

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	10 AI
21	457.662	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	6-4-77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
76 10421	9-4-76	FRANCIA

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

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN COLORANTE AZOICO.

71 SOLICITANTE (S)
PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
25 boulevard de l'Amiral Bruix 75116 PARIS - Francia.

72 INVENTOR (ES)
GERARD BELFORT, de nacionalidad francesa.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1

Esta invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de colorantes azoicos cianurados a partir de los compuestos halogenados correspondientes.

5

La preparación de compuestos orgánicos cianurados por tratamiento de los compuestos halogenados correspondientes con un cianuro metálico, preferiblemente el cianuro cuproso, es muy conocida en la bibliografía. Igualmente se sabe que el cianuro cuproso puede ser utilizado en forma de compuestos dobles con aminas o con bases orgánicas nitrogenadas aromáticas o heterocíclicas (por ejemplo según la patente estadounidense 2.195.076); también se han descrito complejos puramente minerales, por ejemplo $\text{NaCu}(\text{CN})_2$ (en Journ.Org.Chem. Vol. 34, págs. 3626 (1969)).

10

15

La aplicación de estos métodos de cianuración a los colorantes azoicos halogenados, insolubles en agua, exentos de grupos hidrosolubilizantes, donde los átomos de halógeno se encuentran en posición orto con respecto al grupo azoico, ha sido descrita en numerosas patentes, por ejemplo en las patentes francesas 1.511.932 solicitada el 17 de Febrero de 1967, 1.524.647 solicitada el 26 de Mayo de 1967, 2.196.325 solicitada el 14 de Agosto de 1973 y 2.258.430 solicitada el 17 de Enero de 1975.

20

25

30

No obstante, los procedimientos conocidos presentan diversos inconvenientes a nivel industrial. En efecto, en la mayoría de los casos, se utilizan disolventes orgánicos polares solubles en agua que al final de la reacción se encuentran diluidos con agua, de manera que su recuperación es difícil y, en todo caso, costosa (destilación); la ausencia de recuperación es industrialmente contaminante y carga considerablemente sobre los gastos de fabricación. Además, cuando se

1 utiliza cianuro cuproso con disolventes fuertemente polares,
por ejemplo la dimetilformamida o el dimetilsulfóxido (que
han sido recomendados en la mayor parte de las publicacio-
nes porque aceleran la velocidad de reacción), se observa
5 la formación de productos secundarios indeseables que redu-
cen el rendimiento y la calidad de los colorantes. Sin embar-
go, la purificación de los colorantes azoicos cianurados
correspondientes a los colorantes azoicos halogenados cita-
dos más arriba es una operación difícil que aumenta conside-
10 rablemente el coste de la fabricación. Otro inconveniente
importante es que, en todos los procedimientos conocidos,
el cobre, que es necesario para la reacción como cataliza-
dor, se encuentra otra vez en el colorante obtenido. Pero
la presencia de cobre residual, generalmente en forma de un
15 haluro cuproso muy poco soluble en agua, requiere un trata-
miento de descuprado que consiste en una recogida completa
del colorante en un medio complejante u oxidante de las sales
cuprosas o en un lavado de la torta bruta de colorante con
un disolvente orgánico. Industrialmente esto constituye un
20 sistema de depuración prolongado, costoso y delicado. De
todas formas, estas sales de cobre se encuentran en los
efluentes del tratamiento, lo que plantea igualmente un pro-
blema de contaminación. Finalmente, el cobre se pierde, lo
que significa que, en cada operación industrial, es neces-
25 rio un nuevo consumo de cobre.

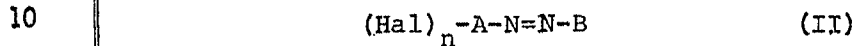
La firma solicitante ha encontrado un nuevo procedi-
miento industrial, económico y no contaminante, que constitu-
ye el objeto de esta invención. Este procedimiento permite
obtener resultados ventajosos, especialmente una recupera-
30 ción particularmente sencilla a la vez del disolvente y del

1 catalizador de cobre empleados, así como la obtención de
colorantes cianurados que, sin que sea necesario recurrir
a tratamientos subsiguientes, son generalmente productos
5 en estado de gran pureza.

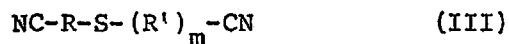
5 La invención se refiere a un procedimiento de fabri-
cación de un colorante azoico cianurado insoluble en agua,
de fórmula:



a partir de un compuesto azoico halogenado de fórmula:



donde A es un radical bencénico que contiene el o los susti-
tuyentes nitrilo o halógeno en posición orto con respecto
al grupo azoico, Hal representa un átomo de halógeno, espe-
cialmente bromo o cloro, B es el radical de un copulante,
15 preferiblemente un radical para-aminoarileno sustituido; A
y B están exentos de grupos hidrosolubilizantes y pueden con-
tener otros sustituyentes habituales en los colorantes azoi-
cos; n es 1 o 2; cuyo procedimiento se caracteriza por hacer
reaccionar un compuesto de fórmula (II) con un cianuro alcali-
20 no, preferiblemente cianuro sódico, en presencia de agua, y
por operar en el seno de un disolvente formado por un sulfu-
ro de fórmula:



25 donde R y R', iguales o diferentes, representan un radical
alquileo de 1 a 6 átomos de carbono, de cadena lineal o ra-
mificada, que puede contener un puente -O- o -S-, siendo m
0 o 1 y en presencia de un catalizador constituido por una
combinación molecular entre el sulfuro de fórmula (III) y una
30 sal cuprosa.

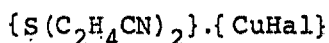
Como ejemplo de los sulfuros de fórmula (III), podemos

1 citar el sulfuro de bis(etiloxi- β -cianoetilo), el sulfuro
de bis(β -cianoisobutilo), el sulfuro de bis(β -cianopropilo)
y, muy especialmente, el sulfuro de bis(β -cianoetilo) que es
5 un producto de fabricación corriente en la industria quími-
ca (acción del H_2S sobre el acrilonitrilo). En gran parte,
estos compuestos son ya conocidos en la bibliografía pero el
interés de utilizarlos en la preparación de compuestos azoi-
cos cianurados no había sido todavía descrito nunca, que no-
sotros sepamos. Ahora se ha encontrado que estos sulfuros
10 de bis(cianoalquilo) a las temperaturas habituales de reac-
ción, son excelentes disolventes de los compuestos halogena-
dos de fórmula (II) y de los compuestos cianurados correspon-
dientes, de manera que la reacción de cianuración puede lle-
gar hasta el final sin riesgo de bloqueo debido a una inso-
15 lubilización parcial de las sustancias empleadas. Desde un
punto de vista estrictamente industrial, el sulfuro de bis-
(β -cianoetilo), disolvente económico, inodoro y atóxico, es
el disolvente preferido para el nuevo procedimiento. Igual-
mente ofrece la ventaja, con respecto a los disolventes ge-
20 neralmente recomendados con anterioridad para la preparación
de los colorantes de fórmula (I), de tener un punto de ebu-
llición muy elevado ($200^\circ C$ bajo una presión de 7 mm de mer-
curio) y buena estabilidad térmica. Por lo tanto, es posible
efectuar la reacción a la presión atmosférica, en un aparato
25 de estructura sencilla sin dispositivo de estanqueidad para
la fase de vapor, incluso a temperaturas superiores a $150^\circ C$.
La consecuencia de ello es la simplificación de los apar-
tos industriales.

30 La firma solicitante ha establecido que los compuestos
de fórmula (III) constituyen buenos complejantes de las sales

1 cuprosas y que, además, los complejos de cobre así formados
se comportan como interesantísimos catalizadores de la reac-
ción de cianuración.

5 A título de ejemplo, tomando como sulfuro de fórmula
(III) el sulfuro de bis(β -cianoetilo), el nuevo catalizador
está constituido por la combinación equimolecular de fór-
mula:



10 Estas propiedades catalíticas, que no eran conocidas,
conducen a una consecuencia importante desde el punto de
vista práctico. En efecto, en el nuevo procedimiento, y con-
trariamente al estado actual de la técnica, el cobre no es-
tá ligado al ion cianuro, de manera que la cantidad de ca-
talizador cúprico es independiente de la cantidad de cianuro,
15 lo que permite no solamente variar a voluntad la cantidad de
catalizador sino también utilizarlo en pequeña cantidad.

20 La firma solicitante ha hallado igualmente, en el mar-
co del nuevo procedimiento, que, por una parte, las combina-
ciones moleculares de cobre y sulfuro de fórmula (III) son
solubles en los compuestos de fórmula (III) y, por otra par-
te, que estas combinaciones moleculares, así como los compues-
tos de fórmula (III) propiamente dichos, son insolubles o
muy poco solubles en agua. Los compuestos muy poco solubles
25 en agua tienen, según esta solicitud, una solubilidad no su-
perior generalmente a 20 g/litro de agua a la temperatura
ambiente. La consecuencia de esto es que, al contrario de los
procedimientos conocidos, resulta especialmente fácil recu-
perar a la vez el disolvente y el catalizador de cobre emplea-
dos. En efecto, es suficiente, cuando la reacción se ha ter-
minado y después de refrigerar y filtrar el colorante, efec-
30

1 tuar un sencillo lavado con agua de manera que, después de
 dècantar el filtrado, se recuperan el disolvente y el ca-
 talizador de cobre que contiene. Por lo tanto, es posible
5 reciclar un gran número de veces el disolvente y el catali-
 zador de cobre; en otros términos, desde un punto de vista
 práctico, la reacción de cianuración solo consume cianuro
 alcalino y el consumo de derivado cuproso es muy pequeño e
 incluso despreciable.

 En la práctica, el nuevo procedimiento consiste por
10 lo tanto, en primer lugar, esencialmente después de la prime-
 ra operación, en preparar el complejo orgánico de cobre. Es-
 to se realiza por adición de una sal cuprosa en un exceso
 de sulfuro (III). Es ventajoso calentar ligeramente para re-
 ducir el tiempo de formación del complejo y por lo tanto la
15 disolución. También se puede, a título opcional, introducir
 en el medio de reacción el catalizador previamente aislado.
 Después se añade el compuesto azoico halogenado y se lleva a
 la temperatura de reacción. A continuación se realiza la
 transformación al compuesto cianurado vertiendo lentamente
20 una solución acuosa concentrada de cianuro alcalino. Durante
 esta operación se deja que el vapor de agua escape del reac-
 tor de manera que su proporción es siempre pequeña en el me-
 dio. Se controla el final de la reacción por cromatografía
 en capa fina y después se enfría la masa de reacción. El co-
25 lorante cianurado, que ha precipitado, y el haluro alcalino
 formado durante la sustitución se separan por filtración. La
 torta de colorante se lava entonces con agua, lo que provoca
 el desplazamiento de las últimas partes de disolvente y del
 catalizador de cobre que contiene. El colorante producido es
30 generalmente de gran pureza y casi totalmente exento de sales

1 de cobre residuales. Prácticamente, el contenido en sales
de cobre residuales (expresado en cobre elemental) del colo-
rante (I) obtenido no pasa del 0,5 % y es generalmente infe-
rior al 0,4 % en peso.

5 El rendimiento de la reacción es generalmente bueno
y puede pasar del 98 % del teórico. La fase orgánica se se-
para, por ejemplo por decantación, del filtrado de lavado y
se reúne con la parte de disolvente recuperada durante la
10 filtración. Además de un poco de colorante cianurado disuel-
to, esta fase orgánica contiene el sulfuro (III) y el cata-
lizador utilizados al principio; se recicla directamente pa-
ra una nueva operación.

15 Puede modificarse dentro de amplios límites la tempe-
ratura de reacción; esta temperatura debe ser adecuada, según
los casos, principalmente según la estructura y la propia na-
turaleza del haluro del compuesto de fórmula (II). En general
se trabaja a temperaturas comprendidas entre 60 y 150°C y
más especialmente entre 80 y 130°C.

20 Por cianuros alcalinos entendemos las sales de litio,
amonio y, sobre todo, por razones prácticas, las de potasio
y sodio. Para obtener una reacción completa, generalmente es
suficiente emplear la cantidad estequiométrica de cianuro;
sin embargo, esta proporción puede ser ligeramente aumentada
25 en ciertos casos sin inconveniente para el procedimiento has-
ta llegar o eventualmente pasar de 1,2 veces la cantidad es-
tequiométrica. Bien entendido, cuando hay que sustituir dos
átomos de halógeno, es necesario duplicar la cantidad de
cianuro.

30 La firma solicitante ha comprobado que, en medio to-
talmente anhidro, la reacción de cianuración es muy lenta e

1 incompleta y que, para obtener buenos resultados, es nece-
saria la presencia de una cierta cantidad de agua. En la
práctica, es conveniente utilizar una cantidad de agua com-
prendida entre 3 y 10 % del peso del disolvente. En general
5 tampoco las cantidades de agua mayores perturban a la reac-
ción, de manera que es posible utilizar pastas acuosas de
colorantes halogenados.

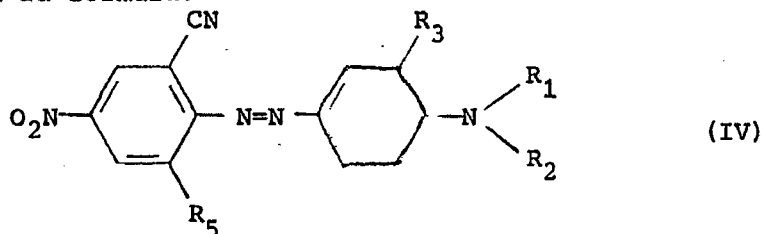
En las combinaciones moleculares de cobre y sulfuro
(III), las sales cuprosas a utilizar pueden ser un haluro,
10 sin que influyan en el resultado de la reacción o también
un derivado de un ácido carboxílico como, por ejemplo, el
acetato. Sin embargo, por razones prácticas, se prefiere
utilizar el bromuro o el cloruro cuproso. Estas combinacio-
nes moleculares pueden ser aisladas en general en forma de
15 productos cristalinos, estables y con puntos de fusión de-
finidos, ya sea directamente de sus soluciones concentradas
de sulfuros (III) o de sus soluciones alcohólicas en las que
son poco solubles (es decir sus soluciones salinas acuosas).
En el marco del nuevo procedimiento, no es sin embargo indis-
20 pensable aislarlos. La cantidad de catalizador necesaria pa-
ra que se produzca la reacción de cianuración puede ser pe-
queña; en la práctica, para obtener una velocidad de reac-
ción conveniente y buenos rendimientos de colorante cianura-
do, se ha encontrado que la proporción de catalizador debe
25 estar comprendida habitualmente entre 0,1 y 1 y preferible-
mente entre 0,25 y 0,5 átomos de cobre por mol de colorante
halogenado empleado. Por otra parte, hay que observar que un
exceso de catalizador no perturba en nada la aplicación del
nuevo procedimiento, sin riesgo de contaminación para el co-
30 lorante que se desea preparar porque, como ya se ha dicho,

1 la combinación molecular de cobre, permanece en el disolvente.

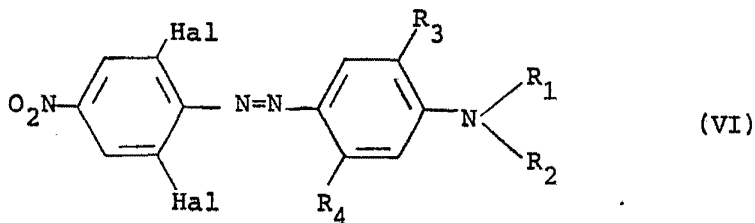
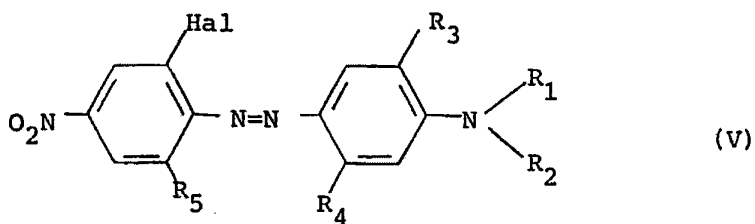
5 Los compuestos azoicos halógenados de fórmula (II) pueden prepararse de forma conocida, por ejemplo por diazotación de una orto-haloanilina y después copulación del diazoico obtenido con un copulante. Los radicales A y B de la fórmula (II) pueden contener los sustituyentes habituales dentro de la clase de los colorantes azoicos dispersos, por ejemplo halógenos, alquilo, alcoxi, arilo, aralquilo, nitro, ciano, trifluoralquilo, sulfonilo, acilamino, acilo, amino secundario o terciario y éster de ácido carboxílico.

10 Los colorantes de fórmula (I) se utilizan principalmente en forma dispersa para los ésteres de celulosa y los poliésteres.

15 De acuerdo con una modalidad preferida del nuevo procedimiento, el colorante azoico cianurado de fórmula (I) corresponde a la fórmula:



25 y el compuesto azoico halogenado de fórmula (II) corresponde a una de las fórmulas:



1 donde R_1 representa H, un grupo alquilo sencillo o sustituido
con OH, Cl, F, CN, $COOR_6$, $OCOR_6$, OR_6 , $OCOCH=CH$ -fenilo o un
grupo fenilalquilo; R_2 tiene el mismo significado que R_1 o
representa un grupo fenilo o ciclohexilo; R_3 representa H,
5 CH_3 , OCH_3 , OC_2H_5 o COO-alquilo; R_4 representa H, CH_3 , OCH_3 ,
 OC_2H_5 , Cl, $NHSO_2R_6$, $NHCOOR_6$ o $NHCOR_6$; R_5 representa H, CF_3 ,
 COR_6 , CN, NO_2 o SO_2R_6 y R_6 es un radical alquilo, ciclohexi-
lo, fenilo, toliilo o metoxifenilo.

10 Los ejemplos siguientes, donde las partes se dan en
peso a menos que se especifique lo contrario, permiten ilus-
trar la invención sin limitarla.

EJEMPLO 1

15 Se introducen en un reactor 765 partes de sulfuro de
bis(β -cianoetilo) y después 14,35 partes de bromuro cuproso.
Se calienta con agitación a $60^\circ C$ y se obtiene una solución
de complejo de cobre amarillo parduzca. Se añaden entonces
95,8 partes de 3-acetamido-4-(2'-bromo-4',6'-dinitrofenilazo)-
N,N-dietilanilina y se lleva la temperatura a $115^\circ C$, lo que
provoca la disolución completa de este compuesto. A esta tem-
20 peratura, se introduce en el reactor, a lo largo de 20 minu-
tos, una solución constituida por 10,8 partes de cianuro só-
dico en 40 partes de agua, dejando que se escape el vapor de
agua. Se agita todavía durante 20 a 30 minutos, comprobando
por cromatografía en capa fina la ausencia del derivado orgá-
25 nico bromado de partida. Se enfría la masa de reacción hasta
unos $30-35^\circ C$, lo que provoca la cristalización del coloran-
te. Este último se filtra y después se lava con agua para des-
plazar el disolvente contenido en la pasta y finalmente se
seca. Se obtienen así 80,2 partes de 3-acetamido-4-(2'-ciano-
30 4',6'-dinitrofenilazo)-N,N-dietilanilina. Este producto tie-

1 ne un título de 98,5 % y su contenido en cobre es inferior
a 3000 partes por millón. Estas aguas de lavado se introdu-
cen en un decantador y la parte orgánica del disolvente se
separa y se reúne con la fracción de disolvente obtenida
5 durante la filtración. Se recuperan así 720 partes de sulfu-
ro de bis(β -cianoetilo) que contiene 4,35 partes del coloran-
te azoico cianurado (es decir, un rendimiento global de la
reacción del 98 %) y 5,75 partes de cobre (lo que correspon-
de a una recuperación del 91 % del complejo de cobre emplea-
do inicialmente).

EJEMPLO 2

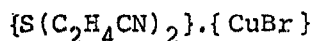
Se opera de forma análoga al Ejemplo 1 a partir del
sulfuro de bis(β -cianoetilo) anteriormente recuperado, sin
que, sin embargo, sea necesario agregar bromuro cuproso. Se
15 obtienen 86,1 partes de 3-acetamido-4-(2'-ciano-4',6'-dini-
trofenilazo)-N,N-dietilanilina con un título del 97,5 %,
es decir, un rendimiento de la reacción del 98,8 %. La re-
cuperación del sulfuro de bis(β -cianoetilo), en las condi-
ciones anteriormente descritas, permite una nueva reacción.

EJEMPLO 3

Se efectúa la disolución del bromuro cuproso en sul-
furo de bis(β -cianoetilo) como en el Ejemplo 1. Después se
añaden a la solución así obtenida 2500 partes de isopropa-
nol. Esta adición provoca la precipitación del complejo de
25 cobre que a continuación se filtra y se seca. El catalizador
así aislado se presenta en forma de un polvo blanco cuyo pun-
to de fusión es de 106°C (fusión completa).

El análisis elemental da la composición siguiente:
30 carbono, 25,29 %; hidrógeno, 3,01 %; nitrógeno, 9,78 %;
azufre, 11,19 %; cobre, 22,70 %; bromo, 28,24 %; lo que co-

1 rresponde a la fórmula:



5 En 350 partes en volumen de sulfuro de bis(β -ciano-
etilo) se disuelven 9,95 partes del catalizador en estado
sólido preparado anteriormente. Se añaden 47,9 partes de
3-acetamido-4-(2'-bromo-4',6'-dinitrofenilazo)-N,N-dietil-
anilina y se calienta a 115°C. Después se introduce a lo
10 largo de 15 minutos, en reactor abierto, una solución de
5,10 partes de cianuro sódico en 20 partes de agua. Al cabo
de 30 minutos de agitación, se separa el producto formado
como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtienen 39 partes
de 3-acetamido-4-(2'-ciano-4',6'-dinitrofenilazo)-N,N-dietil
15 anilina con un título del 98 %. El sulfuro de bis(β -ciano-
etilo) se recupera en las mismas condiciones que en el Ejem-
plo 1; contiene entre otros 2,75 partes del colorante cianu-
rado y puede ser utilizado directamente para una nueva cianu-
ración, sin que sea necesario purificarlo.

EJEMPLO 4

20 Se disuelven 29,8 partes de cloruro cuproso en 300
partes de agua que contienen 90 partes de cloruro sódico y
alrededor de 1 parte de ácido clorhídrico para llegar a un
pH igual a 2. Después de haber llegado a 50°C, se introducen
a lo largo de una hora 43,2 partes de sulfuro de bis(β -ciano-
25 etilo). Esta adición provoca la precipitación del complejo
de cobre. Después de enfriar, filtrar y secar a vacío a 40°C,
se obtienen 65 partes de un polvo blanco cristalino cuyas
características analíticas son las siguientes:

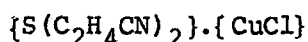
Punto de fusión : 148,5°C (fusión completa).

Análisis elemental:

30 Carbono, 30,45 %

1	Hidrógeno,	3,30 %
	Nitrógeno,	11,75 %
	Azufre,	13,50 %
	Cobre,	26,4 %
5	Cloro,	14,75 %

Estos valores corresponden a la fórmula bruta:



Principales bandas de absorción característica en infrarrojo (KBr): 2982 (m), 2956 (m), 2925 (m), 2910 (F), 2265 (m), 2240 (F), 1430 (F), 1412 (f), 1400 (m).

En 350 partes en volumen de sulfuro de bis(β -cianoetilo), llevadas a 40°C, se disuelven 11,95 partes del catalizador en estado sólido preparado anteriormente. Se añaden 47,9 partes de 3-acetamido-4-(2'-bromo-4',6'-dinitrofenilazo)-N,N-dietilanilina y se calienta a 115°C. Entonces se realiza la cianuración de forma análoga a la descrita en el Ejemplo 3. Los resultados son idénticos a los de dicho ejemplo y el sulfuro de bis(β -cianoetilo) recuperado, que contiene el catalizador empleado al principio, puede ser utilizado directamente para una nueva cianuración.

EJEMPLO 5

A 400 partes en volumen de sulfuro de bis(β -cianoetilo) se añaden 9,9 partes de cloruro cuproso y se consigue formar el complejo calentando con agitación. Se introducen entonces 51,28 partes de 3-acetamido-4-(2',6'-dibromo-4'-nitrofenilazo)-N,N-dietilanilina y se lleva la temperatura a 130°C. Se vierte a lo largo de una hora, en reactor abierto, una solución de 12,7 partes de cianuro sódico en 40 partes de agua y se agita durante 3 horas. Después de enfriar a 55°C, se separa el producto formado como en el Ejemplo 1. Se

1 recogen 39,5 partes de 3-acetamido-4-(2',6'-diciano-4'-nitrofenilazo)-N,N-dietilanilina. El rendimiento es del 95,5 %.

EJEMPLO 6

5 En 350 partes de sulfuro de bis(β -cianoetilo) se disuelven 7,175 partes de bromuro cuproso. Se introducen 43,45 partes de 3-acetamido-4-(2'-cloro-4',6'-dinitrofenilazo)-N,N-dietilanilina y se lleva la masa a 130°C. A lo largo de hora y media se vierte, en reactor abierto, una solución de 6,35 partes de cianuro sódico en 20 partes de agua y se agita durante 4 horas a 130-135°C. El producto formado se separa como en el Ejemplo 1. Se obtienen 35,12 partes de 3-acetamido-4-(2'-ciano-4',6'-dinitrofenilazo)-N,N-dietilanilina. El rendimiento es del 82,5 %.

EJEMPLO 7

15 Si en el Ejemplo 1, operando de forma análoga, se sustituye el sulfuro de bis(β -cianoetilo) por la misma cantidad de sulfuro de (β -cianoetilo β -cianoetoxietilo), se obtienen 79,8 partes del colorante azoico cianurado con un título del 98 %. El sulfuro de β -cianoetilo y de β -cianoetoxietilo recuperado, así como el cobre que contiene, pueden ser reciclados para una nueva reacción de cianuración.

EJEMPLO 8

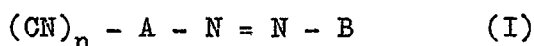
25 En una solución constituida por 6,8 partes de bromuro cuproso y 300 partes en volumen de sulfuro de bis(β -cianoetilo) se introducen 26 partes de 3-cinamoilamino-4-(2'-bromo-4',6'-dinitrofenilazo)-N,N-dietilanilina. Se calienta a 100°C y se vierte en algunos minutos una solución de 2,6 partes de cianuro sódico en 16 partes de agua. Se agita durante 1 a 2 horas más a 115°C. Después de enfriar a 30°C, se separa, en las condiciones del Ejemplo 1, la 3-cinamoilamino-4-(2'-

1 ciano-4'6'-dinitrofenilazo)-N,N-dietilanilina formada. El
rendimiento es del 85,5 %.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

5 REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un colorante
azoico cianurado, insoluble en agua, de fórmula:



a partir de un compuesto azoico halogenado de fórmula:



donde A es un radical bencénico que contiene el o los sus-
tituyentes nitrilo o halógeno en posición orto con respecto
al grupo azoico; Hal representa un átomo de halógeno, en es-
pecial bromo o cloro; B representa el radical de un copulan-
te, preferiblemente un radical para-aminoarileno sustituido;
A y B están exentos de grupos hidrosolubilizantes y pueden
contener otros sustituyentes habituales en los colorantes
azoicos y n es 1 o 2; cuyo procedimiento se caracteriza por
hacer reaccionar un compuesto de fórmula (II) con un cianu-
ro alcalino, preferiblemente cianuro sódico, en presencia
de agua y por operar en un disolvente formado por un sulfu-
ro de fórmula:



donde R y R', iguales o diferentes, representan un radical
alquilenos de 1 a 6 átomos de carbono, de cadena lineal o
ramificada, que puede contener un puente -O- o -S-, siendo
m 0 o 1, y en presencia de un catalizador constituido por
una combinación molecular entre el sulfuro de fórmula (III)
y una sal cuprosa.

20
25
30 *M.C.*
2. Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

1 terizado porque se opera a una temperatura de 60°C como
mínimo y no superior a 150°C.

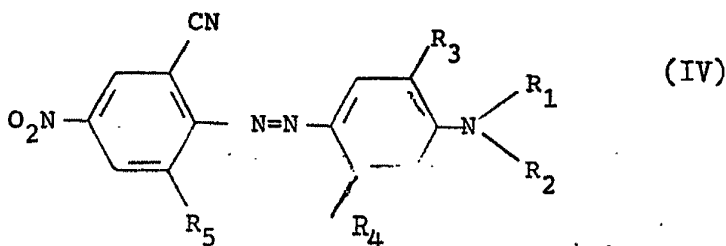
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindica-
ciones 1 o 2, caracterizado porque se selecciona como disol-
5 vente y como constituyente del catalizador el sulfuro de
bis(β -cianoetilo).

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindica-
ciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza una cantidad
de agua comprendida entre 3 y 10 % del peso del disolvente.

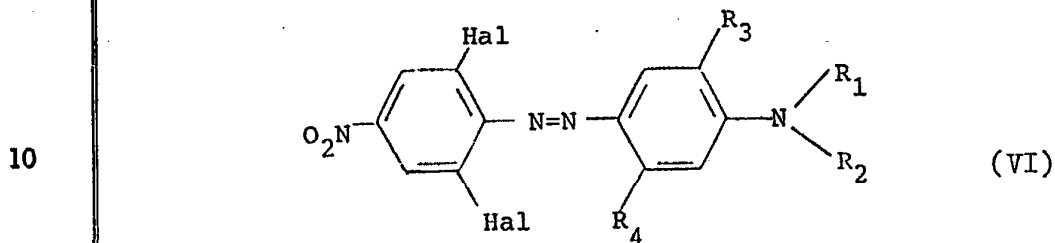
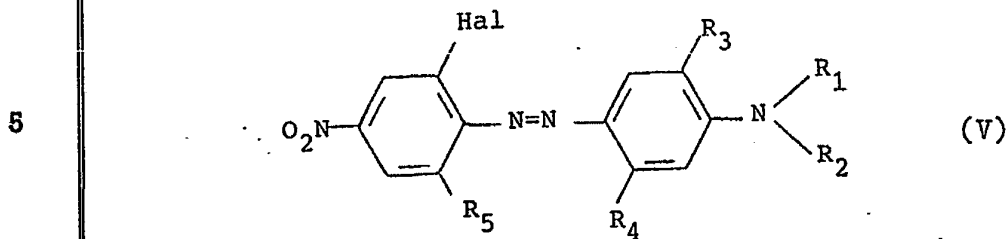
10 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindica-
ciones 1 a 4, caracterizado porque el catalizador se emplea
a razón de 0,1 a 1 mol y preferiblemente de 0,25 a 0,5 mo-
les de cobre contenido en el catalizador por mol de compues-
to halogenado (II).

15 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindica-
ciones 1 a 5, caracterizado porque el catalizador necesario
para efectuar una operación de fabricación está contenido
en el disolvente utilizado, reciclado de la operación pre-
cedente después de separar el colorante (I), lavar y decan-
20 tar.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindica-
ciones 1 a 6, caracterizado porque el colorante azoico cianu-
25 rado de fórmula (I) corresponde a la fórmula:



1 y el compuesto azoico halogenado de fórmula (II) corresponde
a una de las fórmulas



15 donde R_1 representa H, un grupo alquilo sencillo o sustitui-
do con OH, Cl, F, CN, COOR_6 , OCOR_6 , OCO_2R_6 , OR_6 , OCOCH-CH-
fenilo o un grupo fenilalquilo; R_2 tiene el mismo signifi-
cado que R_1 o representa un grupo fenilo o ciclohexilo; R_3
representa H, CH_3 , OCH_3 , OC_2H_5 o COO- alquilo; R_4 representa
20 H, CH_3 , OCH_3 , OC_2H_5 , Cl, $\text{NH}\text{SO}_2\text{R}_6$, NHCOOR_6 o NHCOR_6 ; R_5 re-
presenta H, CF_3 , COR_6 , Cn-No_2 o SO_2R_6 y R_6 es un radical
alquilo, ciclohexilo, fenilo, toliilo o metoxifenilo.

25 8. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN COLORANTE AZOICO.

30

30

m/g

