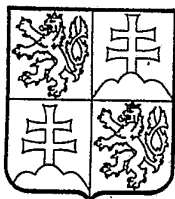


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 045

(21) PV 4266-89.D
(22) Přihlášeno 13 07 89

(40) Zveřejněno 13 06 90
(45) Vydáno 20 12 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 09 B 67/22

(75) Autor vynálezu

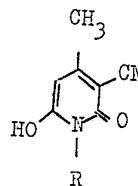
PŘIKRYL JOSEF ing. CSc.,
KRAJTL SVATOPLUK ing. CSc.,
JANEČEK MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54)

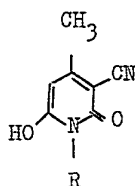
Způsob přípravy směsných azokopulačních
komponent typu 1-alkyl-3-kyan-4-methyl-
-6-hydroxy-2-pyridon

(57)

Způsob přípravy homologických směsí
pyridonových azokopulačních komponent
o definovaném složení obecného vzorce
(1), přičemž jednotlivé komponenty smě-
si se liší substituentem R, kterým je
atom vodíku, nebo různé nízké alkyly
lineární nebo rozvětvené s 1 až 8 atomy
uhlíku, spočívající v jediné syntetické
operaci reakcí esteru kyseliny acetocto-
vé s definovanou homologickou směsí
N-R-substituovaných amidů kyseliny kyan-
octové za bázické katalýzy vodným roz-
tokem amoniaku, a/nebo primárních alifa-
tických aminů, a/nebo monoethanolaminu
při teplotě 80 až 115 °C, přičemž slože-
ní směsi v reakci získaných sloučenin
obecného vzorce (1) je stechiometricky
určeno molárním poměrem amidů kyseliny
kanoctové použitých v reakci. V reakci
potřebná směs N-R-substituovaných amidů
kyseliny kanoctové může být s výhodou
připravena současně v témže reaktoru
reakcí esterů kyseliny kanoctové s de-
finovanou směsí vodných roztoků odpoví-
dajících aminů R-NH₂ vložených do reakce
v příslušném stechiometrickém poměru.



Vynález se týká způsobu přípravy homologických směsí azokopulačních komponent typu 1-R-3-kyan-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon o definovaném složení obecného vzorce (1)



(1)

kde jednotlivé komponenty ve směsi se liší skupinou R, kterou je H nebo alkyl C_1 až C_8 lineární či rozvětvený.

V poslední době nalézají uplatnění synergické směsi disperzních barviv na bázi pyridonových kopulačních komponent obecného vzorce (1), jež vykazují podstatně hodnotnější aplikační vlastnosti než barviva jednotná. Mnohá takováto směšaná barviva jsou předmětem vynálezů, např. DE 1 966 335, DE 2 753 235, Fr. pat. 2 038 228, EP 085 823, EP 083 313, EP 192 213, DE 3 246 949, DE 3 012 863, US 4 255 154, čs. AO č. 253235 a další.

Uvedené synergické směsi barviv se obvykle připravují známým způsobem mířenskou technologií, kdy se v příslušných poměrech směšují jednotlivá jednotná barviva, která byla samostatně finalisována mletím s dispergátory. Další možný známý způsob přípravy směsných disperzních barviv spočívá v mísení pigmentů barviv v příslušném poměru s následující společnou finalisací této směsi mletím s dispergátory. Další známý způsob přípravy směsných disperzních azobarviv spočívá v kopulaci diazotované aktivní komponenty na směs pyridonových kopulačních komponent v příslušném stechiometrickém poměru a následující finalisací získané směsi pigmentů barviv mletím s dispergátory.

Známé způsoby přípravy pyridonových kopulačních komponent obecného vzorce (1) jsou založeny na Guareschiho kondenzační reakci (viz Klingsberg: Heterocyclic Compounds, Part 3 - Pyridine and its derivatives. Interscience Publish., 1962) a z ní vycházejících technických postupech obsažených ve spisích DT 1 956 142, DE 2 202 270, DE 2 845 863, DE 2 240 363, DT 2 650 223, BP 1 351 382, EP 226 541. Tyto způsoby syntézy spočívají v reakci esteru kyseliny acetoctové s esterem kyseliny kyanoctové a alkylaminem podle reakčního schématu (I)

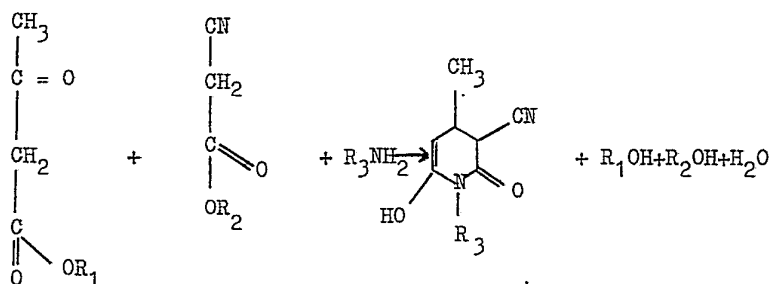


schéma (I),

přičemž R_1 , R_2 jsou nejčastěji methyl, ethyl a případně další nízké alkyly s C_1 až C_{16} . R_3 je nízký alkyl C_1 až C_{16} lineární, nebo rozvětvený nebo vodíkový atom. Reakce jsou prováděny v bezvodém prostředí alifatických alkoholů za báze katalýzy alkoholáty, nebo nověji ve vodném prostředí za báze katalýzy KOH, nebo dusíkatými bázemi jako amoniak, primární, sekundární nebo terciální alifatické aminy. Analogicky může být v reakci využito odpovídajících amidů kyseliny kyanoctové, resp. acetoctové, resp. obou

amidů současně. Dosud známé způsoby se týkají vždy syntézy jednotných substituovaných pyridonů a nezabývají se syntézou jejich homologických směsí s definovaným složením.

Všechny výše uvedené způsoby přípravy směsných pyridonových barviv mají značnou nevýhodu v tom, že je třeba ve výrobě mít k dispozici potřebný počet barviv, nebo alespoň pyridonových kopulačních komponent, z nichž jsou směsná barviva připravována. Vzhledem k tomu, že jsou dosud známy pouze způsoby přípravy jednotných pyridonových kopulačních komponent, znamená to v praxi oddělenou výrobu několika barviv, nebo pyridonových kopulačních komponent a jejich následné směřování do směsného barviva, což je v praxi značná komplikace.

Uvedené nevýhody odstraňuje tento vynález, který umožňuje přímou přípravu definovaných směsí pyridonových kopulačních komponent vzorce 1 současně v jediné syntetické operaci a to reakcí definované homologické směsi substituovaných amidů kyseliny kyanocetové obecného vzorce (2)



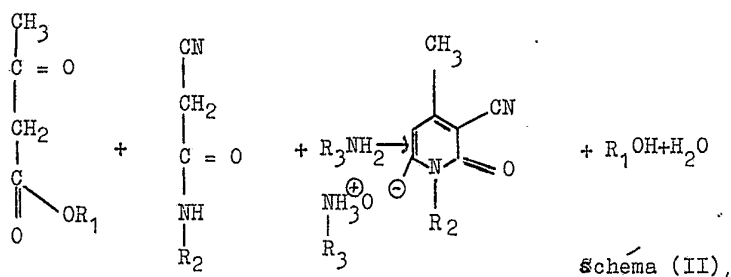
kde skupina R vzorců (1) a (2) je totožná, s methyl-, nebo ethylesterem kyseliny acetocetové za báze katalýzy vodným roztokem amoniaku a/nebo primárních alifatických aminů a/nebo monoethanolaminu při teplotě 80 až 115 °C, přičemž složení směsi v reakci získaných sloučenin obecného vzorce (1) je stechiometricky určeno molárním poměrem amidů kyseliny kyanocetové obecného vzorce (2), použitých v reakci.

Definovaná směs sloučenin obecného vzorce (1) se rovněž připraví reakcí methyl-, nebo ethylesteru kyseliny kyanocetové s definovanou homologickou směsí vodných roztoků alifatických aminů obecného vzorce (3)



kde skupina R vzorců (1), (2), (3) je totožná s methyl-, nebo ethylesterem kyseliny acetocetové, za báze katalýzy vodným roztokem amoniaku a/nebo primárních alifatických aminů C_1 až C_8 lineárních nebo rozvětvených a/nebo monoethanolaminu při teplotě 80 až 115 °C, přičemž složení směsi v reakci získaných sloučenin obecného vzorce (1) je stechiometricky určeno molárním poměrem alifatických aminů obecného vzorce (3), použitých v reakci. Tím se získá směs pyridonových kopulačních komponent, z níž je již příprava směsného pyridonového disperzního barviva prakticky shadná s postupem přípravy jednotného disperzního barviva.

Nyní nalezený nový způsob vedení Guareschiho cyklizační reakce dovoluje přípravu homologických vícesložkových směsí pyridonových kopulačních komponent obecného vzorce (1) o libovolném požadovaném složení. Při podrobnějším zkoumání průběhu cyklizace pyridonu bylo zjištěno, že reaguje-li ester kyseliny acetocetové s amidem, resp. N-alkylamidem kyseliny kyanocetové ve vodném prostředí za báze katalýzy amoniakem, nebo primárními alifatickými aminy, včleňuje se do pyridonového heterocyklu atom dusíku vázaný v amidu kyseliny kyanocetové i se svým alkyl-, resp. N- substituentem podle reakčního schématu (II):



kde R_1 je methyl, nebo ethyl, R_2 , R_3 jsou různé nízké alkyly C_1 - C_8 lineární, nebo rozvětvené, nebo atom vodíku.

Obdobně se včleňuje atom dusíku vázaný v amidu kyseliny kyanoctové do pyridonového heterocyklu i v případě reakce s amidem, resp. N-alkylamidem kyseliny acetoctové za stejných reakčních podmínek dle schématu (III):

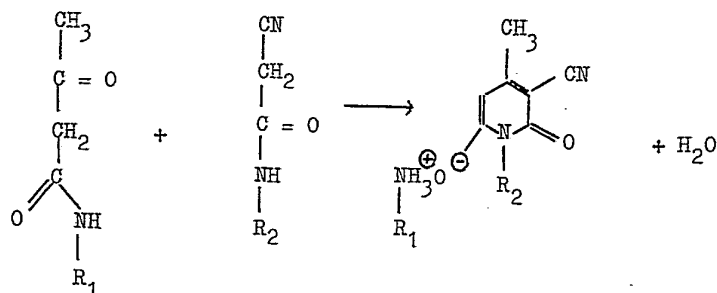


schéma (III),

kde R_1 , R_2 jsou nízké alkyly C_1 - C_8 lineární, nebo rozvětvené, nebo vodíkový atom.

Reakce amidu, resp. N-alkylamidu kyseliny acetoctové s esterem kyseliny kyanoctové v přítomnosti volného amoniaku, nebo primárního alkylaminu pak probíhá podle schématu (IV), kdy do pyridonového heterocyklu vstupuje primární amin katalysující reakci:

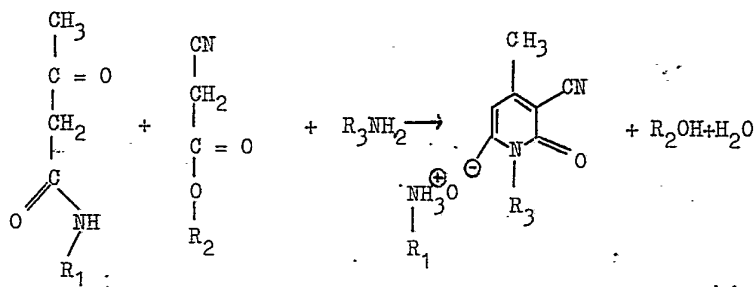


schéma (IV),

kde R_1 , R_3 je různý nízký alkyl C_1 - C_8 lineární nebo rozvětvený, nebo vodíkový atom, R_2 je methyl, nebo ethyl.

Z výše uvedených zjištění vyplývá, že je-li v reakčním prostředí přítomno více primárních aminů, ať volných, nebo vázaných ve formě amidů, pak do pyridonového heterocyklu vstupuje ten amin, který před vlastní cyklizační reakcí vytvořil amid kyseliny kyanoctové. Dále bylo zjištěno, že toto pravidlo platí, nepřestoupí-li teplota syntézy přibližně 115 °C. Při vyšších teplotách již dochází částečně ke konverzním přeamidačním reakcím a výše uvedené pravidlo přestává platit.

Vynález využívá výše uvedených poznatků k přípravě homologických směsí pyridonových kopulačních komponent obecného vzorce (1) o definovaném složení současně v jediné syntetické operaci. Reakce se provádí podle schématu (II); přičemž do reaktoru se předtím loží definovaná směs N-substituovaných amidů kyseliny kyanoctové obecného vzorce (2) s různými substituenty R- na atomu dusíku, kterými jsou různé nízké alkyly lineární, nebo rozvětvené s 1 až 8 atomy uhlíku, nebo vodíkový atom. Dále se přidá stechiometrické, nebo mírně nadstechiometrické množství esteru kyseliny acetoctové (s výhodou acetocetan methylnatý, nebo ethylnatý). Reakce se katalyzuje přidávkou koncentrovaného vodního amoniaku cca 25% a/nebo vodního primárního alkylaminu C_1 až C_8 lineárního, nebo rozvětveného (25 až 70%), s výhodou methylaminu, ethylaminu, resp. monoethanolaminu, přičemž dávka těchto dusíkatých bází celkem se volí v množství 1,1 až 1,5 molů připadajících na 1 mol

esteru kyseliny acetoctové použitého v reakci. Reakce se provádí v uzavřeném reaktoru při teplotách 80 až 115 °C po dobu potřebnou k ukončení reakce (pohybuje se podle typu reagujících látek a teploty v rozmezí cca 20 hodin až 150 minut). Po ukončení reakce se získá směs pyridonových komponent obecného vzorce (1) s různými R-substituenty na dusíkovém atomu, jejichž molární poměr je stechiometricky odpovídající molárnímu poměru směsi N-alkylamidů, resp. amidu kyseliny kyanoctové obecného vzorce (2) nasazenému do reakce.

Vzniklé pyridonové kopulační komponenty se pak izolují známým způsobem tj. oddestilováním v reakci vzniklých alkoholů, vysrážením z roztoku přidavkem minerálních kyselin HCl, nebo H₂SO₄ a oddělením sraženiny filtrací.

Výše uvedený postup může být s výhodou modifikován tím, že směs příslušných N-R substituoovaných amidů kyseliny kyanoctové obecného vzorce (2) lze připravit současně přímo v téže reaktoru a to reakcí esteru kyseliny kyanoctové (s výhodou kyanoctanu methylnatého, nebo ethylnatého) se směsí vodných roztoků aminů R-NH₂ obecného vzorce (3) definovaného stechiometrického molárního poměru. Poté se přidá katalyzující báze, dále ester kyseliny acetoctové a reakce se dále provádí shodně s výše popsáním způsobem.

Vynález je dále ilustrován v příkladech, které však nejsou jeho omezením.

Příklad 1

Do autoklávu vybaveného sestupným chladičem se předloží 24,5 g (0,25 mol) N-methylkyanacetamidu, 35 g (0,25 mol) N-n-butylkyanacetamidu a dále se přidá 65 g (0,5 mol) acetoctanu ethylnatého a 42 g (0,6 mol) 25% vodného amoniaku. Autokláv se hermeticky uzavře a reakční směs se za míchání exponuje při teplotě 90 °C po dobu 8 hodin. Poté se z reakční směsi přes sestupný chladič oddestilují těkavé podíly (v reakci vzniklý ethanol a přebytečný amoniak) a reakční směs se zředí vodou na celkový objem 900 ml. Poté se za míchání přidá 55 ml (0,69 mol) HCl 36%, přičemž pyridonové komponenty se vyloučí jako bílá sraženina, která se odfiltruje a vysuší do konstantní hmotnosti. Získá se asi 81 g suchého produktu, který je tvořen směsí 1-n-butyl-3-kyan-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridonu s 1,4-dimethyl-3-kyan-6-hydroxy-2-pyridonu v molárním poměru přibližně 1:1 (88 % teorie).

Příklad 2

Do autoklávu vybaveného sestupným chladičem se předloží 49 g (0,35 mol) N-n-butylkyanacetamidu, 29,4 g (0,15 mol) N-2-ethylhexyl-/kyanacetamidu, 67,0 g (0,515 mol) acetoctanu ethylnatého a 52,5 g (0,75 mol) vodného amoniaku 25%. Autokláv se hermeticky uzavře a reakční směs se za míchání exponuje při teplotě 100 °C po dobu 7 hodin. Poté se sestupným chladičem oddestiluje v reakci vzniklý ethanol a přebytečný amoniak, reakční směs se zředí vodou na celkový objem 1000 ml a za míchání se přidavkem 60 ml (0,75 mol) HCl 36% vyloučí bílá sraženina pyridonových komponent, která se odfiltruje a vysuší do konstantní hmotnosti. Získá se přibližně 83 g směsi 1-n-butyl-3-kyan-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridonu a 1-2-ethylhexyl-/3-kyan-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridonu v molárním poměru přibližně 7:3 (72 % teorie).

Příklad 3

Do autoklávu vybaveného sestupným chladičem se předloží 56,5 g (0,5 mol) kyanoctanu ethylnatého, přidá se 26,5 g (0,35 mol) 100% n-butylaminu a 50 ml vody. Autokláv se hermeticky uzavře a po promíchání se směs ponechá v reaktoru za laboratorní teploty do druhého dne (asi 20 hodin). Během této doby proběhne amidace části kyanoctanu ethylnatého za vzniku přibližně 0,35 molu N-n-butylkyanacetamidu. Poté se přidá 83 g (0,8 mol) vodného 30% methylaminu a 67 g (0,515 mol) acetoctanu ethylnatého. Autokláv se uzavře a reakční směs se za míchání exponuje při teplotě 95 °C po dobu 5 hodin. Během této doby

proběhne nejprve konverze nezragovaného kyanoctanu ethylnatého (0,15 mol) na N-methyl-kyanacetamid a poté se vytvoří příslušné pyridonové komponenty. Po ukončení zahřívání se s reakční směsí oddestiluje v reakci vzniklý ethanol a přebytečný methylamin a reakční směs se zředí vodou na objem 1000 ml a přidavkem 60 ml (0,75 mol) 36% HCl se vyloučí bílá sraženina pyridonových komponent, které se oddělí filtrací a vysuší do konstantní hmotnosti. Získá se asi 78 g směsi 1-n-butyl-3-kyan-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridonu a 1,4-dimethyl-3-kyan-6-hydroxy-2-pyridonu v molárním poměru přibližně 75:25 (79,8 % teorie).

Příklad 4

Do autoklávu vybaveného sestupným chladičem se předloží 79,2 g (0,7 mol) kyanoctanu ethylnatého. Dále se přidá 31 g (0,425 mol) n-butylaminu 100%, 17,5 g (0,175 mol) vodného 30% methylaminu a autokláv se hermeticky uzavře. Reakční směs se po promíchání ponechá v reaktoru za laboratorní teploty do druhého dne (asi 20 hodin). Poté se dále přidá 105,0 g (1,5 mol) vodného amoniaku 26% a 93,5 g (0,719 mol) acetoctanu ethylnatého. Autokláv se hermeticky uzavře a reakční směs se za míchání exponuje 7 hodin při teplotě 93 °C. Poté se sestupným chladičem oddestiluje v reakci vzniklý ethanol a přebytečný amoniak a reakční směs se zředí vodou na celkový objem 1100 ml. Pyridonové komponenty se z reakční směsi vysrážejí přísadou 70 ml (0,88 mol) HCl 36%, oddělí filtrací a vysuší do konstantní hmotnosti. Získá se přibližně 107 g tříkomponentní směsi 1-n-butyl-3-kyan-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridonu, 1,4-dimethyl-3-kyan-6-hydroxy-2-pyridonu a 2,6-dihydroxy-3-kyan-4-methylpyridinu v molárním poměru přibližně 60 : 25 : 15 (80 % teorie).

Příklad 5

Do autoklávu vybaveného sestupným chladičem se předloží 69,3 g (0,7 mol) kyanoctanu methylnatého, 31 g (0,425 mol) n-butylaminu 100%, 10 g (0,142 mol) 26% vodného amoniaku a 30 ml vody. Autokláv se hermeticky uzavře a reakční směs se za občasného promíchání ponechá za laboratorní teploty v reaktoru do druhého dne (asi 20 hodin). Poté se přidá 113 g (1,1 mol) vodného 30% methylaminu a 92,3 g (0,71 mol) acetoctanu ethylnatého. Autokláv se uzavře a reakční směs se za míchání exponuje při teplotě 108 °C 3 hodiny. Poté se z reakční směsi oddestilují vzniklé alkoholy (methanol a ethanol) a přebytečný methylamin a reakční směs se doplní vodou na objem 1 200 ml. Pyridonové komponenty se vysrážejí přidavkem 70 ml HCl 36% (0,88 mol), odfiltrují a vysuší do konstantní hmotnosti. Získá se asi 107 g tříkomponentní směsi 1-n-butyl-3-kyan-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridonu, 1,4-dimethyl-3-kyan-6-hydroxy-2-pyridonu a 2,6-dihydroxy-3-kyan-4-methylpyridinu v přibližném molárním poměru 80 : 20 : 20 (82 % teorie).

Příklad 6

Postup v příkladu 1 se modifikuje tím, že na místo 42 g (0,6 mol) 25% vodného amoniaku se jako katalysující báze použije 73,2 g (0,6 mol) 50% vodného roztoku monoethanolaminu. Získá se přibližně 77 g suchého produktu shodného složení jako v příkladu 1 (84 % teorie).

Příklad 7

Postup v příkladu 2 se modifikuje tím, že na místo 52,5 g (0,75 mol) vodného 25% amoniaku se použije 83 g (0,8 mol) vodného 30% methylaminu a doba reakce se zkracuje z původních 7 hodin na 5 hodin. Získá se přibližně 95 g suchého produktu shodného složení jako v příkladu 2 (78 % teorie).

Příklad 8

Postup v příkladu 1 se modifikuje tím, že na místo 42 g (0,6 mol) 25% vodného amoniaku se jako katalysující báze použije 65 g (0,6 mol) 70% vodného n-butylaminu, teplota reakce se snižuje na 80 °C a doba reakce se prodlouží na 9 hodin. Získá se přibližně 74 g suchého produktu shodného složení jako v příkladu 1 (80,7 % teorie).

Příklad 9

Postup v příkladu 4 se modifikuje tím, že na místo 93,5 g (0,719 mol) acetoctanu ethylnatého se použije 82,4 g (0,71 mol) acetoctanu methylnatého. Získá se přibližně 111 g suchého produktu shodného jako v příkladu 4 (83 % teorie).

Příklad 10

Postup v příkladu 1 se modifikuje tím, že reakční teplota se zvyšuje na 115 °C a doba reakce je zkrácena na 4 hodiny. Získá se přibližně 70 g suchého produktu shodného složení jako v příkladu 1 (76 % teorie).

Příklad 11

Postup v příkladu 1 se modifikuje tím, že na místo 42 g (0,6 mol) 25% vodného amoniaku se jako katalysující báze použije 43,8 g (0,6 mol) 2-ethylhexylaminu 100% a 40 g vody. Získá se přibližně 72 g suchého produktu shodného složení jako v příkladu 1 (78,5 % teorie).

Příklad 12

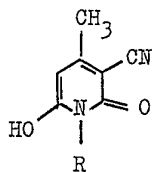
Postup příkladu 1 se modifikuje tím, že na místo 42 g (0,6 mol) 25% vodného amoniaku se použije jako katalysující báze směs 21 g (0,3 mol) vodného 25% amoniaku a 36,6 g (0,3 mol) 50% vodného monoethanolaminu. Získá se přibližně 75 g suchého produktu shodného složení jako v příkladu 1 (82 % teorie).

Příklad 13

Postup v příkladu 2 se modifikuje tím, že na místo 52,5 g (0,75 mol) vodného amoniaku se jako katalysující báze použije směs 21 g (0,3 mol) vodného 25% amoniaku 36,6 g (0,3 mol) 50% vodného monoethanolaminu a 21 g (0,2 mol) 30% vodného methylaminu. Získá se přibližně 84 g suchého produktu shodného složení jako v příkladu 2 (68,7 % teorie).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy homologických směsí pyridonových azokopulačních komponent typu 1-R-3-kyan-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon o definovaném složení obecného vzorce (1)



(1),

kde jednotlivé komponenty ve směsi se liší skupinou R, kterou je H, nebo alkyl C₁ až C₈ lineární, nebo rozvětvený, vyznačený tím, že výše uvedená směs kopulačních komponent se připraví současně v jediné syntetické operaci, a to reakcí definované homologické směsi substituovaných amidů kyseliny kyanoctové obecného vzorce (2)



kde skupina R v obecných vzorcích (1) a (2) je totožná;
s methyl-, nebo ethylesterem kyseliny acetoctové za báze katalýzy vodným roztokem amoniaku a/nebo primárních alifatických aminů C_1 až C_8 lineárních nebo rozvětvených a/nebo monoethanolaminu při teplotě 80 až 115 °C, přičemž složení směsi v reakci získaných sloučenin obecného vzorce (1) je stechiometricky určeno molárním poměrem amidů kyseliny kyanoctové obecného vzorce (2) použitých v reakci.

2. Způsob přípravy definované homologické směsi sloučenin obecného vzorce (1), lišících se substituentem R, kterým je H, nebo C_1 až C_8 alkyl lineární, nebo rozvětvený, vyznačený tím, že výše uvedená směs sloučenin se připraví v jediné syntetické operaci současně, a to reakcí methyl - nebo ethylesteru kyseliny kyanoctové s definovanou homologickou směsí vodných roztoků alifatických aminů obecného vzorce (3).



kde skupina R vzorců (1), (2), (3) je totožná,
a methyl- nebo ethylesteru kyseliny acetoctové, za báze katalýzy vodným roztokem amoniaku a/nebo primárních alifatických aminů C_1 až C_8 lineárních nebo rozvětvených a/nebo monoethanolaminu při teplotě 80 až 115 °C, přičemž složení směsi v reakci získaných sloučenin obecného vzorce (1) je stechiometricky určeno molárním poměrem alifatických aminů obecného vzorce (3), použitých v reakci.