



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 09 B 43/42

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

643 284

⑮ Gesuchsnummer: 7116/79

⑳ Anmeldungsdatum: 02.08.1979

㉓ Priorität(en): 05.08.1978 DE 2834386

㉖ Patent erteilt: 30.05.1984

㉙ Patentschrift
veröffentlicht: 30.05.1984

㉚ Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

㉛ Erfinder:
Rainer Hamprecht, Köln 40 (DE)
Klaus Leverenz, Leverkusen (DE)

㉜ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen.

⑤⑦ Kupferarme Azofarbstoffe werden nach einem neuen Verfahren hergestellt. Man setzt ortho-Halogenazofarbstoffe mit Metallcyaniden in Gegenwart einer Kupfer-(I)-Verbindung um. Die Umsetzung wird mit einer Mischung aus 25-95 Molprozenten CuCN, bezogen auf auszutauschendes Halogen, und mindestens 5-75 Molprozenten (Zn(CN)₂ vorgenommen. Das Kupfer-I-cyanid wird als solches oder komplex gebunden eingesetzt oder im Reaktionsmedium aus Kupfer-(I)- oder Kupfer-(II)-Verbindungen hergestellt.

Die erhaltenen Farbstoffe weisen in der Diazokomponente ortho-ständig zur Azobrücke mindestens eine Cyanogruppe auf.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, welche in der Diazokomponente ortho-ständig zur Azobrücke mindestens eine Cyanogruppe aufweisen, durch Umsetzung entsprechender ortho-Halogenazofarbstoffe mit Metallcyaniden in Gegenwart einer Kupfer-(I)-Verbindung, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung mit einer Mischung aus 25–95 Mol.-% CuCN, bezogen auf auszutauschendes Halogen und mindestens 5–75 Mol.-% Zn(CN)₂ vornimmt, wobei das Kupfer-I-cyanid als solches oder komplex gebunden eingesetzt wird oder im Reaktionsmedium aus Kupfer-I- oder Kupfer-II-Verbindungen hergestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in polaren aprotischen Lösungsmitteln vornimmt.

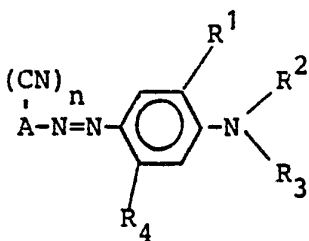
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 20 und 150°C ausführt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von kupferarmen Azofarbstoffen, welche in der Diazokomponente ortho-ständig zur Azobrücke mindestens eine Cyanogruppe aufweisen, durch Umsetzung entsprechender ortho-Halogenazofarbstoffe mit Metallcyaniden in Gegenwart von Kupfer-I-Verbindungen.

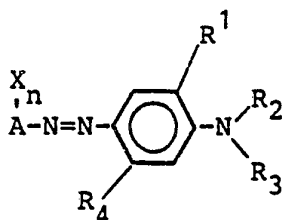
Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung aus 25–95 Mol.-% CuCN, vorzugsweise 30–80 Mol.-%, bezogen auf auszutauschendes Halogen, und mindestens 5–75 Mol.-% Zn(CN)₂, vorzugsweise 20–70 Mol.-%, verwendet, wobei das Kupfer-I-cyanid als solches oder komplex gebunden eingesetzt wird oder im Reaktionsmedium aus Kupfer-I- oder Kupfer-II-Verbindungen hergestellt wird.

Bevorzugt ist die Verwendung von vorgefertigtem CuCN, wobei ein leichter Überschuss an Zn(CN)₂ mitunter vorteilhaft ist.

Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Azofarbstoffen der Formel I



aus entsprechenden Halogenazofarbstoffen der Formel II



worin

A einen aromatisch-carbocyclischen Rest, bevorzugt aus der Benzol- oder Naphthalinreihe, ein (Benz)Isothiazolrest oder auch ein Pyrazolrest,

X einen Halogensubstituenten, bevorzugt Chlor oder Brom, der sich im Rest A in o-Stellung zur Azogruppe befindetet,

n 1 oder 2

R₁ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Cyan, OV oder -COOW

R₂ Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl

R₃ Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Aralkyl

R₄ Alkyl

V Alkyl, Alkenyl, Aralkyl oder Aryl

W Wasserstoff oder V bedeuten,

wobei die vorstehenden im beliebigen Zusammenhang genannten Alkyl-, Aralkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- und Arylreste gegebenenfalls durch in der Chemie der Azofarbstoffe üblichen nichtionische Substituenten oder -COOH substituiert sind.

Sperrige Reste befinden sich in solchen Positionen, wo sie keine sterische Hinderung bewirken, z.B. tert.-Butyl in m- oder p-Stellung eines Phenylrestes.

Unter Cycloalkyl wird vorzugsweise Cyclohexyl verstanden, das gegebenenfalls einmal durch C₁-C₄-Alkyl, OH, CN, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist.

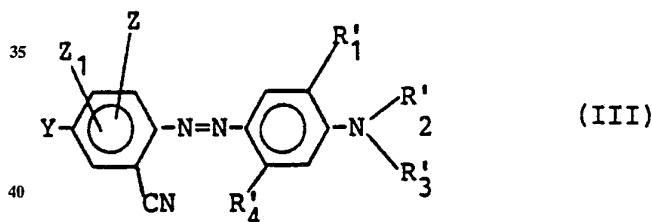
Geeignetes Aryl ist insbesondere 1–3 Mal durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro, Cyclohexyl oder Phenyl substituiertes Phenyl, wobei die drei letztgenannten Reste vorzugsweise nur einmal auftreten.

Halogen ist Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Brom und Chlor.

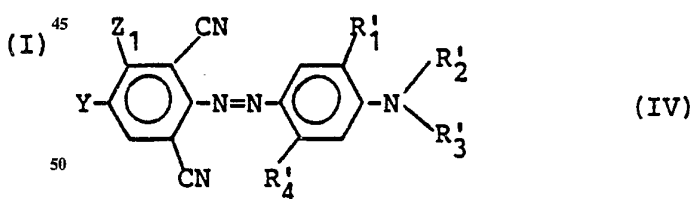
Geeignete Alkenylreste haben 2–6 C-Atome.

Geeignete Alkyl und Alkoxyreste weisen 1–6 C-Atome auf, wobei insbesondere die Alkylreste einen weiteren Substituenten, wie Halogen, Cyano, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Acyl oder Acyloxy bzw. wie solche der in den nachfolgenden Formeln angegebenen Art, tragen können.

Bevorzugt lassen sich nach diesem neuen erfindungsgemässen Verfahren Farbstoffe der Formel III

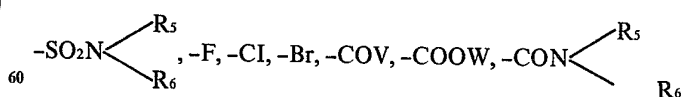


und IV



darstellen. Hierbei bedeuten

Y Wasserstoff oder eine Gruppe -NO₂, -CN, -V, -OV, -CF₃, -SO₂V, -SO₂CF₃,

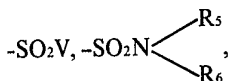


oder -N=N-R₇

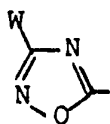
wobei R₅ und R₆ für Wasserstoff oder gleiche oder verschiedene Substituenten, die auch gemeinsam Bestandteil eines heterocyclischen Ringes sein können, R₇ für Aryl oder Hetaryl stehen,

Z Wasserstoff oder Substituenten, unter diesen bevorzugt die

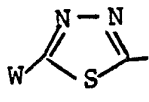
Gruppen $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{V}$, $-\text{OV}$, $-\text{CF}_3$,



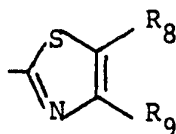
$-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{COV}$ und Heterocyclen der Formel V, VI und VII



(V)

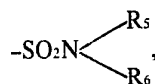


(VI)



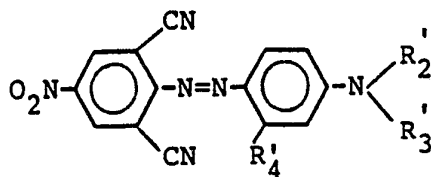
(VII)

wobei R_8 für Methyl oder auch zusammen mit R_9 für einen ankondensierten Benzolring und R_9 für $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ oder $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ stehen, Z_1 Wasserstoff oder Substituenten, unter diesen bevorzugt die Gruppen $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{V}$, $-\text{OV}$, CF_3 , $-\text{SO}_2\text{V}$,



$-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{COV}$ und worin Z und Z_1 auch gemeinsam einen ankondensierten Isothiazolring bilden können, R'_1 Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, R'_2 Wasserstoff, gegebenenfalls durch ein Cyan, Chlor, Brom, $-\text{COCH}=\text{CH}_2$, Phenyl, $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CO}_2$ -Alkyl, $-\text{OCO}$ -Alkyl, $-\text{OCO}_2$ -Alkyl, $-\text{OCO}_2$ -Phenyl, Alkoxy, Phenoxy, $-\text{CONH}$ -Alkyl, $-\text{CONH}$ -Phenyl, $-\text{OPO}(\text{OQ})_2$, $\text{PO}(\text{OQ})_2$ substituiertes Alkyl, $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{COQ}$ wobei m 1, 2, 3, 4, 5 und Q Alkyl, Alkenyl oder Phenyl bedeuten, R'_3 Wasserstoff, Cyclohexyl, Phenyl oder R'_2 , R'_4 C_1 - C_4 -Alkyl, gegebenenfalls substituiert durch Cyan, Chlor, Brom, Carbamoyl, Carboxyl oder Carbalkoxy.

Besonders bevorzugt lassen sich nach diesem neuen Verfahren Farbstoffe der Formel VIII



herstellen. Hierbei bedeuten

R'_2 Wasserstoff, gegebenenfalls durch ein Phenyl, $-\text{CN}$, $-\text{CO}_2$ -Alkyl, $-\text{OCO}$ -Alkyl, $(\text{C}_1-\text{C}_4)-\text{OCO}_2$ -Alkyl (C_1-C_4), $-\text{OCO}_2$ -Phenyl, Alkoxy (C_1-C_4), Phenoxy, $-\text{CONH}$ -Alkyl (C_1-C_4 und $-\text{CONH}$ -Phenyl substituiertes C_1-C_5 -Alkyl, R'_3 Cyclohexyl, Phenyl oder R'_2 , R'_4 C_1 - C_4 -Alkyl, gegebenenfalls substituiert durch Cyan, Carbamoyl, Carboxyl oder Carbalkoxy.

Als Lösungsmittel eignen sich alle bisher für den Halogen-Cyanaustausch beschriebenen Lösungsmittel. Hierbei kommen polare protische Lösungsmittel wie Monoalkyläther von Äthylen- oder Diäthylenglykol und vor allem polare aprotische Lösungsmittel, wie z.B. die gegebenenfalls am

Stickstoff alkylierten Carbonsäureamide und Lactame, Dialkylsulfoxide, Trialkylphosphate, Hexa-alkylphosphorsäuretriamide und Carbonsäurenitrile, in Frage.

Beispielhaft seien genannt:

5 Glykolmonomethyläther, Glykolmonoäthyläther, Diäthylenglykolmono-methyläther, Diäthylenglykolmonoethyläther, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Tetramethylharnstoff, Dimethylsulfoxid, Tetramethylsulfon, Triäthylphosphat, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Acetonitril. Auch Wasser kommt in Betracht. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen 20 bis 220°C, wobei Temperaturen zwischen 20 und 150°C bevorzugt werden.

Nach Ablauf der Reaktion können die Reaktionsprodukte – falls erforderlich – durch polare Lösungsmittel ausgefällt werden. Hierfür eignen sich insbesondere leicht flüchtige, organische Lösungsmittel wie Aceton und Chloroform, besonders aber Wasser und insbesondere polare, protische Lösungsmittel wie niedere Alkohole mit 1–4 Kohlenstoffatomen.

Eine besondere bevorzugte Variante des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung aus 25–95 Mol.-%, vorzugsweise 30–80 Mol.-% einer cyanidfreien Kupfer-(I)-verbindung und der äquivalenten Menge (d.h. 100 Mol.-%) Zinkcyanid (oder ein geringer Überschuss davon) verwendet. Die Mol.-% beziehen sich dabei auf auszutauschendes Halogen. Als Kupfer-(I)-verbindungen eignen sich z.B. CuBr , CuCl , CuJ , Cu_2O .

Das neue Verfahren ermöglicht es, in reproduzierbarer Weise kupferarme Farbstoffe herzustellen.

Im übrigen kann das Lösungsmittel oder auch Lösungsmittelgemisch, wie z.B. Dimethylformamid/Methanol, das im Filtrat des Cyanoazofarbstoffs anfällt, leicht durch Destillation wiedergewonnen bzw. getrennt werden.

Beispiel 1

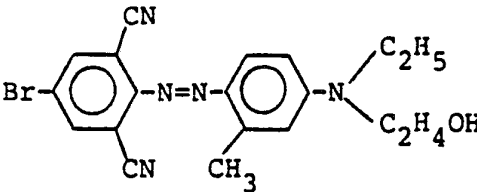
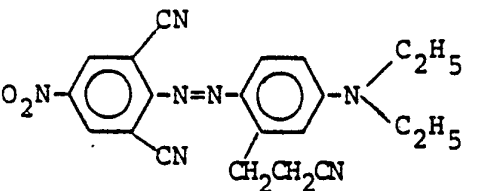
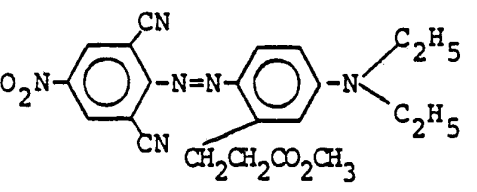
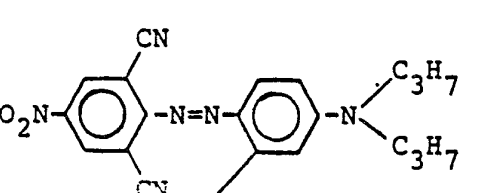
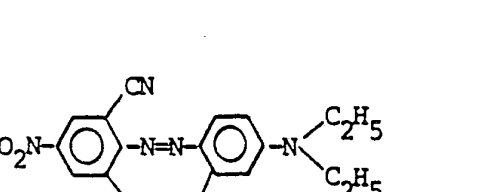
40 Zu einer Suspension von 322 g 3-Methyl-4-(2',6'-dibrom-4'-nitrophenyl-azo)-N-butyl-N-acetoxyäthylanilin in 600 ml N-Methyl-pyrrolidon fügt man 45 g Zinkcyanid und 40 g Kupfer-(I)-cyanid. Man heizt auf 80°C, hält diese Temperatur 30 min, steigert dann die Temperatur auf 105°C und hält noch eine Stunde bei 105°C. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden 700 ml Methanol und 88 g sublimiertes Eisen-(III)-chlorid eingetragen. Man rührt 6 Stunden gibt 350 ml Wasser zu und rührt weitere 12 Stunden. Danach wird der Farbstoff abgesaugt, mit 300 ml Methanol, 800 ml 10%ige Salzsäure und 2 l Wasser gewaschen. Nach Trocknen ergeben sich 220 g des entsprechenden Dicyanfarbstoffs mit einem Kupfergehalt < 0,3%.

Bei ausschliesslicher Verwendung von CuCN und analoger Entkupferung resultiert ein wesentlich höherer Kupfergehalt.

Beispiel 2

Bei gleichem Ansatz setzt man statt der oben genannten Cyanidmengen 54,4 g Kupfer-(I)-cyanid und 35,6 g Zinkcyanid ein. Bei analoger Aufarbeitung erhält man 225 g Dicyanfarbstoff mit einem Kupfergehalt < 0,3%.

Bei analoger oder ähnlicher Arbeitsweise können die in nachfolgender Tabelle aufgeführten Farbstoffe in guter Ausbeute erhalten werden.

	% Cu (I)-Verbindung bezogen auf auszutausch. Halogen	% Zn (CN) ₂
	50	50
	40	60
	60	40
	80	20
	30	70