

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	456726	10	A I
22	FECHA DE PRESENTACION		11 MAR. 1977		

PATENTE DE INVENCION

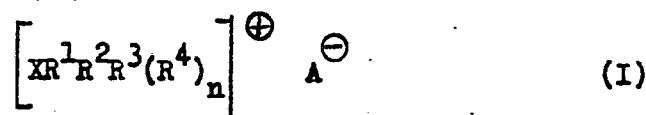
30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 10 675.2	13.3.76	República Federal Alemana.
37 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B	
34 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS AZOICOS.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
73 INVENTOR (ES)		
Rainer Hamprecht.		
72 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de compuestos azóicos, que en el componente diazóico llevan como mínimo un grupo ciano en posición orto con respecto al puente azóico, por reacción de correspondientes colorantes orto-halogenoazóicos con cianuros metálicos en medio acuoso o acuoso-orgánico.

El procedimiento se caracteriza porque la reacción se efectúa en presencia de catalizadores de transferencia de fases, especialmente aquéllos de la serie de las sales amónicas y fosfónicas cuaternarias, así como sales sulfónicas terciarias.

Bajo catalizadores de transferencia de fases se entienden aquí según E.V. Demlow [véase *Angewandte Chemie* 86, 187 (1974)] aquellos compuestos que catalizan las reacciones entre sustancias, que se encuentran, en parte, en fase orgánica, en parte, en fase acuosa.

Catalizadores de transferencia de fases adecuados para la realización del procedimiento de la presente invención son los compuestos de fórmula I



donde X significa nitrógeno, fósforo o azufre, R^1 , R^2 y R^3 , independientes entre sí, significan alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo, R^4 significa alquilo o aralquilo, n representa 0 ó 1 y A significa un anión, bajo la condición de que n está por 1 cuando X significa nitrógeno o fósforo, n está por 0 cuando X significa azufre.

Restos alquilo adecuados son los restos C_1 - C_{20} -alquilo de cadena recta y ramificada, que pueden estar sustituidos por

halógeno, grupos hidroxí, alcoxi, ciano, alcoxicarbonilo, alquil carbonilo o nitro.

Restos cicloalquilo adecuados son, por ejemplo, ciclo-
pentilo y ciclohexilo.

5 Restos aralquilo adecuados son los restos fenil-C₁C₃-
alquilo, que pueden estar sustituidos por halógeno, grupos al-
quilo, hidroxí, alcoxi, ciano, alcoxicarbonilo, alquilcarbonilo
o nitro.

10 Los restos R¹, R², R³ y R⁴ pueden estar también enla-
zados entre sí, de manera que X sea parte de un heterociclo.

Aniones adecuados son los restos de ácido usuales.
Como ejemplo sean mencionados cloruro, bromuro, ioduro, fluoruro,
sulfato, alquilsulfato, hidrógenosulfato, nitrato, fosfato,
acetato, tosilato, bencenosulfonato y cianuro. Aquí tienen pre-
15 ferencia el cloruro, bromuro, alquilsulfato y cianuro.

Catalizadores de transferencia de fases adecuados son:
cloruro de tetraetil-amonium,
cianuro de tetraetil-amonium,
cloruro de tetrapropil-amonium,
20 cloruro de tetrabutíl-amonium,
cloruro de trimetilfenil-amonium,
sulfato metílico de trimetilfenil-amonium,
cloruro de trimetil-(3-nitrofenil)-amonium,
cloruro de tetraetil-fosfonium,
25 cloruro de tetrabutíl-fosfonium,
cloruro de dietilfenil-bencil-amonium,
cloruro de propil-difenilbencil-amonium,
bromuro de dimetilfenil-bencil-amonium,
cloruro de bencil-nonil-dibutíl-amonium,
30 cloruro de bencil-decil-dibutíl-amonium,

cloruro de bencil-undecil-dipropil-amonium,
cloruro de bencil-dodecil-dimetil-amonium ("Zephirol")
bromuro de trimetil-eicosil-amonium,
bromuro de trifenil-etil-fosfonium,
5 bromuro de trifenil-bencil-fosfonium,
cloruro de trifenil-propil-fosfonium y
cloruro de tri-(p-hidroxifenil)-sulfonium.

También entran en consideración los intercambiadores
de aniones de alto peso molecular con restos amonium o fosfo-
10 nium cuaternarios. Tienen preferencia las sales de amonium y
fosfonium, especialmente aquéllas que llevan restos R conteniendo
como mínimo 6 átomos de carbono.

Los catalizadores de transferencia de fases se emplean
en cantidades de 0,1 hasta 100 moles-%, preferentemente 1 hasta
15 20 moles-%, referido al halógeno a intercambiar.

Cianuros de metal adecuados para la realización del
procedimiento de la presente invención son los cianuros del pri-
mero y segundo grupo principal, así como los del primero y se-
gundo grupo secundario del sistema periódico, tales como, por
20 ejemplo, NaCN, KCN, Ca(CN)₂, Zn(CN)₂, Ag CN, especialmente, sin
embargo, cianuro de cobre (I) y sus complejos ciano de fórmula
II



donde Me significa un metal alcalino, tal como, por ejemplo,
25 Li, Na, K y p representa los valores 1, 2 y 3, así como, además,
los complejos ciano del zinc de fórmula III



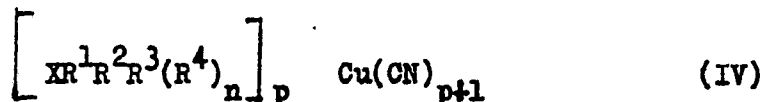
donde Me tiene el significado anteriormente indicado y q puede asumir los valores 1 y 2.

El nuevo procedimiento se puede realizar en distintas variantes.

5 Una forma de ejecución preferente consiste en la reacción de colorantes o-halógeno-azóicos con cianuro de cobre(I) en medio puramente acuoso en presencia de catalizadores de transferencia de fases de fórmula I, preferentemente aquéllos con restos R que llevan como mínimo 6 átomos de carbono.

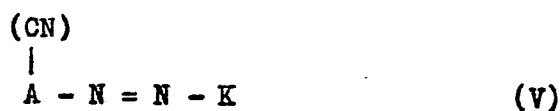
10 Otra forma de ejecución consiste en la reacción de colorantes o-halogenoazóicos con complejos de cianuro de zinc de fórmula III en un sistema de dos fases de agua/disolvente orgánico en presencia de catalizadores de transferencia de fases de fórmula I.

15 Otra forma de ejecución especialmente preferente consiste en la reacción de colorantes o-halogenoazóicos con complejos de cianuro de cobre de fórmula II en un sistema de dos fases agua/disolvente orgánico en presencia de catalizadores de transferencia de fases de fórmula I. Aquí se forman nuevos
20 complejos de fórmula IV



25 donde los restos $\text{R}^1 - \text{R}^4$, X, n y p tienen los significados indicados anteriormente en las fórmulas I y II. También es posible aislar primeramente estos complejos de fórmula IV y después hacerlos reaccionar con colorantes o-halogenoazóicos.

El nuevo procedimiento es especialmente adecuado para la obtención de colorantes azóicos de fórmula

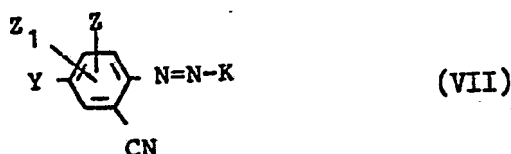


a partir de los correspondientes colorantes halogenoazóicos de fórmula



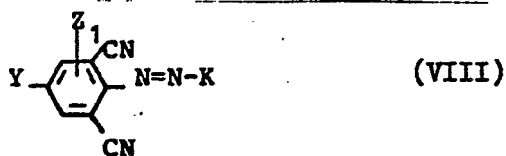
5 donde A significa un resto aromático-carbocíclico, preferente-
mente de la serie benceno o naftaleno, o también un resto benz-
isotiazol, X significa un sustituyente halógeno, preferente-
mente cloro o bromo, que se encuentra en el resto A en la posi-
10 ción o con respecto al grupo azóico, K significa el resto de un
componente de copulación y n representa 1 ó 2.

Con preferencia se pueden obtener según este nuevo
procedimiento los colorantes de fórmula VII



y VIII

15



Aquí significa Y hidrógeno o un grupo $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{R}_1$, $-\text{OR}_1$,

$-\text{CF}_3$, $-\text{SO}_2\text{R}_1$, $-\text{SO}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{array}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{COR}_4$ ó $-\text{N}=\text{N}-\text{R}_5$,

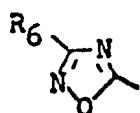
donde R_1 significa un resto alquilo, aralquilo o arilo, en caso

dado sustituido, R_2 y R_3 significan hidrógeno o sustituyentes iguales o diferentes, que también juntos pueden ser componentes de un anillo heterocíclico, R_4 significa hidrógeno, -OH, el

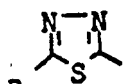
resto $-R_1$, $-OR_1$ ó $-N \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$ y R_5 significa arilo, Z significa

5 hidrógeno, o sustituyentes, entre éstos preferentemente los grupos $-NO_2$, $-CN$, $-R_1$, $-OR_1$, $-CF_3$, $-SO_2R_1$,

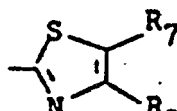
$-SO_2N \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$, $-Cl$, $-Br$, $-COR_4$ y heterociclos de fórmulas IX, X y XI



(IX)



(X)



(XI)

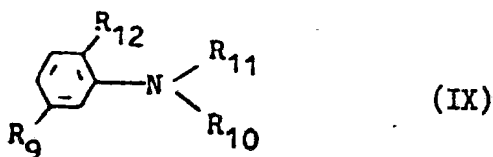
10 donde R_6 significa hidrógeno o R_1 , R_7 significa metilo o también junto con R_8 un anillo benceno condensado y R_8 significa $-CO_2CH_3$ o $-CO_2C_2H_5$, Z_1 significa hidrógeno o sustituyentes, entre éstos preferentemente los grupos $-NO_2$, $-CN$, $-R_1$, $-OR_1$,

$-CF_3$, $-SO_2R_1$, SO_2R_4 , $-SO_2N \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$, $-Cl$, $-Br$, $-COR_4$ y donde Z y

15 Z_1 , juntos, también pueden formar un anillo isotiazólico condensado; K tiene el significado ya señalado.

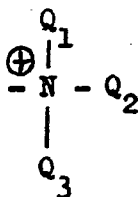
Restos K adecuados son los restos de componentes de copulación de la serie benceno, naftaleno, indol, piridina y tetrahydroquinolina, preferentemente, sin embargo, restos p-aminoarileno N-sustituídos y, especialmente, anilinas de fórmula

20 IX



Aquí significan: R₉ hidrógeno, alquilo, alcoxi, ariloxi, alquil-
carbonilamino, aralquilcarbonilamino, cicloalquilcarbonilamino,
5 arilcarbonilamino, heterilcarbonilamino, alcoxicarbonilamino,
alquilsulfonilamino, arilsulfonilamino, aminocarbonilamino,
CN, CF₃, carbamoilo, dialquilaminocarbonilo, alcoxicarbonilo,
sulfamoilo, dialquilaminosulfonilo o alquilsulfonilo, R₁₀ signi-
fica hidrógeno, alquilo, aralquilo o arilo, R₁₁ significa hidró-
10 geno, alquilo o aralquilo, R₁₂ significa hidrógeno, alquilo,
alcoxi, ariloxi, aralcoxi, halógeno, CN, carboxilo o alcoxicar-
bonilo.

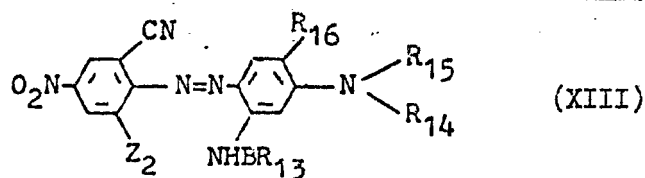
Bajo los restos alquilo y alcoxi mencionados anterior-
mente en relación arbitraria (por lo tanto, también alquilsulfo-
nilo o alcoxicarbonilo) se han de entender preferentemente aque-
15 llos restos con 1 - 4 átomos de carbono, que estén sustituidos
preferentemente una vez por OH, CN, halógeno, C₁-C₄-alcoxi,
C₂-C₅-alquilcarboniloxi o por grupos amonium de fórmula



20 donde Q₁, Q₂ y Q₃ significan alquilo, cicloalquilo, aralquilo
o arilo, o también los miembros restantes de un N-heterociclo,
tal como piridina, imidazol y triazol, mientras bajo los restos
arilo o ariloxi se entienden preferentemente los restos fenilo
o fenoxi, que, en caso dado, están sustituidos una vez por Cl,

Br, NO₂, CN, alcoxi (C₁-C₄), alquilo(C₁-C₄).

Con especial preferencia se pueden obtener según el nuevo procedimiento los colorantes de fórmula XIII



5 donde Z₂ significa nitro, ciano, trifluórmétilo, halógeno, metilsulfonilo, etilsulfonilo o propilsulfonilo, carbamoilo, N-metilcarbamoilo, N-etilcarbamoilo, N,N-dimetilcarbamoilo, N,N-dietilcarbamoilo, sulfamoilo, N-metilsulfamoilo, N-etilsulfamoilo, N,N-dimetilsulfamoilo, N,N-dietilsulfamoilo, B significa
10 -CO-, -CO₂- o -SO₂-, R₁₃ significa alquilo, aralquilo, arilo o NV₁V₂, V₁ significa hidrógeno, alquilo, aralquilo, arilo, V₂ significa hidrógeno, alquilo, aralquilo, R₁₄ significa hidrógeno, alquilo, aralquilo o arilo, R₁₅ significa hidrógeno, alquilo o aralquilo, R₁₆ significa hidrógeno, alquilo, alcoxi, ariloxi, aralcoxi, y donde ha de valer la condición de que B =
15 -CO- o -SO₂- cuando R₁₃ = NV₁V₂.

Bajo los restos alquilo y alcoxi anteriormente mencionados se entienden aquí también aquellos restos con 1 - 4 átomos de carbono, que están sustituidos preferentemente una vez
20 por OH, CN, halógeno, C₁-C₄-alcoxi, C₂-C₅-alquilcarboniloxi, mientras bajo los restos arilo o ariloxi se entienden preferentemente los restos fenilo o fenoxi, que, en caso dado, están sustituidos una vez por Cl, Br, NO₂, CN, alcoxi(C₁-C₄), alquilo-(C₁-C₄).

25 La reacción de intercambio de ciano se desarrolla fá-

5 cilmente a temperaturas de 50 a 100°C. La fácil capacidad de
reacción se debe aquí a la gran capacidad de los complejos de
fórmula I de transmitir cianuro, bien como tal o en forma de
complejos de cianuro, tal como, por ejemplo, IV, entre las dis-
tintas fases: agua y colorantes sin disolver, o bien colorante
disuelto en disolvente orgánico (no miscible con agua).

10 Como disolventes no miscibles con agua son adecuados
los hidrocarburos clorados, tal como, por ejemplo, cloroformo,
tetraclorocarbono, dicloroetileno, dicloroetilideno, percloro-
etileno, así como los disolventes aromáticos, tales como bence-
no, tolueno, xileno, mesitileno, clorobenceno, diclorobenceno,
nitrobenceno y difenilo.

15 El nuevo procedimiento representa una mejora decisi-
va, pues permite la obtención de colorantes o-cianoazóicos en
disolventes baratos: agua, o también en un sistema de dos fases
agua/disolvente orgánico.

20 Además, el disolvente orgánico empleado, que contiene
disuelto el colorante, se puede recuperar fácilmente por desti-
lación de vapor de agua, obteniéndose el colorante en forma só-
lida, filtrable.

25 En comparación con el procedimiento acuoso conocido
por la publicación alemana DOS 2 134 896 para la obtención de
colorantes o-cianoazóicos presenta el nuevo procedimiento la
ventaja de una manipulación más sencilla y barata, ya que debido
a la baja temperatura de reacción ($\leq 100^\circ\text{C}$) resulta innecesario
el empleo de autoclaves costosas. Una mayor ventaja consiste
en que ahora, por primera vez, se logra también en sistema acuo-
so una reacción prácticamente total, mientras el producto de
reacción obtenido según los procedimientos hasta ahora conoci-
30 dos, especialmente en la obtención de los colorantes diciano aún

contenía grandes cantidades de colorante o-halogenoazóico.

5 En comparación con el procedimiento acuoso conocido por la publicación alemana DOS 2 310 745 para la obtención de colorantes o-cianoazóicos presenta el nuevo procedimiento la
10 ventaja de que se pueden emplear sales amónicas y fosfónicas de fácil obtención industrial como catalizadores con respecto a los N-heterociclos. Otra ventaja consiste en que se agregan disolventes no miscibles con agua, que permiten una recuperación fácil, de manera que se evita una sobrecarga de las aguas resi-
15 duales.

Ejemplo 1

206,2 g de una torta de prensado húmeda al 16,8 % de 3-acetamino-4-(2'-bromo-4',6'-dinitrofenilazo-)N,N-dietilanilina se agitan durante la noche en 250 cc de agua. Después de agregar
15 una solución o bien suspensión de 5,36 g de bromuro de trifenil-etil-fosfonium y 7,15 g de cianuro de cobre(I) en 250 cc de agua se calienta durante 3 horas bajo agitación a 100°C. Se se-para por succión, el colorante se suspende en 500 cc de ácido clorhídrico al 5 %, se agregan 14 g de cloruro de hierro(III)
20 anhídrido y se agita durante la noche. Después de separar por suc- ción, lavar y secar se obtienen 26,5 g del colorante ciano-azóico azul, que sólo contiene aún un 1 - 2 % de colorante de parti-
25 da.

Si el mismo ensayo se efectúa sin el bromuro de tri-
25 fenil-etil-fosfonium, se obtiene como máximo una transformación del 3 %.

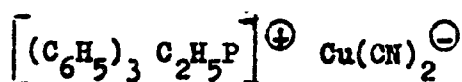
Ejemplo 2

103,1 g de la torta de prensado húmeda al 16,8 %
de 3-acetamino-4-(2'-bromo-4'-6'-dinitrofenilazo)-N,N-dietilani-
lina se suspenden en una solución de 2,68 g de bromuro de tri-
5 fenil-etil-fosfonium en 200 cc de agua. Después de agregar 75 cc
de cloruro etilénico se calienta bajo agitación hasta hervir.
En el transcurso de 1 hora se gotea una solución de 2,86 g de
bromuro de cobre y 1,96 g de cianuro sódico en 50 cc de agua.
El disolvente se separa por destilación de vapor de agua. Se
10 agregan 10 cc de ácido clorhídrico concentrado y 5 g de cloruro
de hierro(III) y se agita durante la noche a temperatura ambien-
te.

Después de separar por succión, lavar y secar se ob-
tienen 14,2 g del colorante ciano-azóico, que contiene sólo
15 aproximadamente un 1 % de colorante de partida.

Si se efectúa el mismo ensayo sin el bromuro de trife-
nil-etil-fosfonium se obtiene como máximo una transformación
del 3 %.

El que bajo las condiciones de arriba se forme un nue-
20 vo complejo de cianuro de cobre activo



se desprende del ensayo a continuación.

Una suspensión de 1,43 g de bromuro de cobre(I) en
100 cc de agua se agita con una solución de 0,98 g de cianuro
25 sódico en 20 cc de agua en el embudo separador hasta que se ha-
ya presentado una disolución casi total.

La solución filtrada se mezcla bajo agitación lenta-

mente con una disolución de 3,71 g de cloruro de trifenil-etil-fosfonium en 70 cc de agua, con lo que se obtiene inmediatamente un precipitado incoloro. Se separa por succión, se lava y se seca.

5 Rendimiento: 3,3 g.
Punto de fusión: 150°C

	C ₂₂	H ₂₀	Cu	N ₂	P	(406,9)
			C	H	N	P
Calculado:			64,77	4,96	6,88	7,61
10 Encontrado:			64,85	5,15	6,25	7,50

Ejemplo 3

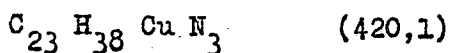
103,1 g de la torta de prensado húmeda al 16,8 % de 3-acetamino-4-(2'-bromo-4',6'-dinitrofenilazo)-N,N-dietil-anilina se suspenden en 200 cc de agua. Después de agregar 5
15 cc de una solución acuosa al 50 % de cloruro de bencil-dodecildimetilamonium ("Zephirol") y 75 cc de cloruro etilénico se calienta bajo agitación hasta hervir. En el transcurso de 1 hora se gotea una solución de 2,86 g de bromuro de cobre y 1,95 g de cianuro sódico en 50 cc de agua. El disolvente se separa por
20 destilación de vapor de agua, se agregan 10 cc de ácido clorhídrico concentrado y 5 g de cloruro de hierro(III) y se agita durante la noche a temperatura ambiente. Después de separar por succión, lavar y secar se obtienen 14 g del colorante cianazóico, que aún contiene aproximadamente un 1 % de colorante de parti-
25 da.

También aquí se forma un nuevo complejo de cobre activo, tal y como demuestra el ensayo siguiente. 7,18 g de bromuro de cobre pulverizado se agitan con una solución de 4,9 g de

5 cianuro sódico en 150 cc de agua hasta que casi todo el bromuro de cobre se haya disuelto. A la solución clarificada se gotean 34 g de una solución acuosa al 50 % de cloruro de bencil-dodecil-dimetilamonium ("Zephirol"), con lo que se precipita una masa incolora, semicristalina. El agua se separa por decantación y se sustituye por 300 cc de agua destilada. Después de agitar durante 2 horas a temperatura ambiente se separa el producto cristalino por succión, se lava y seca en vacío.

Rendimiento: 14,2 g. Punto de fusión 138 - 140°C.

10



	C	H	N
--	---	---	---

Calculado:	65,75	9,12	10,0
------------	-------	------	------

Encontrado:	66,32	9,52	9,15
-------------	-------	------	------

Ejemplo 4

15

17,33 g de 3-acetamino-4-(2'-bromo-4',6'-dinitrofenil-azo)-N,N-dietilanilina se suspenden o bien disuelven en 200 cc de agua y 75 cc de cloruro etilénico. Después de agregar 6 g de cloruro de tetraetil-amonium se calienta bajo agitación hasta hervir y en el transcurso de 1 hora se gotea una solución de 2,0 g de cianuro sódico y 2,9 g de bromuro de cobre en 100 cc de agua. Se calienta durante otras 7 horas hasta hervir en el refrigerador de reflujo, se separa después el cloruro etilénico por destilación de vapor de agua, se separa por succión y se lava con 500 cc de ácido clorhídrico al 5 % y agua.

25

Rendimiento: 14,6 g.

En el cromatograma de capa delgada se halla, además del colorante cian-azóico aún aproximadamente un 5 % del colo-

rante de partida.

Ejemplo 5

19,6 g de 3-acetamino-4-(2',6'-dibromo-4'-nitrofenil-
azo)-N,N-dipropil-anilina, presente en forma de una torta de
5 prensado húmeda, se suspenden en una solución de 5,36 g de bro-
muro de trifenil-etil-fosfonium en 200 cc de agua.

Después de agregar 100 cc de cloruro etilénico se ca-
lienta bajo agitación hasta hervir. En el transcurso de 1 hora
se gotea una solución de 5,72 g de bromuro de cobre y 3,9 g
10 de cianuro sódico en 100 cc de agua. El desarrollo de la reac-
ción se sigue mediante cromatografía de capa delgada. El disol-
vente se separa por destilación de vapor de agua. Se agregan
20 cc de ácido clorhídrico concentrado y 20 g de cloruro de
hierro(III) y se agita durante la noche a temperatura ambiente.
15 Después de separar por succión, lavar y secar se obtienen 14,4
g del colorante dicianazóico, que aún contiene aproximadamente
un 1 % de colorante de partida y aproximadamente un 2 % de co-
lorante monocianazóico.

Ejemplo 6

13,46 g de 2-metoxi-4-(2',6'-diiodo-4'-nitrofenil-
azo)-5-metanosulfonamido-N,N-di-etilanilina se suspenden en 50
cc de agua. Después de agregar 1,5 g de bromuro de trifenil-
etil-fosfonium y 20 cc de cloruro etilénico se calienta hasta
hervir y en el transcurso de 1 hora se gotea una solución de
20 0,98 g de cianuro sódico y 1,17 g de cianuro de zinc en 25 cc
de agua. Se calienta aún durante 1,5 horas hasta hervir y des-
pués de la destilación de vapor de agua, separación por succión

y lavado se obtienen 9,5 g del colorante diciano, que aún contiene aproximadamente un 10 % del colorante moniodo-monociano.

Trabajando en forma análoga o similar se pueden obtener en buenos rendimientos los colorantes mencionados en las tablas a continuación.

5

Nº	Producto de partida	Cianuro	Catalizador de transferencia de fases	Temperatura	Disolvente	Producto de reacción
7	2,6-dibromo-4-nitroanilina → 3-acetaminodietil-anilina	CuCN	(C ₆ H ₅) ₃ PCl ₂ Br	100°C	Agua	
8	2-bromo-4,6-dinitroanilina → 3-acetamino-N-etil-N-bencilanilina	NaCu(CN) ₂	(C ₆ H ₅) ₃ PCl ₂ Br	80°C	Agua/cloruro etilénico	
9	2-bromo-4,6-dinitroanilina → 2-metoxi-5-acetaminio-N-ciclohexil-anilina	NaCu(CN) ₂	$\begin{matrix} \text{CH}_3 & \text{Cl} \\ & \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 & -\text{N}-\text{CH}_3 \\ & \\ (\text{CH}_2)_6 & \text{OH} \end{matrix}$	80°C	Agua/clorobenceno	
10	2-bromo-4-nitro-6-metilsulfonilanilina → 3-acetamino-N,N-dietil-anilina	NaCu(CN) ₂	(C ₆ H ₅) ₃ PCl ₂ Cl	80°C	Agua/cloruro etilénico	
11	2-bromo-4-nitro-6-trifluorometil-anilina → N,N-dietil-anilina	NaCu(CN) ₂	(H-HO-C ₆ H ₄) ₃ SCL	90°C	Agua/tetracloroetileno	
12	2-bromo-4-nitro-6-(2'-etil-1,3',4'-triazolil-5')-anilina → 2-acetamino-3-hidroxi-etil-N-cisacetil-anilina	KCu(CN) ₂	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2 & -\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ & \\ (\text{CH}_2)_2 & \text{OH} \end{matrix}$	80°C	Agua/cloruro etilénico	

POOR QUALITY


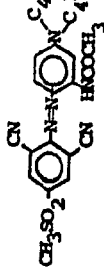
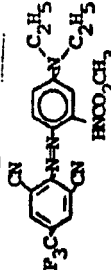
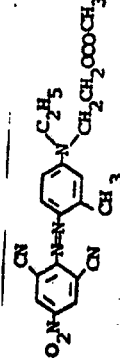
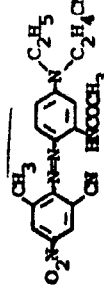
Nº	Producto de partida	Cianuro	Catalizador de transferencia de fases	Temp
7	2,6-dibromo-4-nitroanilina → 3-acetaminodiethyl-anilina	CuCN	$(C_6H_5)_3PC_2H_5Br$	3
8	2-bromo-4,6-dinitroanilina → 3-acetamino-N-ethyl-N-benzylanilina	NaCu(CN) ₂	$(C_6H_5)_3PC_4H_9Br$	4
9	2-bromo-4,6-dinitroanilina → 2-metoxi-5-acetamino-N-ciclohexilanilina	NaCu(CN) ₂	$C_6H_5CH_2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \text{---} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_{11} \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}^\circ$	8
10	2-bromo-4-nitro-6-metil-sulfonilanilina → 3-acetamino-N,N-diethyl-anilina	NaCu(CN) ₂	$(C_6H_5)_3PC_2H_5Cl$	80
11	2-bromo-4-nitro-6-trifluor-metil-anilina → N,N-diethylanilina	NaCu(CN) ₂	$(H-O-C_6H_4)_3SCl$	90
12	2-bromo-4-nitro-6-(2'-etil-1',3',4'-tiadiazolil-5')-anilina → 2-metoxi-5-acetamino-N-ethyl-N-sinacetilanilina	KCu(CN) ₂	$C_6H_5-CH_2 \begin{array}{c} C_2H_5 \\ \\ \text{N} \text{---} C_2H_5 \\ \\ (\text{CH}_2)_{11} \text{CH}_3 \end{array}$	80

POOR
QUALITY

Temperatura	Disolvente	Producto de reacción
100°C	Agua	
80°C	Agua/cloruro etilénico	
80°C	Agua/clorobenceno	
80°C	Agua/cloruro etilénico	
90°C	Agua/tetracloroetileno	
80°C	Agua/cloruro etilénico	

CH₃

CH₃

Nº	Producto de partida	Cianuro	Catalizador de transferencia de fase	Temperatura	Disolvente	Producto de reacción
13	2,6-dibromo-4-nitro-anilina → 3-metanosulfonamido-N,N-di-etilanilina	Na ₂ Zn(CN) ₄	(C ₆ H ₅) ₃ PCl ₃	90°C	Agua/tetracloroetileno	
14	2,6-dibromo-4-metilsulfonil-anilina → 3-acetilamino-N,N-dibutilanilina	CuCN	(C ₆ H ₅) ₃ PCl ₃ Br	100°C	Agua	
15	2,6-dibromo-4-triflormetil-anilina → 3-metoxi-carboxil-amino-N,N-di-etilanilina	NaCu(CN) ₂	(H-HOC ₆ H ₄) ₃ SCl	80°C	Agua/cloruro etilénico	
16	2,6-dibromo-4-nitroanilina → 3-metil-N-etil-N-acetoxietilanilina	NaCu(CN) ₂	CH ₃ (CH ₂) ₉ N(CH ₃) ₂ Cl	80°C	Agua/tolueno	
17	2-metil-4-nitro-6-bromoanilina → 3-acetamino-N-etil-N-cianetil-anilina	CuCN	(C ₆ H ₅) ₃ PCl ₃ Cl	100°C	Agua	

N°	Producto de partida	Cianuro	Catalizador de transferencia de fases
13	2,6-dibromo-4-nitro-anilina → 3-metanosulfonamido-N,N-di-etilanilina	$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}_3$
14	2,6-dibromo-4-metilsulfonil-anilina → 3-acetil-amino-N,N-dibutilanilina	CuCN	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}_3$
15	2,6-dibromo-4-trifluormetil-anilina → 3-metoxicarbonil-amino-N,N-di-etilanilina	$\text{NaCu}(\text{CN})_2$	$(\text{H}-\text{OOC}_6\text{H}_4)_3\text{SCl}$
16	2,6-dibromo-4-nitroanilina → 3-metil-N-etil-N-acetoxietilanilina	$\text{NaCu}(\text{CN})_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\overset{\text{CH}_3}{\underset{(\text{CH}_2)_1}{\text{N}}}\text{CH}_3\text{Cl}$
17	2-metil-4-nitro-6-bromoanilina → 3-acetamino-N-etil-N-cianoetil-anilina	CuCN	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}_3$

e de	Temperatura	Disolvente	Producto de reacción
1	90°C	Agua/tetracloroetileno	
	100°C	Agua	
1	80°C	Agua/cloruro etilénico	
31 3 1:	80°C	Agua/tolueno	
	100°C	Agua	

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.

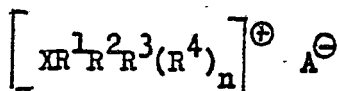
5

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de compuestos azóicos, que en el componente diazótico muestran como mínimo un grupo ciano en la posición orto con respecto al puente azótico, por reacción de correspondientes colorantes orto-halogenoazóicos con cianuros metálicos en medio acuoso o acuoso-orgánico, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de catalizadores de transferencia de fases.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como catalizadores de transferencia de fases se emplean aquéllos de la serie de las sales de amonium cuaternarias y fosfonium, así como sales sulfonium terciarias.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como catalizadores de transferencia de fases se emplean compuestos de fórmula



20 donde X significa nitrógeno, fósforo o azufre, R¹, R² y R³, independientes entre sí, significan alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo, R⁴ significa alquilo o aralquilo, n representa 0 ó 1 y A significa un anión, bajo la condición de que n está por 1 cuando X significa nitrógeno o fósforo y n está por 0 cuando X significa azufre.

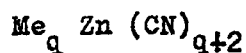
25 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como catalizadores de transferencia de fases se emplean intercambiadores de aniones de alto peso molecular con restos de amonium cuaternarios o fosfonium.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

terizado porque los catalizadores de transferencia de fases se emplean en cantidades de 0,1 hasta 100 moles-%, referido al halógeno a intercambiar.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los catalizadores de transferencia de fases se emplean en cantidades de 1 a 20 moles-%, referido al halógeno a intercambiar.

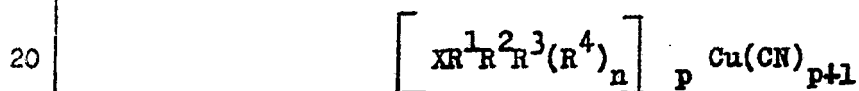
10 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de los colorantes halogenoazóicos se efectúa con complejos de ciano del zinc de fórmula



donde Me significa un metal alcalino y q representa los números 1 y 2, en el sistema bifásico.

15 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de los colorantes halogenoazóicos se efectúa con Cu CN en medio puramente acuoso.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de catalizadores de transferencia de fases de fórmula



donde p significa 1, 2 ó 3 y los demás símbolos tienen los significados indicados en las reivindicaciones 3 y 6.

25 10.- Procedimiento para la obtención de compuestos azóicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

11 MAR. 1977
Madrid,
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GÓMEZ ACEBO Y MUDEI
por Firmado: L. Gasta Fernández

