



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.08.1970 (P. 142870)

Pierwszeństwo: 16.09.1969 dla zastrz. 2
04.03.1970 dla zastrz. 1 i 3—5
Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 25.07.1975

Kl. 12p,1/01

MKP C07d 29/42
C07d 31/32

CZYTELNIĄ

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Peter William Austin, Frank Robinson

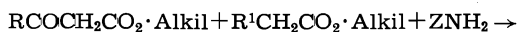
Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania pochodnych 6-hydroksypirydonu-2

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pochodnych związku 6-hydroksypirydonu-2, mających zastosowanie jako składnik sprzęgający dla wytwarzania barwników azowych.

Wiadomo, że można otrzymać szereg związków z grupy 6-hydroksypirydonu-2 przez kondensację estru kwasu β -karboksylowego z estrem podstawionego kwasu octowego i amoniakiem lub aminą według schematu reakcji:



związek o wzorze podanym na rysunku.

Powyższy sposób wytwarzania pochodnych 6-hydroksypirydonu-2 jest opisany w „Heterocyclic compounds — Pyridine and its derivatives — Parts 3”, wyd. przez Klinsberga, Interscience Publishers, 1962 r.

Związki o wzorze podanym na rysunku, w którym R^1 oznacza atom wodoru lub grupę o wzorze $CONH_2$, uzyskuje się tym sposobem w bardzo małej wydajności i z tego powodu powyższa metoda nie może mieć zastosowania w skali przemysłowej.

Obecnie stwierdzono, że wiele pochodnych 6-hydroksy-3-cyjanopirydonu-2 można przetwarzać przez hydrolizę w odpowiednich warunkach reakcji na 6-hydroksy-3-aminokarbonylopirydon ewentualnie na 6-hydroksypirydon niepodstawiony w pozycji 3, z doskonałą wydajnością i czystością otrzymanego związku.

2

Nowy sposób jest szczególnie korzystny, ponieważ 3-cyjanopochodne pirydonu są łatwe do wytwarzania z estrów kwasu β -ketoocetowego i cyjanooctowego.

Sposobem według wynalazku związki o ogólnym wzorze podanym na rysunku, w którym R^1 oznacza atom wodoru lub grupę o wzorze $CONH_2$, R oznacza niższy rodnik alkilowy, fenyłowy, toliłowy, ksylilowy, anizylowy, chlorofenyłowy lub nitrofenyłowy, a Z oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, niższy rodnik fenyloalkilowy, fenyłowy, toliłowy, ksylilowy, chlorofenyłowy lub nitrofenyłowy, wytwarza się przez poddanie hydrolizie w środowisku kwasu związku o ogólnym wzorze podanym na rysunku, w którym R i Z mają wyżej podane znaczenie, a R^1 oznacza grupę CN.

Określenie „niższy alkil” oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla.

Sposób według wynalazku jest szczególnie korzystny dla wytwarzania odpowiedniego 4-metylo-3-aminokarbonylo-1-alkilo-6-hydroksypirydonu-2, stanowiącego wartościowy składnik bierny do wytwarzania barwników reaktywnych o żywych odcieniach zielonkawo-żółtych i dużej intensywności wybarwienia.

Proces hydrolizy prowadzi się korzystnie przez ogrzewanie cyjanowej pochodnej pirydonu w środowisku kwasu mineralnego, zwłaszcza kwasu siarkowego. Hydrolizę z wytworzeniem pochodnej a-

minokarbonylowej pirydonu korzystnie prowadzi się w środowisku 94—97% kwasu siarkowego, w temperaturze 50—60°C, natomiast w celu uzyskania pirydonu niepodstawionego w pozycji 3 korzystnie stosuje się 70—95% kwas siarkowy i ogrzewanie w temperaturze około 100°C.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady, w których ilości reagentów wyrażone są w częściach wagowych.

Przykład I. 3-aminokarbonylo-1-etylo-6-hydroksy-4-metylopirydon-2. Do 380 części 96% kwasu siarkowego dodaje się małymi porcjami, mieszając, w ciągu ponad 1 godziny, 90 części 3-cyjano-1-etylo-6-hydroksy-4-metylopirydonu-2, utrzymując temperaturę poniżej 20°C przez odprowadzanie ciepła, a następnie ogrzewa do temperatury 50—55°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 16 godzin, po czym ochładza się i wlewa do mieszaniny 800 części lodu z 500 częściami wody, miesza w ciągu 5 godzin w temperaturze 5—10°C, a następnie odsącza jasno-żółty osad. Otrzymany osad w postaci ciasta zawiesza się w 750 częściach wody, ponownie odsącza i suszy, uzyskując 94 części produktu o temperaturze topnienia 156—158°C. Analiza produktu wykazała: C=55,0%, H=6,0%, N=13,7% i ciężar cząsteczkowy cokolwiek powyżej 196, natomiast obliczono dla związku $C_9H_{12}O_3N_2$: C=55,1%, H=6,2%, N=14,2%, ciężar cząsteczkowy 196. Po krystalizacji z alkoholu lub wody otrzymuje się związek krystaliczny w postaci pryzm, o temperaturze topnienia 158°C.

Przykład II. 1-etylo-6-hydroksy-4-metylopirydon-2. Do 50 części 78% kwasu siarkowego dodaje się 9 części 3-cyjano-1-etylo-6-hydroksy-4-metylopirydonu-2 i miesza w ciągu 12 godzin w temperaturze 95—100°C, następnie ochładza się i wlewa do 200 części lodu. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się odpowiednią ilość roztworu ługu sodowego o stężeniu około 30% do uzyskania lekko kwaśnego odczynu na czerwień Kongo, po czym osad odsącza się, przemycia 3-krotnie po 50 części wody i suszy, otrzymując 5,9 części związku o temperaturze topnienia 134—136°C. Analiza produktu wykazała zawartość 8,5% azotu. Po ponownej krystalizacji z alkoholu otrzymano produkt o temperaturze topnienia 136—138°C. Analiza wykazała: C=63,1%, H=6,5%, N=8,8% i ciężar cząsteczkowy cokolwiek powyżej 153, natomiast obliczono dla związku $C_8H_{11}NO_2$: C=62,7%, H=7,2%, N=9,1%, ciężar cząsteczkowy 153.

Przykład III. Do 330 części bezwodnego kwasu siarkowego dodaje się mieszając w ciągu 1 godziny w temperaturze nie przekraczającej 20°C 60 części sproszkowanego 1-etylo-3-cyjano-4-metylo-6-hydroksypirydonu-2, a następnie ogrzewa do temperatury 50—55°C i miesza w tej temperaturze w ciągu 24 godzin. Uzyskany przezroczysty roztwór wylewa się do 600 części rozdrobnionego lodu, po czym odsącza wytrącony biały osad i przemycia 5% solanką aż do zaniku kwaśnego odczynu na papierek Kongo. Otrzymany produkt suszy się nad pięciotlenkiem fosforu pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując związek o temperaturze topnienia 164°C (rozkład).

Analiza produktu wykazała zawartość N=14,1%, natomiast dla związku o wzorze $C_9H_{12}N_2O_3$ zawartość wyliczono N=14,3%. Po krystalizacji z alkoholu otrzymano związek w postaci pryzm o temperaturze topnienia 164°C (rozkład). Analiza wykazała C=54,6%, H=6,2%, N=14,2% i ciężar cząsteczkowy 196 określony spektrograficznie. Dla związku o wzorze $C_9H_{12}N_2O_3$ wyliczono: C=55,1%, H=6,2%, N=14,3% i ciężar cząsteczkowy 196. W podobny sposób otrzymuje się 1-n-propylo-3-aminokarbonylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2.

W sposób jak opisano w przykładzie I i w przykładzie II otrzymuje się dalsze, niżej wymienione związki.

1-fenylo-3-aminokarbonylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2 o temperaturze topnienia 210—211°C.

Znaleziono: C=64,2%, H=4,8%, N=12,3%.

1-fenylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2 o temperaturze topnienia 160—161°C.

Znaleziono: C=71,6%, H=5,5%, N=7,3%.

1-izobutylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2 o temperaturze topnienia 104—105°C.

Znaleziono: C=66,5%, H=8,3%, N=8,1%.

1-izobutylo-3-aminokarbonylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2 o temperaturze topnienia 156—157°C.

Znaleziono: C=59,1%, H=7,3%, N=12,5%.

1-/2'-chlorofenylo/-3-aminokarbonylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2 o temperaturze topnienia 200—204°C.

Znaleziono: C=56,7%, H=3,9%, N=9,8%.

1-/2'-chlorofenylo/-4-metylo-6-hydroksypirydon-2 o temperaturze topnienia 126—128°C.

Znaleziono: C=61,3%, H=4,4%, N=6,1%.

1-/2'-metylofenylo/-3-aminokarbonylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2 o temperaturze topnienia 186—188°C.

Znaleziono: C=68,6%, H=5,8%, N=10,2%.

1-/2'-metylofenylo/-4-metylo-6-hydroksypirydon-2 o temperaturze topnienia 140—142°C.

1-benzylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2 o temperaturze topnienia powyżej 360°C.

1-cykloheksylo-3-aminokarbonylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2 o temperaturze topnienia 160—162°C.

1-heptadecylo-3-aminokarbonylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2 o temperaturze topnienia 120—122°C.

1-heptadecylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2 o temperaturze topnienia 60—62°C.

1-cykloheksylo-4-metylo-6-hydroksypirydon-2 o temperaturze topnienia 116—118°C.

1-etylo-3-aminokarbonylo-4-fenylo-6-hydroksypirydon-2 o temperaturze topnienia 122—124°C.

1-etylo-4-fenylo-6-hydroksypirydon-2 o temperaturze topnienia 156—160°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pochodnych 6-hydroksypirydonu-2 o ogólnym wzorze podanym na rysunku, w którym R^1 oznacza atom wodoru lub grupę o wzorze $CONH_2$, R oznacza niższy rodnik alkilowy, fenyłowy, toliłowy, ksylilowy, anizylowy, chlorofenyłowy lub nitrofenylowy, a Z oznacza atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, niższy rodnik fenyloalkilowy, fenyłowy, toliłowy, ksylilowy,

5

chlorofenyłowy lub nitrofenyłowy, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze podanym na rysunku, w którym R i Z mają wyżej podane znaczenie, a R¹ oznacza grupę CN, poddaje się hydrolizie w środowisku kwasu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że hydrolizie poddaje się związek o wzorze podanym na rysunku, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy, R¹ oznacza grupę CN a Z oznacza rodnik metylowy, etylowy lub n-propylowy.

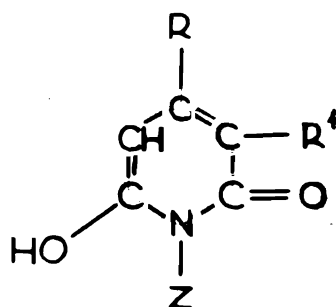
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że proces hydrolizy prowadzi się przez ogrzewanie w środowisku kwasu siarkowego.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek o wzorze podanym na rysunku, w którym R¹ oznacza grupę CN, a R i Z mają zna-

6

czenie jak w zastrz. 1, poddaje się hydrolizie w temperaturze około 100°C, w środowisku 70—95% kwasu siarkowego i otrzymuje związek o wzorze podanym na rysunku, w którym R¹ oznacza grupę aminokarbonyłową, a R i Z mają wyżej podane znaczenie.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek o wzorze podanym na rysunku, w którym R¹ oznacza grupę CN, a R i Z mają znaczenie jak w zastrz. 1, poddaje się hydrolizie w temperaturze 50—60°C, w środowisku 94—97% kwasu siarkowego i otrzymuje związek o wzorze podanym na rysunku, w którym R¹ oznacza atom wodoru, a R i Z mają wyżej podane znaczenie.



WZÓR

ERRATA

Str. 3, łam 6, wiersz 2

jest: około 100°C w środowisku 70—95%

powinno być: 50—60° w środowisku 94—97%

Str. 3, łam 6, wiersz 11

jest: 50—60°, w środowisku 94—97%

powinno być: około 100°, środowisku 70—95%