

383690

583690

PATENTE DE INVENCION

ICl Case D 21 374B/22583-  
SPAIN.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION, I. P. C.
CLASE <i>eq7</i>
SUBCLASE <i>S</i>



## Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparación de 6-hidroxi-  
pirid-2-onas.

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,  
entidad británica, residente en  
Imperial Chemical House, Millbank,  
Londres, S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con un nuevo  
procedimiento químico y, más particularmente, con un  
nuevo procedimiento para la preparación de compuestos  
6-hidroxi-pirid-2-ona que son de gran utilidad como  
agentes copulantes en la producción de colorantes

5.

383690

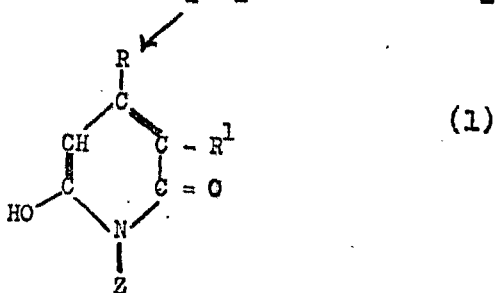
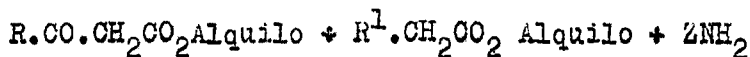
-2-



1370

azoicos.

5. En términos generales, ya es conocido que puede obtenerse una amplia variedad de compuestos de la serie 6-hidroxi-2-piridona mediante condensación conjunta de un éster de un ácido  $\beta$ -cetocarboxílico, un éster sustituido del ácido acético y amoníaco o una amina. La reacción puede expresarse en la forma general siguiente:



10. (véase, por ejemplo, "Compuestos heterocíclicos - Piridina y sus derivados - Parte 3" editado por Klinsberg y publicado por Interscience Publishers en 1.962).

15. Sin embargo, para los compuestos en los que el símbolo  $R^1$  representa H ó  $CONH_2$ , el procedimiento anterior proporciona unos rendimientos extremadamente pobres y no es atractivo como un proceso de fabricación a escala comercial. En la actualidad, se ha descubierto que muchos compuestos de 6-hidroxi-3-cianopirid-2-ona pueden convertirse por hidrólisis, de acuerdo con las condiciones de reacción, en la 6-hidroxi (-3-aminocarbonil ó 3-insustituída) piridona en excelentes rendimientos y purzas. Puesto que los compuestos 3-ciano se preparan fácilmente por si mismos a partir de ésteres  $\beta$ -cetoacéticos y ésteres
- 20.

383690

383690

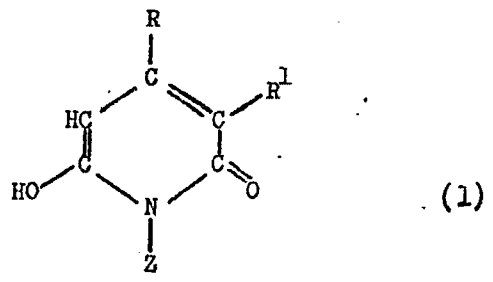


-3-

16 SEP 1970

cianoacéticos, el nuevo procedimiento proporciona una vía excelente hacia los compuestos 3-aminocarbonilo ó 3-insustituídos.

- 5. Así, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula general:



- 10. en la que R<sup>1</sup> representa H ó CONH<sub>2</sub>, R representa un grupo alquilo inferior o un radical fenilo, tolilo, xililo, anisilo, clorofenilo o nitrofenilo, y Z representa H, alquilo inferior, fenilalquilo inferior, fenilo, tolilo, xililo, clorofenilo o nitrofenilo, que comprende someter a hidrólisis ácida un compuesto (1) en el que R y Z se definen como anteriormente pero R<sup>1</sup> representa un grupo CN.

- 15. El término "alquilo inferior", tal como se emplea en la presente memoria, quiere dar a entender un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

- 20. El nuevo procedimiento es especialmente útil para la preparación de compuestos 4-metil-3-aminocarbonil-1-alquil-6-hidroxipirid-2-ona que son valiosos para la producción de colorantes reactivos amarillo-verdosos brillantes de elevado índice de color.

POOR QUALITY

383690



-4-

16 SEP

5. La hidrólisis puede llevarse a cabo convenientemente calentando el compuesto ciano en un medio ácido mineral, especialmente ácido sulfúrico. Para preparar el aminocarbonilo, es preferible utilizar ácido sulfúrico al 94-97% y calentar la mezcla a 50-60°C. Para la obtención del compuesto 3-insustituído, es preferible utilizar ácido sulfúrico al 70-95% y calentar a 100°C aproximadamente.

10. La invención se ilustra por los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes se indican en peso.

EJEMPLO 1 -

3-aminocarbonil-1-etil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona.

15. A 380 partes de ácido sulfúrico al 96%, agitado, se añaden, en pequeñas porciones, durante una hora, 90 partes de 3-ciano-1-etil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona, manteniéndose la temperatura por debajo de 20°C mediante enfriamiento exterior. La solución se agita entonces a 50-55°C durante 16 horas,

20. se enfría y se vierte en una mezcla de 800 partes de hielo y 500 partes de agua. La mezcla se agita a 5-10°C durante 5 horas y el precipitado amarillo pálido se recoge por filtración. Se forma una lechada de la torta del filtro en 750 partes de agua, se vuelve a filtrar y se seca. El producto (94 partes) fundió a 156-158°C y contenía, tras análisis, C = 55,0, H = 6,0, N = 13,7%, M<sup>t</sup> 196 (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> requiere C = 55,1, H = 6,2, N = 14,2%, P.M. 196). La recristalización en alcohol o en agua proporcionó prismas de

25. p.f. 158°C.

30.

EJEMPLO 2 -1-etil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona.

5. A 50 partes de ácido sulfúrico al 78%, se añaden 9 partes de 3-ciano-1-etil-6-hidroxi-4-metilpirid-2-ona. La mezcla se agita a 95-100°C durante 12 horas, se enfría luego y se vierte sobre 200 partes de hielo. Se añade suficiente licor cáustico (70°Tw) para que la mezcla sea solo débilmente ácida al Rojo Congo. El precipitado se filtra y se lava con 3 porciones de 50 partes de agua y se seca finalmente. El
10. producto (5,9 partes) fundía a 134-136°C y, tras análisis, contenía 8,5% de N. La recristalización en alcohol proporcionó un material de p.f. 136-138°C. Encontrado, C = 63,1, H = 6,5, N = 8,8%, M<sup>+</sup> 153
15. ( $C_8H_{11}NO_2$  requiere C = 62,7, H = 7,2, N = 9,1%, P.M. 153).

EJEMPLO 3 -

20. A 330 partes de ácido sulfúrico al 100%, agitado, se adicionan, durante una hora, 60 partes de 1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona en polvo, no permitiéndose durante este tiempo que la temperatura se eleve por encima de 20°C. La mezcla se agita entonces a 50-55°C durante 24 horas y la solución clara resultante se vierte sobre 600 partes de hielo triturado. El precipitado blanco se recoge por filtración y se lava formando una lechada con una solución
25. al 5% de salmuera hasta que los lavados no den reacción ácida al papel indicador de Rojo Congo. El producto, después de secar en vacío sobre pentóxido de fósforo,
30. funde con descomposición a 164°C y contiene 14,1% de

383690



N ( $C_9H_{12}N_2O_3$  requiere N = 14,3%). La recristalización en alcohol proporciona unos prismas bien formados que funden a 164°C con descomposición, dando ahora el análisis: C = 54,6, H = 6,2, N = 14,2% P.M.

5. por espectro de masa 196 ( $C_9H_{12}N_2O_3$  requiere C = 55,1, H = 6,2, N = 14,3%, P.M. 196). Las 1-metil y 1-n-propil-3-aminocarbonil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona pueden obtenerse de forma análoga.

10. A continuación se indican compuestos adicionales preparados en forma similar a los de los ejemplos 1 y 2:

EJEMPLO 4 -

1-fenil-3-aminocarbonil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona, p.f. 210-1°C.

15. Encontrado: C 64,2%, H 4,8%, N 12,3%

EJEMPLO 5 -

1-fenil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona, p.f. 160-1°C.

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

20. EJEMPLO 6 -

1-isobutil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona p.f. 104-5°C.

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

EJEMPLO 7 -

25. 1-isobutil-3-aminocarbonil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona, p.f. 156-7°C.

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

EJEMPLO 8 -

30. 1-(2'-clorofenil)-3-aminocarbonil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona, p.f. 200-4°C.

383690



-7-

16 SEP 1970

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

EJEMPLO 9 -

1-(2'-clorofenil)-4-metil-6-hidroxipirid-  
-2-ona, p.f. 126-8°C.

5. Encontrado: C 61,3%, H 4,4%, N 6,1%.

EJEMPLO 10 -

1-(2'-metilfenil)-3-aminocarbonil-4-metil-  
-6-hidroxipirid-2-ona, p.f. 186-8°C.

Encontrado: C 68,6%, H 5,8%, N 10,2%

10. EJEMPLO 11 -

1-(2'-metilfenil)-4-metil-6-hidroxipirid-  
-2-ona, p.f. 140-2°C.

EJEMPLO 12 -

15. 1-bencil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona,  
p.f. 360°C.

EJEMPLO 13 -

1-ciclohexil-3-aminocarbonil-4-metil-6-  
-hidroxipirid-2-ona, p.f. 160-2°C.

EJEMPLO 14 -

20. 1-heptadecil-3-aminocarbonil-4-metil-6-  
-hidroxipirid-2-ona, p.f. 120-2°C.

EJEMPLO 15 -

1-heptadecil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona  
p.f. 60-2°C.

25. EJEMPLO 16 -

1-ciclohexil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona  
116-8°C.

EJEMPLO 17 -

30. 1-etil-3-aminocarbonil-4-fenil-6-hidroxi-  
pirid-2-ona, p.f. 122-4°C.

383690



-8-

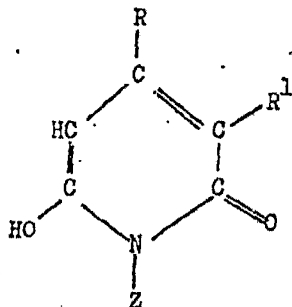
EJEMPLO 18 -

1-etil-4-fenil-6-hidroxipirid-2-ona,  
p.f. 156-160°C.

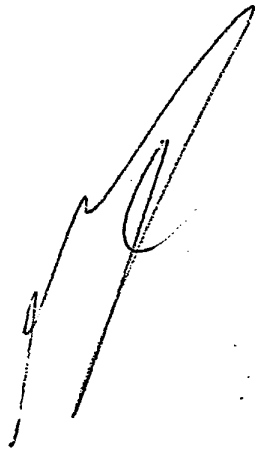
N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos Solicitudes de Patente presentadas en Inglaterra números 9392/70 de 26 de febrero de 1.970 (que reivindica prioridad del 16 de septiembre de 1.969 y 10430/70 de 4 de marzo de 1.970 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 6-HIDROXI-PIRID-2-ONAS; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.

1ª - Procedimiento para la preparación de 6-hidroxi-pirid-2-onas, de fórmula general



(1)





en la que  $R^1$  representa H ó  $\text{CONH}_2$ , R representa un grupo alquilo inferior o un radical fenilo, tolilo, xililo, anisilo, clorofenilo o nitrofenilo y Z representa H, alquilo inferior, fenil-alquilo inferior

5. fenilo, tolilo, xililo, clorofenilo ó nitrofenilo, caracterizado porque comprende someter a hidrólisis ácida un compuesto (1) en el que R y Z se definen como anteriormente pero  $R^1$  representa un grupo CN.

10. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R representa  $\text{CH}_3$ ,  $R^1$  representa  $\text{CONH}_2$  y Z representa un grupo alquilo.

3ª - Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque Z representa un grupo metilo, etilo o n-propilo.

15. 4ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la hidrólisis se efectúa calentando el compuesto (1) en un medio de ácido sulfúrico.

20. 5ª - Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el compuesto 3-aminocarbonilo se obtiene calentando el compuesto 3-ciano en ácido sulfúrico al 94-97% a 50-60°C.

25. 6ª - Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el compuesto 3-insustituido se obtiene calentando el compuesto 3-ciano en ácido sulfúrico al 70-95% a 100°C aproximadamente.

7ª - Procedimiento para la preparación de 6-hidroxi-pirid-2-onas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

383690

16 SEP 1970



-10-

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 SEP 1970

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

I. GOMEZ ACEBO Y MODRY  
a. d. Firmado: F. Hernández P.