

440,366

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 917-Sp.

Int. Cl.:	C07C, C09B
-----------	------------

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPUESTOS ORGANICOS
INSOLUBLES EN AGUA, PRACTICAMENTE LIBRES DE COBRE

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

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos insolubles en agua, prácticamente libres de cobre, para cuya obtención se emplean compuestos de cobre-(I) como catalizadores y/o reactantes, en disolventes orgánicos po-

lares.

5 En especial se refiere la invención a un procedimiento para la obtención de compuestos de cianuro, practicamente libres de cobre, que se obtienen por reacción de cianuro de cobre-(I) o compuestos formadores de cianuro de cobre-(I) con compuestos de halógeno aromáticos insolubles en agua, especialmente colorantes o-halogenoazobencénicos, en tales disolventes, preferentemente aquellos que son capaces de disolver los compuestos de cobre-(II).

10 La presencia de sales de cobre en las sustancias orgánicas es, como es sabido, indeseable por distintas razones.

15 Esto se refiere especialmente a los colorantes cianozóicos anteriormente mencionados que, en caso de contener cobre, no pueden teñir frecuentemente en mezcla con otros colorantes sensibles a los iones de metal, ya que estos últimos tienden entonces a desplazamientos colorísticos. Frecuentemente se dañan también las fibras sintéticas que se tiñen con colorantes cuprosos o bien se observa una disminución de la solidez a la luz.

20 Para eliminar los compuestos de cobre-(I), debido a la síntesis de las sustancias orgánicas, ya se han propuesto varios procedimientos.

25 Por ejemplo, según la patente británica 1.125.683 se procede aquí precipitando, una vez terminada la reacción efectuada con sal de cobre-(I), el producto de reacción junto con las sales de cobre-(I), suspendiendo la torta de filtración en agua, transformando las sales de cobre-(I) mediante agentes de oxidación usuales en sales hidrosolubles del cobre-(II), o mediante formadores de complejos usuales en

30

compuestos complejos solubles en agua finamente separando el producto de reacción orgánico insoluble en agua, por filtración, y lavando hasta estar libre de cobre.

5 En principio es similar el procedimiento de la patente US 3,772,268 donde, sin embargo, se emplean formadores de complejos especiales.

10 Los procesos de descuprización conocidos tienen, sin embargo, además de la desventaja de ser procesos de dos etapas, el inconveniente de que todo el cobre pasa a las aguas residuales de la que, por su toxicidad, ha de ser separada por reacciones de precipitación.

15 Se ha descubierto ahora que en forma sencilla - sin aislamiento intermedio y sin recargar el agua residual con cobre - se pueden obtener productos de reacción prácticamente libres de cobre si, directamente después de terminar la reacción, efectuada en presencia de compuestos de cobre-(I), en disolventes orgánicos polares, la mezcla de reacción se mezcla con un agente de oxidación que transforma el compuesto de cobre-(I) en un compuesto de cobre-(II), soluble en el
20 medio de reacción, y el producto de reacción orgánico se deja cristalizar, o se agrega un disolvente, preferentemente orgánico, que precipite el producto de reacción orgánico pero no los compuestos de cobre-(II). En el empleo preferente de disolventes orgánicos se pueden elaborar los filtrados fácilmente por destilación.
25

30 Como disolventes orgánicos polares, en los cuales se efectúa la reacción catalizada con cobre-(I), entran en consideración los alcoholes de alto punto de ebullición (100-200°C) tales como por ejemplo, glicolmonoalquiléter y, ante todo, los disolventes apróticos que con los compuestos de cobre-

(II) forman sales o complejos allí solubles. Como tales son adecuadas las amidas de ácido carboxílico, en caso dado mono- o bisalquiladas en el nitrógeno, además, las lactamas, sulfóxidos dialquílicos, fosfatos trialquílicos y triamidas de ácido hexametilfosfórico. Como ejemplos sean mencionados:

5 dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, tetrametilúrea, sulfóxido dimetílico, tetrametilensulfona, fosfato trietílico, triamida de ácido hexametilfosfórico.

Tales complejos solubles entre sales metálicas y amidas de ácidos carboxílicos se conocen, por ejemplo, por la publicación alemana DAS 1.033.206.

10

Agentes de oxidación adecuados son las sales del hierro trivalente, tales como, por ejemplo, cloruro de hierro-(III), bromuro y sulfato de hierro-(III) dándose preferencia, por razones económicas, al cloruro de hierro-(III).

15

Como ulteriores medios de oxidación se dispone del aire o bien del oxígeno y de los peróxidos de naturaleza inorgánica, tales como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno o sus complejos de adición, tales como, por ejemplo, perboratos, pudiendose emplear estos solos o también en conexión con sustancias de efecto catalítico, tales como, por ejemplo, sales del hierro (II).

20

Para acelerar y completar la reacción se trabaja preferentemente en un reducido exceso - en una magnitud de hasta un 20% - de agente de oxidación, si bien con el empleo de cantidades equimolares de cloruro de hierro-(III) solo se obtienen valores de cobre reducidamente más altos. Además, en algunos casos, especialmente en presencia de sustancias de efecto reductor, será necesario un mayor exceso de agentes oxidantes.

25

30

La temperatura de reacción se puede variar entre amplios límites. Con preferencia, y por razones de una mejor manipulación se emplearán temperaturas entre 20 y 100°C.

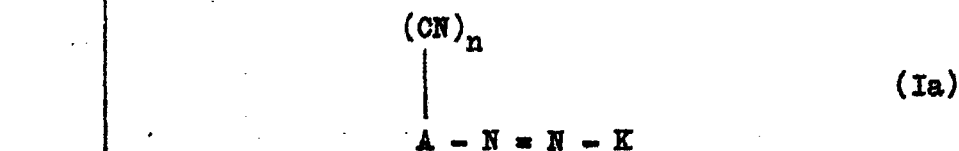
5 Disolventes adecuados para la precipitación del producto de reacción orgánico son los disolventes orgánicos polares, especialmente de fácil volaticidad, tales como acetona y cloroformo, preferentemente, sin embargo, los disolventes próticos polares, tales como alcoholes inferiores con 1 - 4 átomos de carbono.

10 También entran en consideración el agua y los ácidos acuosos.

El nuevo procedimiento es adecuado, como ya se ha mencionado, especialmente para descuprizar los productos de reacción I del intercambio halógeno-ciano



20 y aquí, muy especialmente, en los colorantes del tipo azobenzenico Ia, tal y como se describe, por ejemplo, en la patente británica arriba citada.



Aquí significan:

20 B= hidrógeno o un grupo alquilo, arilo, alcoxi, halógeno, nitro, ciano, acilamino, fosfinimino, sulfonamino, trifluoralquilo, sulfona, acilo, carboxilato, carboxilamina, sulfonamida y en especial el grupo -N=N-K

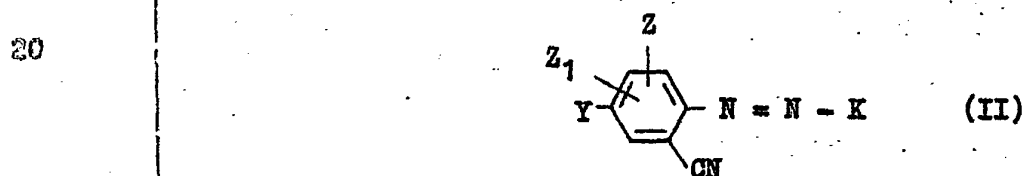
30

A= un resto carbocíclico aromático, preferentemente de la serie benceno o naftaleno o también un resto bencenoisotiazol, donde el sustituyente ciano se encuentra en la posición o con respecto a la función B, en caso de que B signifique -N=N-K.

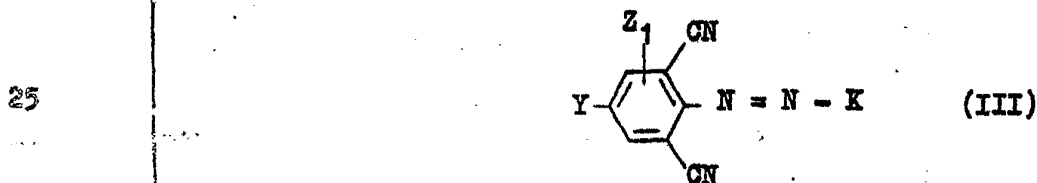
5 Bajo K se entiende el resto de un componente de copulación, preferentemente un resto p-amino-arileno N-sustituido; n puede tener los valores 1 y 2.

10 Los restos A y K pueden llevar, por lo demás, ulteriores sustituyentes usuales en los productos intermedios y colorantes azoicos, tales como grupos halógeno, alquilo, aralquilo, arilo, alcoxi, nitro, ciano, trifluoralquilo, sulfona, acilamino, acilo, amino primario, secundario y terciario, hidroxilo, ácido carboxílico, ácido sulfónico, carboxilato o carboxilamida o sulfonamida, en caso dado sustituidos, y heterociclos, tales como tiazolilo, tiadiazolilo y oxadiazolilo.

15 El nuevo procedimiento se ha acreditado especialmente para la obtención de colorantes de fórmula II



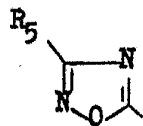
y de fórmula III



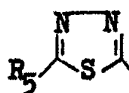
En estas fórmulas significan:

30 Y=hidrógeno o un grupo -NO₂, -CN, -R₁, OR₁, -CF₃, -SO₂R₁, -SO₂N^{R2}₂R₃,
-F, -Cl, -Br o -COR₄, donde R₁ significa un resto alquile,

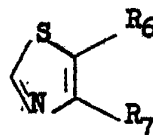
aralquilo o arilo, en caso dado sustituido, R_2 y R_3 significan hidrógeno o sustituyentes iguales o diferentes que juntos pueden formar también parte de un anillo heterocíclico y R_4 significa hidrógeno, $-OH$, o el resto R_1 , $-OR_1$ ó $-N \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$, Z significa hidrógeno o sustituyentes, entre éstos preferentemente los grupos $-NO_2$, $-CN$, $-R_1$, $-OR_1$, $-CF_3$, $-SO_2R_1$, $-SO_2N \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$, $-Cl$, $-Br$, $-COR_4$ y los heterocícllos de fórmulas IV, V y VI



(IV)



(V)



(VI)

donde R_5 significa hidrógeno ó R_1 , R_6 significan metilo ó también junto con R_7 representan un anillo bencénico condensado y R_7 significa $-CO_2CH_3$ ó $-CO_2C_2H_5$, Z_1 significa hidrógeno o sustituyentes, entre estos preferentemente los grupos $-NO_2$, $-CN$, $-R_1$, $-OR_1$, $-CF_3$, $-SO_2R_1$, $-SO_2N \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$, $-Cl$, $-Br$, $-COR_4$ y donde Z y Z_1 pueden formar juntos también un anillo isotiazólico condensable, K tiene el significado ya indicado.

Especialmente sencilla y ventajosa ha demostrado ser aquí la siguiente variante:

Después del intercambio de ciano en dimetilformamida se precipita el compuesto que contiene grupos ciano con metanol, se oxida entonces el cobre-(I) mediante adición de cloruro (III) y después de lavar con metanol, agua y, en caso dado, ácido mineral diluido, el producto que contiene grupos ciano se separa por succión.

El nuevo procedimiento representa una mejora decisiva, pues permite la obtención de compuestos conteniendo grupos

ciano muy pobres en cobre, especialmente colorantes cianazólicos con un contenido en cobre residual de $< 0,1\%$, sin aislamiento intermedio, en un procedimiento de un solo recipiente.

Como segunda ventaja esencial se logra frecuentemente una mejora del rendimiento que probablemente tiene su origen en el efecto de precipitación, como sal debido a la alta concentración en sales cúpricas y férricas.

Como una precipitación de los compuestos que contienen grupos ciano se efectúa preferentemente con disolventes orgánicos polares, tales, como por ejemplo metano, se mantienen disueltas en la fase orgánica todas las sales de los metales pesados, así como un eventual exceso en cianuro. El disolvente o también la mezcla de disolventes, tales como dimetilformamida/metanol, que se obtiene en el filtrado del compuesto que contiene grupos ciano, se pueden recuperar o bien separar entonces fácilmente por destilación. Se obtiene como ulterior ventaja esencial que en este procedimiento no resultan aguas residuales tóxicas conteniendo metales pesados o cianuros.

Ejemplo 1

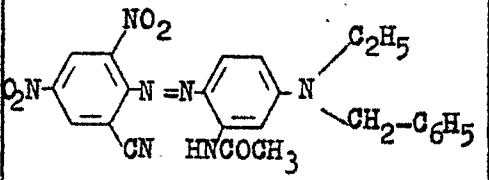
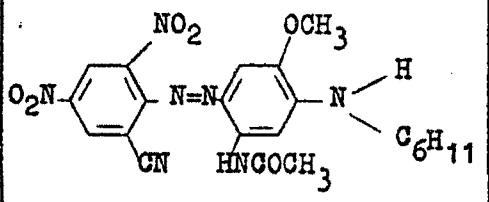
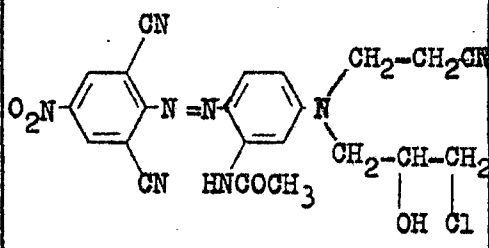
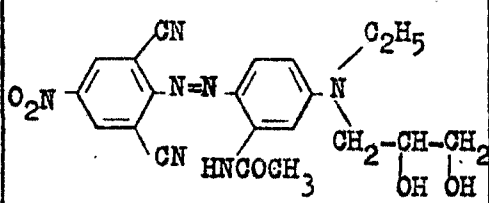
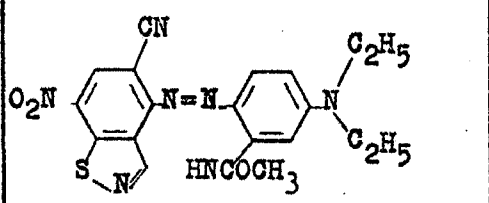
En un matraz de sulfonación de 2,5 litros de capacidad, dotado de termómetro y refrigerador de reflujo se introducen 500 cc de dimetilformamida, 277 g de 3-acetamido-4-(2'-bromo-4', 6--dinitrofenilazo)-N,N-dietilanilina y 19,7 g de imidazol. Bajo agitación se calienta a 70°C , se agregan 52 g de cianuro de cobre-(I) y se calienta a 105°C . Después de 10 minutos ha terminado la reacción. Se deja enfriar a 75° se agrega entonces 1 litro de metanol y se sigue dejando enfriar bajo agitación a temperatura ambiente. 105 g de cloruro de hierro-(III) anhidro se introducen entonces lentamente de manera

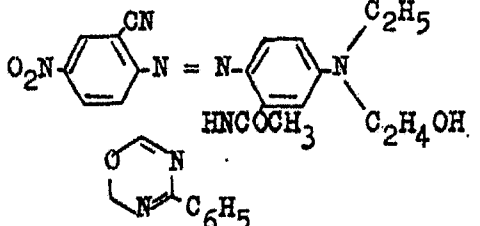
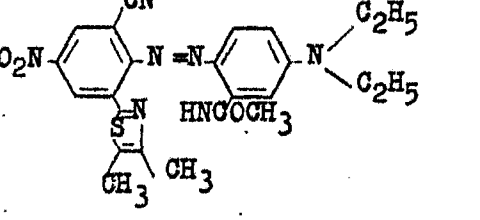
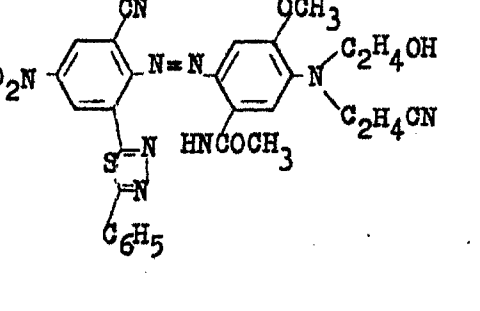
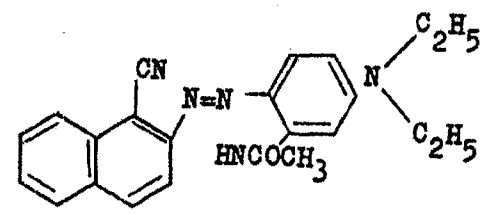
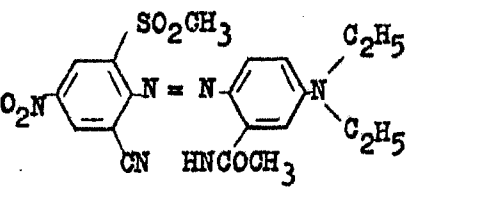
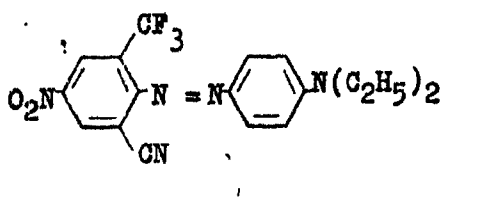
que la temperatura no sobrepase los 70°C. La mezcla de reacción se agita a continuación aun durante 12 horas a temperatura ambiente. Se separa por succión se lava con 200 cc de metanol, con 500 cc de ácido clorhídrico al 10 % y 4 litros de agua. El rendimiento en colorante seco es de 215 g (87 % de la teoría) el contenido en cobre es de un 0,02%, el contenido en hierro de un 0,06 %.

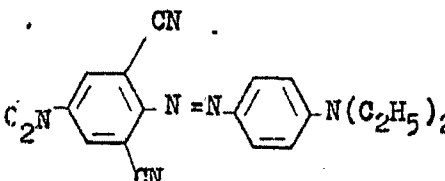
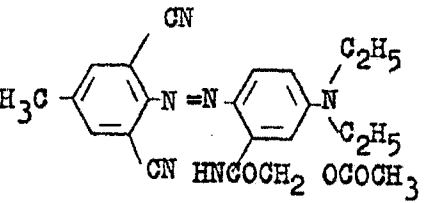
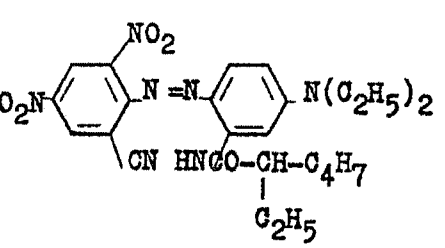
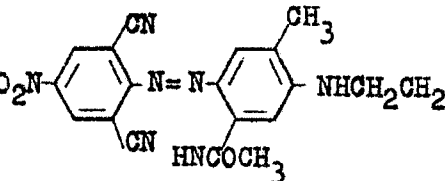
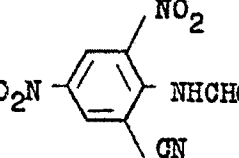
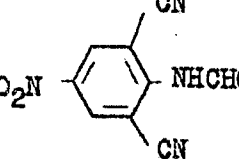
Ejemplo 2

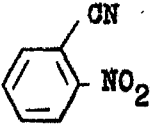

En un matraz de sulfonación de 2 litros de capacidad, dotado de agitador, termómetro y refrigerador de reflujo se agitan 297 g de 3-acetamido-4-(2'6'-dibromo-4-nitrofenilazo)-N,N-dietilanilina y 40,6 g de imidazol en 700 cc de dimetilformamida. Después se esparcen 105 g de cianuro de cobre-(I) y se calienta en 30 minutos a 95°C. Bajo agitación se mantiene esta temperatura durante una hora, se deja enfriar a 80° y el colorante se precipita mediante adición de 1 litro de metanol. Después de enfriar más hasta 35° C se introducen bajo agitación, en porciones, 208 g de cloruro de hierro (III), sublimado, con lo que la temperatura sube a 60°C. Para la homogenización se agita aún durante 2 horas a 60 - 70°C. Después de enfriar a temperatura ambiente se separa el colorante por succión, se exprime bien y se lava con 300 cc de metanol y después con 500 cc de agua. Después de secar en vacío quedan 200 g (85 % de la teoría) de colorante. El contenido en cobre asciende a un 0,1 %, el de hierro a un 0,08 %.

Trabajando en forma análoga o similar se pueden obtener los colorantes y productos intermedios mencionados en la tabla a continuación en buenos rendimientos y con bajos contenidos en cobre y hierro:

Ejemplo	Constitución	Contenido Cu en %	Contenido en Fe en %
3		0,08	0,07
4		0,1	0,1
5		0,02	0,05
6		0,1	0,09
7		< 0,1	< 0,1

Ejemplo	Constitución	Contenido Cu en %	Contenido en Fe en %
8		<0,1	<0,1
9		<0,1	<0,1
10		<0,1	<0,1
11		<0,1	<0,1
12		<0,1	<0,1
13		<0,1	<0,1

Ejemplo	Constitución	Contenido Cu en %	Contenido en Fe en %
14		<0,1	<0,1
15		<0,1	<0,1
16		<0,1	<0,1
17		<0,1	<0,1
18		<0,1	<0,1
19		<0,1	<0,1

Ejemplo	Constitución	Contenido Cu en %	Contenido en Fe en %
5 20		<0,1	<0,1
10 21		<0,1	<0,1

Ejemplo 22

En una solución de 23,5 g de 2-bromo-4-cloro-formanilida en 50 cc de dimetilformamida se introducen a 100°C 6,3 g de polvo de cobre y se agita durante 10 horas a esta temperatura. Después se enfría, se diluye con 100 cc de metanol y se introducen 18 g de cloruro de hierro-(III) anhidro. Se agita durante la noche a temperatura ambiente, el residuo se separa por filtración y se lava ulteriormente con ácido clorhídrico diluido, frío, y agua. Se obtiene en un rendimiento del 80% 2,2'-di-(formilamino)-5,5'-difenilo libre de cobre (Cu < 0,1%). En la descuprización oxidativa usual en ácido clorhídrico caliente con agua se saponifica por el contrario el grupo formilamino.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no al-

5 teren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 24 40 270.8 de 22 de Agosto de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPUESTOS ORGANICOS INSOLUBLES EN AGUA, PRACTICAMENTE LIBRES DE COBRE; caracterizándose por lo siguiente:

10 1.- Procedimiento de obtención de compuestos orgánicos insolubles en agua, prácticamente libres de cobre, en cuya obtención se emplean compuestos de cobre-(I) como catalizadores y/o reactantes, en disolventes orgánicos polares, caracterizado porque la mezcla de reacción que contiene el
15 cobre-(I) se mezcla con un agente de oxidación que transforme el compuesto de cobre-(I) en un compuesto de cobre-(II) soluble en el medio de reacción, y el producto de reacción orgánica se deja cristalizar o bien se agrega un disolvente orgánico que precipite el producto de reacción orgánico, pero no
20 el compuesto de cobre-(II).

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean mezclas de reacción que contienen compuestos que corresponden a la fórmula

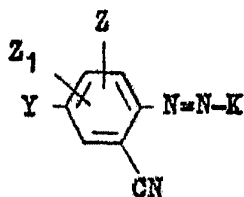


A - B

30 donde A= un resto aromático-carbocíclico, preferentemente de la serie bencénica o naftalénico o también un resto bencenotiazol, donde los sustituyentes ciano se encuentran en la posición o con respecto a la función B en caso de que B=-N=N-K

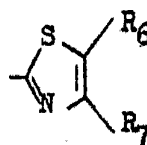
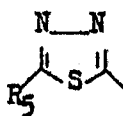
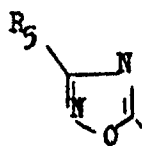
= hidrógeno o un grupo alquilo, arilo, alcoxi, halógeno, nitro, ciano, acilamino, foafinimino, sulfonamino, trifluoralquilo, sulfona, acilo, carboxilato, carbonamida o sulfonamida y preferentemente en grupo $-N=N-K$, donde K = el resto de un componente de copulación, preferentemente un resto p-aminoarileno N-sustituido y n = los números 1 ó 2-, y que se forman en el intercambio halógeno-ciano por la acción del cianuro de cobre-(I) o compuestos formadores de cianuro de cobre-(I) sobre los compuestos de halógeno correspondiente.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se emplean mezclas de reacción que contienen compuestos que corresponden a la fórmula



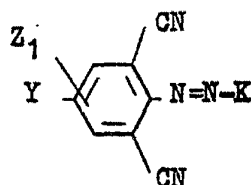
donde Y = hidrógeno o el grupo $-NO_2$, $-CN$, $-R_1$, $-OR_1$, $-CF_3$, $-SO_2R_1$, $-SO_2N\begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$, $-F$, $-Cl$, $-Br$ ó $-COR_4$, donde R_1 significa un resto alquilo, aralquilo o arilo, R_2 y R_3 significan hidrógeno o sustituyentes iguales o diferentes que juntos también pueden ser componentes de un anillo heterocíclico, y R_4 significa hidrógeno, $-OH$, el resto $-R_1$, $-OR_1$ ó $-N\begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$

Z = hidrógeno o sustituyentes, entre estos preferentemente los grupos $-NO_2$, $-CN$, $-R_1$, $-OR_1$, $-CF_3$, $-SO_2R_1$, $-SO_2N\begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$, $-Cl$, $-Br$, $-COR_4$ y heterocíclcos de fórmulas



donde R_5 significa hidrógeno o R_1 , R_6 significa metilo o también junto con R_7 significa $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ó $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Z = hidrógeno o sustituyentes, entre estos preferentemente los grupos $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{R}_1$, $-\text{OR}_1$, $-\text{CF}_3$, $-\text{SO}_2\text{R}_1$, $-\text{SO}_2\text{N} \begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{COR}_4$ y donde Z y Z_1 también juntos pueden formar un anillo isotiazólico condensado, y que se forman en el intercambio halógeno-ciano por la acción de cianuro de cobre-(I) o compuestos formadores de cianuro de cobre-(I) sobre los correspondientes colorantes o-halogenoazoicos,

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se emplean mezclas de reacción conteniendo compuestos de fórmula



donde Y , Z_1 y K tienen los significados indicados en la reivindicación 3 que se forman en el intercambio halógeno-ciano por la acción de cianuro de cobre-(I) o compuestos formadores de cianuro de cobre-(I) sobre los correspondientes colorantes o-halogenoazoicos.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque como disolventes orgánicos polares, donde se realiza la reacción con compuestos de cobre-(I) y que con compuestos de cobre-(II) forman sales o complejos en ellos solubles, se emplean alcoholes de alto punto de ebullición, tales como glicolmonoalquíter.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque como disolventes orgánicos polares en los cuales se efectúa la reacción con compuestos de cobre-(I)

y que con compuestos de cobre-(II) forman sales ó complejos en ellos solubles, se emplean disolventes apróticos.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se emplean carboxilamidas alquiladas en el nitrógeno, sulfóxidos dialquílicos, tetrametilensulfona, trialquilfosfatos o triamidas de ácido hexaalquilfosfórico.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente de oxidación se emplea cloruro de hierro-(III).

10 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la precipitación del compuesto orgánico practicamente libre de cobre, se emplean disolventes próticos.

15 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque como disolventes próticos se emplean alcoholes inferiores con 1 - 4 átomos de carbono.

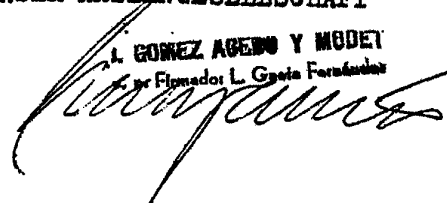
11.- Procedimiento de obtención de compuestos orgánicos insolubles en agua, practicamente libres de cobre, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20 Esta Memoria consta de 17 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 NOV. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ AGUDO Y MODET
Firmados L. Gasta Fernández



5

10

15

20

25