



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 B / 251 772 8

(22) 06.06.83

(44) 09.01.85

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD

(72) Modrow, Hans-Walter, Dipl.-Chem.; Dost, Hermann, Dipl.-Chem.; Jauer, Ernst-Adolf, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Mayer, Roland, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem.; Thiel, Wilfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Cyanoazofarbstoffen (A)

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von o-Cyanoazofarbstoffen aus den entsprechenden o-Chlorazofarbstoffen durch Umsetzung mit CuCN in polar aprotischen Lösungsmitteln bei Temperaturen von 100 bis 140 °C. Erfindungsgemäß erfolgt die Umsetzung unter Zusatz von Bromidionen.

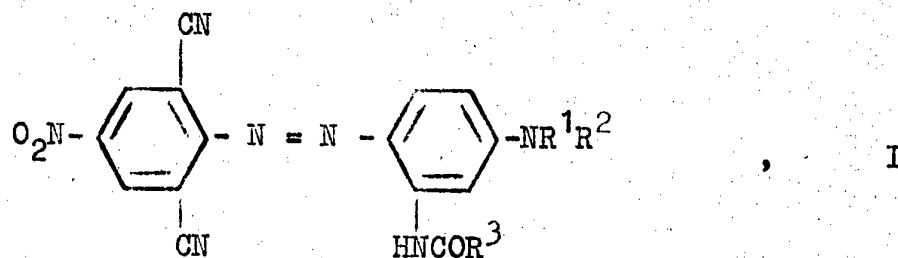
VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

2188

Verfahren zur Herstellung von
Cyanoazofarbstoffen (A).

Anwendungsgebiet der Erfindung

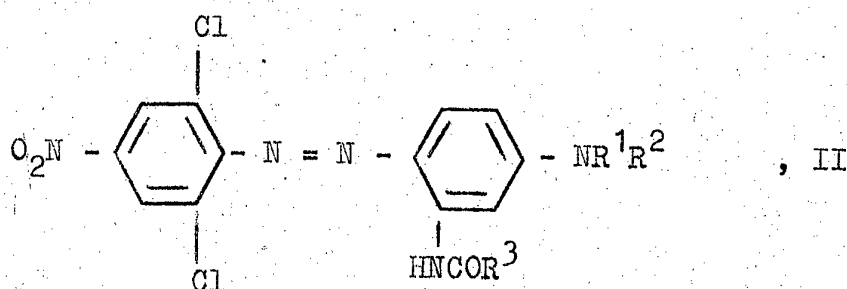
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
von Cyanoazofarbstoffen der Formel



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander = H, CH_3 , C_2H_5
oder C_3H_7 und R^3 = CH_3 , C_2H_5 oder C_6H_5 bedeuten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verfahren zur Herstellung von Cyanoazofarbstoffen der Formel I sind bekannt. Gemäß DE-AS 1 543 620 werden sie auf traditionellem Wege durch Diazotierung von 2,6-Dicyano-4-nitroanilin und Kupplung der Diazoniumverbindung auf die entsprechenden Amine dargestellt. Da die Darstellung von 2,6-Dicyano-4-nitroanilin und vor allem die Farbstoffbildung aus diesem Produkt nicht unproblematisch ist, sind in den vergangenen 15 Jahren Synthesen in den Mittelpunkt gerückt, bei denen die wesentlich leichter darstellbaren Halogenazofarbstoffe der Formel



in der R^1 , R^2 und R^3 die oben genannten Bedeutungen haben, in einer kupferkatalysierten Substitutionsreaktion mittels cyanidhaltiger oder cyanidbildender Systeme und unter Anwendung von polaren Lösungsmitteln in Farbstoffe der Formel I überführt werden. Am häufigsten werden Umsetzungen von o-Halogenazofarbstoffen mit CuCN in Dimethylformamid oder anderen polar aprotischen Lösungsmitteln, wobei das CuCN auch durch eine vorgelagerte Reaktion von Cu-I-Salzen mit Cyaniden gebildet werden kann, beschrieben (DE-PS 1 544 563, DE-AS 1 644 177, DE-OS 1 794 402, DE-OS 2 434 896, DE-OS 2 456 495, DD-PS 125 840, DE-OS 2 516 031, DE-OS 2 711 130, DE-OS 2 715 034, DE-OS 2 911 311, DE-OS 2 935 011).

Zur Verringerung des Kupferanteils werden auch Cyanocupratkomplexe als cyanidhaltige Agenzien verwendet (DE-OS 2 341 109, DE-OS 2 456 495, GB-PS 1 184 825, GB-PS 2 024 237).

Teilweise werden noch tertiäre Amine, z. B. Pyridin, Imidazole, Chinoline, dem Cyanierungsgemisch zugefügt (DE-OS 2 310 745, DE-OS 2 402 544).

Cyanierungsreaktionen von o-Halogenazofarbstoffen in Wasser als Lösungsmittel sind erst bei Temperaturen von 110 bis 150 °C, d. h. unter Druck möglich.

(DE-OS 2 134 896). Durch Verwendung eines speziellen Zweiphasensystems, z. B. Anisol oder Nitrobenzol/Wasser (DE-OS 2 724 116), oder Zusatz von Phasentransferkatalysatoren (DE-OS 2 610 675, BE-PS 854 903) soll auch im wässrigen Medium oder einem wässrig/organischen Zweiphasensystem eine Umsetzung unter 100 °C erreicht werden.

o-Halogenazofarbstoffe werden desweiteren mit cyanidbildenden Verbindungen, wie Formaldoxim (DE-OS 2 834 137), Cyanhydrinen (DE-OS 2 913 072), Nitroalkanen (GB-PS 2002354) oder Formamid (DE-OS 2 931 081) unter Zusatz von säurebindenden bzw. dehydratisierenden Mitteln und eines Kupferkatalysators oder auch mit Kupferrhodanid und Natriumperborat (DE-OS 3 025 957) in o-Cyanoazofarbstoffe überführt.

Bei der Umsetzung der o-Halogenazofarbstoffe mit Salzen der Chloressigsäure und NaNO_2 in Anwesenheit einer Cu-I-Verbindung werden Mischungen von o-Nitro- und o-Cyanoazofarbstoffen erhalten (GB-PS 2 002 354).

Im Gegensatz zu den allgemeinen Erkenntnissen über die nucleophile Substitution an aktivierten aromatischen Verbindungen (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 11. Aufl. 1972, 371) erweist es sich,

daß die Reaktivität der Halogenverbindungen bei diesen Cu-katalysierten Umsetzungen in der Reihenfolge $J > Br > Cl > F$ deutlich abnimmt (siehe auch J. chem. Soc. London, 1964, 1097).

Eine vollständige Substitution der Chloratome in Farbstoffen der Formel II gelingt nach den bisherigen Cyanierungsverfahren entweder nur unter relativ drastischen Bedingungen (Temperatur wesentlich höher als $100^{\circ}C$) bei gleichzeitiger Bildung eines erheblichen Anteils an Nebenprodukten oder durch einen Zusatz spezieller tertiärer Amine (z. B. Pyridin) zur Reaktionsmischung.

So sind für eine quantitative Umsetzung der Farbstoffe der Formel II in Dimethylformamid mittels CuCN beispielsweise Temperaturen um $140^{\circ}C$ erforderlich, wobei etwa 20 bis 30 % an Nebenprodukten entstehen, die nur unter erheblichen weiteren Verlusten abzutrennen sind. Im Vergleich dazu lassen sich der Formel II analoge Farbstoffe, die anstelle Cl durch Br substituiert sind, schon unter $100^{\circ}C$ sehr glatt in o-Cyanoazofarbstoffe der Formel I überführen. Aus diesem Grund gehen die technisch praktizierten o-Cyanoazofarbstoffsynthesen in der Regel von den analogen Dibromverbindungen aus.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein technisch realisierbares Verfahren zur Herstellung von Cyanoazofarbstoffen der Formel I aus Farbstoffen der Formel II zu entwickeln, das die bislang auftretenden Nachteile, d. h. die Nebenreaktionen und damit verschlechterte Produktqualität und Ausbeute, beseitigt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß wird dies dadurch gelöst, daß o-Chlorazofarbstoffe der Formel II in polar aprotischen Lösungsmitteln mit CuCN unter Zusatz von Bromidionen bei Temperaturen von 100 bis 140 °C umgesetzt werden. Überraschenderweise bleibt durch die Anwesenheit der Bromidionen die Bildung der sonst entstehenden Nebenprodukte fast vollständig aus und man erhält nach der üblichen Aufarbeitung den Farbstoff praktisch frei von Nebenprodukten. Es ist vorteilhaft, pro auszutauschendes Chloratom eine äquimolare Menge an Bromidionen als Alkali- oder Erdalkalisalz, insbesondere aber als Kalium- oder Natriumsalz zu verwenden. Es können aber auch bis zu 90 % der Bromide durch Chloride ersetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

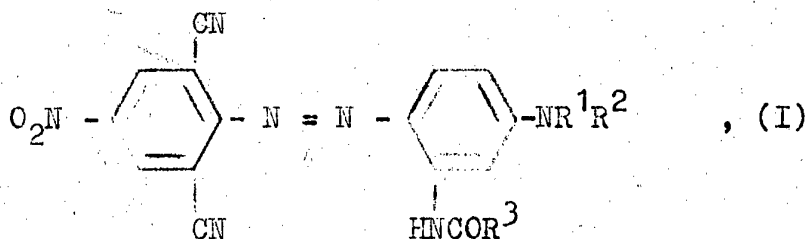
10,6 g 3-Acetamido-4-(2',6'-dichlor-4-nitrophenylazo)-N,N-diethyl-anilin werden bei Raumtemperatur in eine Mischung von 25 ml Dimethylformamid, 5,5 g NaBr und 5,0 g CuCN eingerührt. Die Mischung wird innerhalb 0,5 Stunden auf 130 °C erhitzt und weitere 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Beim Abkühlen werden 25 ml Methanol zugesetzt. Der gebildete Farbstoff wird nach einigen Stunden abgesaugt, mit 50 ml 10 %iger HCl, 250 ml Wasser und 25 ml Methanol gewaschen. Die Ausbeute an trockenem 3-Acetamido-4-(2',6'-dicyano-4-nitrophenylazo)-N,N-diethylanilin beträgt 9,2 g. Der Farbstoff enthält nur Spuren an Monocyano-Verbindung.

Beispiel 2

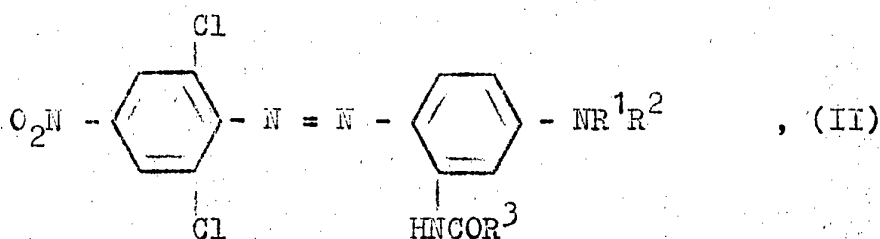
Man verfährt wie im Beispiel 1, nur werden anstelle
der 5,5 g NaBr 0,52 g NaBr und 2,9 g NaCl angewendet.
Man erhält 9 g Dicyanofarbstoff.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Cyanoazofarbstoffen der Formel



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander = H, CH_3 , C_2H_5 oder C_3H_7 und R^3 = CH_3 , C_2H_5 oder C_6H_5 bedeuten, durch Umsetzung eines Farbstoffes der Formel



in der R^1 , R^2 und R^3 die oben genannten Bedeutungen haben, mit CuCN in polar aprotischen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 100 und 140 °C, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung unter Zusatz von Bromidionen erfolgt.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Bromidionen in Form der Alkali- oder Erdalkalisalze zugesetzt werden.

3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Bromidionen in Form der Natrium- und/oder Kaliumsalze zugesetzt werden.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Bromidionen in äquimolaren Mengen pro auszutauschendes Chloratom zugesetzt werden.