

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 16 031.0	12 de abril de 1.975	ALEMANIA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B	

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS LIBRES DE GRUPOS ACIDO SULFONICO

(71) SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)

Klaus Leverenz

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de colorantes azóicos libres de grupos ácido sulfónico mediante diazotación, copulación y ulterior intercambio nucleófilo de un átomo de halógeno, en posición o
5 con respecto al grupo azóico, del componente diazóico, que se caracteriza porque todas las etapas de reacción se realizan en un disolvente dipolar orgánico neutro, bajo la condición de que al emplear componentes diazóicos no diazotables o sólo en forma incompleta en ácidos minerales acuosos di-
10 luídos como medio de diazotación se empleen disolventes apróticos, que no formen reacción química con la sal diazónica de estos componentes.

El nuevo procedimiento es especialmente adecuado para la obtención de colorantes azóicos libres de grupos
15 ácido sulfónico, cuyo componente diazóico en la posición orto con respecto al puente azóico presenta como mínimo un grupo ciano, nitro o sulfona.

Aquí se procede diazotando una amina aromático-carbocíclica o aromático-heterocíclica diazotable, que en
20 la posición orto con respecto al grupo amino lleva un átomo de halógeno, en uno de los disolventes orgánicos arriba definidos, la solución o bien dispersión de la sal diazónica se reúne con el correspondiente componente de copulación, durante o después de la reacción de copulación se neutrali-
25 za el ácido empleado en la diazotación y en el colorante o-halogenoazóico resultante, sin aislamiento intermedio, se intercambia el o los sustituyentes de o-halógeno por grupos nitro, sulfonilo o, preferentemente, ciano.

Mientras la diazotación de tales aminas, que normalmente ya son diazotables en ácidos minerales acuosos di-
30

luídos, se puede realizar prácticamente en todos los disolventes dipolares neutros usuales, las aminas débilmente básicas, es decir, aquéllas que no se pueden diazotar o sólo en forma incompleta en los ácidos mencionados, sólo se diazotan en disolventes apróticos dipolares, que con respecto a las sales diazónicas que se forman son químicamente indiferentes, tal como, por ejemplo, en nitrilos de ácido carboxílico alifáticos inferiores así como en 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno y sus derivados.

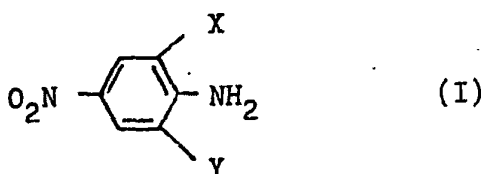
Como ejemplo sean mencionados: acetonitrilo, propionitrilo, β -hidroxipropionitrilo, 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno, 1,1-dióxido de 2-metil-, 3-metil- y 2,5-dimetiltetrahidrotiofeno, teniendo preferencia el 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno insustituído. El disolvente que sea más adecuado para cada caso individual se puede determinar fácilmente mediante un simple ensayo. Aquí se deberá aún poder demostrar en el correspondiente preparado de diazotación la sal diazónica como mínimo después de reposar durante 24 horas a 0°C.

Preferentemente los disolventes serán miscibles con agua. En caso necesario (tal como, por ejemplo, para reducir el punto de congelación), se pueden agregar reducidas cantidades (aproximadamente 1 mol por mol de amina) de un ácido carboxílico inferior, por ejemplo, ácido fórmico o ácido acético.

La cantidad del disolvente se dimensionará, de manera que se forme un sistema de buena agitación. Por lo general, es suficiente de 1,5 a 2 veces la cantidad en peso (referido a la amina). Hacia arriba no se impone prácticamente ningún límite.

5 Como componentes diazóticos son adecuados en el procedimiento de la presente invención, ante todo, las 2-cloro-, 2-iodo- y, especialmente, 2-bromoanilinas, que en el núcleo bencénico pueden llevar ulteriores sustituyentes no iónicos usuales en la química de los azóicos.

Especialmente adecuadas son las aminas no diazotables en ácidos minerales acuosos diluidos de fórmula



10 donde X significa Cl, Br o I (preferentemente Br) e Y significa F, Cl, Br, CF_3 , CN, NO_2 , COR_5 o SO_2R_5 (preferentemente Br, SO_2R_5 y NO_2), donde R_5 significa C_1-C_4 -alquilo, ciclohexilo, fenilo, clorofenilo, toliilo o metoxifenilo.

15 Agentes de diazotación adecuados son los ésteres de ácido nitroso de alcoholes alifáticos, cloruro nitrosílico y, ante todo, ácido nitrosilsulfúrico.

Las temperaturas de diazotación se encuentran entre -20 y $30^\circ C$, preferentemente entre -10 y $10^\circ C$.

Componentes diazóticos adecuados son:

- 2,4-dinitro-6-cloro-anilina
- 20 2,4-dinitro-6-bromo-anilina
- 2,4-dinitro-6-iodo-anilina
- 2-bromo-4-nitro-6-cian-anilina
- 2-metilsulfonil-4-nitro-6-bromo-anilina
- 2-trifluoro-4-nitro-6-bromo-anilina
- 25 2,6-dicloro-4-nitro-anilina

2,6-dibromo-4-nitro-anilina

2-cloro-6-bromo-4-nitro-anilina

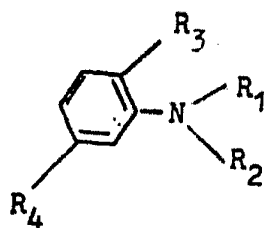
La reacción de copulación se puede efectuar, en principio, en el mismo disolvente como la diazotación.

5 Frecuentemente es, sin embargo, recomendable realizar la reacción de copulación en otro disolvente conocido como más adecuado para la ulterior reacción de intercambio, que en la mayoría de los casos sea también más económico o más fácilmente redestilable que el derivado de tiofeno empleado preferentemente para la diazotación.

10 Tales disolventes son, por ejemplo, sulfóxido dimetílico, N-metilpirrolidona, tetrametilúrea, etilenglicolmonoetiléter, dietilenglicolmonometiléter (o -etiléter), piridina, N-formilmorfolina y, preferentemente, dimetilformamida. La copulación se efectúa, por lo general, en el mismo

15 margen de temperatura como la diazotación. Componentes de copulación adecuados son los componentes de copulación usuales en la química de los colorantes de dispersión, tales como, por ejemplo, aquéllos de la serie anilina, especialmente

20 aquéllos de fórmula general



(II)

donde R_1 significa H, C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alquilo sustituido en forma sencilla por OH, Cl, $OCOR_5$, OCO_2R_5 , $CONH_2$, $CONHR_5$, $CNOR_5$ o fenil- C_1-C_4 -alquilo, R_2 significa R_1 , ci-

ciclohexilo o fenilo, R_3 significa H, CH_3 , OCH_3 u OC_2H_5 , R_4 significa H, CH_3 , Cl, OCH_3 , OC_2H_5 , CN, $NHCOR_5$, $NHCO_2R_5$, $NHSO_2R_5$, $NHCCNH_2$ o $NHCONHR_5$ y R_5 significa C_1-C_4 -alquilo, ciclohexilo, fenilo, clorofenilo, toliilo o metoxifenilo.

5 Tienen especial preferencia aquéllos componentes de copulación de fórmula II, donde R_4 significa $NHCOR_5$ o $NHCO_2R_5$.

Componentes de copulación adecuados son aquéllos que se describen en las publicaciones alemanas
10 DOS 1 644 177, DAS 1 544 563, DAS 1 290 915.

Para la reacción de intercambio a continuación es conveniente amortiguar el ácido que proviene de la diazotación durante o después de la copulación. En los componentes de copulación de fórmula II a emplear con preferencia con
15 un grupo acilamino R_4 la amortiguación para evitar las reacciones secundarias es ya obligatoriamente necesaria durante la copulación. Para la amortiguación son adecuadas las bases orgánicas o inorgánicas, tales como piridina, imidazol, trietilamina, trietanolamina, carbonatos alcalinos, amóni-
20 cos, alcalinotérreos y de cinc, acetatos alcalinos, amoniaco, hidróxidos alcalinos, óxidos de alcali térreo y óxidos de cinc, entendiéndose bajo "alcali" preferentemente Na y K y bajo "alcali térreo" preferentemente Mg.

Las reacciones de intercambio a realizar preferentemente, esto es, el intercambio de halógeno por un grupo
25 CN, NO_2 o sulfona son en sí conocidos y ya se han descrito en las publicaciones alemanas DOS 1 544 563, DOS 1 809 921 y en la patente británica 1 226 950.

En la realización práctica de esta etapa de reacción se introduce en la solución o suspensión previamente
30

5 amortiguada del colorante o-halogenoazóico obtenido el agente nucleófilo deseado, por ejemplo, cianuro de metal (preferentemente CuCN o $\text{Zn}(\text{CN})_2/\text{CuCN}$), nitrito de metal (por ejemplo, nitrito sódico, en caso dado en presencia de sales de cobre I), sulfinatos de metal (por ejemplo, NaSO_2CH_3 o $\text{Zn}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$, en caso dado en presencia de sales de cobre I) y se deja reaccionar, en caso dado, a temperatura más elevada, hasta que haya terminado el intercambio deseado.

10 En el "intercambio de ciano" a realizar con preferencia se encuentran las temperaturas de reacción preferentemente entre 40 y 120°C. Los tiempos de reacción ascienden desde 10 minutos hasta 2 ó 3 horas.

15 Los cianuros de metal aquí empleados, tales como CuCN y $\text{Zn}(\text{CN})_2$, se emplean preferentemente como tales. Pero estos agentes también se pueden producir en el medio de reacción empleando mezclas de sales de cobre I o sales de cinc y cianuros alcalinos. El desarrollo de la reacción de intercambio se sigue convenientemente por cromatografía de capa delgada.

20 Puede ser ventajoso efectuar el intercambio en presencia de bases orgánicas tales como piridina o imidazol.

25 El aislamiento de los productos de reacción se efectúa en forma en sí conocida, por ejemplo, por precipitación con agua y/o metanol, en caso dado oxidación de las sales de cobre I (por ejemplo, con cloruro de hierro III), filtración y elaboración destilativa de las lejías madre.

30 El nuevo procedimiento se caracteriza en comparación con el modo de trabajo hasta ahora usual por una más reducida contaminación de las aguas residuales, ya que los disolventes empleados se pueden recuperar ampliamente por

destilación, quedándose las sales orgánicas e inorgánicas en el residuo de la destilación, de las que, en caso dado, se pueden elaborar en forma adecuada.

5 Además, el procedimiento de la presente invención es considerablemente más económico que el modo de trabajo convencional, ya que, como mínimo, la reacción de copulación y la reacción de intercambio, en caso dado, sin embargo, también la reacción de diazotación, se pueden realizar como
10 reacción en un sólo recipiente, es decir, que se suprimen costes y aparatos para el aislamiento intermedio y secado de los colorantes antes de la reacción de intercambio.

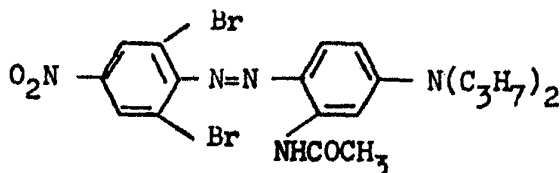
También desde los puntos de vista técnicos de seguridad, el procedimiento de la presente invención es superior a los tradicionales.

15 Los colorantes obtenidos según el nuevo procedimientos son, en su mayor parte, conocidos y son excelentemente adecuados para teñir materiales fibrosos sintéticos. Los tipos de colorantes de dispersión a preparar preferentemente son, por ejemplo, excelentes colorantes para poliéster.

20 Ejemplo 1

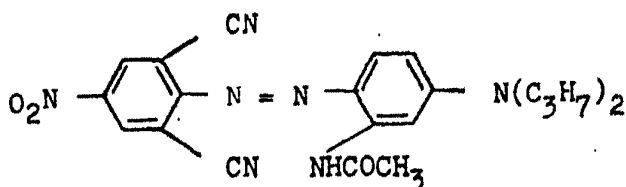
47,2 g de 2,6-dibromo-4-nitro-anilina se suspenden en 85 cc de 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno. A 10-15°C se agregan, en el transcurso de 90 minutos, 25 cc de ácido nitrosilsulfúrico al 45 % y se agita durante otros 90 minutos
25 entre 0 y 10°C. La solución de sal diazónica obtenida se agrega, en caso dado después de clarificación por filtración, entre 0 y 5°C en el transcurso de 60 minutos a una mezcla de 40 g de 3-(di-n-propilamino)-acetanilida, 40,7 g de óxido de cinc, 2 g de úrea y 150 cc de dimetilformamida (DMF). Terminada la copulación se obtiene una suspensión marrón rojiza
30

del colorante de fórmula



5 Se agregan 9,8 g de carbonato amónico y se calienta durante 30 minutos a 50°C. Se agrega entonces una mezcla de 17,6 g de cianuro de cinc y 2,5 g de cianuro de cobre I y se calienta en 15 minutos a 105°C. Después de agitar durante 2 horas a esta temperatura ha terminado la reacción según el cromatograma de capa delgada. Después de enfriar a 80°C se precipita el colorante mediante adición de 200 cc de metanol. Terminada la cristalización se separa por succión el precipitado azul oscuro, se lava primeramente con metanol, después con ácido clorhídrico al 10 % y finalmente con agua y se seca. Se obtienen 44 g del colorante de fórmula

10



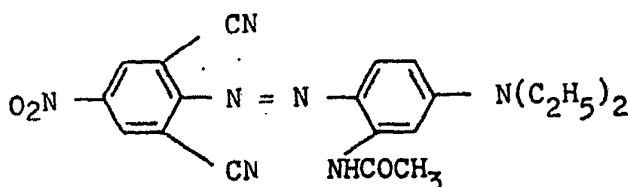
15

que tiñe el poliéster en tonalidades azules claras.

Resultados similares se obtienen si en este ejemplo el DMF se sustituye por 125 cc de N-metilpirrolidona o bien 175 cc de sulfóxido dimetílico.

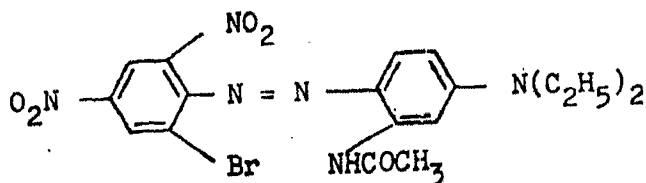
Ejemplo 2

13 g de 2,6-dibromo-4-nitro-anilina se diazotan en 25 cc de 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno a 0-10°C en 2,5 horas con 8 cc de ácido nitrosilsulfúrico al 45 %. La solución de sal diazónica obtenida se agrega a 0-10°C en el transcurso de 15 minutos a una mezcla de 10,7 g de 3-dietil-amino-acetanilida, 0,5 g de úrea, 70 cc de etilenglicolmonoetiléter, 10 cc de piridina y 6 g de óxido de magnesio. Terminada la copulación se agregan 7,8 g de cianuro de cobre I y la mezcla se calienta durante 90 minutos a 120°C. Después de agregar 10 cc de piridina se deja enfriar, el precipitado se separa por succión, se lava primeramente con poco etilenglicolmonoetiléter, después con metanol, ácido clorhídrico al 10 % y finalmente con agua. Se obtienen 14,3 g del colorante de fórmula

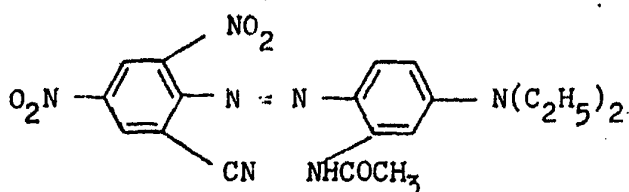


Ejemplo 3

A una suspensión de 27,5 g de 2,4-dinitro-6-bromo-anilina en 85 cc de 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno y 5,5 cc de ácido fórmico se gotean a +5 hasta -10°C en unos 90 minutos 25 cc de ácido nitrosilsulfúrico al 45 %. Después de otros 90 minutos a -5 a 0°C se agrega la solución de sal diazónica obtenida a esta temperatura a una mezcla de 36,8 g de 3-dietilamino-acetanilida y 26 g de óxido de magnesio en 250 cc de dimetilformamida, gota a gota, en el transcurso de una hora. El colorante de fórmula



5 se precipita inmediatamente como precipitado violeta. Después de agregar 8,8 g de cianuro de cinc y 1,25 g de cianuro de cobre I se calienta la mezcla de reacción durante 30 minutos a 75 - 80°C. El colorante formado de fórmula



10 se precipita con 400 cc de metanol al 95 %, terminada la separación se separa por succión, se lava con metanol, ácido clorhídrico al 10 % y agua y se seca. Rendimiento: unos 46 g (75 % de la teoría).

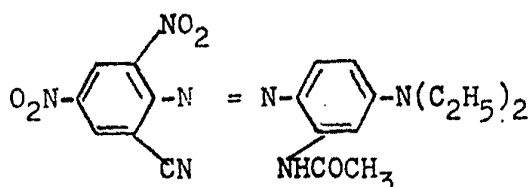
15 37,5 g de 2,4-dinitro-6-bromo-anilina se diazotan como arriba descrito y se copula con 36,8 g de 3-dietilamino-acetanilida. Después de agregar 2,6 g de imidazol y 13 g de cianuro de cobre I se calienta la mezcla de reacción durante 45 minutos a 60 - 65°C. A continuación se agregan 300 cc de metanol y 26 g de cloruro de hierro III. Después de agitar durante la noche se aislan 48 g de 2-(2',4'-dinitro-6'-ciano-fenilazo)-5-dietilaminoacetanilida. -

Ejemplo 4

20 18 g de 6-bromo-2,4-dinitro-anilina se mezclan en 100 cc de 3-hidroxipropionitrilo a 0°C en el transcurso de

2 horas con 12,5 cc de ácido nitrosilsulfúrico al 45 % y después se agita durante otras 20 horas a $-10 - 5^{\circ}\text{C}$.

La solución de sal diazónica obtenida se agrega, gota a gota, a -10 hasta 0°C a una mezcla de 18,1 g de 3-dietilamino-acetanilida, 20,4 g de óxido de cinc y 100 cc de 3-hidroxi-propionitrilo. Después de agitar durante 2 horas se le agrega a la suspensión del colorante obtenido 5 g de carbonato amónico, 2,5 g de imidazol, 6,5 g de cianuro de cobre I y la mezcla se calienta durante 2 horas a 110°C . El precipitado se separa por succión después de enfriar, se lava con metanol y para retirar las sales de cobre I se introduce en una solución de 13 g de cloruro de hierro(III) y 75 cc de ácido clorhídrico al 30 % en 250 cc de agua. Después de agitar durante la noche se separa el colorante por succión, se lava neutro y se seca. Corresponde a la fórmula siguiente



N O T A .-

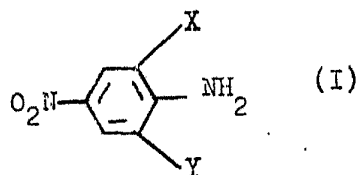
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

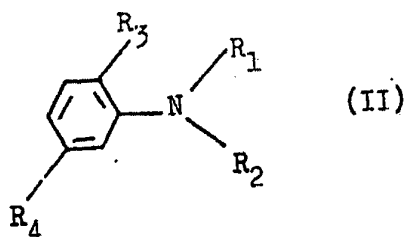
1.- Procedimiento para la obtención de colorantes azóicos libres de grupos ácido sulfónico por diazotación, copulación y ulterior intercambio nucleófilo de un átomo de halógeno en posición o con respecto al grupo azóico del componente diazóico, caracterizado porque todas las etapas de reacción se realizan en un disolvente dipolar orgánico neutro, bajo la condición de que al emplear ácidos minerales acuosos diluídos se emplean componentes diazóicos no o sólo incompletamente diazotables como medio de diazotación de disolventes apróticos, que no entran en reacción química con la sal diazónica de estos componentes.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se diazota una amina aromática-carbocíclica o aromática-heterocíclica diazotable, que presenta en la posición orto con respecto al grupo amino un átomo de halógeno, la solución o bien suspensión de la sal diazónica se reúne con el correspondiente componente de copulación, durante o después de la reacción de copulación se amortigua el ácido empleado en la diazotación y en el colorante o-halogenoazóico resultante - sin aislamiento intermedio - se intercambia él o bien los sustituyentes halógeno por grupos nitro, sulfonilo o, preferentemente, ciano.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como aminas aromático-carbocíclicas se emplean aquéllas de fórmula



donde X significa Cl, Br o I e Y significa F, Cl, Br, CF_3 , CN , NO_2 , COR_5 o SO_2R_5 , donde R_5 significa C_1-C_4 -alquilo, ciclohexilo, fenilo, clorofenilo, tolilo o metoxifenilo y como componentes de copulación se emplean compuestos de fórmula



5 donde R_1 significa H, C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alquilo simplemente sustituido por OH, Cl, $OCOR_5$, OCO_2R_5 , $OCONH_2$, $OCONHR_5$, $CNOR_5$ o fenilo- C_1-C_4 -alquilo, R_2 significa R_1 , ciclohexilo o fenilo, R_3 significa H, CH_3 , OCH_3 u OC_2H_5 , R_4 significa H,
10 CH_3 , Cl, OCH_3 , OC_2H_5 , CN , $NHCOR_5$, $NHCO_2R_5$, $NHSO_2R_5$, $NHCONH_2$ o $NHCONHR_5$ y R_5 significa C_1-C_4 -alquilo, ciclohexilo, fenilo, clorofenilo, tolilo o metoxifenilo.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 3, caracterizado porque la diazotación se realiza en un nitrilo
15 de ácido carboxílico inferior ó 1,1-dióxido de tetrahydrotiofeno o bien de sus derivados.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se diazota en 1,1-dióxido de tetrahydrotiofeno.

20 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como agente de diazotación se emplea éster de ácido nitroso de alcoholes alifáticos, cloruro nitrosílico o ácido nitrosilsulfúrico.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se diazota en 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno con ácido nitrosilsulfúrico y se copula en dimetilformamida.

5 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la reacción de intercambio nucleofílica se efectúa mediante sistemas formadores de CuCN.

10 9.- Procedimiento para la obtención de colorantes azóicos libres de grupos ácido sulfónico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 9 ABR. 1976
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GONZÁLEZ Y MODEJ
p. p. Firmador L. Goeta Fernández

