



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.²: C 09 B 35/46
D 06 P 3/32
D 21 H 1/46
D 21 H 3/80



(12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

616 174

(21) Gesuchsnummer: 11395/74

(62) Teilgesuch von: 6544/72

(22) Anmeldungsdatum: 03.05.1972

(30) Priorität(en): 05.05.1971 DE 2122166
25.02.1972 DE 2208973

(24) Patent erteilt: 14.03.1980

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 14.03.1980

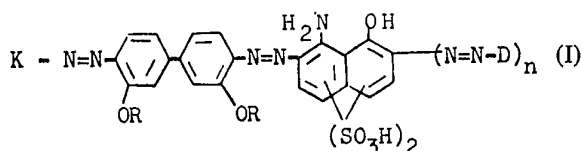
(73) Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
Horst Nickel, Leverkusen (DE)
Karl-Heinz Schündehütte, Opladen (DE)

(74) Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

(54) Verfahren zur Herstellung von neuen Polyazofarbstoffen und deren Verwendung.

(57) Neue Polyazofarbstoffe, die gute coloristische Eigenschaften besitzen und insbesondere zum Färben von vegetabilischen Fasern wie Baumwolle und regenerierter Zellulose, sowie Papiermassen und Papiermaterialien, Leder und Häuten gut geeignet sind, weisen in Form der freien Säure die Formel I



auf, in welchen

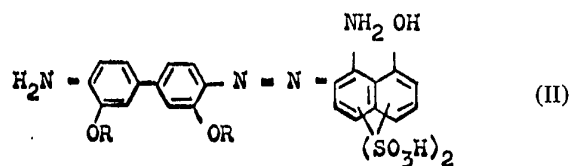
R gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1 - 6 Kohlenstoffatomen ist,

D ein sulfogruppenfreier Rest der Benzolreihe oder Rest der Naphthalinreihe ist,

K einen Rest der o- oder p-Hydroxyphenyl- oder -Aminophenylreihe, der gegebenenfalls weiter substituiert ist, darstellt, und

n 0 oder 1 ist.

Die Polyazofarbstoffe der Formel I werden durch Kupplung einer diazierten Aminodiazoverbindung der Formel II



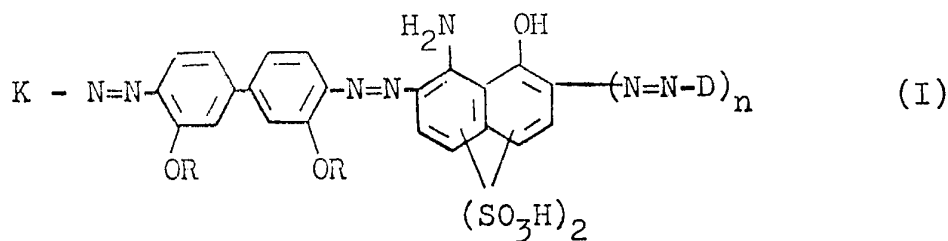
mit einer Kupplungskomponente der Formel K-H, oder durch in beliebiger Reihenfolge durchgeführte Kupplung der diazierten Verbindung der Formel II mit der Kupplungskomponente der Formel K-H und einem diazierten Amin der Formel III



hergestellt.

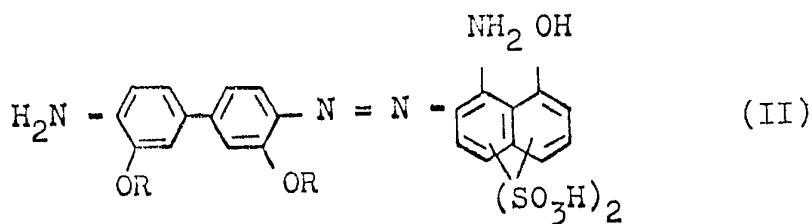
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von neuen Polyazofarbstoffen, die in Form der freien Säure der Formel I



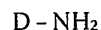
entsprechen, worin R eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen ist, D ein sulfogruppenfreier Rest der Benzolreihe oder Rest der Naphthalinreihe ist, K einen Rest der o- oder p-Hydroxyphenyl- oder -Aminophe-

nylreihe, der gegebenenfalls weiter substituiert ist, darstellt, und n 0 oder 1 ist, dadurch gekennzeichnet, dass man eine diazotierte Amino-diazo-Verbindung der Formel II



in welcher R die in Formel I angegebene Bedeutung besitzt, mit einer Kupplungskomponente der Formel

und einem diazotierten Amin der Formel III



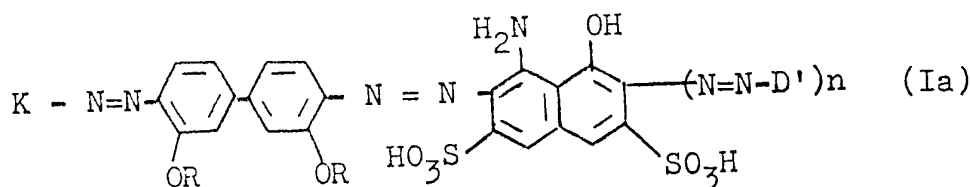
(III)

in welcher K die in Formel I angegebene Bedeutung besitzt, kuppelt, oder dass man in beliebiger Reihenfolge die diazotierte Verbindung der Formel II mit der Kupplungskomponente der Formel

kuppelt.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Polyazofarbstoff der Formel I herstellt, in welchem die Reste R Methylreste oder Äthylreste sind.

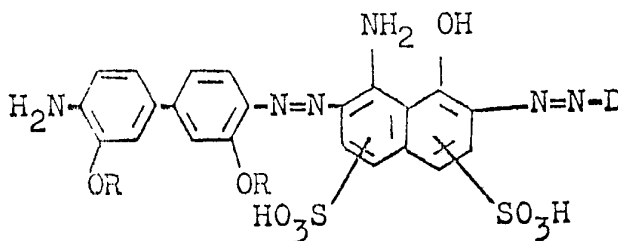
3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Polyazofarbstoffe herstellt, die in Form der freien Säuren der Formel Ia



entsprechen, in welcher D' ein sulfogruppenfreier Rest der Benzolreihe ist, und R, K und n die gleiche Bedeutung wie in Formel I besitzen.

4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Polyazofarbstoffe der Formel I herstellt, in welcher n = 0 ist.

5. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Polyazofarbstoffe der Formel I herstellt, in welcher n = 1 ist, indem man die diazotierte Aminodiazoverbindung der Formel II zuerst mit einem diazotierten Amin der Formel III kuppelt und dann anschließend den erhaltenen diazotierten Aminfarbstoff der Formel



mit der Kupplungskomponente



kuppelt.

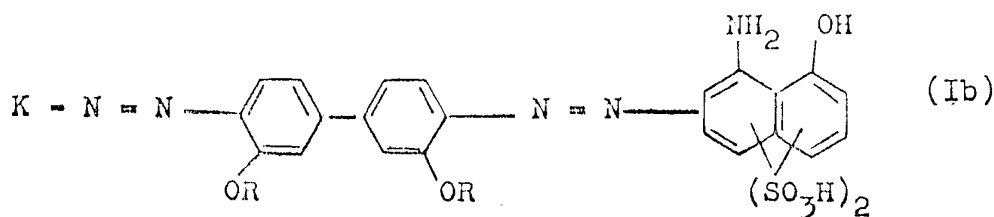
6. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die diazotierte Aminover-

bindung der Formel II zunächst mit der Kupplungskomponente



5

kuppelt und einen Azofarbstoff der in Form der freien Säure der Formel Ib



entspricht, erhält und diesen isoliert oder, falls man einen Polyazofarbstoff der Formel I herstellt in welchem $n = 1$ ist, anschliessend mit einem diazotierten Amin der Formel III



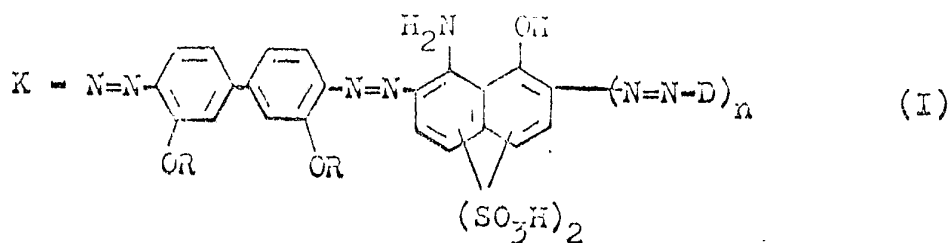
(III)

in welchem D die gleiche Bedeutung wie in Formel I aufweist,

kuppelt.

7. Nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 1 hergestellte Polyazofarbstoffe, die in Form der freien Säure die Formel I aufweisen.

8. Verwendung von neuen Polyazofarbstoffen, die in Form der freien Säure der Formel I



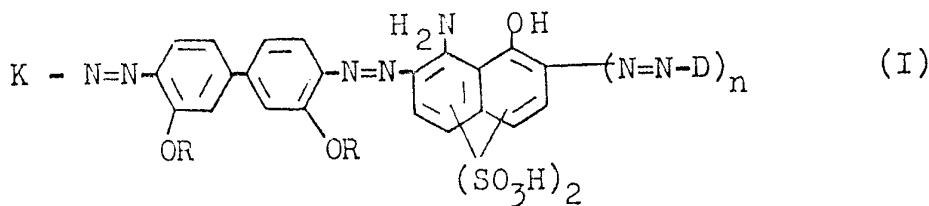
entsprechen, worin R eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen ist, D ein sulfogruppenfreier Rest der Benzolreihe oder Rest der Naphthalinreihe ist, K einen Rest der o- oder p-Hydroxyphenyl- oder -Aminophenylreihe, der gegebenenfalls weiter substituiert ist, darstellt, und n 0 oder 1 ist, zum Färben von nicht-textilen Substraten.

9. Verwendung nach Patentanspruch 8, zum Färben von

35 Papier.

10. Verwendung nach Patentanspruch 8, zum Färben von Leder.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Polyazofarbstoffen, die in Form der freien Säure der Formel I

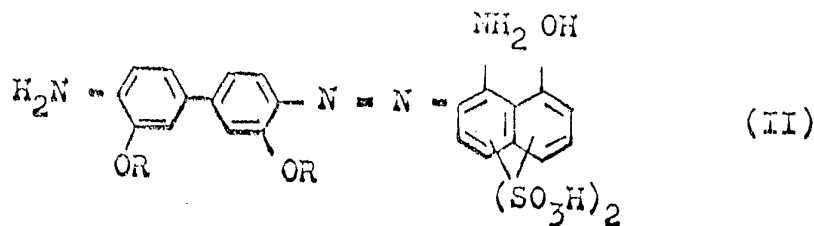


entsprechen, worin R eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen ist, D ein sulfogruppenfreier Rest der Benzolreihe oder Rest der Naphthalinreihe ist, K einen Rest der o- oder p-Hydroxyphenyl- oder -Aminophenylreihe, der gegebenenfalls weiter substituiert ist, darstellt, und n 0 oder 1 ist.

Des weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung dieser neuen Polyazofarbstoffe zum Färben von nicht-textilen Sub-

straten, und als Beispiel für nichttextile Substrate, die mit diesen neuen Polyazofarbstoffen gefärbt werden können, seien 55 Papier und Leder genannt.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung der neuen Polyazofarbstoffe, die in Form von der freien Säure der Formel I entsprechen, ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine diazotierte Amino-diazo-Verbindung der Formel II



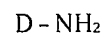
in welcher R die in Formel I angegebene Bedeutung besitzt, mit einer Kupplungskomponente der Formel



in welcher K die in Formel I angegebene Bedeutung besitzt, kuppelt, oder dass man in beliebiger Reihenfolge die diazotierte Verbindung der Formel II mit der Kupplungskomponente der Formel



und einem diazotierten Amin der Formel III

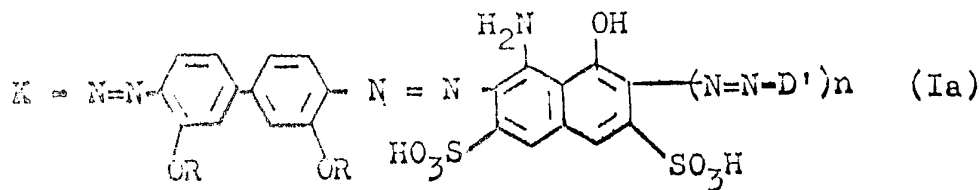


(III)

⁵ kuppelt.

In bevorzugten, nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Polyazofarbstoffen der Formel I bedeuten die Reste R Methylreste oder Äthylreste.

Weitere bevorzugte, nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Polyazofarbstoffe sind solche, die in Form der freien Säuren der Formel Ia



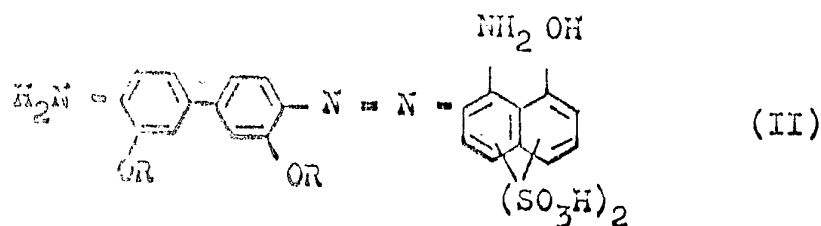
entsprechen, in welcher D' ein sulfogruppenfreier Rest der Benzolreihe ist, und R, K und n die gleiche Bedeutung wie in Formel I besitzen.

Wie bereits erwähnt wurde, können in den neuen Polyazofarbstoffen der Formel I sowohl die Alkylgruppen R gegebenenfalls substituiert sein, und auch der Rest K, der o- oder p-Hydroxyphenyl- oder -Aminophenyl-Reihe kann gegebenenfalls weitere Substituenten aufweisen. Als Substituenten des Restes K seien beispielsweise Alkylreste, Halogenatome, Amino-, Sulfo-, Nitro-, Carboxy-, Alkyl-amino-, Dialkylamino- und Acylamino-Gruppen genannt. Von den Alkylgruppen sind dabei solche bevorzugt, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen, und ein bevorzugter Acylaminosubstituent ist eine Alkyl-

carbonylaminogruppe.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens kann die Kupplung der diazotierten Amino-diazo-Verbindung der Formel II mit der Kupplungskomponente K-H, bzw. die Kupplung der diazotierten Amino-diazo-Verbindung der Formel II sowohl mit der Kupplungskomponente K-H als auch mit dem diazotierten Amin der Formel III nach demjenigen Arbeitsverfahren durchgeführt werden, das in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Band X/3, Seite 226, beschrieben ist.

Die zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens benötigten diazotierten Amino-diazo-Verbindungen der Formel II



können hergestellt werden, indem man 4,4'-Diamino-3,3'-dialkoxy-diphenyl bis-diazotiert und sauer mit 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-disulfonsäure kuppelt. Dieses Verfahren wird vorzugsweise in wässrigem Medium durchgeführt. Dabei erfolgt die saure NH_2 -Kupplung des bisdiazotierten Diaminodialkoxy-diphenyl mit der 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-disulfonsäure im sauren Medium gegebenenfalls in Anwesenheit von Kupplungsbeschleunigern, wie beispielsweise Harnstoff, Formamid oder Dimethylformamid.

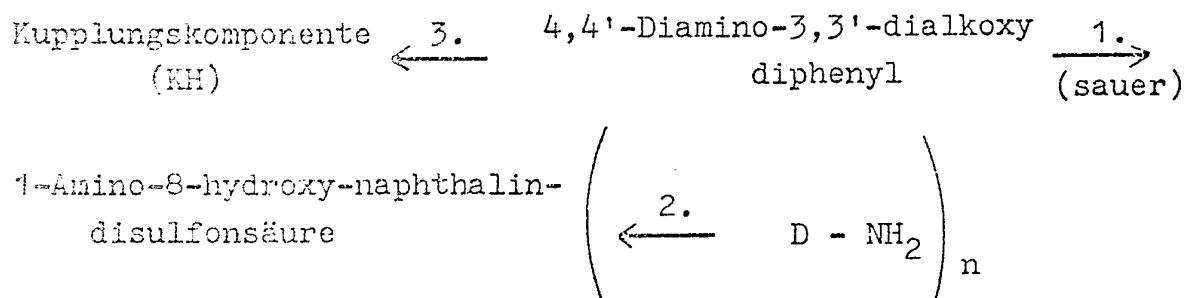
Zweckmässigerweise geht man dabei so vor, dass die Kupplungskomponente in Anwesenheit des Kupplungsbeschleunigers in wässrigem oder wasserfreiem Medium gelöst wird und bei Temperaturen von 0 bis 50 °C, vorzugsweise 10 bis 20 °C,

die Bisdiazotierungslösung zugegeben wird.

⁴⁵ Beispiele für 1-Amino-8-hydroxy-naphthalindisulfonsäuren, die zur Herstellung der Ausgangsmaterialien der Formel II verwendet werden können, sind die folgenden:

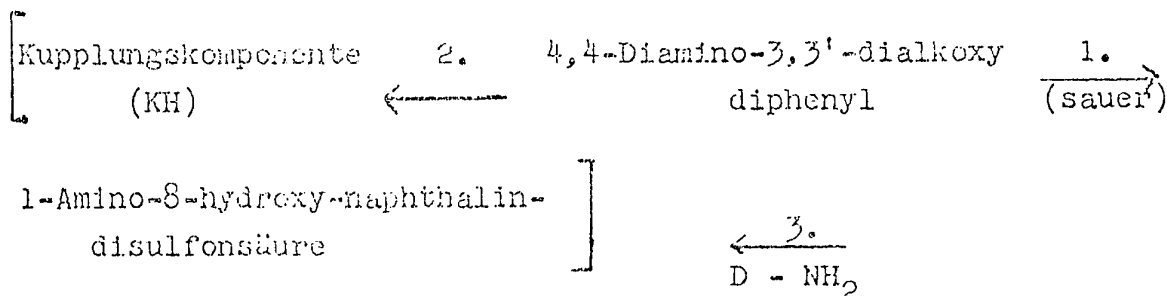
1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-disulfonsäure-(4,6) oder -(3,5), insbesondere aber 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure (H-Säure).

⁵⁰ Wenn das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von solchen Verbindungen der Formel I eingesetzt wird, in welchen $n = 1$ ist, dann kann dieses anhand der folgenden Reaktionsschemen veranschaulicht werden, in welchen jeweils die erste Stufe die Herstellung der Ausgangsmaterialien der Formel II betrifft:



Die Kupplung in der 2. Stufe kann dabei in neutralem, alkalischem oder saurem Medium erfolgen.

Die Kupplung mit der Kupplungskomponente (KH) erfolgt



Wenn man bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens solche Endprodukte der Formel I herstellen will, in welchen $n = 0$ ist, dann erfolgt die Herstellung ebenfalls nach den beiden oben angegebenen Reaktionsschemen, wobei jedoch dann, wenn man nach dem ersten Reaktionsschema arbeitet die zweite Stufe entfällt und nach der sauren Kupplung zur Herstellung des Ausgangsmaterials der Formel II (Stufe 1) gleich die dritte Stufe, nämlich die Umsetzung mit der Kupplungskomponente K-H, durchgeführt wird.

Wenn man zur Herstellung von Farbstoffen mit $n = 0$ nach dem zweiten angegebenen Reaktionsschema arbeitet, dann entfällt die dort aufgezeigte dritte Stufe.

Bei der Herstellung von Farbstoffen der Formel I, in welchen $n = 1$ ist, können als diazierte Amine der Formel III beispielsweise die folgenden Diazokomponenten $\text{D}-\text{NH}_2$ in Betracht kommen:

Anilin, wie substituierte Aniline, beispielsweise durch Halogen, insbesondere Chlor, durch Alkyl, insbesondere Methyl, durch Hydroxy, durch Alkoxy, insbesondere Methoxy oder Äthoxy, durch Carboxy, durch Carbonsäureestergruppen, durch Acylaminogruppen, insbesondere Alkyl- oder Arylcarbonylgruppen wie Formyl, Acetyl, Oxalyl oder Benzoylgruppen, durch Nitrogruppen, durch Arylaminogruppen, insbesondere substituierte Phenylaminogruppen, durch Arylazogruppen, insbesondere gegebenenfalls substituierte Phenylazogruppen substituierte Aniline.

Beispielhaft seien folgende Aniline genannt: 2-, 3- oder 4-Chloranilin, 2,4- oder 2,5- oder 3,4-Dichloranilin, 2,4,5-Trichloranilin, 2,3- oder 4-Methylanilin, 2-Methyl-4- oder 5-chloranilin, 2-Methyl-4,5-dichloranilin, 2-, 3- oder 4-Nitroanilin, 2-Chlor-4-nitroanilin, 2-Methyl-4- oder 5-nitroanilin, 2-, 3- oder 4-Carboxyanilin, 4-Aminobenzoessäuremethyl- oder -äthylester, 3- oder 4-Aminoanisol, 4-Aminophenetol, Acetyl-p-phenylendiamin, Benzoyl-p-phenylendiamin, p-Nitro- (oder Chlor) benzoyl-p-phenylendiamin, 4-Aminodiphenyläther, 4- oder 5-Amino-2-oxybenzoessäure, 4-Aminodiphenylamin.

Weiterhin kommen in Betracht: 1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(4), -(5), -(6), -(7), sowie die -disulfonsäure-(3,6), -(3,7), -(3,8), -(4,6), -(4,7), -(4,8), -(5,7), -(6,8), 2-Aminonaphthalin-sulfonsäure-(5), -(6), -(7), -(8) oder -disulfonsäure-(3,6), -(4,7), -(4,8), -(6,8).

Als Kupplungskomponenten K-H kommen beispielsweise gegebenenfalls durch Alkyl, Halogen, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Sulfo, Nitro, Carboxy oder Acylamino insbesondere Alkylcarbonylamino oder Aminocarbonylamino substituierte Phenole oder Aniline in Betracht.

Als Kupplungskomponente KH seien beispielsweise folgende Verbindungen aufgeführt:

Phenol, 2-, 3- oder 4-Kresol, 2-, 3- oder 4-Chlorphenol, 3-Aminophenol, 3-Acetylaminophenol, 3-Hydroxy-4'-methyl-diphenylamin, Anilin, 3-Aminotoluol, 1,3-Phenylendiamin, 3-β-Hydroxy-äthylamino-anilin, 2- oder 4-Methyl-1,3-phenylendiamin, 3-Acetylamin-anilin, 3-Aminophenylharnstoff, 3-Aminophenyl-glycin, 6-Methyl-3-aminophenyl-glycin, 1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure, 4-Chlor-1,3-phenylendiamin, Resorcin, 4-Nitro-1,3-

vorzugsweise in alkalischem Medium.

Man kann die Farbstoffe (I) mit $n = 1$ auch nach folgendem Reaktionsschema herstellen:

15 phenylendiamin, Phenol-2-, -3- oder -4-sulfonsäure, Salizylsäure, 3-Methylsalizylsäure, 3-Aminoanisol, 3-Dimethylamin-anilin, N,N-Diäthyl-N'-acetyl-1,3-phenylendiamin, 3-Oxalylamino-anilin, 3-Glycolylaminoanilin, 2,4-Diamino-acetanilid.

In den Verbindungen der Formel I können die Alkylreste R weitere Substituenten aufweisen, beispielsweise Hydroxy, Alkoxy, insbesondere C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen, insbesondere Chlor.

Die neuen Polyazofarbstoffe der Formel I und die bevorzugten der Formel Ia eignen sich insbesondere zum Färben von 25 vegetabilischen Fasern, wie Baumwolle und regenerierter Cellulose. Auch Papiermasse und -materialien sind gut anfärbbar. Fernerhin sind die neuen Farbstoffe zum Färben von Leder und Häuten geeignet. Die Farbstoffe besitzen gute coloristische Eigenschaften.

30 Die angegebenen Formeln beziehen sich auf die freien Säuren. Die Farbstoffe gelangen vorzugsweise in Form ihrer Salze, bevorzugt der Alkalisalze, insbesondere der Natrium- oder Kaliumsalze zur Anwendung, welche selbstverständlich auch Gegenstand der Erfindung sind.

35 Beispiel 1

24,4 Teile (0,1 Mol) 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxy-diphenyl (Dianisidin) werden in 280 Teilen Wasser und 56 Vol.-Teilen Salzsäure (D 1,14) gut verrührt und danach in üblicher Weise 40 bei 10–15 °C mit 46 Teilen 30%iger wässriger Natriumnitritlösung langsam bis-diazotiert. Man rührt noch etwa 3 Stunden nach, klärt gegebenenfalls von geringen Verunreinigungen und entfernt eventuell überschüssige salpetrige Säure mit Amidosulfonsäure. Diese Bis-diazoniumsalzlösung gibt man zu einer 45 Lösung aus 31,9 Teilen (0,1 Mol) 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure (H-Säure) in 280 Teilen Wasser (pH 7) und 280 Teilen Harnstoff, die mit Salzsäure (D 1,14) auf pH 3 gestellt wurde. Man lässt 4 Stunden bei 15–20 °C rühren, stellt dann durch Zutropfen von etwa 80 Volumenteilen 20%iger Natrium- 50 acetatlösung auf pH 2 und rührt weiter bis die saure H-Säure-Kupplung beendet ist. Danach wird durch Zutropfen von 20%iger Sodalösung bei 0–5 °C auf pH 9 gestellt und mit der Diazoniumsalzlösung aus 9,3 Teilen (0,1 Mol) Anilin (Diazokomponente) bei pH 8,5 bis 9 unter Zugabe von Sodalösung 55 vereinigt.

Anschliessend werden 10,8 Teile 1,3-Phenylendiamin (als Kupplungskomponente) zugegeben und bei pH 9,5 mit Sodalösung gekuppelt. Nach beendeter Kupplung wird der erhaltene 60 Farbstoff in üblicher Weise mit Natriumchlorid abgeschieden, isoliert und getrocknet. Man erhält nach dem Zerkleinern der Trockensubstanz ein dunkles Pulver, das sich in Wasser mit schwarzer Farbe löst. Baumwolle wird nach den üblichen Färbverfahren in schwarzen Tönen gefärbt. Die Färbungen zeigen gute coloristische Grundeigenschaften und verhalten sich bei der Hochveredlung (Knitterfest-Ausrüstung) so wie beim 65 Ausrüsten mit kationaktiven Hilfsmitteln zur Nassechtheitsverbesserung günstig.

In der folgenden Tabelle werden analoge Dianisidin-H-Säure-Farbstoffe und ihre Farbtöne auf Baumwolle angeführt,

die man analog unter Verwendung der angegebenen Diazo-komponenten und Kupplungskomponenten erhält.

Tabelle

DNH ₂	KH	Farbton
Anilin	Phenol	Dunkelgrün
Anilin	o-Kresol	Dunkelgrün
Anilin	m-Kresol	Dunkelgrün
Anilin	p-Kresol	Schwarzgrün
Anilin	1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure	Schwarzgrau
Anilin	4-Nitrophenylendiamin-(1,3)	Grünscharz
Anilin	3-Aminotoluol	Schwarzgrün
Anilin	3-Aminophenol	Blauscharz
Anilin	3-Aminophenylharnstoff	Blauscharz
Anilin	2,4-Diaminotoluol	Schwarz
Anilin	3-Acetyl-amino-diäthylanilin	Blauscharz
Anilin	3-Hydroxy-4'-methyl-diphenylamin	Schwarzblau
Anilin	3-Hydroxy-2'-methyl-diphenylamin	Schwarz
Anilin	3-Aminophenylglycin	Schwarz
Anilin	2-Chlorphenol	Dunkelgrün
Anilin	3-β-Hydroxyäthyl-amino-anilin	Schwarz
Anilin	Resorcin	Dunkelgrün
Anilin	3-Aminoanisol	Schwarzgrün
Anilin	4-Chlor-phenylendiamin-(1,3)	Schwarz
Anilin	5-Amino-2-toluylenglycin	Schwarz
4-Chloranilin	1,3-Phenylendiamin	Schwarz
4-Chloranilin	2,4-Diaminotoluol	Schwarz
4-Chloranilin	3-Aminophenylglycin	Schwarz
4-Chloranilin	Phenol	Dunkelgrün
4-Chloranilin	m-Kresol	Dunkelgrün
4-Chloranilin	2-Amino-4-oxalylamino-toluol	Schwarz
4-Nitroanilin	1,3-Phenylendiamin	Schwarz
4-Nitroanilin	1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure	Schwarz
4-Nitroanilin	4-Nitro-phenylendiamin-(1,3)	Schwarzgrün
4-Nitroanilin	2,4-Diaminotoluol	Schwarz
4-Nitroanilin	Phenol	Olivgrün
4-Nitroanilin	Salizylsäure (Kuppl. mit Pyridin)	Grün
4-Aminotoluol	1,3-Phenylendiamin	Schwarz
4-Aminotoluol	Phenol	Dunkelgrün
4-Aminotoluol	m-Kresol	Dunkelgrün
4-Aminotoluol	3-Aminophenol	Grünscharz
3-Aminotoluol	Phenol	Dunkelgrün
4-Amino-benzoe-säure	Phenol	Grün
4-Amino-benzoe-säure	m-Kresol	Grün
4-Amino-benzoe-säure	3-Aminophenol	Grünscharz
4-Amino-benzoe-säure	1,3-Phenylendiamin	Schwarz
4-Amino-benzoe-säure	2,4-Diaminotoluol	Schwarz
4-Amino-benzoe-säure-methyl-ester	Phenol	Grün
4-Amino-benzoe-säure-methyl-ester	m-Kresol	Grün
4-Amino-anisol	1,3-Phenylendiamin	Schwarz
4-Amino-anisol	Phenol	Dunkelgrün
4-Amino-anisol	4-Nitro-phenylendiamin-(1,3)	Dunkelgrün
Acetyl-p-phenylendiamin	1,3-Phenylendiamin	Schwarz
Acetyl-p-phenylendiamin	Phenol	Schwarzgrün

Tabelle

DNH ₂	KH	Farbton
Benzoyl-p-phenylendiamin	1,3-Phenylendiamin	Schwarz
Benzoyl-p-phenylendiamin	2,4-Diaminotoluol	Schwarz
Benzoyl-p-phenylendiamin	Phenol	Schwarzgrün
Benzoyl-p-phenylendiamin	m-Kresol	Schwarzgrün
p-Nitrobenzoyl-p-phenylendiamin	1,3-Phenylendiamin	Schwarz
p-Nitrobenzoyl-p-phenylendiamin	1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure	Schwarz
p-Nitrobenzoyl-p-phenylendiamin	3-Aminophenylglycin	Schwarz
p-Nitrobenzoyl-p-phenylendiamin	Oxalyl-1,3-phenylendiamin	Schwarz
p-Nitrobenzoyl-p-phenylendiamin	Phenol	Schwarzgrün
p-Nitrobenzoyl-p-phenylendiamin	Phenol-4-sulfonsäure	Schwarz
Anthranilsäure	Phenol	Blaugrün
Anthranilsäure	m-Kresol	Blaugrün
Anthranilsäure	1,3-Phenylendiamin	Schwarz
Anthranilsäure	2,4-Diamino-toluol	Schwarz
Anthranilsäure	4-Nitro-1,3-phenylendiamin	Schwarzgrün
4-Amino-äthoxybenzol	Phenol	Dunkelgrün
4-Amino-äthoxybenzol	Phenol-2-sulfonsäure	Dunkelgrün
Naphthionsäure	1,3-Phenylendiamin	Schwarzblau
Naphthionsäure	1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure	Schwarzblau
Naphthionsäure	4-Nitro-phenylendiamin-(1,3)	Oliv
Naphthionsäure	Phenol	Blaugrün

Beispiel 2

24,4 Teile (0,1 Mol) Dianisidin werden wie im Beispiel 1 beschrieben bis-diazotiert und mit 31,9 Teilen (0,1 Mol) H-Säure sauer gekuppelt. Nach beendeter saurer Kupplung werden 10,8 Teile (0,1 Mol) 1,3-Phenylendiamin als salzsaure Lösung zugegeben und durch Zutropfen von Sodalösung bis pH 9,5 gekuppelt. Der erhaltene Disazofarbstoff wird in üblicher Weise isoliert und getrocknet. Der zerkleinerte Farbstoff stellt ein dunkles Pulver dar, das sich in Wasser mit rotvioletter Farbe löst und Baumwolle in rotvioletten Tönen färbt. Wird der erhaltene Disazofarbstoff mit diazotierter Anilinlösung angekuppelt, so erhält man einen braunschwarzen Farbstoff.

Ankuppung mit diazotiertem p-Chloranilin liefert ähnliche schwarzbraune Farbstoffe.

Verwendet man anstelle von 1,3-Phenylendiamin die äquimolare Menge an Phenol, m-Kresol, p-Kresol, Resorcin so werden Farbstoffe erhalten, die sich in Wasser mit violetter Farbe lösen und Baumwolle violett färbt. Die Ankuppung dieser Disazofarbstoffe mit diazotiertem Anilin, p-Chloranilin, p-Sulfanilsäure, Nitroanilin, liefert grüne bis grünschwärze Farbröne.

Verwendet man anstelle von 1,3-Phenylendiamin die äquimolare Menge an 4-Nitro-phenylendiamin-(1,3) so erhält man einen grünen Farbstoff. 2,4-Diaminotoluol als Kupplungskomponente liefert einen violetten Farbstoff, der mit diazotiertem Anilin angekuppelt braunschwarze Farbtöne ergibt.

Beispiel 3

24,4 Teile (0,1 Mol) Dianisidin werden wie im Beispiel 1 beschrieben bis-diazotiert und bei einer Temperatur von 0–10 °C mit 31,9 Teilen 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-4,6-disulfonsäure, angerührt in 700 Volumenteilen Dimethylformamid, vereinigt. Man rührt unter Kühlung bei etwa 5 °C bis die halbsseitige Dianisidinkupplung beendet ist, stellt dann mit 20%iger Sodalösung pH 9 und verfährt wie im Beispiel 1 beschrieben: d. h. man kuppelt mit diazotierter Anilin-Lösung an und setzt 1,3-Phenylendiamin als Kupplungskomponente zu.

Der erhaltene Farbstoff wird in üblicher Weise isoliert, getrocknet und pulverisiert. Man erhält ein dunkles Pulver, das sich in Wasser mit schwarzer Farbe löst und Baumwolle in schwarzen Tönen färbt.

Verwendet man als Kupplungskomponente Phenol, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, Resorcin, 3-Aminophenol, 3-Aminoanisol so werden Farbstoffe erhalten, die Baumwolle in grünen Tönen färbt.

Verwendet man als End-Komponenten 2,4-Diaminotoluol, 3-Aminophenylglycin, Acetyl-m-Phenylendiamin, 3-Aminophenylharnstoff so erhält man schwarze Farbstoffe.

Anstelle von diazotiertem Anilin werden auch diazotiertes p-Chloranilin, p-Anisidin, p-Toluidin verwendet. Die Farbtöne sind den Anilin-Farbstoffen ähnlich.

Beispiel 4

Verwendet man anstelle von Dianisidin die äquimolare Menge 4,4'-Diamino-3,3'-diäthoxy-diphenyl als Bis-diazoniumsalz-Komponente und verfährt wie in den Beispielen beschrieben, so erhält man Farbstoffe, die sich in den Farbtönen und Eigenschaften von den entsprechenden Dianisidin-Farbstoffen kaum unterscheiden.

Beispiel 5

24,4 Teile (0,1 Mol) Dianisidin werden wie im Beispiel 1 beschrieben bis-diazotiert und mit 34,1 Teilen (0,1 Mol) H-Säure-mono-natriumsalz sauer gekuppelt. Nach beendeter

saurer Kupplung werden 19,9 Teile (0,1 Mol) 3-Hydroxy-2'-methyl-diphenylamin als natronalkalische Lösung zugegeben und durch Zutropfen von Sodalösung bis pH 9,5 gekuppelt. Der erhaltene Disazofarbstoff wird in üblicher Weise isoliert und ⁵ gegebenenfalls getrocknet. Der zerkleinerte Farbstoff stellt ein dunkles Pulver dar, das sich in Wasser mit rotvioletter Farbe löst und Baumwolle in rotvioletten Tönen färbt.

¹⁰ Verwendet man als Kupplungskomponenten anstelle von 3-Hydroxy-2'-methyldiphenylamin, 3-Hydroxy-diphenylamin oder 3,3'-Dihydroxy-diphenylamin oder 3-Hydroxy-4'-methyl-diphenylamin, so erhält man Farbstoffe von schwarzen Nuancen.