



Patent
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

| | | | |
|-----------------------|------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|
| (21) Aktenzeichen: | (22) Anmeldetag: | (44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift: | (45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung: |
| DD C 09 B / 251 774 4 | 06.06.83 | 09.01.85 | 04.11.93 |

(30) Unionspriorität:

-

(72) Erfinder: Modrow, Hans-Walter, Dipl.-Chem., 06766 Wolfen, DE; Jauer, Ernst-Adolf, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., Niemecker Str. 18, 06749 Bitterfeld, DE; Thiel, Wilfried, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., 01309 Dresden, DE

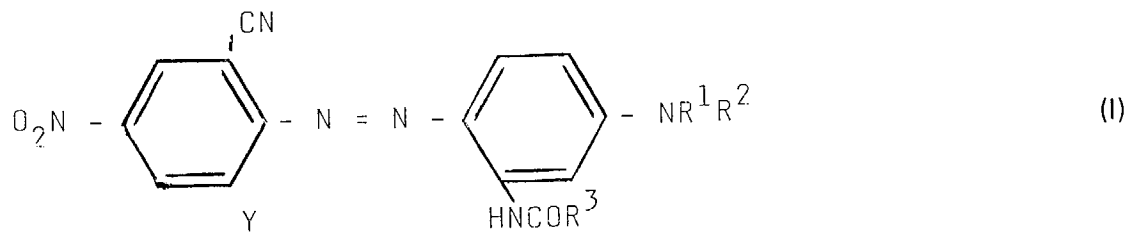
(73) Patentinhaber: Chemie AG Bitterfeld-Wolfen, 06749 Bitterfeld, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Cyanoazofarbstoffen (B)

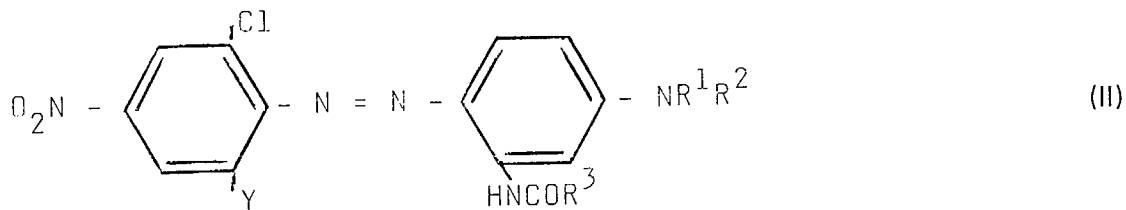
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE-AS 1 544 563

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Cyanoazofarbstoffen der Formel



in der Y = CN, NO₂, CF₃, SO₂-Alkyl, SO₂-Aryl oder den Rest eines Heterocyclus, R¹ und R² unabhängig voneinander = H, C₁- bis C₄-Alkyl, C₂H₄OCH₃, C₂H₄OC₂H₅ oder C₂H₄OC₄H₉ und R³ = CH₃, C₂H₅, C₃H₇ oder C₆H₅ bedeuten, durch Umsetzung eines Farbstoffes der Formel

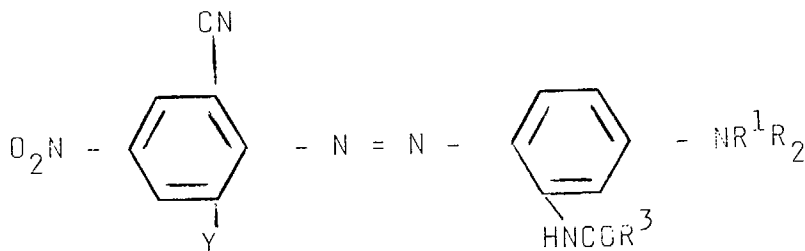


in der Y, R¹, R² und R³ die oben genannten Bedeutungen haben, mit CuCN in polar aprotischen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 100 und 140°C, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Umsetzung unter Zusatz von Bromidionen erfolgt.

- Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Bromidionen in Form der Alkali- oder Erdalkalisalze zugesetzt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Bromidionen in Form der Natrium und/oder Kaliumsalze zugesetzt werden.
- Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Bromidionen in äquimolaren Mengen pro auszutauschendes Chloratom zugesetzt werden.

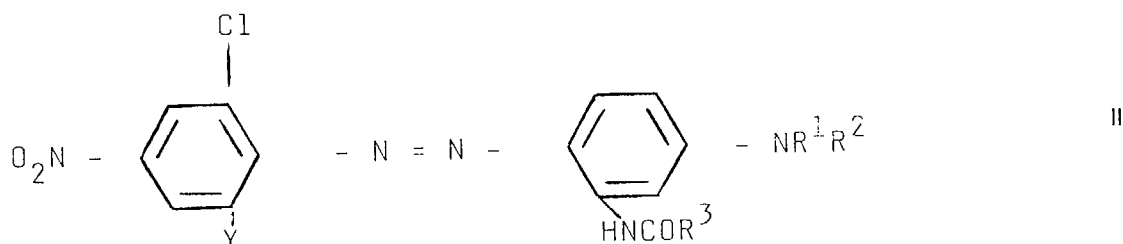
Verfahren zur Herstellung von Cyanoazofarbstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cyanoazofarbstoffen der Formel



in der Y = CN, NO₂, CF₃, SO₂-Alkyl, SO₂-Aryl oder den Rest eines Heterocyclus, R¹ und R² unabhängig voneinander = H, C₁- bis C₄-Alkyl, C₂H₄OCH₃, C₂H₄OC₂H₅ oder C₂H₄OC₄H₉ und R³ = CH₃, C₂H₅, C₃H₇ oder C₆H₅ bedeuten.

Bekanntlich können Farbstoffe der Formel I auf traditionellem Wege durch Diazotierung von in 6-Stellung entsprechend substituierten 2-Cyano-4-nitroanilinen und Kupplung der Diazoniumverbindungen auf m-Phenylendiaminderivate dargestellt werden. Da die Darstellung der 6substituierten 2-Cyano-4-nitroaniline und die Farbstoffbildung aus diesen Produkten nicht unproblematisch ist, sind in den vergangenen 15 Jahren Synthesen in den Mittelpunkt gerückt, bei denen die wesentlich leichter darstellbaren o-Halogenazofarbstoffe der Formel



in der Y, R¹, R² und R³ die oben genannten Bedeutungen haben, in einer kupferkatalysierten Substitutionsreaktion mittels 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 1 258 40, 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 des weiteren mit cyanidbildenden Verbindungen, wie Formaldoxim (DE-OS 2 834 137), Cyanhydrinen (DE-OS 2 913 072), Nitroalkanen (GB-PS 2 002 354) 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 NaNO₂ 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°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 130°C erforderlich, wobei immer größere Mengen an Nebenprodukten entstehen, aber auch der Farbstoff vollständig zerstört wird. Im Vergleich dazu lassen sich der Formel II analoge Farbstoffe, die anstelle Cl durch Br substituiert sind, schon unter 100°C sehr glatt in o-Cyanoazofarbstoffe der Formel I überführen. Aus diesen Gründen gehen bisher die technisch durchgeführten o-Cyanoazofarbstoffsynthesen in der Regel von den analogen Bromverbindungen aus.

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.

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.

Beispiel 1

4,35 Teile 3-Acetamido-4-(6'-chlor-2',4'-dinitrophenylazo)-N,N-diethylanilin werden zu einer Mischung von 20 Teilen Dimethylformamid, 1 Teil CuCN und 1,15 Teilen NaBr gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden bei 125°C ist die Umsetzung beendet. Man läßt auf 90°C abkühlen und versetzt mit 20 Volumenteilen Methanol. Der auskristallisierende Farbstoff wird nach einiger Zeit abgetrennt und nacheinander mit 50 Volumenteilen Methanol gewaschen. Es werden 3,5 Teile des Farbstoffes 3-Acetamido-4-(6'-cyano-2',4'-dinitrophenylazo)-N,N-diethylanilin erhalten. Wird zur Mischung kein NaBr zugesetzt, so erhält man nach einstündiger Reaktion bei 125°C, wobei aber bereits eine Zersetzung eintritt, 2,8 Teile des gleichen Cyanoazofarbstoffs.

Beispiel 2

3,7 Teile 3-Acetamido-4-(6'-chlor-2'-cyano-4'-nitrophenylazo)-N,N-diethylanilin werden in 10 Teile Dimethylformamid, 0,9 Teile CuCN und 1,05 Teile NaBr eingerührt. Das Gemisch wird auf 130°C erhitzt und 5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf ca. 90°C versetzt man mit 15 Volumenteilen Methanol und läßt den Farbstoff vollständig auskristallisieren. Dieser wird abgetrennt und nacheinander mit 50 Volumenteilen Salzsäure (10%ig), 250 Volumenteilen Wasser und 15 Volumenteilen Methanol gewaschen. Nach der Trocknung werden 3,0 Teile 3-Acetamido-4-(2',6'-dicyano-4'-nitrophenylazo)-N,N-diethylanilin erhalten. Wird der Reaktionsmischung kein NaBr zugesetzt, so ist der Farbstoff nach 4stündiger Reaktionszeit annähernd vollständig zerstört.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 werden aus 4,47 Teilen 3-Propionylamido-4-(6'-chlor-2',4'-dinitrophenylazo)-N,N-diethylanilin nach einer Reaktionszeit von 3,5 Stunden bei 120°C 3,65 Teile des entsprechenden Cyanofarbstoffes erhalten.