



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199233
(11) (B2)

[51] Int. Cl.³
C 07 D 211/76

(22) Přihlášeno 22 12 71

(21) [PV 8913-71]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 23 11 71
(17056/71) Švýcarsko

(40) Zveřejněno 17 09 79

(45) Vydáno 15 05 83

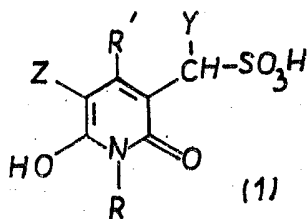
[72] [73]
Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

HEGAR GERT dr., SCHÖNENBUCH (Švýcarsko)

(54) Způsob přípravy 3-sulfomethyl-6-hydroxy-2-pyridonů

1

Tento vynález se týká způsobu přípravy nových 3-sulfomethyl-6-hydroxy-2-pyridonů obecného vzorce 1,



kde znamená

R atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou, hydroxyalkylovou, aminoalkylovou, acetylaminalkylovou nebo fenylalkylovou skupinu vždy s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podíle, fenyllovou skupinu, methylfenyllovou skupinu nebo methoxyfenyllovou skupinu,

R' atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenyllovou skupinu,

Z atom vodíku, karbonamidovou skupinu, kyanovou skupinu nebo skupinu estery kyseliny obecného vzorce

R"OOC—

2

kde R" znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

Y atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, skupinu fenyllovou, sulfofenyllovou, acetylaminofenyllovou, nitrofenyllovou, halogenfenyllovou, methoxyfenyllovou, aminofenyllovou, formylfenyllovou, thienyllovou, pyridyllovou nebo furylovou skupinu.

Vhodnými jsou sloučeniny obecného vzorce 1, ve kterých znamená Y atom vodíku nebo fenyllovou skupinu, zvláště aminofenyllovou nebo acetylfenyllovou skupinu. Jestliže znamená Y aminofenyllovou skupinu, může být aminofenyllová skupina popřípadě dodatečně acylována. Důležité jsou takové sloučeniny, které obsahují jako Y acylaminofenyllovou skupinu, kde je acylová skupina reaktivní s vláknem. Jakožto acylové skupiny reaktivní s vláknem přicházejí v úvahu zvláště halogentriazinové skupiny, popřípadě jakožto acylační prostředky halogentriaziny. Důležité sloučeniny reaktivní s vláknem, připravené způsobem podle vynálezu, jsou tudíž například sloučeniny obecného vzorce 1, kde znamená Y 3-(dichlor-1,3,5-triazinylamino)skupinu nebo 4-(dichlor-1,3,5-triazinylamino)skupinu, popřípadě odpovídající monochlorazinoskupinu, která má na triazinovém jádru místo druhého atomu

aminoskupinu, alkoholovou, fenovou nebo merkaptanovou skupinu.

Sulfoalkyl-6-hydroxy-2-pyridony mohou být ve více tautomerních formách. Pro zjednodušení se vzorce uvádějí vždy jen v jedné tautomerní formě, výslovně se však zdůrazňuje, že se vždy jak v popise, tak zvláště v definici předmětu vynálezu míní jakákoliv tautomerní forma.

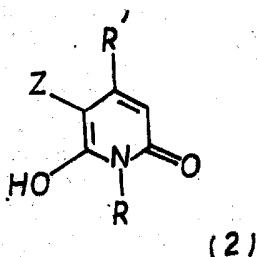
Pyridonem se myslí rovněž příslušné na atomu dusíku pyridonového jádra atomem vodíku substituované sloučeniny, jakož také odpovídající tautomerní 2,6-dihydroxypyridiny.

Významnou skupinou sloučenin připravěných způsobem podle vynálezu jsou sloučeniny obecného vzorce 1, ve kterých R a R' znamenají vždy atomy vodíku nebo alkylové skupiny nejvýše se 4 atomy uhlíku, zvláště methylovou nebo ethylovou skupinu, a Y znamená atom vodíku.

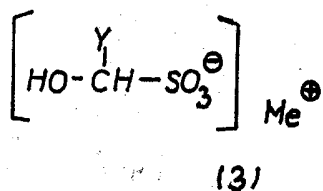
Jinou významnou skupinou sloučenin připravených způsobem podle vynálezu jsou sloučeniny obecného vzorce 1, ve kterých znamená Y atom vodíku, R' alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu, methylfenylovou skupinu nebo methoxyfenylovou skupinu a R aminoalkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku; tyto sloučeniny mají význam pro přípravu barviv.

Z těchto sloučenin mají opět obzvláštní význam sloučeniny, kde R' znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště methylovou skupinu.

3-Sulfoalkyl-6-hydroxy-2-pyridony obecného vzorce 1 se způsobem podle vynálezu připravují tak, že se nechá reagovat v poloze 3 nesubstituovaný pyridon obecného vzorce 2,



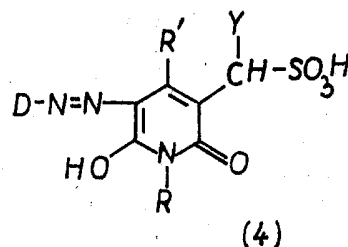
kde R, R' a Z mají význam uvedený u obecného vzorce 1, s bisulfitovými adičními sloučeninami aldehydů obecného vzorce 3,



kde Y má shora uvedený význam a Me je atom alkalického kovu, například ve vodném

roztoku a při teplotě místnosti nebo při zvýšené teplotě. Bisulfitové adiční sloučeniny aldehydů, kterých se používá pro reakci s 6-hydroxy-2-pyridony, se s výhodou připravují předem. Může se jich však použít také tak, že se vytvářejí teprve v průběhu reakce s 6-hydroxy-2-pyridony. K tomu může docházet zvláště postupným přidáváním aldehydu do vodné směsi pyridonu s kyselým siřičitanem sodným nebo draselným. Jestliže v obecném vzorci 2 znamená Z kyanoskupinu, skupinu esteru karboxylové kyseliny nebo karbonamidovou skupinu, může se tato skupina po zavedení sulfoalkylové skupiny odštěpit zmýdelněním.

Sloučeniny připravené způsobem podle vynálezu jsou nové. Jsou vhodné jakožto výchozí látky pro přípravu barviv. Tak lze zvláště kopulovat snadno sloučeniny obecného vzorce 1 s diazosložkami na barviva obecného vzorce 4,



kde R, R' a Y mají shora uvedený význam a D znamená zbytek diazosložky, zvláště diazosložky benzenové nebo naftalenové řady.

Obzvláštní význam mají barviva obecného vzorce (4), která obsahují skupinu způsobující rozpustnost ve vodě například skupinu sulfonové kyseliny a kromě toho reaktivní skupinu, popřípadě volnou acylovatelnou aminoskupinu buď v diazosložce, nebo v pyridonové kopulační složce, takže lze barviva obecného vzorce 4, popřípadě 3-sulfoalkyl-6-hydroxy-2-pyridonové výchozí sloučeniny, jako například sloučeniny obecného vzorce 2, acylací halogenidem nebo anhydridem acylové sloučeniny obsahující reaktivní zbytek převést na sloučeniny reaktivní s vláknem.

Jakožto reaktivní zbytek přichází v úvahu zvláště halogen-1,3,5-thiazinová skupina.

Barviva obecného vzorce 4 se vyznačují vysokou intenzitou barvy. Vybarvení těmito barvivy se vyznačují brilantními, čistými odstíny dobré stálosti.

Zavádění skupiny sulfonové kyseliny do pyridonu obecného vzorce 2 způsobem podle vynálezu má tu výhodu, že v azosloučeninách rozpustných ve vodě, které obsahují jakožto kopulační složku 1,3,4-trisubstituovaný-6-hydroxy-2-pyridon kromě skupiny způsobující rozpustnost ve vodě vázané v diazosložce, je skupina způsobující rozpustnost ve vodě vázána také v kopulační složce. To vede k lepší vypíratelnosti na vlákně nefixovaných podílů takových barviv, jakož

také ke zlepšení tiskových past, které se připravují za použití těchto barviv.

V následujících příkladech jsou díly a procenta, pokud není jinak uvedeno, míněny hmotnostně a teploty se uvádějí ve °C. Mezi hmotnostními a objemovými díly je stejný poměr jako mezi g a cm³.

Příklad 1

153 dílů 1-ethyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2-u se rozpustí v 1500 dílech vody za přísady 100 dílů 40% sodného louhu při hodnotě pH 8. Do tohoto roztoku se vkapává při teplotě 30 až 35 °C v průběhu 15 minut vodný roztok adiční sloučeniny kyselého siřičitanu sodného a formaldehydu, připravené smíšením 260 dílů 40% roztoku kyselého siřičitanu sodného a 81 dílu 37% formaldehydového roztoku. Mírně exotermní reakcí stoupne teplota na 55 °C. Míchá se ještě po dobu jedné hodiny při této teplotě. Chromatografií v tenké vrstvě lze dokázat pouze ještě malé množství výchozí látky. Roztok se pak okyslí 110 objemovými díly 36% kyseliny solné a ochladí se na 5 °C. Za jednu hodinu se odfiltruje malé množství vykrystalizované výchozí látky. Zbylý roztok, jehož obsah 1-ethyl-3-sulfomethyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2-u se stanoví titrací roztokem diazotovaného anilinu, se může přímo použít pro kopulaci.

Jestliže se použije místo 1-ethyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2-u 1-fenyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2-u, 1,4-dimethyl-6-hydroxypyridon-2-u nebo 2,6-dihydroxy-4-methylpyridinu, získají se způsobem uvedeným v tomto příkladu rovněž odpovídající sloučeniny obsahující sulfomethylové skupiny.

Příklad 2

K neutralizovanému roztoku 17,3 dílu 1-aminobenzen-3-sulfonové kyseliny ve 100 dílech vody a 100 dílech ledu se nalije roztok 18,5 dílu kyanurchloridu v 50 dílech acetonu a v průběhu kondensace se přikapáváním 2N sodného louhu udržuje hodnota pH 6 až 7. Po ukončené kondensaci se přidá neutrální roztok 1,3-diaminobenzen-4-sulfonové kyseliny, zahřeje se na 20 až 25 °C a hodnota pH roztoku se udržuje přikapáváním 2N sodného louhu na 6 až 7. Jakmile nelze ve směsi již dokázat žádnou diaminobenzensulfonovou kyselinu, přidá se 7 dílů dusitanu sodného a po rozpuštění se nalije na směs 200 dílů ledu a 25 dílů koncentrované kyseliny solné. Žlutá suspence diazosloučeniny se míchá po dobu jedné hodiny v ledové lázni a pak se rozruší malý nadbytek dusité kyseliny přidáním sulfaminové kyseliny. Do této diazosuspence se nyní nalije roztok 24,7 dílu 1-ethyl-3-sulfomethyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2-u ve 160 dílech vody. Hodnota pH, která je zpočátku 1,5, se přikapáváním sodného louhu zvýší na 3,5, přičemž se získá čirý žlutý roztok. Míchá se

ještě po dobu jedné hodiny při hodnotě pH 3,5 v ledové lázni, hodnota pH se pak upraví na 7 a barvivo se vysráží přidáním chloridu draselného. Tak získané barvivo vybarvuje bavlnu na čisté žluté odstíny s nádechem do zelena.

Příklad 3

19,6 dílu 1-ethyl-3-aminokarbonyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2-u se rozpustí v 50 dílech vody za přísady sodného louhu při hodnotě pH 7. Do tohoto roztoku se přidá roztok adiční sloučeniny formaldehydu a kyselého siřičitanu sodného, připravený smíšením 8,1 dílu 37% formaldehydového roztoku a 26 dílů 40% roztoku kyselého siřičitanu sodného. Míchá se po dobu jedné hodiny při teplotě 80 až 85 °C, až již v reakční směsi nelze dokázat výchozí látky chromatografií v tenké vrstvě. Nechá se zchladnout a přidáním 10 ml 32% kyseliny solné se reakce upraví na výrazně kongokyselou. Přidáním 20 dílů chloridu draselného vypadne vzniklý 1-ethyl-3-sulfomethyl-4-methyl-5-aminokarbonyl-6-hydroxypyridon-2. Zmýdlením aminokarbonylové skupiny jednohodinovým varem ve 100 dílech 2N sodného louhu se získá 1-ethyl-3-sulfomethyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2, který je totožný s produktem popsáním v příkladu 1, odstavec 1.

Jestliže se použije místo 1-ethyl-3-aminokarbonyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2-u ekvivalentního množství 1-fenyl-3-aminokarbonyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2-u, 1,4-dimethyl-3-aminokarbonyl-6-hydroxypyridon-2-u, 2,6-dihydroxy-3-aminokarbonyl-4-methylpyridinu nebo 1-butyl-4-fenyl-3-aminokarbonyl-6-hydroxypyridon-2-u, získají se způsobem popsáním v tomto příkladu rovněž odpovídající sloučeniny obsahující sulfomethylové skupiny.

Příklad 4

Nejdříve se postupuje způsobem popsáním v příkladu 2. Po ukončené diazotaci se hodnota pH diazotační směsi nastaví přidáním 20 dílů bezvodého uhličitánu sodného na 9 a přidá se roztok 29 dílů 1-ethyl-3-sulfomethyl-4-methyl-5-aminokarbonyl-6-hydroxypyridon-2-u ve 160 dílech vody. Po dvouhodinovém míchání při teplotě 10 °C a při hodnotě pH roztoku asi 9 je kopulace ukončena za současného odštěpení aminokarbonylové skupiny. Ze žlutého roztoku vypadne barvivo přidáním chloridu draselného. Je totožné s barvivem připraveným způsobem popsáním v příkladu 2.

Příklad 5

Do směsi 260 dílů 40% roztoku kyselého siřičitanu sodného a 260 dílů ledu v inertním prostředí se přikapává po dobu asi 15 minut 44 dílů acetaldehydu a míchá se tak

dlouho, až zanikne formaldehydový zápach. Vzniklý roztok se nalije do roztoku 169 dílů 1-(β -hydroxyethyl)-4-methyl-6-hydroxypyridon-2-u v 500 dílech vody a 100 dílech 40% sodného louhu a míchá se po dobu dvou hodin při teplotě 50 až 55 °C. Pak se ochladí na teplotu místnosti, reakce se pokračáváním koncentrované kyseliny solné upraví na výrazně kongokyselou a smíchá se se 100 díly chloridu draselného. Po míchání

přes noc vyloučený 1-(β -hydroxyethyl)-3-(α -sulfoethyl)-4-methyl-6-hydroxypyridon-2- se odfiltruje a usuší.

Další pyridony substituované v poloze 3 sulfoalkylovou skupinou se získají reakcí ve sloupci II následující tabulky uvedeného pyridonu s bisulfitovými adičními sloučeninami aldehydů uvedených ve sloupci III způsobem popsaným v tomto příkladu.

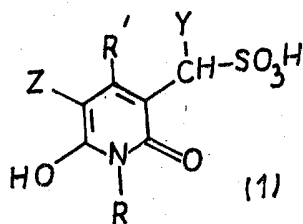
I Číslo	II Pyridon	III Aldehyd
1	2,6-dihydroxy-4-fenylpyridin	acetaldehyd
2	1-(4'-methoxyfenyl)-4-methyl-6-hydroxypyridon-2-	formaldehyd
3	1-(β -chlorethyl)-4-ethyl-6-hydroxypyridon-2	propionaldehyd
4	1-ethyl-4-butyl-6-hydroxypyridon-2	acetaldehyd
5	1-(β -acetylaminoethyl)-4-methyl-6-hydroxypyridon-2	formaldehyd
6	1-(4'-toluyl)-4-methyl-6-hydroxypyridon-2	butyraldehyd
7	1-(β -fenylethyl)-4-methyl-6-hydroxypyridon-2	formaldehyd
8	1-isopropyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2	propionaldehyd
9	1-ethyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2	benzaldehyd
10	1-ethyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2	benzaldehyd-2-sulfonová kyselina
11	1-ethyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2	4-acetaminobenzaldehyd
12	1-ethyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2	3-nitrobenzaldehyd
13	2,6-dihydroxy-4-methylpyridin	2-chlorbenzaldehyd
14	1-ethyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2	4-methoxybenzaldehyd
15	1-ethyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2	3-sulfobenzaldehyd
16	1-ethyl-3-aminokarbonyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2	3-sulfobenzaldehyd
17	1-ethyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2	3-acetylaminobenzaldehyd
18	1-ethyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2	3-aminobenzaldehyd
19	1-fenyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2	furfurol
20	2,6-dihydroxy-4-methylnikotinamid	thiofen-2-aldehyd
21	1-ethyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2	pyridin-3-aldehyd
22	1-ethyl-4-methyl-6-hydroxypyridon-2	tereftalaldehyd

Jestliže se kondensuje způsobem popsaným v příkladu 2 kyanurchlorid s amoniakem a pak s 1,3-diaminobenzen-4-sulfonovou

kyselinou, získaný produkt se diazotuje a pak se kopuluje s pyridonem číslo 14, získá se dobře ve vodě rozpustné žluté reaktivní barvivo.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy 3-sulfomethyl-6-hydroxy-2-pyridonů obecného vzorce 1,



kde znamená

R atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou, hydroxyalkylovou, aminoalkylovou, acetylaminalkylovou nebo fenylalkylovou skupinu vždy s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podíle, fenyllovou skupinu, methylfenylovou skupinu nebo methoxyfenylovou skupinu,

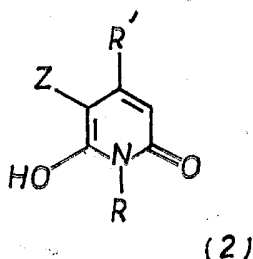
R' atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenyllovou skupinu,

Z atom vodíku, karbonamidovou skupinu, kyanovou skupinu nebo skupinu esteru karboxylové kyseliny obecného vzorce

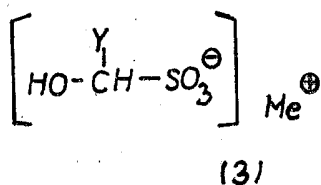
R"OOC—

kde R" znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

Y atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylovou, sulfofenylovou, acetylaminofenylovou, nitrofenylovou, halogenfenylovou, methoxyfenylovou, aminofenylovou, formylfenylovou skupinu, thienylovou skupinu, pyridylovou skupinu nebo furylovou skupinu, vyznačený tím, že se nechá reagovat 6-hydroxy-2-pyridon obecného vzorce 2,



kde R, R' a Z mají již uvedený význam, s bisulfitovými adičními sloučeninami aldehydů obecného vzorce 3,

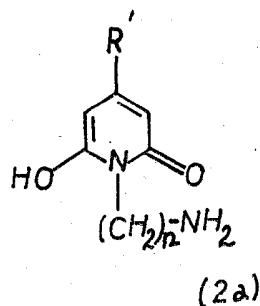


kde Y má shora uvedený význam a Me znamená atom alkalického kovu, ve vodném roztoku při teplotě místnosti nebo při zvýšené teplotě.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jakožto výchozí látky používá bisulfitové adiční sloučeniny aminobenzaldehydu nebo acetylaminobenzaldehydu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jakožto výchozí látky používá 6-hydroxy-2-pyridonu obecného vzorce 2, kde představuje R a R' vždy atom vodíku nebo alkylovou skupinu nejvýše se 4 atomy uhlíku, zvláště metylovou nebo ethylovou skupinu.

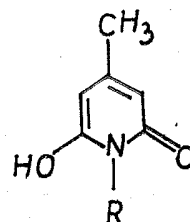
4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jakožto výchozí látky používá 6-hydroxy-2-pyridonu obecného vzorce 2a,



kde R' má v bodě 1 uvedený význam a n představuje celé kladné číslo, s výhodou 1 až 4.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jakožto výchozí látky používá 6-hydroxy-2-pyridonu obecného vzorce 2a, kde R' představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště metylovou skupinu.

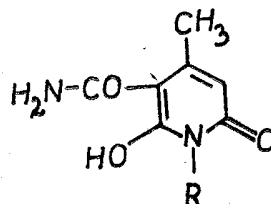
6. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se nechá reagovat 6-hydroxy-2-pyridon obecného vzorce



kde znamená R alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, s formaldehydbisulfitem.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se nechá reagovat 1-ethyl-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon s formaldehydbisulfitem.

8. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se nechá reagovat 6-hydroxy-2-pyridon vzorce



kde znamená R alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, s formaldehydbisulfitem.

9. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se nechá reagovat 1-ethyl-3-aminokarbonyl-4-methyl-6-hydroxy-2-pyridon s formaldehydbisulfitem.