



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 094 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 09 B 33/06  
C 09 B 41/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21) DD C 09 B / 342 193 7 (22) 28.06.90 (44) 21.11.91

---

(71) siehe (72)

(72) Jaenecke, Günter, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Noack, Horst, Dipl.-Chem.; Mühlberg, Regina, Dipl.-Chem., DE

(73) Pädagogische Hochschule Halle – Köthen, Kröllwitzer Straße 44, O - 4050 Halle; Chemiekombinat Bitterfeld,  
Zörbiger Straße, O - 4400 Bitterfeld, DE

(74) Pädagogische Hochschule Halle – Köthen, Kröllwitzer Straße 44, O - 4050 Halle, DE

---

(54) Verfahren zur Herstellung von neuen biskationischen Disazofarbstoffen

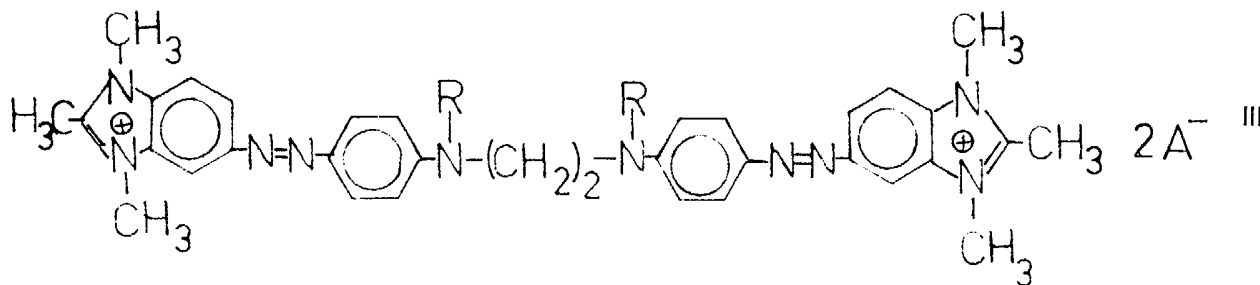
---

(55) Verfahren; Herstellung; biskationischen Disazofarbstoffen; Kupplung;  
5-Amino-1,2,3-trimethylbenzimidazoliummethosulfat; N,N'-dialkylethylendiamin Polyacrylnitril; gute  
Wasserlöslichkeit; hohe Färbeausbeute

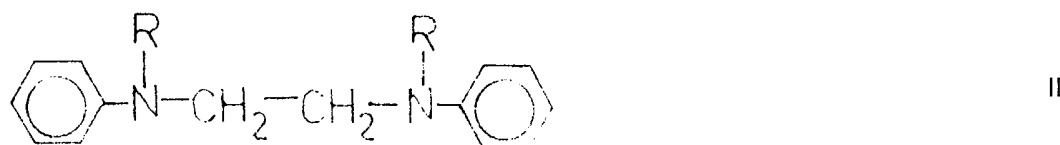
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen biskationischen Disazofarbstoffen durch Kupplung  
des Diazoniumsalzes aus 5-Amino-1,2,3-trimethylbenzimidazoliummethosulfat mit  
N,N'-Diphenyl-N,N'-dialkylendiamin im Molverhältnis 2:1. Die neuen Farbstoffe färben Polyacrylnitril Orange an und  
zeichnen sich durch eine gute Wasserlöslichkeit und eine hohe Färbeausbeute aus.

**Patentanspruch:**

Verfahren zur Herstellung von neuen biskationischen Disazofarbstoffen der allgemeinen Formel III



in der R = CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>- und CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc und A = Cl- und CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>-Anion bedeuten, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Diazoniumverbindung des 1,2,3-Trimethyl-5-aminobenzimidazoliummethosulfats mit N,N'-Diphenyl-N,N'-dialkyl-ethylendiaminen der allgemeinen Formel II



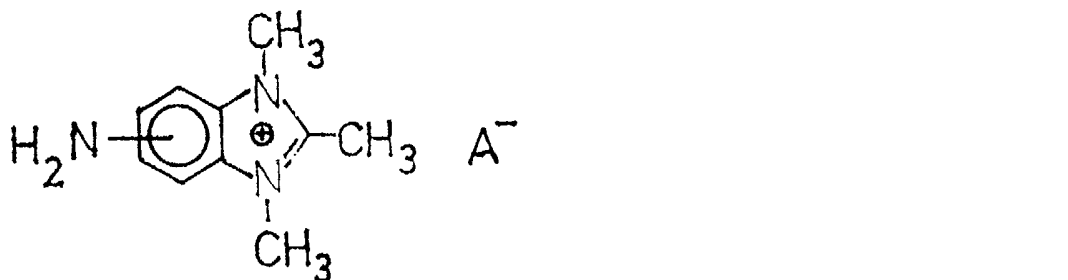
in der R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc bedeuten, im Molverhältnis 2:1 in an sich bekannter Weise gekuppelt werden.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft neue biskationische Disazofarbstoffe, die zum Färben von Polyacrylnitril geeignet sind.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Kationische Azofarbstoffe aus Aminobenzimidazolen der allgemeinen Formel I



in der R = H, Alkyl oder Phenyl und A-Chlorid- oder Methosulfatanion bedeuten, sind bekannt.

So werden gemäß DE-AS 1287716 durch Kupplung der Diazoniumsalze von 5-Amino-1,3-dialkylbenzimidazoliumsalzen mit N,N'-Dialkylanilinen Farbstoffe erhalten die Polyacrylnitril in goldgelben bis orangenen Tönen anfärben.

Rotstichige Orangetöne auf Polyacrylnitrilfasern werden erhalten, wenn nach der DE-OS 1861985 die Diazoverbindung des 5-Trifluormethyl-7-amino-1,3-dimethylbenzimidazoliummethosulfats mit N-Ethyl-cyanethylanilin gekuppelt wird.

Biskationische Monoazofarbstoffe sind im WP 79540 beschrieben. Demgemäß wird 5-Amino-1,2,3-trimethylbenzimidazoliummethosulfat diazoniert und mit N-Ethyl-N-phenyl-aminoäthyl-trimethylammoniumsulfat gekuppelt. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff besitzt im Vergleich zu den Farbstoffen der DE-OS 1287716 und DE-OS 1861985 eine höhere Wasserlöslichkeit.

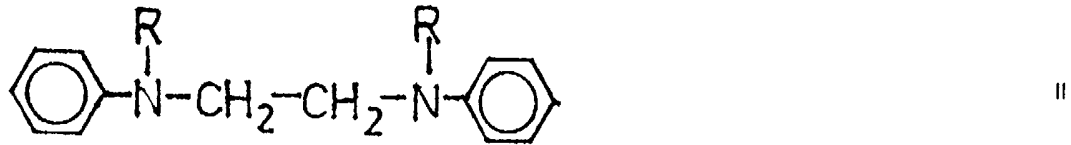
Von Nachteil ist jedoch, die ungenügende Erschöpfung des Färbebad.

**Ziel der Erfindung**

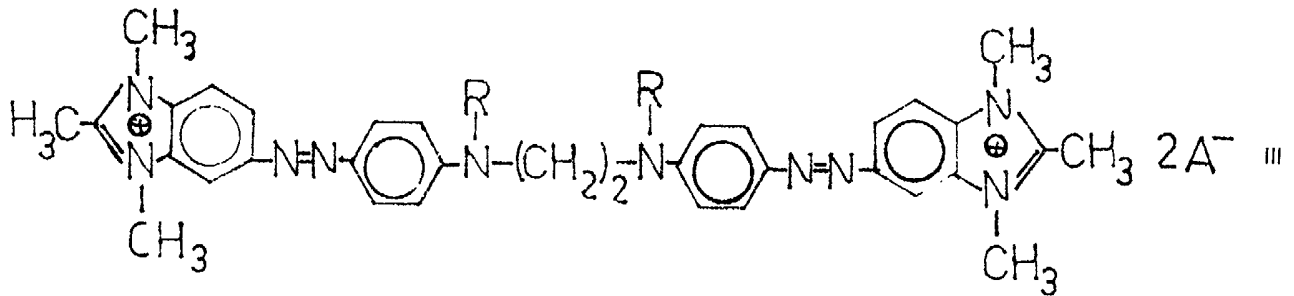
Ziel der Erfindung ist es biskationische Azofarbstoffe aus 5-Amino-2-methyl-benzimidazol aufzufinden, die eine hohe Löslichkeit im Wasser aufweisen und eine hohe Färbebaderschöpfung zeigen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß man neue biskationische Azofarbstoffe aus 5-Amino-2-methylbenzimidazol erhält, die eine gute Wasserlöslichkeit besitzen und beim Färben eine hohe Baderschöpfung zeigen, wenn als Kopplungskomponenten N,N-Diarylethylendiamine der Formel II



in der R = Methyl-, Ethyl oder Acetoxy-Reste bedeuten, verwendet werden.  
 Erfindungsgemäß wird hierbei so verfahren, daß vorteilhafterweise die Diazokomponente in Form des 5-Amino-1,2,3-trimethylbenzimidazoliummethosulfats zur Anwendung kommt. Zur Kupplung mit den Diaminen der Formel II werden pro Mol Diamin 2 Mol der Diazoverbindung des 5-Amino-1,2,3-trimethylbenzimidazoliumsalses eingesetzt.  
 Die Kupplung erfolgt in bekannter Weise.  
 Die erfindungsgemäßen neuen Farbstoffe besitzen die allgemeine Formel III



in der R = Methyl, Ethyl- und Acetoxyethylreste und A = das Chlorid- und Methosulfatanion sein können.  
 Auf PAN-Fasern werden Farben in den Nuancen Orange bis rötlich Orange mit guten Allgemeinechtheiten erzielt.  
 In überraschender Weise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Farbstoffe im Vergleich zu den Farbstoffen der DE-AS 1287716 eine bessere Löslichkeit im Wasser besitzen. Gegenüber den Farbstoffen des WP 79540 zeichnen sich die Farbstoffe durch günstigere Färbeausbeuten aus.  
 Die Tetraarhodanzinkatkomplexe der erfindungsgemäßen Farbstoffe sind für die Spinnmassefärbung von Polyacrylnitril geeignet.

### Ausführungsbeispiele

#### Beispiel 1

57,4 Teile 5-Amino-1,2,3-trimethylbenzimidazoliummethosulfat werden in  
 400 Teile Wasser und  
 120 Teile Salzsäure (konz.) gelöst und durch Außenkühlung und  
 60 Teile Eis auf  $-5^{\circ}\text{C}$  gelöst. Zu dieser Lösung tropft eine Lösung aus  
 13,8 Teile Natriumnitrit und  
 80 Teile Wasser in 30 Minuten zu. Nach 15 Minuten Nachrühren ist kein Nitrit mehr nachweisbar. Zu dieser  
 Diasotierungslösung läuft innerhalb von einer Stunde eine auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung aus.  
 26,8 Teile N,N'-Diethyl-N,N'-diphenylethylendiamin,  
 400 Teile Wasser und  
 40 Teile Salzsäure (konz.). Es wird 2 Stunden bei  $0^{\circ}\text{C}$  nachgerührt und dann mit verdünnter Natronlauge auf einen pH-Wert  
 von 5 bis 6 gestellt.  
 Durch Zusatz von  
 11,7 Teile Kochsalz wird die Farbstoffausfällung vervollständigt, nachgerührt und abgesaugt.  
 Es werden ca. 75,4 Teile Farbstoff erhalten.

Werden in dem obengenannten Beispiel anstelle des N,N'-Diethyl-N,N'-diphenylethylendiamins 24 Teile N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenylethylendiamin eingesetzt, so werden ca. 74 Teile eines Farbstoffes erhalten, der Polyacrylnitril Orange mit guten Allgemeinechtheiten anfärbt.

#### Beispiel 2

57,4 Teile 5-Amino-1,2,3-trimethylbenzimidazoliummethosulfat werden in bekannter Weise diazotiert. Zur Kopplung werden 38,4 Teile N,N'-Bis-(acetoethyl)-N,N'-diphenylethylendiamin in 400 Teile Wasser und 40 Teile Salzsäure konz. gelöst. Die Lösung des Diamins wird in ca. 1 Stunde bei  $0^{\circ}\text{C}$  zur Diazolösung hinzugegeben und nach mehrstündigem Nachrühren bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit verdünnter Natronlauge auf pH 5 gestellt. Nach weiterem Zusatz von ca. 15 Teilen Kochsalz wird der Farbstoff abgesaugt.  
 Ausbeute: ca. 90 Teile Farbstoff  
 Orange-Färbung auf Polyacrylnitril mit guten Allgemeinechtheiten.

**Beispiel 3**

Wird wie im Beispiel 1 ausgeführt nach beendeter Kupplung, das Reaktionsgemisch mit 13,6 Teilen Zinkchlorid versetzt, danach auf 40°C erwärmt und dann die wäßrige Lösung von 32,4 Teilen Natriumrhodanid hinzugegeben, so werden nach dem Absaugen ca. 87 Teile des Zinkrhodanidkomplexes erhalten.

Der Farbstoff ist zur Spinnmassefärbung von Polyacrylnitril geeignet.