

423824



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 851-Spa.

=====

423824

CO9B

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS AZOICOS QUE
CONTIENEN COMO MINIMO UN GRUPO CIANO EN LA POSICION ORTO
CON RELACION AL PUENTE AZOICO.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

Se ha descubierto que, en forma sencilla y con buenos rendimientos, se pueden obtener compuestos azoicos, que llevan como mínimo un grupo ciano en posición - orto con relación al puente azoico, si los correspondientes compuestos orto-halógenoazoicos se hacen reaccionar con CuCN:

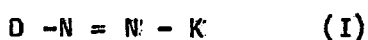
5



o sistemas formadores de CuCN en presencia de bases de nitrógeno y, en caso dado, agentes tensioactivos, en un medio acuoso, bajo intercambio de como mínimo un sustituyente halógeno en posición orto con relación al puente azoico por un grupo -

5

ciano. Los compuestos halógenos empleados como productos de partida corresponden preferentemente a la fórmula :



10

en la que D significa un componente diazoico que lleva como mínimo un átomo de halógeno en posición orto con relación al puente azoico y K significa el resto de un componente de copulación aromático, que está libre de grupos hidroxilo, fenólicos o enólicos, en posición orto con relación al puente azoico.

15

Restos D adecuados son los restos aromático-carbocíclicos, especialmente aquellos de la serie benzenica, difenilica, y naftalínica, así como los restos aromático-heterocíclicos, preferentemente aquellos de la serie benzotiazólica, piridínica, tiofénica, quinolínica, quinoxalínica, que pueden llevar ulteriores sustituyentes usuales en la química de los colorantes.

20

Como ejemplo sean mencionados : átomos de halógeno, tales como cloro, bromo y fluor, restos alquilo, alcoxi, arilo, ariloxi, nitro, ciano, trifluorometilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, arilcarbonilo, alquilsulfonilo, arisulfonilo, alquilcarbonilamino, arilazo, ácido sulfónico, ácido carboxílico, sulfamoilo, carbamoilo.

25

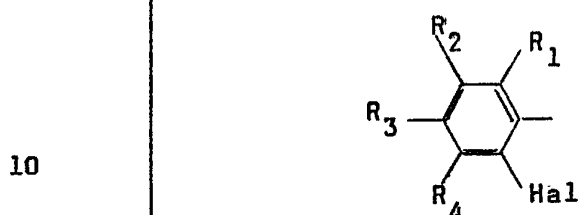
30

Restos K adecuados son los restos de -



componentes de copulación de la serie bencénica, naftalínica, pirazólica, imidazólica, indólica, piridínica y quinolínica. - También estos restos pueden llevar ulteriores sustituyentes.

5 Una clase de productos de partida preferentes son aquellos de fórmula I, en las cuales D significa el resto.



donde Hal significa Cl, Br, o I,

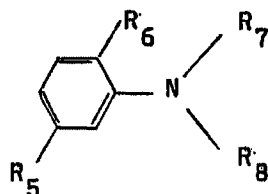
15 R_1 significa alquilo, alcoxi, F, J, Cl, Br, CF_3 , CN, nitro, -sulfo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, dialquilaminosulfonilo, ariloxisulfonilo, carboxilo, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo, dialquilaminocarbonilo o arilocarbonilo.

20 $R_2 - R_4$ significa hidrógeno, R_1 , alquilcarbonilamino, arilcarbonilamino, arilsulfonilamino, un grupo amonio o un grupo arilazo y donde en cada caso dos restos $R_1 - R_4$ adyacentes conjuntamente pueden formar los miembros restantes de un sistema de anillo carbocíclico o heterocíclico condensado,

25 K tiene el significado arriba indicado, preferentemente significa sin embargo, el resto

25

30





5 donde R₅ significa hidrógeno, alcoxi, ariloxi, alquilcarbonil amino, aralquilcarbonilamino, cicloalquilcarbonilamino, arilcarbonilamino, heterilcarbonilamino, alcocarbonilamino, alquil sulfonilamino, arilsulfonilamino, aminocarbonilamino, CN, CF₃, carbamoilo, dialquilaminocarbonilo, alcocarbonilo, sulfameilo, dialquilaminosulfonilo o alquilsulfonilo,

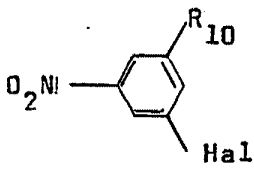
10 R₆ significa hidrógeno, alquilo, alcoxi, ariloxi, aralcoxi, halógeno, CN, carboxilo, o alcocarbonilo,

R₇ significa hidrógeno, alquilo, aralquilo o arilo,

R₈ significa hidrógeno, alquilo, o aralquilo,

Una clase de productos de partida especialmente preferentes corresponde a la fórmula I, donde D significa el resto

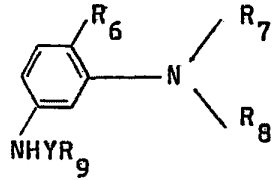
15



20

donde R₁₀ significa nitro, ciano, alquilsulfenilo, arilsulfenilo, halógeno, alquilcabonilo, arilcarbonilo, CF₃, dialquilaminosulfenilo, dialquilaminocarbonilo, o alcocarbonilo, K significa el resto

25



30

donde

42382



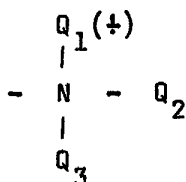
R₆, R₇ y R₈ tienen los significados arriba indicados,
Y significa CO o SO₂ y

R₉ significa alquilo, aralquilo, arilo, hetarilo, alcoxi, --
aralcoxi, ariloxi, amino, alquilamino, dialquilamino, cicloal-
quilamino, aralamino.

Bajo los restos de alquilo o alcoxi, -
mencionados anteriormente en relación arbitraria (esto es, tam-
bien por ejemplo, alquilsulfenilo o alcoxi carbonilo) se en-
tenderan preferentemente aquellos restos con 1 - 5 átomos de
carbono que preferentemente pueden estar sustituidos una vez
por halógeno, OH, CN, alcoxi C₁ - C₄, alquilcarboniloxi C₂ -
C₅ y otros; mientras que bajo los restos arilo o bien arilo--
xi, mencionados en relación arbitraria, se entenderan prefe-
rentemente los restos fenilo o bien fenoxi, que pueden estar
sustituidos por Cl, F Br, alcoxi C₁ - C₄, NO₂, CN, alquilo --
C₁ - C₄, fenoxi y otros.

Restos heterilo adecuados son, por --
ejemplo, los restos de furano, tiofeno, piridina, pirimidina,
benzoxazol, benzotiazol, y benzimidazol que, en caso dado, --
pueden contener ulteriores sustituyentes no ionógenos, tales
como alquilo C₁ - C₃, alcoxi C₁ - C₃, halógeno, ciano, carbal-
coxi C₂ - C₅ y fenilo.

Bajo grupos amonio en el más amplio sen-
tido se han de entender los grupos de fórmula



donde Q₁, Q₂ y Q₃ significan alquilo, cicloalquilo, aralquilo,



o arilo o, sin embargo, forman los miembros restantes de un N-heterociclo, tal como piridina, imidazol y triazol

5 Restos cicloalquilo adecuados son especialmente los restos ciclohexilo, que pueden estar sustituidos por halógeno, alquilo y alcoxi.

Bajo halógeno se ha de entender dentro del margen de la presente invención el fluor, bromo, cloro o iodo, siempre que no se indique otra definición.

10 Restos aralquilo o bien aralcoxi adecuados con los restos fenilo - C₁ - C₃ alquilo y fenilo C₁ - C₃ - alcoxi que pueden estar sustituidos por halógeno, alquilo C₁ - C₄ o alcoxi C₁ - C₄ en el resto fenilo.

15 En la realización del procedimiento de la presente invención se pueden variar ampliamente las condiciones de reacción y los reactivos.

Por ejemplo, las temperaturas de reacción se encuentran entre temperatura ambiente y la temperatura de ebullición del medio de reacción, preferentemente entre 80 y 100° C.

20 Una ventaja especial del procedimiento de la presente invención consiste en que preferentemente se efectúa a presión normal.

25 Del CuCN, empleado como participante de reacción, se emplea preferentemente 1 mol por átomo de halógeno a intercambiar de los colorantes orto-halógeno-azoicos a emplear como productos de partida.

Como sistemas formadores de CuCN entran en consideración :

30 a) los sistemas Cu⁺⁺ / 2CN⁽⁻⁾ por ejemplo, las mezclas de



las sales de Cu-II/cianurus alcalinos

b) los sistemas $\text{Cu}^{\pm} / \text{CN}^{(-)}$, por ejemplo las mezclas de las sales de Cu-I / cianuros alcalinos o las mezclas de Cu-II / cianuros alcalinos / agente reductor.

5 Mezclas a) adecuadas son, por ejemplo: las mezclas de CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ o CuSO_4 y NaCN o KCN.

10 Mezclas d) adecuadas son : CuCl o CuBr con NaCN o KCN así como las sales anteriormente mencionadas de Cu-II con NaCN o KCN más NaHSO_3 , H_2SO_3 , Na_2SO_3 y otros.

15 En muchos casos - especialmente en la reacción de colorantes azoicos de difícil solubilidad en agua puede ser ventajoso agregarle a la mezcla de reacción agentes tensioactivos. Como tales entran en consideración, por ejemplo, los mencionados en Ull-mann, Encyklopädie der technischen Chemie, II edición, tomo 16, página 724 - 736 (1.955. --

20 Aquí se han acreditado especialmente los agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos o las mezclas de los mismos, tales como por ejemplo, los productos de condensación de naftalina, formaldehído y ácido sulfúrico, los sulfonatos de lignina, -- los productos de condensación de ácido 2-naftol-6-sulfónico, cresol y formaldehído, los poliésteres de alcohol oleído y óxido etilénico, los poliésteres de alcohol laurílico y óxido etilénico, los poliésteres de aceite de ricino y óxido etilénico,

25 los poliésteres de ácido abietínico y óxido etilénico.

30 Además, como facilitadoras de la solución se pueden adecionar al medio de reacción acuoso disolventes orgánicos no básicos, preferentemente miscibles con agua. Por lo general asciende entonces la proporción en disolvente orgánico en el medio, por lo demás acuoso, a un 1 a 50 % en -



peso preferentemente a un 5 a 10 % en peso.

Disolventes orgánicos adecuados son :
alcoholes, tales como por ejemplo, etanol, isopropanol o etilenglicol; éteres, tales como etilenglicolmonometiléter o monostil-éter, dioxano o tetrahidrofurano; las cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, o ciclohexanona; las amidas de ácido, tales como formamida, dimetilformamida, dimetilacetamida, ϵ -caprolactama, N-metil-pirrolidona, hexametilfosforotriamida o tetrametilurea; los nitrilos de ácido carboxílico, tales como acetonitrilo, β -hidroxipropionitrilo, acrilnitrilo; los sulfóxidos, tales como sulfóxido dimetílico, las sulfonas, tales como tetrametilensulfona; los compuestos nitro tales como nitrometano.

Bases de nitrógeno adecuadas a emplear según la presente invención son por ejemplo :
amoníaco, aminas alifáticas y aralifáticas, tales como metilamina, etilamina, dimetilamina, dietilamina, trietilamina, 2-aminoetanol, dietanolamina, tris-(hidroxipropil)-amina, 3-dimetilamino-propionitrilo, aralquilamina, tales como benzilamina, dimetilbenzilamina; aminas carbocíclicas aromáticas tales como N,N-bis-(β -hidroxi-etil)-aminobenceno, N,N-bis-(β - δ -dihidroxi-propil)-amino-benceno; los N-heterociclos, tales como N-metil-pirrolidina, piperidina, morfolina, N-metilmorfolina, trietilendiamina, N,N-dimetilpiperazina, 4,5-dimetiltiazol, y especialmente las piridinas, tales como piridina, 2-, 3- o 4-metil-piridina, 2-metil-5-etil-piridina, 2-amino-piridina, 4-aminometil-piridina, y 2-, 3- o 4-ciano-piridina; las quinolinas, tales como quinolina, 2-, 3- o 4-metil-quinolina, 8-amino-chinolina y 8-hidroxi-quinolina; las indolinas, tales como 2, 3, 3-trimetil-indolenina; los imidazoles tales

423024



- 9 -

como imidazol, 1-metil-imidazol y 1,2-dimetil-imidazol, 2-metil-imidazol; además, isocrinolina, benzotiazol, 2-metil-benzotiazol, 2-metil-benzoxazol, benzimidazol, 1-metil-benzimidazol, pirazol, y 5-metil-isoxazol.

5 Bases de nitrógeno preferentes son las piridinas, quinolinas, isoquinolinas, imidazoles e indoleninas.

Tiene preferencia especial la piridina.

10 Las proporciones cuantitativas de estas bases de nitrógeno se pueden variar entre un amplio margen. - Por lo general se trabaja con 0,05 moles a 5 moles de base de nitrógeno por mol de cianuro metálico, empleándose preferentemente una proporción molar de 1 : 1.

15 Componentes diazoicos $D-NH_2$ adecuados son :

1-metil-2-amino-3-bromobenceno, 2-amino-3-bromo-trifluormetilbenceno, 1-amino-2-nitro-6-bromo-benceno, 2, 6-dicloro-1-amino-benceno, 2,6-dibromo-1-amino-benceno, 2-cloro-6-bromo-1-amino-benceno, 1,3-dimetil-4-amino-5-bromo-benceno, 1-metil-2-amino-3,5-dibromo-benceno, 1-metil-2-amino-3-bromo-5-nitro-benceno, 2-amino-3-bromo-5-nitro-trifluormetil-benceno, 1-amino-2,4,6-tricloro-benceno, 1-amino-2,4-dicloro-6-bromo-benceno, 1-amino-2,4,6-tribromobenceno, 1-metil-3,5-dibromo-4-amino-benceno, 1-metil-3-cloro-5-bromo-4-amino-benceno, 1-metil-3,5-dicloro-4-amino-benceno, 1-amino-2,6-dicloro-4-nitro-benceno, 1-amino-2-cloro-6-bromo-4-nitro-benceno, 1-amino-2,6-dibromo-4-nitro-benceno, 1-amino-2,6-disodo-4-nitro-benceno, 1-amino-2,4-dinitro,6-clorobenceno, 1-amino-2,4-dinitro-6-bromo-benceno, 1-amino-2-ciano-4-nitro-6-bromo-benceno, 1-amino-2-

20

25

30



metil-sulfonil-4-nitro-6-bromo-benceno, 1-amino-2-etil-sulfo-
nil-4-nitro-6-bromobenceno, 1-amino-2-fenil--sulfonil-4-nitro
-6-bromo-benceno, 1-amino-2,6-dicloro-4-metilsulfonil-benceno,
1-amino-2-cloro-6-bromo-4-metilsulfonil-benceno, 1-amino-2,6-
dibromo-4-metilsulfonilbenceno, 2-amino-3-bromo-5-nitro-benzo
5 ato de metilo o etilo, 2-amino-3-bromo-5-nitro-bencenosulfona
to de fenilo,, 2-amino-3-bromo-5-nitro-acetofenona, 2-amino-3-
bromo-5-nitro-benzofenona, 1-amino-2-metoxi-4-nitro-6-cloro-
benceno, 1-amino-2-etoxi-4-nitro-6-bromo-benceno, 1-amino-2,4
-diciano-6-bromo-benceno, 1-amino-2,4-diciano-3,5-dimetil-6-
10 bromo-benceno, 3,5-dibromo-4-amino-trifluormetil-benceno, 3,5
-dibromo-4-amino-benzoato de metilo, ácido 3,5-dibromo-4-ami-
no-benzoico, ácido 3-metil-4-amino-5-bromo-bencenosulfónico,
ácido 2-bromo-3-amino-4-metil-bencenosulfónico, ácido 3-meto-
xi-4-amino-5-bromo-benceno-sulfónico, ácido 2-bromo-3-amino-4
15 -etoxi-bencenosulfónico, ácido 3-cloro-4-amino-5-bromo-bence-
nosulfónico, ácido 2-bromo-3-amino-4-cloro-bencenosulfónico,
cloruro N,N,N-trimetil-N(3,5dibromo-4-amino-fenil)-amónico, -
cloruro N,N,N-trimetil-N-(3-cloro-5-bromo-4-amino-fenil)-amó-
nico, cloruro N,N,N-trimetil-N-(2,4-dibromo-3-amino-fenil)-
20 amónico, 1-amino-2-bromo-naftalina, 1-amino-2,4-dibromo-nafta
lina, 1-amino-2-bromo-4-nitro-naftalina, ácido 4-amino-3-bro-
mo-naftalin-1-sulfónico, ácido 5-amino-6-bromo-naftalin-1-sul
fónico, ácido 5-amino-6-bromo-8-nitro-naftalin-1-sulfónico,
ácido 5-amino-6-bromo-8-nitro-naftalin-2-sulfónico, ácido 5,7
25 -dibromo-8-amino-naftalin-2-sulfónico, ácido 5-acetamino-7-
bromo-8-amino-naftalin-2-sulfónico, ácido 8-fenil-amino-nafta
lin-1-sulfónico, 2-metil-4-amino-5-bromo-7-nitro-benzotiazol-
(1,3), 4-amino-5-bromo-7-nitro-benzotiazol-(1,2), 2-(2`-amino
-3`-bromo-5`-nitro-fenil)-benzotiazol-1,3, 2-(2`-amino-3`-bro
30 mo-5`-nitrofenil)-tiazol-(1,3), 2-(2`-amino-3`-bromo-5`-nitro

42302



fenil)-4-metil-tiazol-(1,3), 2-metil-5-(2'-amino-3'-bromo-5'-nitrofenil)-oxidiazol-(1, 3, 4), 2-amino-3-bromo-5-nitro-piridina-N-óxido, 4-amino-5-bromo-7-nitro-benzotiadiazol-(2, 1, 3),
5
5-amino-6-bromo-8-nitro-quinolina, 5-amino-6-bromo-8-nitro-quinoxazolina, 5-amino-6-bromo-8-nitro-quinazolina, 1-(`-amino-3'-bromo-5'-nitrofenil)-pirazol, 2-amino-3-bromo-5-nitro-tiofeno, 2-amino-3-bromo-5-metilsulfonil-tiofeno, 2-amino-3-bromo-5-metilcabonil-tiofeno, 3,5-dibromo-4-amino-azobenceno,
10 3-bromo-5-cloro-4-amino-azobenceno, 3,5-dibromo-4-amino-4'-nitro-azobenceno, 3-bromo-5,2'-dimetil-4-amino-azobenceno, 3-bromo-5-4'-dinitro-4-amino-azobenceno, 3-bromo-4-amino-5-metoxi-azobenceno, 3-bromo-4-amino-5-metoxi-4'-nitroazobenceno, ácido 3-bromo-4-amino-5-metoxi-azobenceno-3'-sulfónico, y ácido
15 do 3-bromo-4-amino-5-metil-azobenceno-4-sulfónico.

Componentes de copulación: KH adecuados son :

1-hidroxi-benceno, 1-hidroxi-3-acetamino-benceno, 1-hidroxi-3-metilsulfonilamino-benceno, 3-hidroxifenil-urea, 1-metil-2-
20 hidroxi-benceno, 1-metil-2-hidroxi-4-acetamino-benceno, 1-hidroxi-naftalina, ácido 5-hidroxi-naftalina-(2)-sulfónico, ácido 8-hidroxi-naftalin-1-sulfónico, ácido 1-hidroxi-naftalin-2-sulfónico, 1-(N,N-diethylamino)-benceno, 1-[N-etil-N-(β-cianetilamino)]-benceno, 1-[N-etil-N-(β-hidroxietyl)-amino]-benceno, 1-[N-butyl-N-(β-acetoxietyl)-amino]-benceno, 1-[N,N-bis-(β-hidroxietyl)-amino]-benceno, 1-[N-(β-cianetyl)-amino]-benceno, 1-[N-(β-hidroxietyl)-N-(β-cianetyl)-amino]-benceno, 1-[N-(β-acetoxietyl)-N-(β-cianoetyl)-amino]-benceno, 1-[N-(β-γ-dihidroxietyl)-N-(β-cianetyl)-amino]-benceno, 1-[N,N-bis-(β-acetoxietyl)-amino]-benceno, 1-



[N,N-bis(β -metoxi-carboniloxietil)-amino]-benceno, 1-[N-
 (β -cianetil)-N-(β -metoxi-carboniletel)-amino]-benceno, 1-
 [N-etil-N-(β -etoxietil)-amino]-benceno, 1-(N-p-hidroxiben-
 5 cilamino)-benceno, 1-(N-etil-N-bencil-amino)-benceno, 1-[N-
 bencil-N-(β -cianetil)-amino]-benceno, 1-[N-(p-hidroxi-ben-
 cil)-N-(β -hidroxietil)-amino]-benceno, cloruro [2-(N-etil-N-
 -fenil-amino)-etil]-trimetilamónico, cloruro [2-(N-etil-N-fe-
 10 nil-amino)-etil]-bencil-dimetilamónico, 1-[N-etil-N-(3'-sul-
 fobencil)-amino]-benceno y especialmente 1-amino-3-acetamino-
 -benceno, 1-amino-3-metilsulfonil-amino-benceno, 1-metil-2-
 amino-4-benzoilamino-benceno, 1-metil-2-amino-4-fenilsulfonil-
 amino-benceno, 1-metoxi-2-amino-4-etilcarbonilamino-benceno,
 1-etoxi-2-amino-4-(amino-carbonil-amino)-benceno, 1-(N,N-dime-
 15 tilamino)-3-acetamino-benceno, 1-(N,N-dietilamino)-3-acetami-
 no-benceno, 1-(N,N-di-n-propil-amino)-3-acetamino-benceno, 1-
 (N,N-di-n-butilamino)-3-acetamino-benceno, 1-(N-etil-N-n-pro-
 pilamino)-3-acetamino-benceno, 1-(N-etil-N-n-butil-amino)-3-
 acetamino-benceno, 1-(N,N-dietilamino)-3-metil-sulfonilamino-
 benceno, 1-(N,N-distilamino)-3-etilcarbonilamino-benceno, 1-
 20 (N,N-di-etilamino)-3-benzoilamino-benceno, 1-dietilamino-2-me-
 toxi-5-acetamino-benceno, 1-[N,N-bis-(β -hidroxietil)-amino]-
 -3-acetamino-benceno, 1-[N,N-bis-(β -hidroxietil)-amino]-2-
 etoxi-5-acetamino-benceno, 1-(N-etil-N-bencilamino)-3-acetami-
 25 no-benceno, 1-[N-(β -hidroxietil)-N-bencil-amino]-3-metil--
 sulfonilamino-benceno, 1-(p-hidroxi-bencilamino)-3-(amino-car-
 bonil-amino)-benceno, 1-(N-(β -cianetil)-N-etil-amino)-3-ace-
 tamino-benceno, 1-(p-hidroxi-bencilamino)-3-(β -hidroxietil--
 carbonil-amino)-benceno, 1-[N,N-bis-(β -cloretil)-amino]-3-
 acetamino-benceno, 1-[N-(β -hidroxietil)-amino]-2-metil-5-
 30 cloracetamino-benceno, 1-(N,N-dietilamino)-3-acetoxiacetoami-

447-24



5
10
15
20
25
30

no-benceno, 1-[N,N-bis-(β -acetoxietil)-amino]-2-etoxi-5-acetamino-benceno, 1-[N,N-bis(β -metoxi-carbonil-oxietil)-amino]-2-metoxi-5-acetamino-benceno, 1-[N-(β -cianetil)-N-(β -hidroxietil)-amino]-2-metoxi-5-acetamino-benceno, 1-[N-(β -hidroxietil)- γ -fenoxipropil)-amino]-2-etoxi-5-acetamino-benceno, 1-[N-(β -etoxi-carbonietil)-amino]-2-metoxi-5-acetamino-benceno, N-fenil-amino-benceno, (N-metil-N-fenil-amino)-benceno, (N-etil-N-fenil-amino)-benceno, [N-etil-N-(p-etoxi-fenil)-amino]-benceno, 1-(N-fenil-amino)-3-acetamino-benceno, 1-(N-metil-N-fenil-amino)-3-acetamino-benceno, 1-(N-(p-metil-fenil)-amino)-3-acetamino-benceno, 1-(N-etil-N-alil-amino)-3-benzoilaminobenceno, cloruro [2-(N-etil-N-(3'-acetamino-fenil)-amino)-etil] trimetil-amónico, cloruro [3-N-etil-N-(3'-acetamino-fenil)-amino]-2-hidroxi-propil] -piridínico, 1-[N-dietilamino]-3-metoxicarbonilamino-benceno, 1-(N-etil-N-bencil-amino)-3-etoxicarbonilamino-benceno, 1-[N-etil-N-(β -metoxicarbonil-etil)-amino]-3-acetamino-benceno, 1-N,N-dimetilamino)-2-fenoxi-5-acetaminobenceno, 1-etil-7-acetamino-1,2,3,4-tetrahidroquinolina, 1-(β -cianetil)-7-metilsulfonilamino-1,2,3,4-tetrahidroquinolina.

El intercambio de ciano según la presente invención se efectúa preferentemente en 5 a 10 veces la cantidad en peso de agua (referido al colorante o-halógeno-azoico empleado).

Una ventaja especial del procedimiento de la presente invención consiste en que la reacción puede realizarse como procedimiento en un solo recipiente. Aquí se procede diazotando aminas aromáticas de fórmula DNH_2 en un medio acuoso ácido, se copula con componentes de copulación de fórmula KH, a la dispersión de colorante acuosa formada, una



5

10

15

20

25

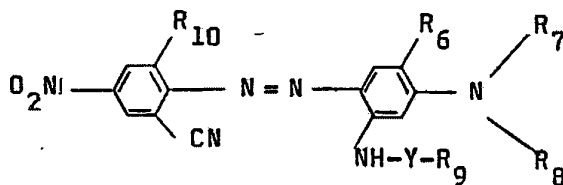
30

vez efectuada la neutralización (por ejemplo con hidróxido al
calino) se agrega la correspondiente cantidad de una base de
nitrógeno y de un cianuro metálico, después (convenientemente
después de introducir por soplado vapor de agua) se calienta
a la temperatura de reacción deseada, la mezcla de reacción -
se sigue agitando bajo ulterior alimentación de calor hasta -
que por cromatografía de capa delgada ya no se puede demos- -
trar ningún colorante orto-halógenozoico, el haluro de cobre-
I insoluble formado se transforma mediante adición de la can-
tidad calculada de FeCl₃ o cianuro alcalino en un compuesto -
de cobre hidrosoluble, después se separa el colorante orto-
ciamazoico por filtración y la torta de filtración se lava --
bien con agua.

Naturalmente también es posible obte--
ner los compuestos orto-halógenoazoicos, que sirven como pro-
ducto de partida, de fórmula I, según otros métodos usuales -
para la obtención de colorantes azoicos, por ejemplo, por con-
densación de correspondientes compuestos amino con compuestos
nitrosos.

Los productos del procedimiento de la
presente invención son en su mayoría conocidos y representan
valiosos colorantes que son, preferentemente, adecuados para
teñir fibras naturales y sintéticas así como masas plásticas.

Los colorantes de fórmula



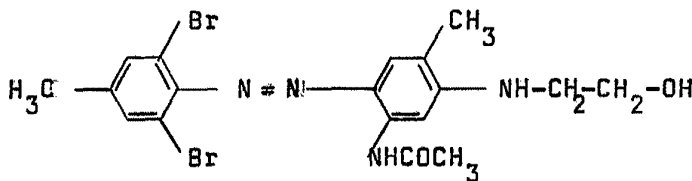
son preferentemente adecuados para teñir fibras, tejidos y -



láminas de poliéster, tales como por ejemplo de 2 - 1/2 aceta
to de celulosa, triacetato de celulosa, polietilentereftalato
o poli-1,4-ciclohexandimetilentereftalato, que se tiñen en to
nalidades violetas y azules claras, sólidas a la sublimación
y a la luz.

EJEMPLO 1

650 g de una torta de filtración húme
da, que contiene 281 g del colorante de fórmula

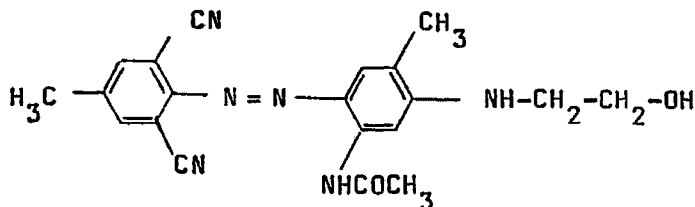


15 se agitan, bajo adición de 125 g de cianuro de cobre-(1) , 28
g de un producto de condensación de naftalina, formaldehído y
ácido sulfúrico, así como 4 g de un alcohol olefílico-poliglicol-
col-ster, en 1,5 litros de agua durante varias horas. Después
de agregar 268 cc de piridina se calienta el preparado duran-
te aproximadamente 1 hora hasta hervir y se agita durante 3 -
20 horas a esta temperatura y bajo reflujo. La completación de
la reacción de controla por cromatografía de capa delgada. A
continuación se separa la piridina por destilación con vapor
de agua. Después de enfriar la mezcla de reacción a temepera-
25 tura ambiente se agregan consecutivamente 500 g de hielo 300
cc de ácido clorhídrico al 30 % y 250 g de cloruro de hierro-
(III). Después de agitar durante la noche a temperatura ambien
te se separa por succión el colorante, se lava primeramente -
con ácido clorhídrico al 5 % y finalmente neutro con agua y -
30 se seca.



Se obtiene el colorante de fórmula

5

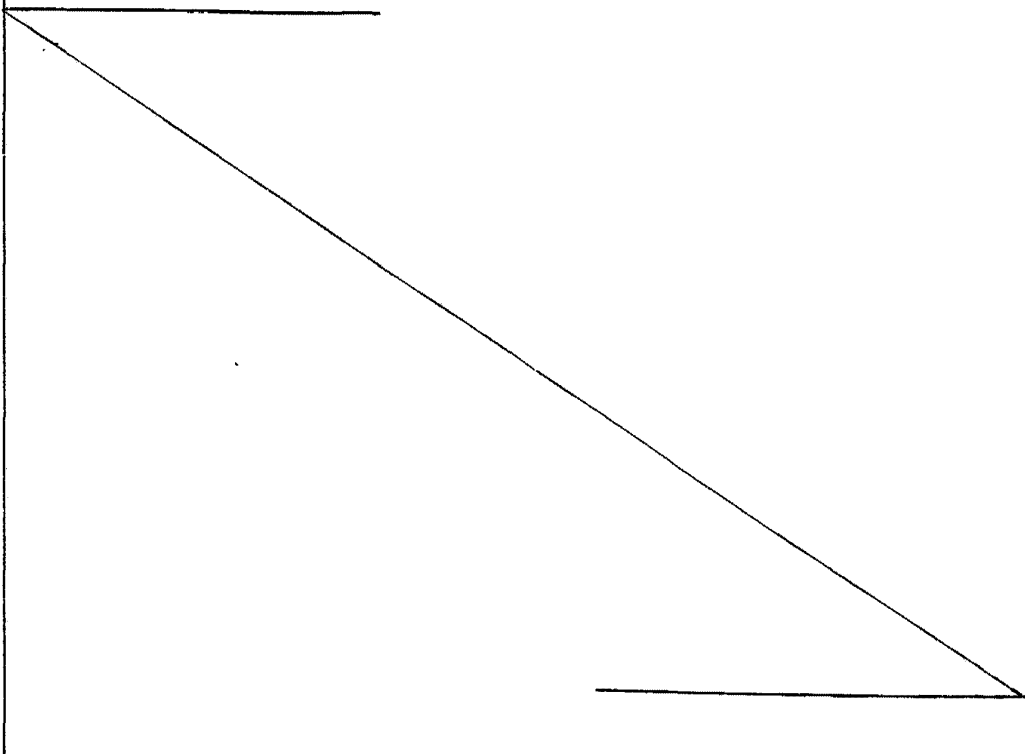


10

como polvo rojo en un rendimiento del 97 %. Este tinte las fibras y tejidos de perlón en tonalidades rojas, claras, sólidas a la luz y a la humedad.

15

Un resultado similarmente bueno se obtiene si en el ejemplo de arriba la piridina se sustituye por 50 g de imidazol, 60 g de 1-metil-imidazol, o 70 g de 1,2-dimetil-imidazol, o bien se emplean los productos de partida mencionados en la tabla a continuación :



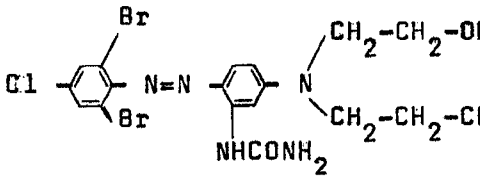
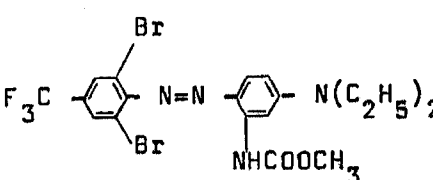
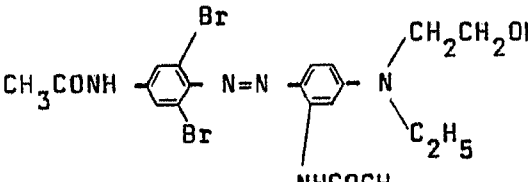
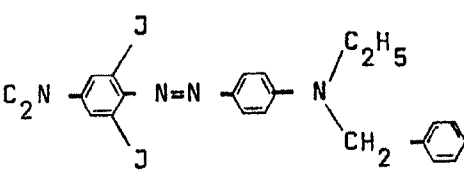


EJEMPLO	COLORANTE ORTO-HALOGENOAZOICO	BASE DE NITROGENO
2		quinolina
3		isoquinolina
4		triethylamina
5		5-metilisoazol
6		2,3,3 - trimetil-indolenina



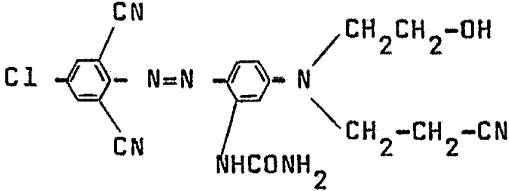
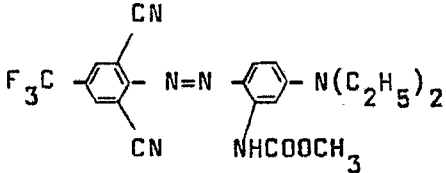
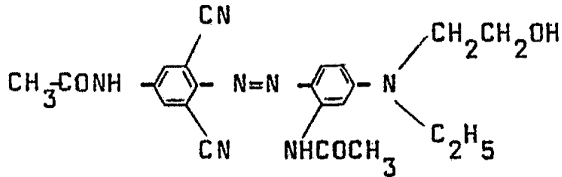
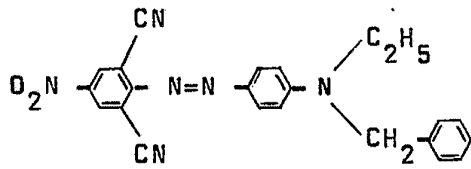
PRODUCTO DE REACCION:	COLOR EN: DIMETILFORMAMIDA
$ \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{N}=\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \\ \\ \text{CN} \\ \\ \text{NHCOCH}_3 \end{array} $	rojo
$ \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{O}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{N}=\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CN} \\ \\ \text{NHCOCH}_3 \end{array} $	azul
$ \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{O}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{N}=\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \\ \\ \text{CN} \\ \\ \text{NHSO}_2\text{CH}_3 \end{array} $	azul
$ \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{N}=\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CN} \\ \\ \text{NHCOOC}_2\text{H}_5 \end{array} $	violeta
$ \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{CH}_3-\text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{N}=\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \\ \\ \text{CN} \\ \\ \text{NHCOC}_2\text{H}_5 \end{array} $	violeta



EJEMPLO	COLORANTE ORTO-HALOGENOAZOICO	BASE DE NITROGENO
7		Benzimidazol
8		2-metil-benzoxazol
9		2-metil-benzotiazol
10		3-metil-piridina



4232

PRODUCTO DE REACCION	COLOR EN DIMETILFORMAMIDA
	rojo
	rojo
	rojo
	violeta

423024

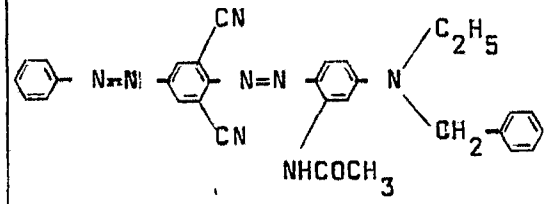
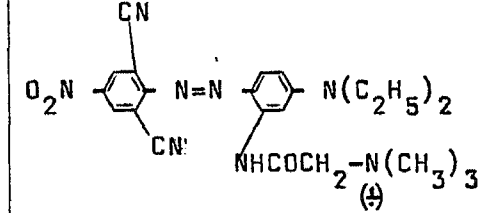
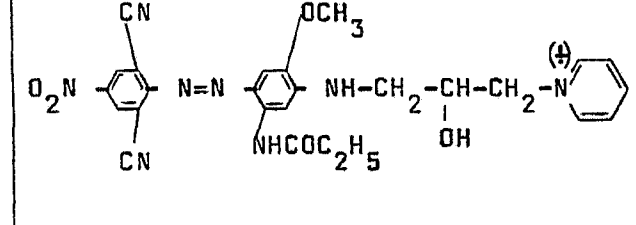
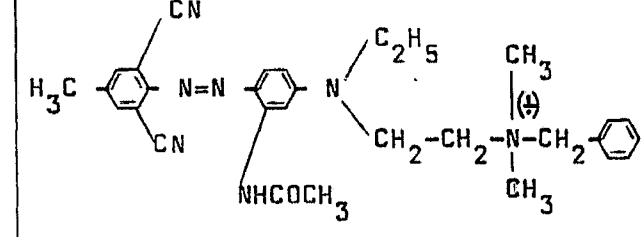
- 19 -



	PRODUCTO DE PARTIDA	BASE DE NITROGENO
11		2,3,3-Trimetil-indolenina
12		Piridina
13		4-Metil-quinolina
14		Isoquinolina

4000 24



COLORANTE FINAL	COLOR DE LA SOLUCION EN DMF
	<p>azul</p>
	<p>azul Cl⁽⁻⁾</p>
	<p>azul Cl⁽⁻⁾</p>
	<p>rojo Cl⁽⁻⁾</p>



	PRODUCTO DE PARTIDA	BASE DE NITROGENO
15		1-Metil-imidazol
	Cl(-)	
16		Imidazol
17		Imidazol

423024



COLORANTE FINAL	COLOR DE LA SOLUCION EN DMF
<p style="text-align: center;">Cl $\text{N}=\text{N}$ $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$</p>	<p style="text-align: center;">rojo</p> <p style="text-align: center;">$\text{Cl}(-)$</p>
<p style="text-align: center;">CH_3SO_2 $\text{N}=\text{N}$ NH SO_3Na</p>	<p style="text-align: center;">azul</p>
<p style="text-align: center;">NaO_3S $\text{N}=\text{N}$ N C_2H_5 CH_2 NHCOCH_3</p>	<p style="text-align: center;">violeta</p>

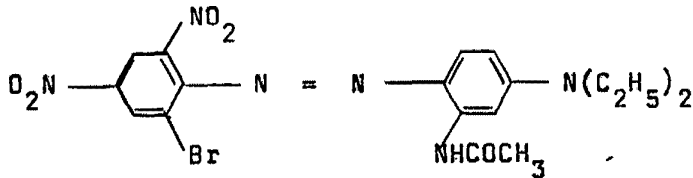
423324



EJEMPLO 18

185 g de una torta de filtración húme-
da, que contiene 48 g del colorante de fórmula

5



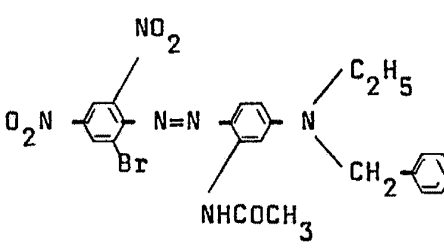
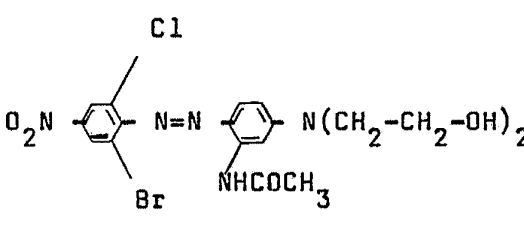
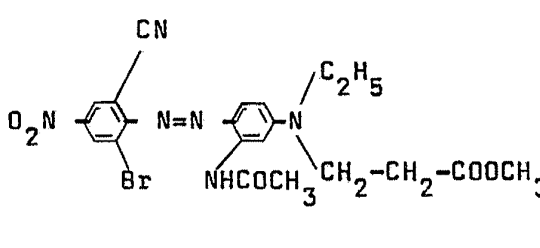
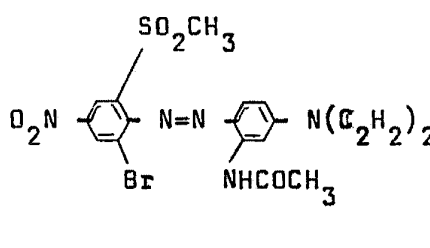
10

7,5 g de imidazol, 5 g de un sulfonato de lignina, 0,5 g de un alcohol olefínico-poliglicoléter se agitan en 250 cc de agua durante 3 horas a temperatura ambiente, después se calienta en aproximadamente 1 hora hasta hervir y se mantiene a esta temperatura durante 2 horas. El desarrollo de la reacción se controla por cromatografía de capa delgada. Después de enfriar a temperatura ambiente se agregan 100 g de hielo, 50 cc de ácido clorhídrico al 30 % y 40 g de cloruro de hierro-(III). Después de agitar durante la noche a temperatura ambiente se separa por succión el colorante, se lava primeramente con ácido clorhídrico deluido, después con agua y se seca. Se obtiene un polvo oscuro que tiñe las fibras de polietilentereftalato en tonalidades azules claras, sólidas a la luz y a la sublimación. El colorante es idéntico al compuesto que se obtiene por diazotación de 2,4-dinitro-6-ciano-1-amino-benceno y copulación con 1-(N,N-dietilamino)-3-acetamino-benceno.

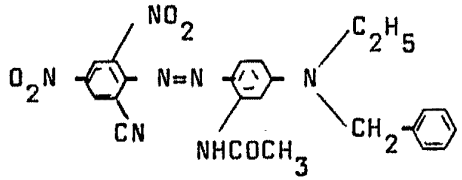
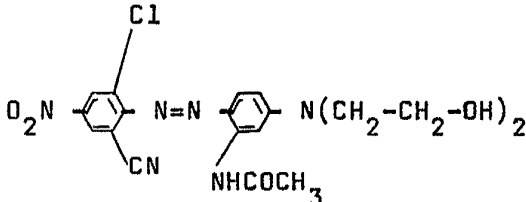
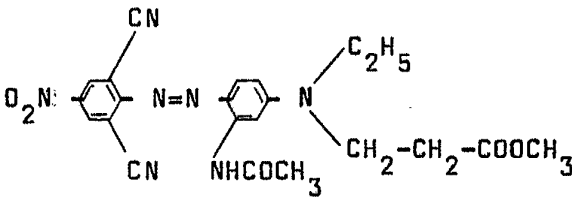
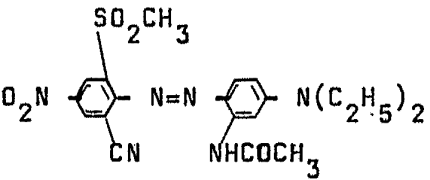
25

La tabla 2 contiene ulteriores ejemplos



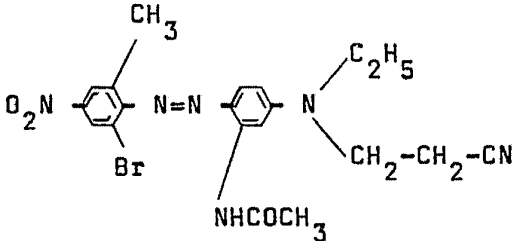
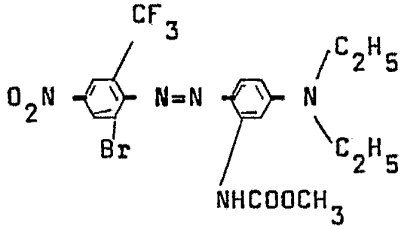
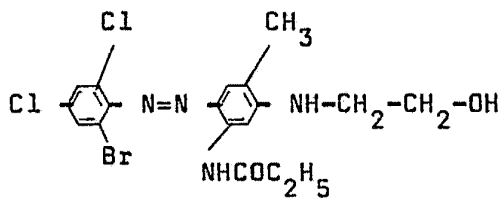
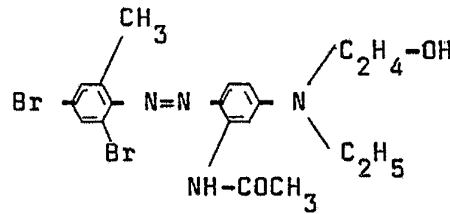
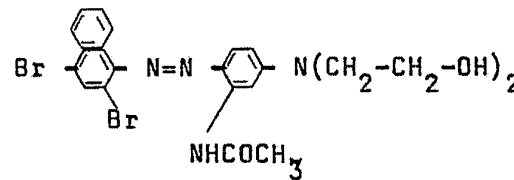
EJEMPLO	BASE DE NITROGENO	BASE DE NITROGENO
19		4-Metil-quinoli <u>na</u>
20		Piridina
21		1-Metil-benzimi- dazol
22		1-Metil-imidazol



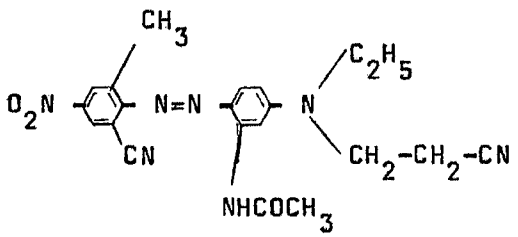
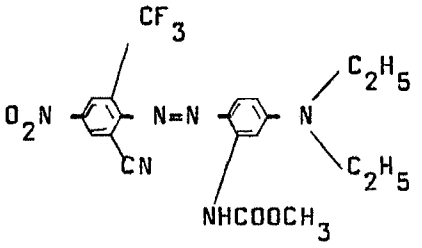
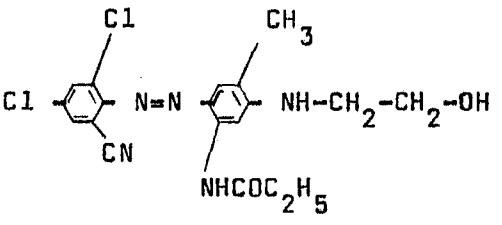
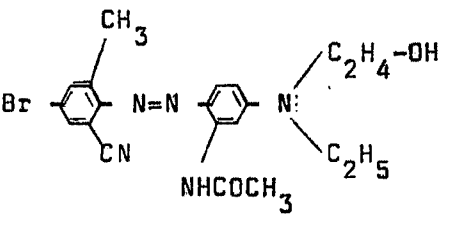
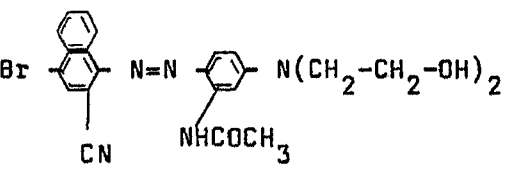
COLORANTE FINAL	COLOR DE LA SOLUCION EN DMF
	<p>azul</p>
	<p>azul</p>
	<p>azul</p>
	<p>azul</p>



10024

EJEMPLO	PRODUCTO DE PARTIDA	BASE DE NITROGENO
23		2-Metil-imidazol
24		4-Metil-piridina
25		4,5-Dimetil-tiazol
26		3-Cyan-piridina
27		Piridina

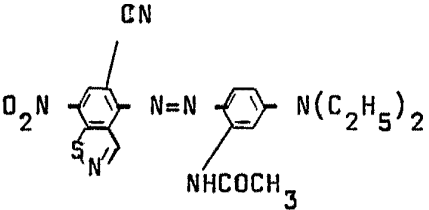
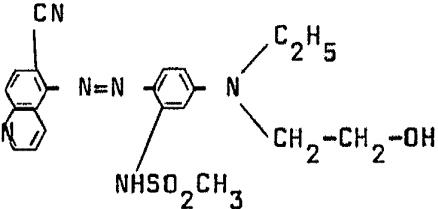
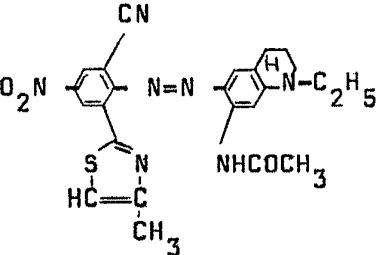
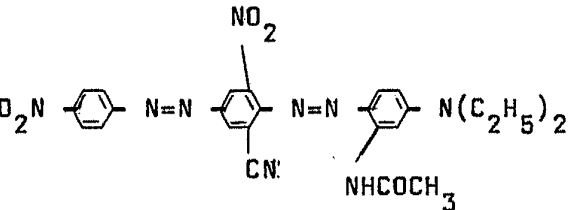
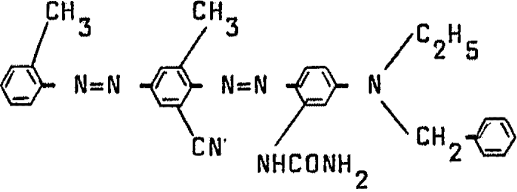


COLORANTE FINAL	COLOR DE LA SOLUCION EN DMF
	violeta
	azul
	rojo
	rojo
	violeta



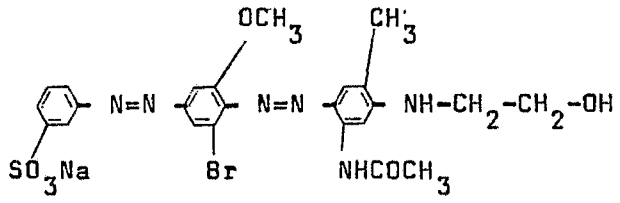
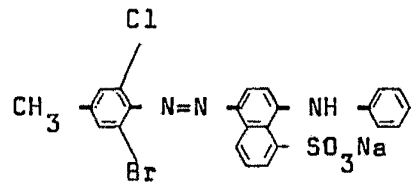
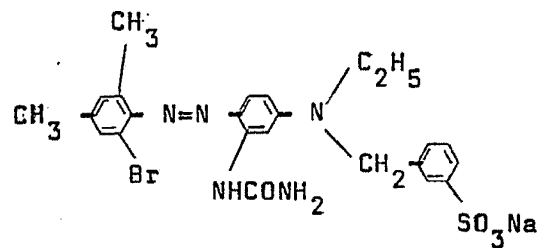
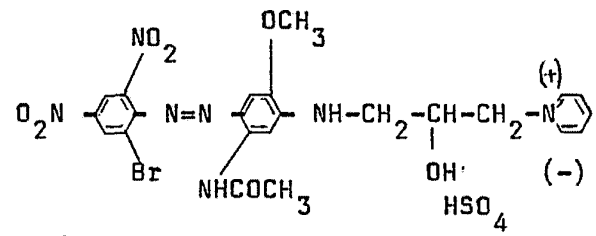
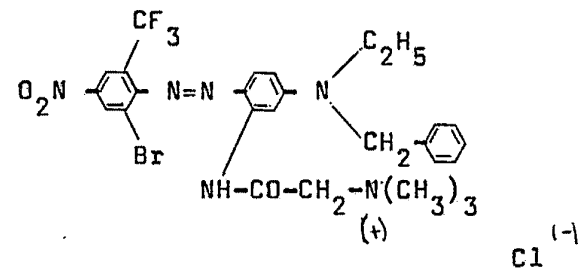
EJEMPLO	PRODUCTO DE PARTIDA	BASE DE NITROGENO
28		Imidazol
29		1,2-Dimetil-imidazol
30		2-Metil-imidazol
31		Piridina
32		Piridina



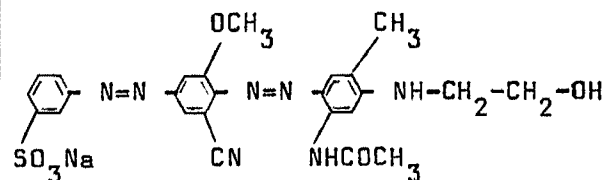
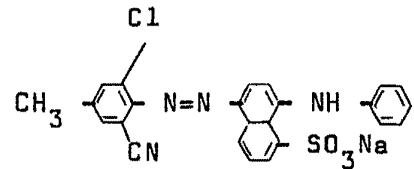
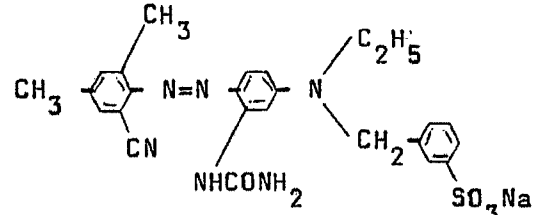
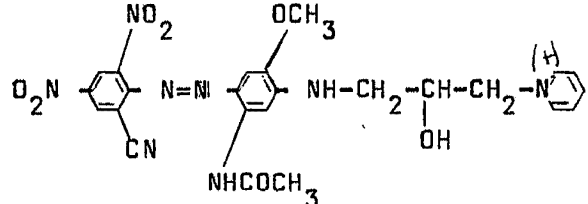
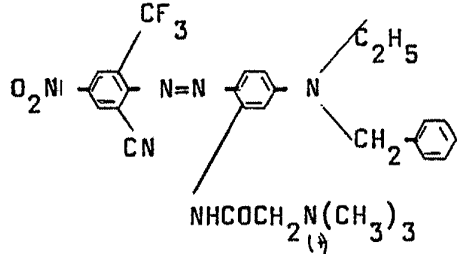
COLORANTE FINAL	COLOR DE LA SOLUCION EN DMF
	AZUL
	ROJO
	AZUL
	VERDE AZULADO
	VIOLETA

157024



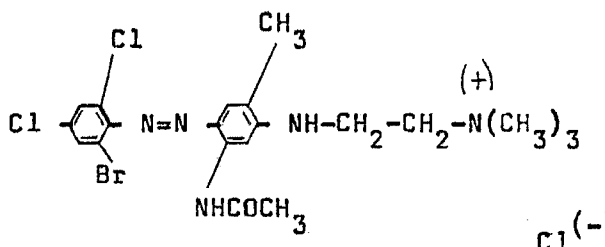
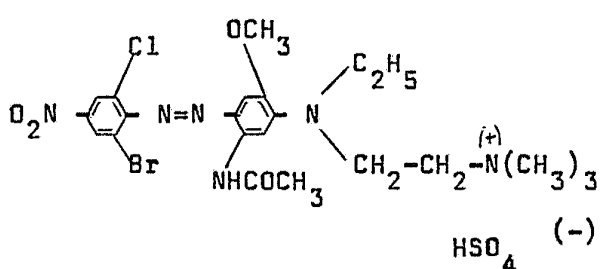
EJEMPLO	PRODUCTO DE PARTIDA	BASE DE NITROGENO
33		Piridina
34		Imidazol
35		1-Metil-imidazol
36		1,2,3-Trimetil-indolenina
37		Imidazol



COLORANTE FINAL	COLOR DE LA SOLUCION EN DMF
	violeta
	azul
	rojo
	azul Cl ⁽⁻⁾
	azul Cl ⁽⁻⁾



4202

EJEMPLO	PRODUCTO DE PARTIDA	BASE DE NITROGENO
38	 <p>(+) Cl(-)</p>	1,2-Dimetil-imidazol
39	 <p>(+) HSO₄(-)</p>	Piridina



105-21

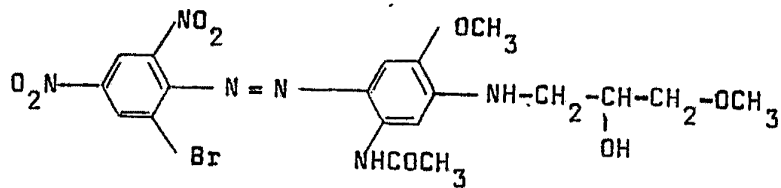
COLORANTE FINAL	COLOR DE LA SOLUCION EN DMF
<p data-bbox="287 414 877 660"></p>	<p data-bbox="1220 504 1300 548">rojo</p>
<p data-bbox="287 728 877 996"></p>	<p data-bbox="1220 806 1300 851">azul</p>



EJEMPLO 40

335 g de una torta de filtración húme-
da, que contiene 54 g del colorante de fórmula

5



10

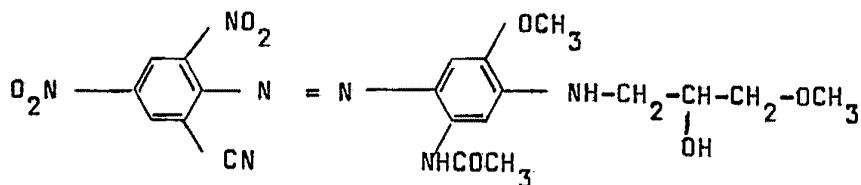
10 de cianuro de cobre-(I) y 5 g de un producto de condensa-
ción de ácido 2-nafteno-6-sulfónico, cresol y formaldehído se
agitan en 100 cc de etilenglicolmonometiléter y 100 cc de - -
agua.

15

Después de agregar 50 cc de piridina -
se calienta la mezcla de reacción a 30 - 40° C hasta que en -
el cromatograma de capa delgada solamente se aprecie como má-
ximo un residuo del colorante de partida. El precipitado se -
separa por filtración y bajo agitación se introduce en una so-
lución de 50 cc de ácido clorhídrico al 30 % y 40 g de FeCl₃
en 200 cc de agua de hielo. Después de agitar durante la no-
che se separa por succión el colorante resultante de fórmula

20

25



30

se lava primeramente con ácido clorhídrico diluido y después
neutro con agua. Después de secar se obtiene un polvo oscuro
que tiñe las fibras de polietilentereftalato en tonalidades



verdes azuladas.

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 indi-
cadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto
no alteren su principio fundamental. También se hace constar
que el invento corresponde a una solicitud de patente presen-
tada en Alemania con fecha 3 de marzo de 1.973, bajo el núme-
10 ro P 23 10 745.1, acogándose por 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 sobre:
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS AZOICOS QUE COM-
15 TIENEN COMO MINIMO UN GRUPO CIANO EN LA POSICION ORTO CON RE-
LACION AL PUENTE AZOICO; caracterizándose por lo siguiente :

1ª .- Procedimiento para la obtención
de compuestos azoicos que contienen como mínimo un grupo ciano
en la posición orto con relación al puente azoico, caracteri-
20 zado porque los correspondientes compuestos orto-halógenozoi-
cos se hacen reaccionar con CuCN o sistemas formadores de - -
CuCN en presencia de bases de nitrógeno y en caso dado agen--
tes tensioactivos en un medio acuoso bajo intercambio de como
mínimo uno de los sustituyentes de halógeno en la posición or-
25 to con relación al puente azoico por un grupo ciano.

2ª .- Procedimiento según la reivindi-
cación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos
azoicos, de fórmula

30

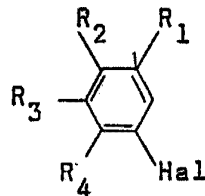




423024

en la que D significa el resto

5



10

donde R₁ significa alquilo, alcoxi, F, J, Cl, Br, CF₃, CN, ni-
tro, sulfo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, dialquilaminosul-
fonilo, ariloxisulfonilo, carboxilo, alquilcarbonilo, alcoxi-
carbonilo, dialquilaminocarbonilo o arilocarbonilo.

15

R₂ - R₄ significan hidrógeno, R₁, alquilcarbonilamino, aril--
carbonilamino, arilsulfonilamino, un grupo amonio o un grupo
arilazo y donde en cada caso dos restos R₁ - R₄ adyacentes --
conjuntamente pueden formar los miembros restantes de un sis-
tema de anillo carbocíclico o heterocíclico condensado,

20

Hal significa Cl, Br, o I y K es el resto de un componente de
copulación aromático que está libre de grupos fenólicos o bien
enólicos en posición orto con relación al puente azoico.

3^a .- Procedimiento según la reivindi-
cación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar colorantes
azoicos de fórmula

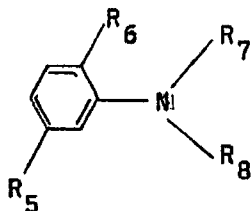


25

en la que D tiene el significado indicado en la reivindica- -
ción 2 y K significa el resto



423 24



5

donde R_5 significa hidrógeno, alcoxi, ariloxi, alquilcarbonil amino, aralquilcarbonilamino, cicloalquilcarbonilamino, arilcarbonilamino, heterilcarbonilamino, alcoxycarbonilamino alquis lfonilamino, arilsulfonilamino, aminocarbonilamino, CN, CF_3 , carbamilo, dialquilaminocarbonilo, alcoxycarbonilo, sulfamoilo, dialquilaminosulfonilo, alquilsulfonilo.

10

R_6 significa hidrógeno, alquilo, alcoxi, ariloxi, aralcoxi, halógeno, CN, Carboxilo, alcoxycarbonilo,,

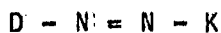
15

R_7 significa hidrógeno, alquilo, aralquilo, o arilo,

R_8 significa hidrógeno, alquilo, o aralquilo,

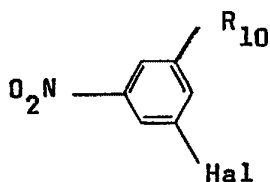
4ª .- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar colorantes azoicos de fórmula

20



en la que D significa el resto

25



donde R_{10} significa nitro, ciano, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, halógeno, alquilcarbonilo, arilcarbonilo, CF_3 , dialquil

30



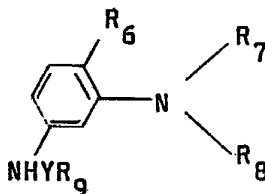


aminosulfonilo, dialquilaminocarbonilo, o calcoxicarbonilo,

Hal significa cloro, iodo o bromo y

K significa el resto

5



10

donde R_6 , R_7 y R_8 tienen el significado arriba indicado,

Y significa CO o SO_2 y

R_9 significa alquilo, aralquilo, arilo, heterilo, alcoxi, - - aralcoxi, ariloxi, amino, alquilamino, dialquilamino, cicloalquilamino, arilamino.

15

5ª .- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas de 10 - 110° C preferentemente 80 a 100° C.

20

6ª .- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como base de nitrógeno se emplean piridinas, quinolinas isoquinolinas, imidazoles o indoleninas.

25

7ª .- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como base de nitrógeno se emplea piridina.

30

8ª .- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como sistemas de CuCN se emplean mezclas de sales de Cu-(II) y cianuros alcalinos, mezclas de sales de Cu-(I) y cianuros alcalinos o mezclas de sales de Cu (II), cianuros alcalinos y agentes de reducción que transformen los iones de Cu-(II) en iones de Cu-(I).



9ª .- Procedimiento según la reivindi-
cación 1, caracterizado porque el medio acuoso contiene hasta
un 50 % en disolventes orgánicos.

5

10ª .- Procedimiento para la obtención
de compuestos azoicos que contienen como mínimo un grupo cia-
no en la posición orto con relación al puente azoico; tal y -
como queda sustancialmente indicado en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de treinta y dos -
hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 MAYO 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACCEDO Y CAÑEDEL
Por: Firmado: L. Guala Fernández