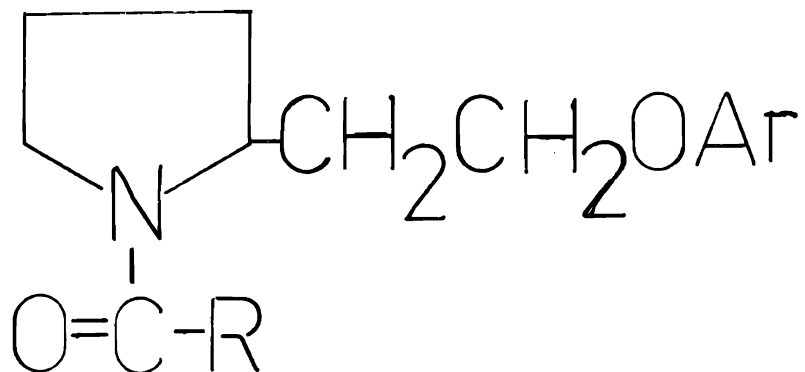
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 1-acylo-2-(2-fenoksyetylo)pirolidyn o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza podstawnik alkilowy posiadający 1–6 atomów węgla, a Ar oznacza rodnik fenyłowy w szczególności podstawiony podstawnikami typu -F, -Cl, -Br, -J, -R₁, -OR₁, -CH₂-CH = -CH₂ gdzie R₁ oznacza niski podstawnik alkilowy prosty lub rozgałęziony o 1–3 atomach węgla, **znamienny tym**, że 2-(2-hydroksyetylo)pirolidynę poddaje się reakcji z ekwimolowymi ilościami kwasu karboksylowego o 2–7 atomach węgla w cząsteczce i fenolu w szczególności podstawionego wyżej wymienionymi podstawnikami, przy czym podczas reakcji utrzymuje się temperaturę 430–475 K i odprowadza jednocześnie wodę w postaci azeotropu z benzenem lub jego metylową pochodną, a produkt reakcji wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej przez destylację próżniową pod ciśnieniem 30–140 Pa.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że destylację azeotropową mieszaniny reakcyjnej prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako metylową pochodną benzenu stosuje się toluen.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako metylową pochodną benzenu stosuje się ksylen.



Wzôr 1