



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 09 B 62/09

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

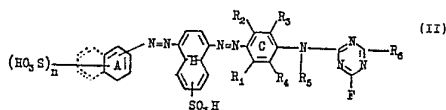
11

637 679

21	Gesuchsnummer:	7750/78	73	Inhaber:	Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)
22	Anmeldungsdatum:	18.07.1978			
30	Priorität(en):	22.07.1977 DE 2733109 01.02.1978 DE 2804248	72	Erfinder:	Hermann Henk, Köln 80 (DE)
24	Patent erteilt:	15.08.1983			
45	Patentschrift veröffentlicht:	15.08.1983	74	Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

54 Faserreaktive Disazofarbstoffe.

57 Die neuen faserreaktiven Diazofarbstoffe entsprechen der Formel



Es bedeuten:

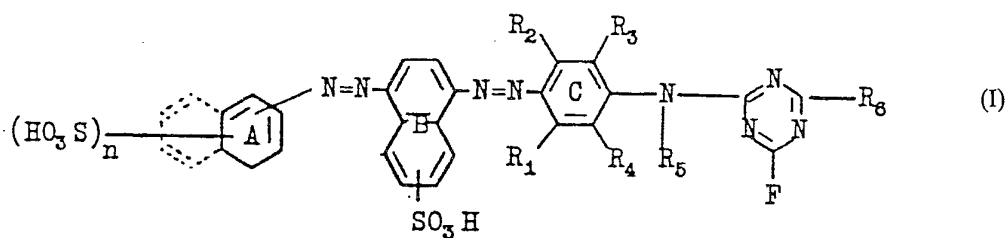
- R₁ bis R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, eine niedermolekulare Alkylgruppe oder eine niedermolekulare Alkoxygruppe,
R₅ Wasserstoff oder eine niedermolekulare Alkylgruppe,
R₆ einen Substituenten und
n 1, 2 oder 3.

Die Benzol- bzw. Naphthalinringe A und B können ausser den Sulfonsäuregruppen weitere Substituenten tragen.

Die neuen Farbstoffe können zum Färben und Bedrucken verschiedener Materialien, wie z. B. Wolle, Polyamid und Leder, insbesondere aber cellulosehaltiger Materialien wie Leinen, Zellwolle, regenerierte Cellulose, vor allem aber Baumwolle, verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Faserreaktive Disazofarbstoffe der Formel



worin

R₁ bis R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, eine niedermolekulare Alkylgruppe oder eine niedermolekulare Alkoxygruppe,

R₅ Wasserstoff oder eine niedermolekulare Alkylgruppe bedeuten,

R₆ = Substituent,

n 1, 2 oder 3 ist

und die Benzol- bzw. Naphthalinringe A und B ausser den Sulfonsäuregruppen weitere Substituenten tragen können.

2. Farbstoffe gemäss Anspruch 1, worin

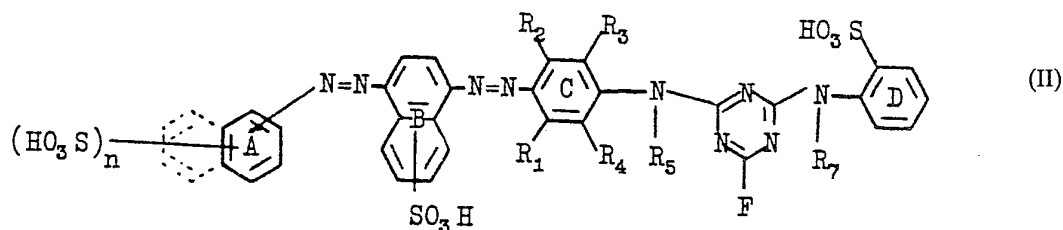
R₆ eine Aminogruppe $\begin{array}{c} \text{R}_7 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}_8 \end{array}$ oder eine Gruppe -O-R₉ ist,

worin

R₇ und R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, niedermolekulares Alkyl, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl bedeuten oder zusammen, gegebenenfalls unter Einschluss eines oder mehrerer Heteroatome insbesondere Sauerstoff, einen Ring bilden, insbesondere einen 5- oder 6-gliedrigen und

R₉ für niedermolekulares Alkyl, Aryl oder Aralkyl steht.

3. Farbstoffe gemäss Anspruch 1 der Formel (II):



worin

R₁ bis R₇ und n die in Ansprüchen 1 und 2 genannte Bedeutung haben und die Benzol- bzw. Naphthalinringe A, B und D ausser den Sulfonsäuregruppen weitere Substituenten tragen können.

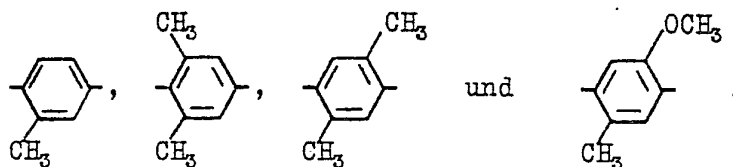
4. Farbstoffe gemäss Ansprüchen 1 bis 3, worin A ein Phenylrest ist, der eine oder zwei Sulfonsäuregruppen enthält und der ferner durch C₁ bis C₄-Alkyl-, C₁ bis C₄-Alkoxy-, Carboxy-, Halogen- insbesondere Chlor-, C₁-C₄-Alkylcarbonylamino- oder Benzoylaminogruppen substituiert sein kann.

5. Farbstoffe gemäss den Ansprüchen 1-3, worin A ein 1- oder 2-Naphthylrest ist, der 1 bis 3 Sulfonsäuregruppen enthält.

6. Farbstoffe gemäss Anspruch 1-5, worin B ein 1,4-verknüpfter Naphthylrest ist, der im nicht azobrückentragenden Ring eine Sulfonsäuregruppe enthält und im azobrückentragenden Ring durch eine C₁ bis C₄-Alkoxygruppe substituiert sein kann.

7. Farbstoffe gemäss Anspruch 1-6, worin C ein 1,4-verknüpfter Phenylrest ist, in dem 1 oder 2 der Reste R₁-R₄ für einen C₁ bis C₄-Alkyl- und/oder Alkoxyrest, insbesondere Methyl- und/oder Methoxy stehen und die restlichen für Wasserstoff.

8. Farbstoffe gemäss Anspruch 1-6, worin C folgende Bedeutung hat:

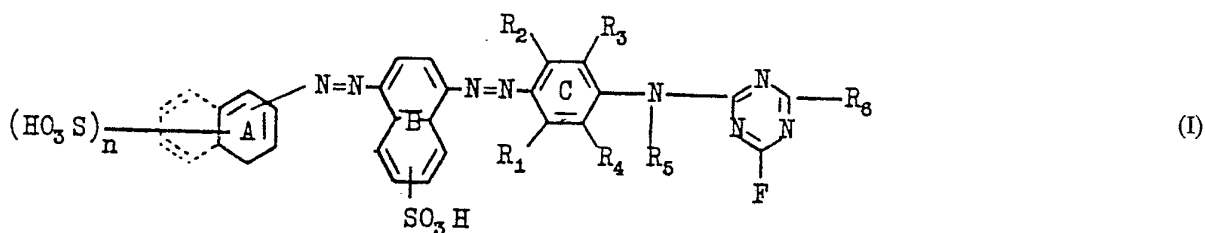


9. Farbstoffe gemäss Anspruch 1-8, worin R₅ und R₆ gleich Wasserstoff ist.

10. Farbstoffe gemäss Anspruch 1-9, worin D ein 2-Sulfo-phenylrest ist, der gegebenenfalls durch Sulfo-, Carboxy-, C₁ bis C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, Halogen-, insbesondere Chlor-, C₁

bis C₄-Alkylcarbonylamino oder Benzoylaminogruppen substituiert sein kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Disazofarbstoffe der allgemeinen Formel (I)



worin

R₁ bis R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, eine niedermolekulare Alkylgruppe oder eine niedermolekulare Alkoxygruppe,

R₅ Wasserstoff oder eine niedermolekulare Alkylgruppe bedeuten,

R₆ = Substituent.

n 1, 2 oder 3 ist

und die Benzol- bzw. Naphthalinringe A und B ausser den Sulfonsäuregruppen weitere Substituenten tragen können.

Geeignete Substituenten R_6 sind beispielweise Amino-

gruppen $\begin{array}{c} \diagup R_7 \\ -N \\ \diagdown R_8 \end{array}$ oder Gruppen $-OR_9$ oder $-SR_9$,

worin

R₇ und R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, niedermolekulares Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl bedeuten oder zusammen, gegebenenfalls unter Einschluss eines oder mehrerer Heteroatome insbesondere Sauerstoff, einen Ring bilden, insbesondere einen 5- oder 6-gliedrigen, und

R₉ für niedermolekulares Alkyl, Aryl oder Aralkyl steht.

Die Alkyl-, Aralkyl- und Cycloalkylreste können übliche Substituenten aufweisen.

Für R_1 bis R_5 kommen beispielsweise in Betracht:

Wasserstoff, als niedermolekulare Alkylgruppe: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, sek. Butyl- und tert. Butyl-

Als niedermolekulare Alkoxygruppe seien für R_1 bis R_4 genannt:

Methoxy-, Äthoxy-, Propyloxy-, Isopropyloxy-, Butyloxy-, Isobutyloxy-, sek. Butyloxy- und tert. Butyloxy-.

Besonders zu erwähnende Substituenten R₆ sind:

Amino-, Methylamino-, Dimethylamino-, Äthylamino-, Di-
äthylamino-, Isopropylamino-, Butylamino-, Dibutylamino-,
sec.-Butylamino-, Isobutylamino-, Diisobutylamino-, tert.-Bu-
tylamino-, Allylamino-, Diallylamino-, Methoxyäthylamino-,
Sulfatoäthylamino-, Methoxypropylamino-, Äthoxypropylami-
no-, Carboxymethylamino-, N-Methyl-N-carboxymethylami-
no-, Carboxyäthylamino-, Carboxypropylamino-, N-Methyl-N-
sulfomethylamino-, Sulfoäthylamino-, N-Methyl-N-sulfoäthyl-
amino-, Cyclohexylamino-, N-Methylcyclohexylamino-,
N-Äthylcyclohexylamino-, Dicyclohexylamino-, 2-, 3- oder
4-Methylcyclohexylamino-, Tetrahydro-3-thiophenylamino-

1,1-dioxid, Pyrrolidino-, Piperidino-, 2-Methylpiperidino-, Hexamethylenimino-, 1-Methylpiperazino-, Morpholino-, 4-Morpholinamino-, Benzylamino, N-Methylbenzylamino-, Dibenzylamino- und Arylamino-,

¹⁵ Aryl steht dabei insbesondere für Phenyl oder Naphthyl, das beispielsweise durch Sulfo, Carboxy, gegebenenfalls durch C₁–C₄-Alkyl, Benzyl oder Phenyl mono- oder disubstituiertes Sulfonamid oder Carbonamid, gegebenenfalls im Phenylkern durch C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, Chlor, Nitro, Carboxy oder Sulfo

20 substituiertes Phenylsulfonylaminosulfonyl oder Phenylsulfonylaminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonylaminosulfonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonylaminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Brom, Nitro, Sulfido oder Carboxy substituiertes Phenylsulfonyl. C₁-C₄-Alkyl-

²⁵amino, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Brom, Nitro, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl-
amino oder Benzylamino, Nitro, Cyan, Halogen wie Chlor und
Brom, Hydroxy, C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy, Benzoyloxy, C₁-C₄-
Alkoxy, C₁-C₄-Alkylmercapto, C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls

³⁰ durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Brom, Nitro, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkylcarbonylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Brom, Nitro, Sulfo oder Carboxy substituiertes Benzoylamino

³⁵ oder Benzolsulfonylamino substituiert sein kann.

Für R_0 kommen in Betracht:

Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, sec. Butyl-, tert. Butyl-, Benzyl- und Aryl-

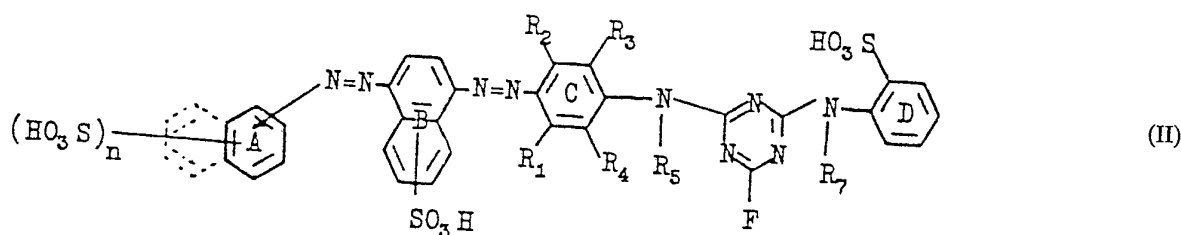
Aryl steht dabei insbesondere für Phenyl oder Naphthyl, das ⁴⁰ beispielsweise wie R₆ substituiert sein kann.

Benzolreste A enthalten vorzugsweise eine oder zwei Sulfonsäuregruppen und können beispielsweise durch C₁–C₄-Alykl-, C₁ bis C₄-Alkoxy-, Carboxy-, Halogen- insbesondere Chlor, C₁–C₄-Alkylcarbonylamino oder Benzoylaminogruppen

Ist A ein Naphthalinrest, so kann er die Azobrücke in 1- oder 2-Stellung tragen und ist vorzugsweise durch eine bis drei Sulfonsäuregruppen substituiert.

Falls der Rest B weitere Substituenten enthält, sind dies⁵⁰ vorzugsweise C₁–C₄-Alkoxygruppen im azobrückentragenden Ring.

Bevorzugte Farbstoffe sind solche der allgemeinen Formel (II):



worin

R₁ bis R₅, n und A bis C die oben genannte Bedeutung haben

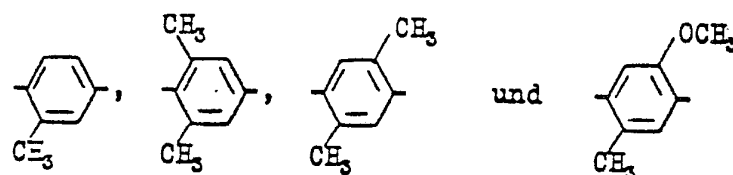
R₇ Wasserstoff oder eine niedermolekulare Alkylgruppe bedeutet und der Benzolrest

D ausser der Sulfonsäuregruppe in 2-Stellung eine weitere Sulfonsäuregruppe bzw. Carboxygruppe tragen kann und beispielsweise noch durch C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, Halogen- insbesondere Chlor-, C₁-C₄-Alkylcarbonylamino- oder Benzoylaminogruppen substituiert sein kann.

Bevorzugte Farbstoffe sind solche, bei denen A ein Phenylrest ist, der eine oder zwei Sulfonsäuregruppen enthält und der ferner durch C₁ bis C₄-Alkyl-, C₁ bis C₄-Alkoxy-, Carboxy-, Halogen- insbesondere Chlor-, C₁-C₄-Alkylcarbonylamino- oder Benzoylaminogruppen substituiert sein kann, weiterhin

solche, in denen A ein Disulfophenylrest ist, insbesondere ein 2,4- und 2,5-Disulfophenylrest sowie solche, in denen A ein 1- oder 2-Naphthylrest ist, der 1 bis 3 Sulfonsäuregruppen enthält, insbesondere ein Trisulfonaphthyl-(2)-rest wie 3,6,8- und 4,6,8-Trisulfonaphthyl (II).

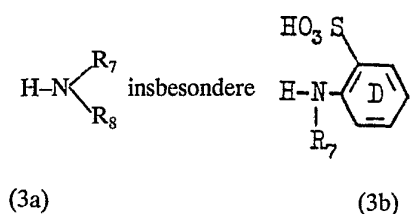
Bevorzugt sind auch Farbstoffe, bei denen B ein 1,4-verknüpfter Naphthylenrest ist, der im nicht azobrückentragenden Ring eine Sulfonsäuregruppe enthält und im azobrückentragenden Ring durch eine C₁ bis C₄-Alkoxygruppe substituiert sein kann, sowie Farbstoffe, bei denen C ein 1,4-verknüpfter Phenylrest ist, in dem 1 oder 2 der Reste R₁-R₄ für einen C₁ bis C₄-Alkyl- und/oder Alkoxyrest, insbesondere Methyl- und/oder Methoxy stehen und die restlichen für Wasserstoff insbesondere Farbstoffe, bei denen C folgende Bedeutung hat:



Schliesslich sind ganz generell Farbstoffe bevorzugt, bei denen R₅ und R₇ gleich Wasserstoff ist und Farbstoffe, bei denen D ein 2-Sulfophenylrest ist, der gegebenenfalls durch Sulfo-, Carboxy-, C₁ bis C₄-Alkyl-, C₁ bis C₄-Alkoxy-, Halogen, insbesondere Chlor-, C₁ bis C₄-Alkylcarbonylamino- oder Benzoylaminogruppen substituiert sein kann.

Die Herstellung der erfindungsgemässen faserreaktiven Farbstoffe erfolgt beispielsweise

a) entweder durch Umsetzung eines aminogruppenhaltigen Disazofarbstoffs (VII) mit 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin und anschliessender Kondensation mit einer Verbindung R₆-H beispielsweise:



bzw. einer Verbindung
H-OR₉ bzw. H-SR₉

(3c) (3d)

b) oder durch Umsetzung von 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin mit (3a), (3b), (3c) oder (3d) und anschliessender Kondensation mit einem aminogruppenhaltigen Disazofarbstoff (VII), wobei R₆-R₉ die oben genannte Bedeutung haben.

Geeignete Verbindungen (3a) sind beispielsweise:

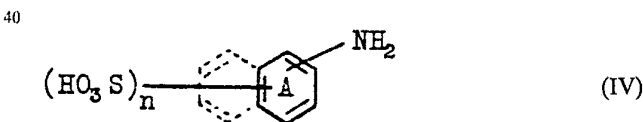
Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Äthylamin, Di-äthylamin, Isopropylamin, Butylamin, Dibutylamin, sec.-Butylamin, Isobutylamin, Diisobutylamin, tert.-Butylamin, Allylamin, Diallylamin, Methoxyäthylamin, Sulfatoäthylamin, Methoxypropylamin, Äthoxypropylamin, Carboxymethylamin, N-Methyl-N-carboxymethylamin, Carboxyäthylamin, Carboxypropylamin, N-Methyl-N-sulfomethylamin, Sulfoäthylamin, N-Methyl-N-sulfoäthylamin, Cyclohexylamin, N-Methylcyclohexylamin, N-Äthylcyclohexylamin, Dicyclohexylamin, 2-, 3- oder 4-Methylcyclohexylamin, Tetrahydro-3-thiophenamin-1,1-dioxid, Pyrrolidin, Piperidin, 2-Methylpiperidin, Hexamethylenimin, 1-Methylpiperazin, Morpholin, 4-Morpho-

linamin, Benzylamin, N-Methylbenzylamin, Dibenzylamin und Anilin, gegebenenfalls substituiert durch Methyl, Methoxy oder Chlor.

Geeignete Verbindungen (3b) sind beispielsweise:

2-Aminobenzolsulfonsäure, 2-Amino-4- oder -5-chlorbenzolsulfonsäure, 3- oder 4-Acetylamino-2-aminobenzolsulfonsäure, 2-Amino-5-chlor-3-methylbenzolsulfonsäure, 2-Amino-5-chlor-4-methylbenzolsulfonsäure, 2-Amino-3,5-dimethylbenzolsulfonsäure, 2-Amino-5-methoxy- oder -äthoxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-1,3-benzoldisulfonsäure, 2-Amino-1,4-benzoldisulfonsäure, 4-Amino-3-sulfobenzoessäure.

Die Herstellung des aminogruppenhaltigen Disazofarbstoffes kann nach konventionellen Verfahren durch Diazotierung eines Phenyl- bzw. Naphthylamins der Formel (IV) erfolgen:



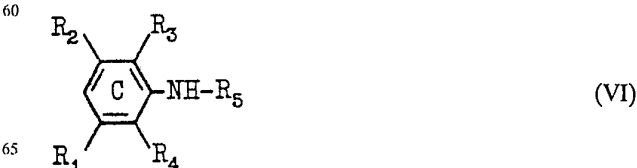
45

und Kupplung auf ein Naphthylamin der Formel (V):



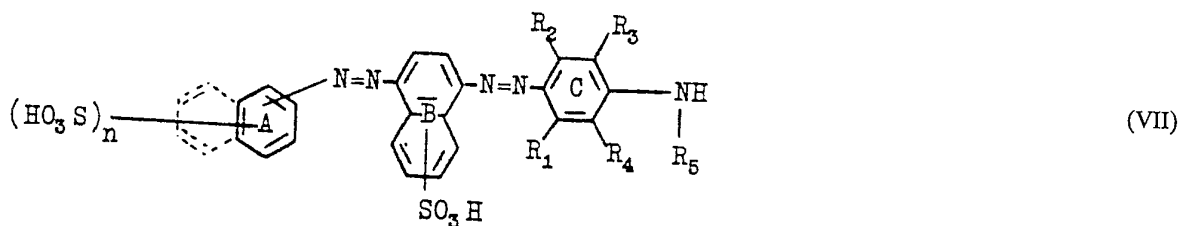
55

Weiterdiazotierung und Kupplung auf ein Anilinderivat der Formel (VI):



65

zu einem Disazofarbstoff der Formel (VII):



wobei n und R_1 – R_5 die oben genannte Bedeutung haben.

Beispiele für geeignete aromatische Amine der Formel (IV) sind:

Anilin-2-, -3- oder -4-sulfonsäure, Anilin-2,4-, -2,5- oder 3,5-disulfonsäure, 4- oder 5-Chloranilin-2-sulfonsäure, 4,6-Dichloranilin-2-sulfonsäure, 4- oder 6-Chloranilin-3-sulfonsäure, 2-Chloranilin- oder 2,5-Dichloranilin-4-sulfonsäure, 4- oder 5-Sulfo-2-aminobenzoessäure, 4-(Acetylamino- oder Methyl- oder Methoxy)-anilin-2-sulfonsäure, 3-Acetylamino-anilin-2-sulfonsäure, 2- oder 3-Methylanilin-4-sulfonsäure, 2-(Methyl- oder Methoxy)-anilin-3-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- oder -8-sulfonsäure, 2-Naphthylamin-1-, -5-, -6-, -7- oder -8-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-2,4-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,7- oder -6,8-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-1,5-, -3,6-, -3,7-, -4,8-, -5,7- oder -6,8-disulfonsäure, 1-Naphthylamin-2,4,6-, -2,4,7-, -3,6,8- oder -4,6,8-trisulfonsäure, 2-Naphthylamin-1,5,7-, -3,6,8- oder -4,6,8-trisulfonsäure.

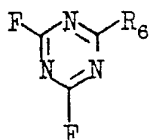
Beispiele für geeignete Naphthylamine der Formel (V) sind: 1-Naphthylamin-6-, -7- oder -8-sulfonsäure, 1-Amino-2-äthoxynaphthalin-6-sulfonsäure, 1-Amino-2-naphthoxyessigsäure-6-sulfonsäure, 1-Amino-2-äthoxynaphthalin-7-sulfonsäure.

Geeignete Verbindungen der Formel (VI) sind:

Anilin, N-Methylanilin, N-Äthylanilin, N-Butylanilin, 2- oder 3-Methylanilin, N,2-Dimethylanilin, N-Äthyl-2- oder -3-methylanilin, N-Butyl-3-methylanilin, 2-Äthylanilin, 2,3-, 2,5, 2,6- oder 3,5-Dimethylanilin, 2,3,5-Trimethylanilin, 2- oder 3-Methoxy- oder Äthoxyanilin, 2-Methyl-5-methoxyanilin, 2-Methoxy-5-methylanilin, 2-Äthoxy-5-methylanilin, 2,5-Dimethoxyanilin, 2,5-Diäthoxyanilin.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Farbstoffe und Farbstoffzwischenprodukte erfolgt vorzugsweise in wässriger Lösung. Die Umsetzungen mit 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin erfolgen gewöhnlich bei schwach saurem bis schwach alkalischem pH-Wert und bei niedriger Temperatur. Die bei der Kondensation freierwerdende Fluorwasserstoffsäure kann durch Zugabe von verdünnter Alkalihydroxid- bzw. -carbonat- oder -bicarbonat-Lösung neutralisiert werden.

Die Diazotierung des aromatischen Amins der Formel (IV) erfolgt gewöhnlich durch Einwirkung von salpetriger Säure in wässrig-mineralsaurer Lösung bei tiefer Temperatur. Die Kupplung auf ein Naphthylamin der Formel (V) erfolgt vorzugsweise im sauren pH-Bereich. Der so erhaltene aminogruppenhaltige Monoazofarbstoff kann nach beendeter Kupplung ohne Zwischenisolierung weiterdiazotiert werden. Die zweite Kupplung auf ein Anilinderivat der Formel (VI) kann ebenfalls im sauren pH-Bereich erfolgen. Die anschliessende Umsetzung mit 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin sowie die abschliessende Kondensation mit (3a), (3b), (3c) oder (3d) bzw. die Umsetzung mit einem Difluortriazin der Formel (VIII):



kann nach beendeter zweiter Kupplung ohne Zwischenisolierung des Disazofarbstoffes vorgenommen werden. Die erfindungsgemässen Monofluortriazin-Farbstoffe eignen sich zum Färben und Bedrucken verschiedener Materialien, wie z.B.

15 Wolle, Polyamid und Leder, insbesondere aber cellulosehaltiger Materialien wie Leinen, Zellwolle, regenerierte Cellulose, vor allem aber Baumwolle.

Beispiel 1

20 86 Teile Anilin-2,5-disulfonsäure werden in 400 Teilen Wasser unter Zusatz von Natronlauge neutral gelöst. Bei ca. 0 °C werden unter kräftigem Rühren 100 Teile 30%ige Salzsäure und 70 Teile 30%ige Nitritlösung rasch zugegeben. In die so erhaltene Diazolösung werden 65 Teile 1-Naphthylamin-6-sulfonsäure eingetragen. Mit verdünnter Natronlauge wird lang-
25 sam auf pH 4 gestellt. Die Kupplung ist rasch beendet. Die Temperatur beträgt 10–15 °C

Der teils ausgefallene Monoazofarbstoff wird mit Natronlauge neutral gelöst. Man fügt 70 Teile 30%ige Natriumnitritlösung zu und giesst in eine Mischung aus 100 Teilen 30%iger Salzsäure und 100 Teilen gestossenem Eis. In die so erhaltene Diazolösung werden 31 Teile m-Toluidin langsam eingetropft. Mit verdünnter Natronlauge wird ein pH-Wert von 2–3 gehalten, bis die Kupplung beendet ist. Das Endvolumen beträgt ca.
35 1,4 Liter.

Der teils ausgefallene Disazofarbstoff wird mit Natronlauge neutral gelöst.

Gleichzeitig werden 55 Teile Aminobenzol-2-sulfonsäure in 400 Teilen Wasser unter Zusatz von Soda neutral gelöst. Bei
40 0 °C werden unter kräftigem Rühren 28,5 Vol.-Teile 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin rasch zugetropft. Durch gleichzeitige Zugabe von wässriger Sodalösung wird ein pH-Wert von 5–6,5 gehalten. Die Umsetzung ist schnell beendet und das Kondensationsprodukt milchartig suspendiert. (Bei der Umsetzung hat sich ein
45 geringer Zusatz eines nicht reagierenden Emulgators als geeignet erwiesen.) Zu dieser Suspension giesst man langsam die neutrale Lösung des oben beschriebenen Disazofarbstoffs. Die Temperatur steigt auf 20 °C. Mit wässriger Sodalösung wird ein pH-Wert von 6–7 gehalten.

50 Nach beendeter Umsetzung, die sich chromatographisch verfolgen lässt, wird der Farbstoff durch Zugabe von Salz isoliert. Nach dem Trocknen im Vakuum und Mahlen, erhält man ein braunes Farbstoffpulver, das Baumwolle aus wässriger Flotte in echten orangebraunen Tönen anfärbt.

Beispiel 2

111 Teile 2-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure werden in 200 Teilen Wasser und 200 Teilen zerstoßenem Eis verrührt
60 und mit 70 Teilen 30%iger Nitritlösung diazotiert. Danach werden 65 Teile 1-Naphthylamin-6-sulfonsäure eingetragen. Mit verdünnter Natronlauge wird langsam auf pH 4 gestellt. Die Kupplung ist sehr rasch beendet. Die Temperatur beträgt 5–10 °C. Der Monoazofarbstoff wird direkt mit 100 Teilen
65 30%iger Salzsäure und 70 Teilen 30%iger Nitritlösung weiterdiazotiert. In die so erhaltene Diazolösung werden 31 Teile m-Toluidin langsam eingetropft. Mit verdünnter Natronlauge wird ein pH-Wert von 2–3 gehalten, bis die Kupplung beendet

ist. Das Endvolumen beträgt ca. 1,4 Liter. Die Disazofarbstofflösung wird mit Natronlauge neutralisiert.

Gleichzeitig werden 55 Teile Aminobenzol-2-sulfonsäure wie in Beispiel 1 mit 28,5 Vol.-Teilen 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin umgesetzt und wie in Beispiel 1 mit der neutralen Lösung des oben beschriebenen Disazofarbstoffs kondensiert. Der Farbstoff wird nach beendeter Umsetzung durch Zugabe von Salz isoliert. Nach Trocknen und Mahlen erhält man ein dunkel-

braunes Farbstoffpulver, das Baumwolle aus wässriger Flotte in echten, rotbraunen Tönen anfärbt.

In der nachfolgenden Tabelle sind weitere Beispiele aufgeführt. Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 1 bzw. 2. Man erhält wertvolle Farbstoffe, die auf Cellulosefasern die angegebene Nuance besitzen. In Spalte 5 sind dabei die eingesetzten Verbindungen R₆-H angegeben.

Beispiel	Diazokomponente Formel (4)	Mittelkomponente Formel (5)	Endkomponente Formel (6)	R ₆ -H	Farbton auf Cellulose
1	Anilin-2,5-disulfonsäure	1-Naphthylamin-6-sulfonsäure	3-Methylanilin	2-Aminobenzol-sulfonsäure	orangebraun
2	2-Naphthylamin-4,6,8-trisulfonsäure	do.	do.	do.	rotbraun
3	Anilin-2,4-disulfonsäure	do.	do.	do.	orangebraun
4	2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure	do.	do.	do.	rotbraun
5	2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure	do.	do.	do.	rotbraun
6	2-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure	do.	do.	do.	rotbraun
7	2-Naphthylamin-3,6,8-trisulfonsäure	do.	do.	do.	rotbraun
8	Anilin-2,4-disulfonsäure	do.	3,5-Dimethylanilin	do.	gelbbraun
9	Anilin-2,5-disulfonsäure	do.	do.	do.	gelbbraun
10	2-Naphthylamin-3,6,8-trisulfonsäure	do.	do.	do.	rotbraun
11	2-Naphthylamin-4,6,8-trisulfonsäure	do.	do.	do.	rotbraun
12	2-Naphthylamin-4,6,8-trisulfonsäure	do.	3-Methylanilin	2-Amino-5-chlorbenzol-sulfonsäure	rotbraun
13	Anilin-2,4-disulfonsäure	do.	2,5-Dimethylanilin	2-Aminobenzol-sulfonsäure	gelbbraun
14	Anilin-2,5-disulfonsäure	do.	do.	do.	gelbbraun
15	2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure	do.	do.	do.	rotbraun
16	2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure	do.	do.	do.	rotbraun
17	2-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure	do.	do.	do.	rotbraun
18	2-Naphthylamin-3,6,8-trisulfonsäure	do.	do.	do.	rotbraun
19	2-Naphthylamin-4,6,8-trisulfonsäure	do.	do.	do.	rotbraun
20	Anilin-2,4-disulfonsäure	do.	2-Methoxy-5-methylanilin	do.	rotbraun
21	Anilin-2,5-disulfonsäure	do.	do.	do.	rotbraun
22	2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure	do.	do.	do.	rotbraun
23	2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure	do.	do.	do.	rotbraun
24	2-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure	do.	do.	do.	rotbraun

(Fortsetzung)

Beispiel	Diazokomponente Formel (4)	Mittelkomponente Formel (5)	Endkomponente Formel (6)	R ₆ -H	Farbton auf Cellulose
25	2-Naphthylamin- 3,6,8-trisulfon- säure	1-Naphthylamin- 6-sulfonsäure	2-Methoxy-5- methylanilin	2-Aminobenzol- sulfonsäure	rotbraun
26	2-Naphthylamin- 4,6,8-trisulfon- säure	do.	do.	do.	rotbraun
27	2-Naphthylamin-4,8- disulfonsäure	do.	3,5-Dimethyl- anilin	do.	rotbraun
28	2-Naphthylamin-6,8- disulfonsäure	do.	do.	do.	rotbraun
29	2-Naphthylamin-5,7- disulfonsäure	do.	do.	do.	rotbraun
30	Anilin-2,5-disul- fonsäure	1-Amino-2-äthoxy- naphthalin-6-sul- fonsäure	3-Methylanilin	do.	rotbraun
31	2-Naphthylamin- 4,6,8-trisulfon- säure	do.	do.	do.	rotbraun
32	1-Naphthylamin-3,6- disulfonsäure	1-Naphthylamin- 6-sulfonsäure	do.	do.	rotbraun
33	1-Naphthylamin-4,7- disulfonsäure	do.	do.	do.	rotbraun
34	Anilin-2,5-di- sulfonsäure	1-Naphthylamin- 6-sulfonsäure	3-Methylanilin	Ammoniak	orangebraun
35	do.	do.	do.	Diäthylamin	orangebraun
36	do.	do.	do.	Sulfatoäthylamin	orangebraun
37	do.	do.	do.	Sarkosin	orangebraun
38	do.	do.	do.	Glycin	orangebraun
39	do.	do.	do.	β-Alanin	orangebraun
40	do.	do.	do.	Taurin	orangebraun
41	do.	do.	do.	Methyltaurin	orangebraun
42	do.	do.	do.	Pyrrolidin	orangebraun
43	do.	do.	do.	Morpholin	orangebraun
44	do.	do.	do.	Benzylamin	orangebraun
45	do.	do.	do.	Piperidin	orangebraun
46	do.	do.	do.	Anilin	orangebraun
47	do.	do.	do.	4-Aminobenzoe- säure	orangebraun
48	2-Naphthylamin- 4,8-disulfon- säure	do.	do.	Ammoniak	rotbraun
49	do.	do.	do.	Dimethylamin	rotbraun
50	do.	do.	do.	Sulfatoäthylamin	rotbraun
51	do.	do.	do.	Sarkosin	rotbraun
52	do.	do.	do.	Glycin	rotbraun
53	do.	do.	do.	Methylamino- methansulfon- säure	rotbraun
54	do.	do.	do.	Taurin	rotbraun
55	do.	do.	do.	Methyltaurin	rotbraun
56	do.	do.	do.	Piperidin	rotbraun
57	do.	do.	do.	Pyrrolidin	rotbraun
58	do.	do.	do.	Morpholin	rotbraun
59	do.	do.	do.	Benzylamin	rotbraun
60	do.	do.	do.	Anilin	rotbraun
61	do.	do.	do.	4-Aminobenzol- sulfonsäure	rotbraun

(Fortsetzung)

Beispiel	Diazokomponente Formel (4)	Mittelkomponente Formel (5)	Endkomponente Formel (6)	R ₆ -H	Farbton auf Cellulose
62	2-Naphthylamin- 4,6,8-trisulfon- säure	1-Naphthylamin- 6-sulfonsäure	3-Methylanilin	Ammoniak	rotbraun
63	do.	do.	do.	Äthanol	rotbraun
64	do.	do.	do.	Sulfatoäthylamin	rotbraun
65	do.	do.	do.	Sarkosin	rotbraun
66	do.	do.	do.	Glycin	rotbraun
67	do.	do.	do.	Methylamino- methansulfon- säure	rotbraun
68	do.	do.	do.	Taurin	rotbraun
69	do.	do.	do.	Methyltaurin	rotbraun
70	do.	do.	do.	Piperidin	rotbraun
71	do.	do.	do.	Pyrrolidin	rotbraun
72	do.	do.	do.	Morpholin	rotbraun
73	do.	do.	do.	Benzylamin	rotbraun
74	do.	do.	do.	Benzylalkohol	rotbraun
75	do.	do.	do.	Anilin	rotbraun