

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 207 920

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 09 B 29/095

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 B/ 2407 298

(22) 15.06.82

(44) 21.03.84

(71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD;DD;

(72) HEPP, WULFDIETER,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;ESSBACH, GUENTHER,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;  
SCHICK, ERHARD,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;JENTSCH, HELGARD;DD;  
RICHTER, ELISABETH;DD;

(73) siehe (72)

(74) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD PATENTABTEILUNG 4400 BITTERFELD ZOERBIGER STR.

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MONOAZOFARBSTOFFES

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung des Monoazofarbstoffes der Formel I. Der Farbstoff wird erfindungsgemäß derart hergestellt, daß eine wäßrige Lösung von in üblicher Weise erhaltenem diazotierten 5-Nitro-2-aminophenol bei 40 bis 60°C mit einer wäßrigen Suspension von 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure, die neben der 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure nach Naphthalin-1-sulfonsäure und das nach der DD-PS 150391 erhaltene Tensid im Molverhältnis 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure: Naphthalin-1-sulfonsäure: Tensid 1:0,9 bis 1,1:0,01 bis 0,1 enthält, bei einem pH-Wert von 1 bis 1,5 umgesetzt wird. Formel I



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

## 207 920

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 09 B 29/095

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 B/ 2407 298

(22) 15.06.82

(44) 21.03.84

(71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD;DD;

(72) HEPP, WULFDIETER, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; ESSBACH, GUENTHER, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; SCHICK, ERHARD, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; JENTSCH, HELGARD; DD; RICHTER, ELISABETH; DD;

(73) siehe (72)

(74) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD PATENTABTEILUNG 4400 BITTERFELD ZOERBIGER STR.

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MONOAZOFARBSTOFFES

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung des Monoazofarbstoffes der Formel I. Der Farbstoff wird erfindungsgemäß derart hergestellt, daß eine wäßrige Lösung von in üblicher Weise erhaltenem diazotierten 5-Nitro-2-aminophenol bei 40 bis 60°C mit einer wäßrigen Suspension von 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure, die neben der 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure nach Naphthalin-1-sulfonsäure und das nach der DD-PS 150391 erhaltene Tensid im Molverhältnis 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure: Naphthalin-1-sulfonsäure: Tensid 1:0,9 bis 1,1:0,01 bis 0,1 enthält, bei einem pH-Wert von 1 bis 1,5 umgesetzt wird. Formel I

Zur PS Nr. 207 920.....

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

240729 8

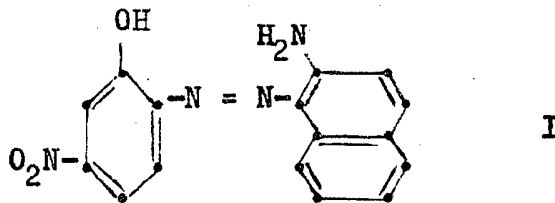
OZ2252

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Verfahren zur Herstellung eines Monoazofarbstoffes

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung des Monoazofarbstoffes der Formel



Dieser Monoazofarbstoff wird vornehmlich als sogenannte "Blaukomponente" bei der Mischkoblattierung mit geeigneten o,o-Dihydroxymonoazofarbstoffen eingesetzt, wodurch letztlich Farbstoffe erhalten werden, die Wolle und Polyamid aus essigsäurem oder neutralem Bade mit ausgezeichneten Echtheiten anfärben.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, den Farbstoff der Formel I herzustellen, indem man diazotiertes 5-Nitro-2-aminophenol mit 2-Aminonaphthalin kuppelt (US-PS 1394823) oder diazotiertes 5-Nitro-2-aminophenol mit 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure im essigsäuren Milieu gegebenenfalls in Gegenwart von Naphthalin-1-sulfonsäure kuppelt (DE-PS 928901, US-PS 2776961).

Das in der US-PS 1394823 beschriebene Verfahren liefert gute Ausbeuten, jedoch hat das Hantieren mit 2-Aminonaphthalin bei seiner Herstellung oder Verwendung schon oft zu schweren gesundheitlichen Schäden geführt. Diese können z.B. durch direkte Berührung mit dem 2-Aminonaphthalin oder auch durch Au-

enthalt in Räumen, wo die Luft Staub von 2-Aminonaphthalin enthält, hervorgerufen werden. Die Fabrikation des Farbstoffes der Formel I aus 2-Aminonaphthalin ist deshalb mit erheblichen Nachteilen verbunden, weil insbesondere bei der Herstellung, aber auch bei der Verwendung des 2-Aminonaphthalins nur unter Berücksichtigung sehr strenger Vorsichtsmaßnahmen gesundheitliche Schädigungen vermieden werden können. Bei den in der DE-PS 928901 und US-PS 2776961 beschriebenen Verfahren wird durch desulfonierende Kupplung von diazotierten 5-Nitro-2-aminophenol mit 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure der Nachteil des Hantierens mit 2-Aminonaphthalin umgangen.

Die Verfahren nach DE-PS 928901 (Beispiel 3) und US-PS 2776961 (Beispiel 5) liefern jedoch nur schlechte Ausbeuten. Bei dem in der DE-PS 928901 (Beispiel 2) bzw. US-PS 2776961 (Beispiel 4) beschriebenen Verfahren wird eine Verbesserung der Kupplungsausbeute gegenüber den gerade genannten Verfahren erreicht, jedoch kann diese noch keinesfalls befriedigen. Sie liegt nur bei 60 bis 70 % der Theorie.

Der erhaltene Farbstoff enthält bei der Herstellung nach dem genannten Verfahren einen relativ hohen Anteil an gleichzeitig gebildeten Zersetzungsprodukten, die einer Weiterverarbeitung des Farbstoffs hinderlich sind und durch einen Waschprozeß nach der Isolierung des Farbstoffs beseitigt werden müssen.

Die Nachteile eines solchen Verfahrens liegen auf der Hand: zusätzlich zu der ohnehin geringen Kupplungsausbeute ergeben sich durch den notwendigen Waschprozeß ein erhöhter Zeit- und Apparatenaufwand.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht im Auffinden eines Verfahrens, das frei ist von den Nachteilen der vorstehend beschriebenen Verfahren und es gestattet, den Monoazofarbstoff der Formel I in hoher Ausbeute und Reinheit mit geringem Apparatenaufwand herzustellen.

Darlegung des Wesen der Erfindung

Es wurde gefunden, daß sich der Farbstoff der Formel I mit hoher Reinheit und einer Kupplungsausbeute von 93 bis 98 % bei gleichzeitig minimalem Apparateaufwand erhalten läßt, wenn die Kupplung des diazotierten 5-Nitro-2-aminophenols mit der 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure in einem pH-Bereich von 1 bis 1,5 bei Temperaturen zwischen 40 bis 60° C in Gegenwart einer Hilfsmittelkombination aus einer Naphthalin-1-sulfonsäure und dem nach der DD-PS 150391 erhaltenen Tensid erfolgt.

Das 5-Nitro-2-aminophenol wird in üblicher Weise in wäßrig-salzsauerm Medium diazotiert. Die Suspension des o-Chinondiazids wird zu der auf 50° C erwärmten kongosauren Suspension von 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure, die noch Naphthalin-1-sulfonsäure und das nach der DD-PS 150391 erhaltenen Tensid im Molverhältnis 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure:Naphthalin-1-sulfonsäure:Tensid = 1:0,9 bis 1,1:0,01 bis 0,1 enthält, gegeben.

Die Reaktion wird bei 50° C zu Ende geführt und der Farbstoff durch Filtration isoliert. Der Farbstoff kann infolge seiner hohen Reinheit sofort ohne Nachbehandlung mit geeigneten o,o'-Dihydroxymonoazofarbstoffen einer Mischkobaltierung unterzogen werden. Die über das erfindungsgemäße Verfahren erreichten Kupplungsausbeuten, bestimmt durch Titration der nichtumgesetzten 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure, erreichen nahezu den theoretischen Wert und liegen bei 94 bis 98 %.

Nach einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugt man obige Hilfsmittelkombination erst beim Zusammentritt des diazotierten 5-Nitro-2-aminophenols mit der 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure. Man setzt die erforderliche Menge der Naphthalin-1-sulfonsäure der wäßrigen Anschlammung der 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure zu und erwärmt auf 50° C. Die insgesamt erforderliche Menge des Tensids wird daraufhin mit dem diazotierten 5-Nitro-2-aminophenol eingebracht. Die Reaktion wird wie oben zu Ende geführt und der Farbstoff durch Filtration isoliert. Die Kupplungsausbeuten liegen auch bei dieser Ausführungsform bei 94 bis 98 %.

Beispiel 1:

200 Teile 5-Nitro-2-aminophenol werden in 800 Teilen Wasser, 200 Teilen Salzsäure-20° Bé und 5 Teilen Wotamol DF (Wotamol DF = das nach DD-PS 150391 erhaltene Tensid des VEB Chemiekombinat Bitterfeld) angeschlämmt und auf 80° C erwärmt. Durch Eintragen von Eis wird auf 10° C abgekühlt und innerhalb 20 Min. mit 90 Teilen  $\text{NaNO}_2$  gelöst in 300 Teilen Wasser, diazotiert. Es wird 2 Std. nachgerührt und Reste an salpetriger Säure mit Amidosulfonsäure zerstört.

Die Suspension des o-Chinondiazids fließt schnell zu einer auf 50° C angewärmten Suspension aus 296 Teilen Naphthalin-1-sulfonsäure und 306 Teilen 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure in 4000 Teilen Wasser. Man läßt bei 50° C rühren, bis die Kupplung beendet ist, welches gewöhnlich nach 12 bis 16 Std. der Fall ist.

Die Kupplungssuspension wird ohne weiteren Salzzusatz abgepreßt. Über Titration eines aliquoten Teils der Ablauge auf nichtumgesetzte 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure wird der Umsetzungsgrad bestimmt. Er beträgt 94,2 %.

Der erhaltene Monoazofarbstoff wird in eine berechnete Menge Kupplungssuspension aus diaz. 4-Nitro-2-aminophenol und Sulfamidophenylmethylpyrazolon eingetragen und bei höherer Temperatur mit einem löslichen Kobaltsalz umgesetzt. Nach Isolierung und Trocknung wird ein grünes Farbstoffpulver erhalten, mit dem Wolle und Polyamid aus essigsauerm oder neutralem Bade in olivfarbenen Tönen mit ausgezeichneten Echtheiten angefärbt werden.

Beispiel 2:

200 Teile 5-Nitro-2-aminophenol werden in 800 Teilen Wasser und 200 Teilen Salzsäure-20° Bé angeschlämmt und auf 80° C erwärmt. Durch Eintragen von Eis wird auf 10° C abgekühlt und innerhalb 20 Min. mit 90 Teilen  $\text{NaNO}_2$  gelöst in 300 Teilen Wasser, diazotiert. Es wird 2 Std. nachgerührt und Reste an salpetriger Säure mit Amidosulfonsäure zerstört.

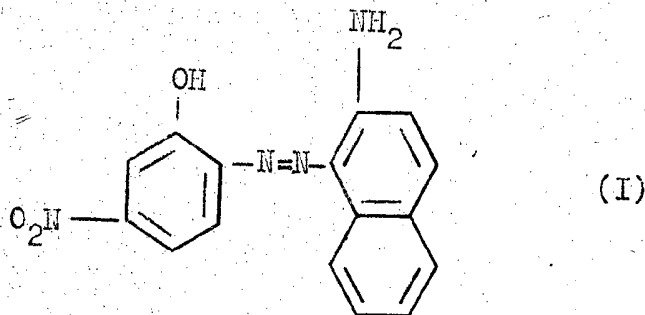
Die Diazosuspension fließt schnell zu einer auf 50° C angewärmten Suspension aus 296 Teilen Naphthalin-1-sulfonsäure, 10 Teilen Wotamol DF (Wotamol DF = das nach DD-PS 150391 er-

haltene Tensid des VEB Chemiekombinat Bitterfeld) und 306 Teilen 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure in 4000 Teilen Wasser. Man läßt bei 50° C rühren, bis die Kupplung beendet ist, welches gewöhnlich nach 12 bis 16 Std. der Fall ist.

Die Kupplungssuspension wird ohne weiteren Salzzusatz abgepreßt. Die Kupplungsausbeute, analog zu oben bestimmt, beträgt 95,3 %. Der erhaltene Monoazofarbstoff wird in eine berechnete Menge der Kupplungssuspension aus diazotiertem 4-Chlor-2-aminophenol und 2-Naphthol-6-sulfonsäureamid eingetragen und bei höherer Temperatur mit einem löslichen Kobaltsalz umgesetzt. Nach Isolierung und Trocknung wird ein dunkles Farbstoffpulver erhalten, mit dem Wolle und Polyamid aus essigsauerm oder neutralem Bade in marineblauen Tönen mit ausgezeichneten Echtheiten angefärbt werden.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung des Monoazofarbstoffs der Formel



durch Diazotierung von 5-Nitro-2-aminophenol und Kupplung auf 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure in wäßrigem Medium in etwa stöchiometrischen Mengen, gekennzeichnet dadurch, daß die Suspension des diazotierten 5-Nitro-2-aminophenols mit der Suspension der 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure, die Naphthalin-1-sulfonsäure und ein anionisches Tensid, erhalten durch Umsetzung von Phenol, Natriumsulfit, 2-Naphthol und Formaldehyd in wäßriger Lösung im Verhältnis von etwa 3 Mol Formaldehyd pro Mol Phenol, etwa 1,2 Mol Natriumsulfit pro Mol Phenol, etwa 120 Masse-Teilen 2-Naphthol pro 100 Masse-Teile Phenol und 400 bis 600 Masse-Teilen Wasser pro 100 Masse-Teile Phenol in einem verschlossenen Reaktor unter Rühren bei Temperaturen zwischen 110 und 130 °C und dem sich dabei einstellenden Eigendruck, im Molverhältnis 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure : Naphthalin-1-sulfonsäure : Tensid = 1 : 0,9 bis 1,1 : 0,01 bis 0,1 enthält, bei einem pH-Wert zwischen 1 und 1,5 bei Temperaturen von 40 bis 60 °C umgesetzt wird.