



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.<sup>2</sup>: C 09 B 35/46  
D 06 P 3/32  
D 21 H 1/46  
D 21 H 3/80



⑫ PATENTSCHRIFT A5

615 693

⑮ Gesuchsnummer: 517/79

⑯ Teilgesuch von: 11395/74

⑰ Anmeldungsdatum: 03.05.1972

⑳ Priorität(en): 05.05.1971 DE 2122166  
25.02.1972 DE 2208973

㉒ Patent erteilt: 15.02.1980

㉔ Patentschrift veröffentlicht: 15.02.1980

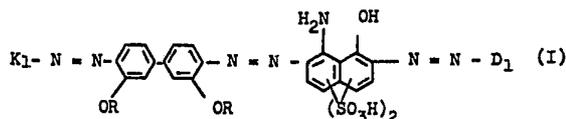
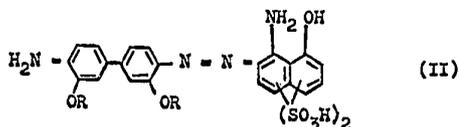
㉗ Inhaber:  
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

㉘ Erfinder:  
Horst Nickel, Leverkusen (DE)  
Karl-Heinz Schündehütte, Leverkusen (DE)

㉙ Vertreter:  
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung von neuen Trisazofarbstoffen, so hergestellte Trisazofarbstoffe und deren Verwendung.

⑤⑦ Neue Trisazofarbstoffe, welche insbesondere zum Färben von Baumwolle, regenerierter Cellulose, Papiermassen und Papiermaterialien sowie Leder und Häuten geeignet sind, werden erhalten, indem man als Ausgangsmaterial eine diazotierte Amino-diazo-Verbindung der Formel II



auf. Die Substituenten besitzen die in dem Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung. Der Rest D<sub>1</sub> dieser Trisazofarbstoffe ist ein mindestens eine weitere Sulfonsäuregruppe aufweisender Rest der Benzolreihe.

in welcher R die in Formel I angegebene Bedeutung besitzt, verwendet, und diese in beliebiger Reihenfolge mit Hydroxy-diphenylamin der Formel IV



und ferner einem diazotierten Amin der Formel III

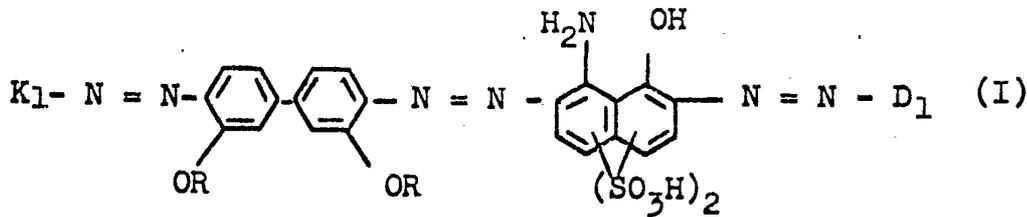


kuppelt.

Die erfindungsgemäss hergestellten neuen Trisazofarbstoffe weisen in Form der freien Säure die Formel I

## PATENTANSPRÜCHE

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

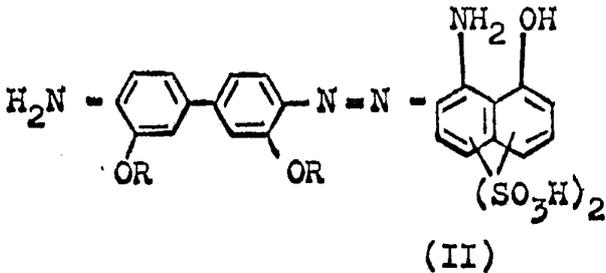


entsprechen, worin

R eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen ist,

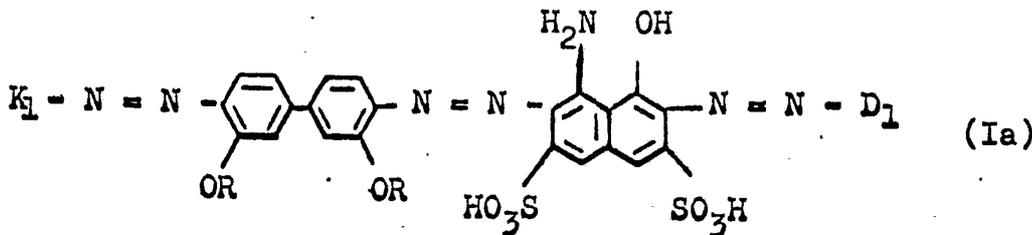
D<sub>1</sub> einen sulfonsäuregruppenhaltigen Rest der Benzolreihe, der gegebenenfalls noch weitere Substituenten trägt, bedeutet, und

K<sub>1</sub> den Rest eines gegebenenfalls weitere Substituenten tragenden Hydroxydiphenylamines bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsmaterial eine diazotierte Amino-diazo-Verbindung der Formel II



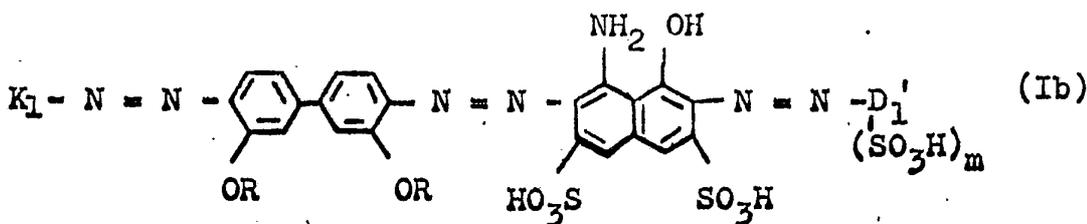
in welcher

R die in Formel I angegebene Bedeutung besitzt, verwen-



entsprechen, wobei in dieser Formel

R, D<sub>1</sub> und K<sub>1</sub> die gleiche Bedeutung wie in Formel I besitzen.



entsprechen, in welcher

D<sub>1</sub>' einen unsubstituierten Phenylrest oder einen durch Alkylgruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Carboxygruppen, Nitrogruppen,

15

det, und diese in beliebiger Reihenfolge mit Hydroxydiphenylamin der Formel IV

20



und ferner einem diazotierten Amin der Formel III

25



30

kuppelt.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplung des Hydroxydiphenylamines der Formel IV in o-Stellung zur Hydroxylgruppe erfolgt.

35

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Trisazofarbstoffe der Formel I herstellt, die in Form der freien Säure der Formel Ia

50

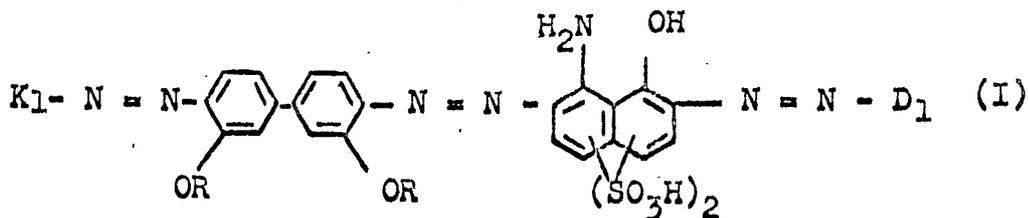
4. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Trisazofarbstoffe der Formel I herstellt, die in Form der freien Säure der Formel Ib

65

Chloratome Alkylcarbonylaminogruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen oder Oxyalkylaminogruppen substituierten Phenylrest bedeutet, m 1 oder 2 ist, und

R und K<sub>1</sub> die gleiche Bedeutung wie in Formel I besitzen.

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



entsprechen, worin

R eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen ist,

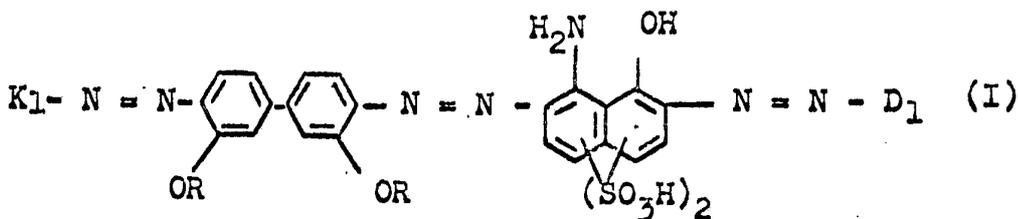
D<sub>1</sub> einen sulfonsäuregruppenhaltigen Rest der Benzolreihe, der gegebenenfalls noch weitere Substituenten trägt, bedeutet, und

K<sub>1</sub> den Rest eines gegebenenfalls weitere Substituenten tragenden Hydroxydiphenylamines bedeutet, zum Färben von nicht-textilen Substraten.

15 7. Verwendung nach Patentanspruch 6, zum Färben von Papier.

8. Verwendung nach Patentanspruch 6, zum Färben von Leder.

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



entsprechen, worin

R eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen ist,

D<sub>1</sub> einen sulfonsäuregruppenhaltigen Rest der Benzolreihe, der gegebenenfalls noch weitere Substituenten trägt, bedeutet, und

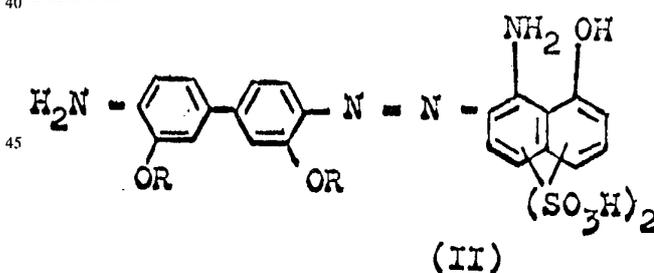
K<sub>1</sub> den Rest eines gegebenenfalls noch weitere Substituenten tragenden Hydroxydiphenylamines bedeutet

Die neuen Trisazofarbstoffe der Formel I werden im allgemeinen in Form ihrer Salze, beispielsweise als Alkalisalze, insbesondere in Form der Natriumsalze oder Kaliumsalze, zur Durchführung von Färbverfahren herangezogen. Sie besitzen gute koloristische Eigenschaften und eignen sich insbesondere zum Färben von nicht-textilen Substraten, beispielsweise zum Färben von Papier oder Leder. Sie können jedoch auch zur Färbung von Textilfasern herangezogen werden, insbesondere zur Färbung von vegetabilischen Textilfasern wie Baumwolle oder regenerierter Cellulose.

Einige Polyazofarbstoffe sind bereits in der Literatur beschrieben. Der am nächsten liegende Stand der Technik ist die Deutsche Patentschrift Nr. 927 041, in der Farbstoffe zum Färben von Lederfasern beschrieben sind. In dem Beispiel 33 dieser Patentschrift ist ein Farbstoff geoffenbart, der sich jedoch von den erfindungsgemässen Farbstoffen dahingehend unterscheidet, dass in der Gruppe, die der Gruppierung K<sub>1</sub> der erfindungsgemässen Farbstoffe entspricht, eine vierte Azogruppe gebunden ist.

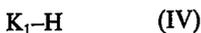
Gemäss dem einen erfindungsgemässen Verfahren werden die neuen Trisazofarbstoffe, die in Form der freien Säure der

Formel I entsprechen, dadurch hergestellt, indem man als Ausgangsmaterial eine diazotierte Amino-diazo-Verbindung der Formel II

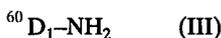


in welcher

R die in Formel I angegebene Bedeutung besitzt, verwendet, und diese in beliebiger Reihenfolge mit Hydroxydiphenylamin der Formel IV



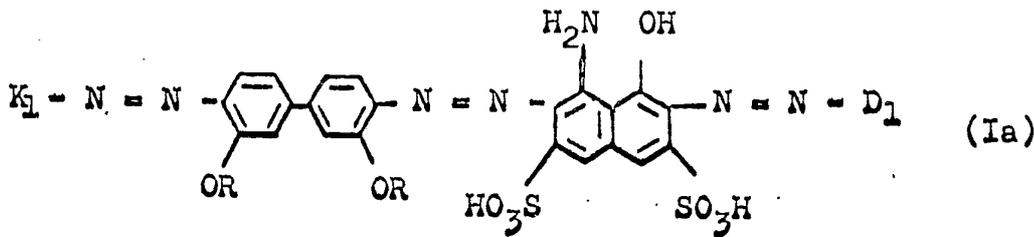
und ferner einem diazotierten Amin der Formel III



kuppelt.

Bei der Durchführung dieses Verfahrens erfolgt die Kuppelung des Hydroxydiphenylamines der Formel IV vorzugsweise in o-Stellung zur Hydroxylgruppe.

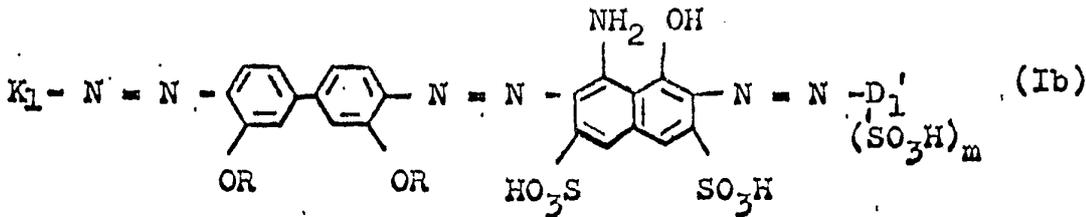
Bevorzugte neue Trisazofarbstoffe der Formel I sind diejenigen, die in Form der freien Säure der Formel Ia



entsprechen, wobei in dieser Formel

R, D<sub>1</sub> und K<sub>1</sub> die gleiche Bedeutung wie in Formel I besitzen.

Von diesen bevorzugten Trisazofarbstoffen sind wieder diejenigen speziell bevorzugt, die in Form der freien Säure der Formel Ib



entsprechen, in welcher

D<sub>1</sub>' einen unsubstituierten Phenylrest oder einen durch Alkylgruppen mit 1–4 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen mit 1–4 Kohlenstoffatomen, Carboxygruppen, Nitrogruppen, Chloratome Alkylcarbonylaminogruppen mit 1–4 Kohlenstoffatomen oder Oxyalkylaminogruppen substituierten Phenylrest bedeutet,

m 1 oder 2 ist, und

R und K<sub>1</sub> die gleiche Bedeutung wie in Formel I besitzen.

Eine bevorzugte Bedeutung, welche die Reste R in den neuen Azofarbstoffen der Formel I und den bevorzugt hergestellten Azofarbstoffen der Formel Ia und Ib aufweisen, ist diejenige von gegebenenfalls substituierten Methylgruppen oder Äthylgruppen. Wie bereits erwähnt wurde, besitzen jedoch in diesen Trisazofarbstoffen die Alkylreste die allgemeinere Bedeutung eines gegebenenfalls substituierten Alkylrestes mit 1 bis einschliesslich 6 Kohlenstoffatomen, wobei von den Substituenten Hydroxygruppen, Alkoxygruppen, und zwar insbesondere mit 1 bis einschliesslich 4 Kohlenstoffatomen, Halogenatomen und zwar insbesondere Chloratome, bevorzugt sind.

In den nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Trisazofarbstoffen der Formel I und den bevorzugt hergestellten Trisazofarbstoffen der Formel Ia können, wie bereits erwähnt wurde, die Sulfonsäuregruppen-haltigen Reste der Benzolreihe D<sub>1</sub> gegebenenfalls noch zusätzlich zu den Sulfonsäuregruppen weitere Substituenten tragen, wie zum Beispiel Halogenatome, insbesondere Chloratome, Alkylgruppen, insbesondere Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen, insbesondere Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxygruppen, Carboxygruppen, Carbonsäureestergruppierungen, und zwar insbesondere Carboalkoxygruppen, wie zum Beispiel solche in denen die Alkoxygruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, Acylaminogruppen, insbesondere Alkylcarbonylaminogruppen und Arylcarbonylaminogruppen, wobei von den zuletzt genannten gegebenenfalls substituierte Phenylcarbonylaminogruppen speziell bevorzugt sind, Oxaloylgruppen, Nitrogruppen und Arylaminogruppen, insbesondere gegebenenfalls substituierte Phenylaminogruppen.

Wie bereits weiter vorne erwähnt wurde, können in den nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten neuen Trisazoverbindungen der Formel I und den bevorzugt hergestellten entsprechenden Verbindungen der Formel Ia und Ib auch die Reste K<sub>1</sub>, die Reste eines Hydroxydiphenylamines darstellen, gegebenenfalls weitere Substituenten tragen. Diese

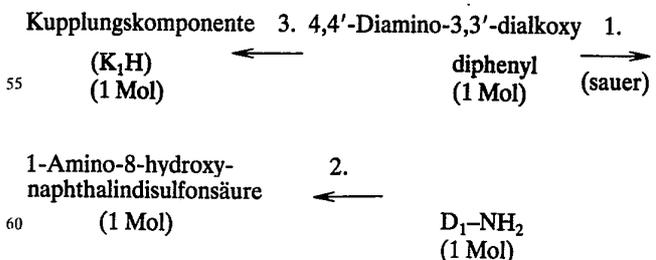
Substituenten dürfen jedoch nicht Azogruppen sein, weil der mit einer weiteren Azogruppe substituierte entsprechende Farbstoff, wie bereits weiter vorne erwähnt wurde, im Beispiel 33 der Deutschen Patentschrift 927 041 beschrieben ist. Beispiele für weitere Substituenten, welche die Hydroxydiphenylaminoreste K<sub>1</sub> tragen können, sind Alkylgruppen, insbesondere Alkylgruppen mit 1–4 Kohlenstoffatomen, Nitrogruppen, Halogenatome, insbesondere Chloratome, Sulfogruppen, Hydroxygruppen, Aminogruppen, Alkylaminogruppen, Dialkylaminogruppen, und zwar insbesondere entsprechende Gruppen in denen der Alkylrest oder jeder der Alkylreste 1–4 Kohlenstoffatome aufweist, Acylaminogruppen, insbesondere Alkylcarbonylaminogruppen und zwar insbesondere diejenigen in denen der Alkylrest 1–4 Kohlenstoffatome aufweist, und ferner auch Aminocarbonylaminogruppen.

Speziell bevorzugte Substituenten für den Rest K<sub>1</sub> in den Verbindungen der Formel I, Ia und Ib sind von den oben angegebenen Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Nitrogruppen, Hydroxygruppen, Sulfogruppen oder Chloratome.

Die erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung der neuen Trisazofarbstoffe der Formel I verlaufen nach denjenigen Reaktionsprinzipien, die in dem Buch Houben-Weyl:

Methoden der organischen Chemie, Band X/3, Seite 226, beschrieben sind.

Die weiter vorne erläuterten Syntheseverfahren seien anhand des folgenden Reaktions-schemas veranschaulicht:



Bei diesem Reaktionsschema erfolgt nach der Herstellung der Aminodiazoverbindung der Formel II zunächst deren Kupplung mit dem Amin der Formel III. Diese Kupplung kann in neutralem, alkalischem oder saurem Medium durchgeführt werden. Die nachfolgende Kupplung mit dem gegebenenfalls substituierten Hydroxydiphenylamin der Formel IV

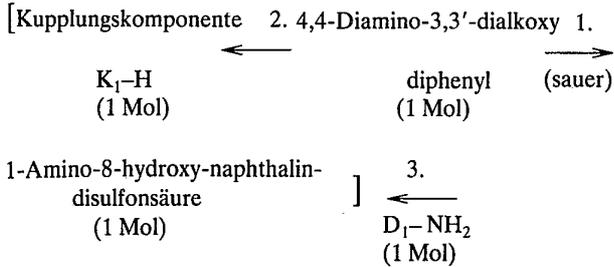
$K_1-H$  (IV)

in welcher der Rest

$K_1$  den Rest eines gegebenenfalls weitere Substituenten tragenden Hydroxydiphenylamines darstellt, erfolgt vorwiegend in der o-Stellung zur Hydroxygruppe.

Gegebenenfalls kann jedoch auch eine Kupplung in der p-Stellung zur Hydroxygruppe oder eine teilweise Kupplung in der p-Stellung stattfinden.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung der neuen Trisazofarbstoffe der Formel I kann jedoch, wie bereits weiter vorne erläutert wurde, auch nach dem folgenden Reaktionsschema durchgeführt werden:



Bei diesem Verfahren findet also ebenfalls zunächst eine Bis-Diazotierung des 4,4'-Diamino-3,3'-dialkoxy-diphenyls statt, und dieses wird dann mit der 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-disulfonsäure gekuppelt, wobei man die Aminodiazoverbindung der Formel II erhält. Diese Verfahrensstufe wird vorzugsweise in wässrigem Medium vorgenommen. Dabei erfolgt die saure  $NH_2$ -Kupplung des bis-diazotierten Diaminodialkoxydiphenyls mit der 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-disulfonsäure in saurem Medium, gegebenenfalls in Anwesenheit von Kupplungsbeschleunigern wie Harnstoff Formamid, Dimethylformamid oder (Poly)glycol- bzw. -Alkyläthern. Bei dieser Herstellung der Ausgangsmaterialien der Formel II geht man zweckmässigerweise so vor, dass die Kupplungskomponente, z.B. H-Säure 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 Bis-diazotierungslösung zugegeben wird.

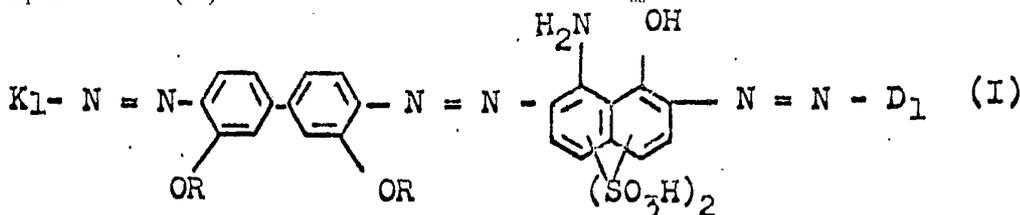
Beispiele für 1-Amino-4-hydroxy-naphthalindisulfonsäuren, die zur Herstellung der Ausgangsmaterialien der Formel II verwendet werden können, sind die folgenden: 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-disulfonsäure-(4,6) oder -(3,5), insbesondere aber 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure (H-Säure).

Anschliessend wird dann sowohl bei dem ersten Reaktionsschema als auch bei dem zweiten Reaktionsschema die Aminodiazoverbindung der Formel II diazotiert, und bei dem zuerst erläuterten Reaktionsschema erfolgt dann zunächst die Kupplung mit dem diazotierten Amin der Formel III

$D_1-NH_2$  (III)

und anschliessend dann die Kupplung mit dem gegebenenfalls weiter substituierten Hydroxydiphenylamin der Formel IV

$K_1-H$  (IV)



Bei dem zweiten erläuterten Reaktionsschema ist die Reihenfolge umgekehrt.

Auch die Kupplung mit dem Hydroxydiphenylamin der Formel IV und dem diazotierten Amin der Formel III erfolgt vorzugsweise in wässrigem Medium.

Als Beispiele für Amine der Formel III

$D_1-NH_2$  (III)

die in diazotierter Form zur Kupplung herangezogen werden seien beliebige Anilinsulfonsäuren genannt, und zwar vorzugsweise solche die im Molekül ein oder zwei Sulfonsäuregruppierungen aufweisen. Diese Anilinsulfonsäuren können noch weitere Substituenten tragen, wie zum Beispiel Halogenatome, insbesondere Chloratome, Alkylgruppen insbesondere Alkylgruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel Methoxygruppen, Hydroxygruppen, Alkoxygruppen insbesondere Alkoxygruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Methoxygruppen oder Äthoxygruppen, Carboxygruppen, Carbonsäureestergruppen, insbesondere Carboalkoxygruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Acylaminogruppen, in welchen der Acylrest vorzugsweise ein Alkylcarbonylrest, beispielsweise ein Formylrest, ein Acetylrest oder ein Oxalylrest ist, oder der Acylrest ein Arylcarbonylrest ist, beispielsweise der Benzoylrest, Nitrogruppen oder Arylaminogruppen, insbesondere gegebenenfalls substituierte Phenylaminogruppen.

Spezielle Beispiele für verwendbare Amine der Formel III sind die folgenden:

Anilin-2-, 3-, oder 4-monosulfonsäure, Anilin-2,4-, 2,5- oder 3,5-disulfonsäure, 4-Amino-anisol-2- oder 3-sulfonsäure, 4-Chlor- oder Methyl-anilin-2- oder 3-sulfonsäure, 2-Carboxyanilin-4- oder 5-sulfonsäure, 3- oder 4-Acetylamino-anilin-6-sulfonsäure, 4-Oxalylamino-anilin-3-sulfonsäure, 4-Nitro-anilin-2- oder 3-sulfonsäure.

Auch die Hydroxydiphenylamine der Formel IV

$K_1-H$  (IV)

die als Kupplungskomponente eingesetzt werden, können, wie bereits weiter vorne erwähnt wurde, gegebenenfalls noch weitere Substituenten aufweisen, wobei jedoch als Substituent keine weitere Diazogruppe aufscheinen darf. Beispiele für mögliche Substituenten in der Kupplungskomponente  $K_1-H$  sind Alkylgruppen, Halogenatome, Aminogruppen, Alkylaminogruppen, Dialkylaminogruppen, Sulfogruppen, Nitrogruppen, Carboxygruppen oder Acylaminogruppen, insbesondere Alkylcarbonylaminogruppen oder Aminocarbonylaminogruppen. Wenn als Substituenten Alkylgruppen aufscheinen, dann besitzen diese vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome, und sind gegebenenfalls selbst weiter substituiert.

Spezielle Beispiele für verwendbare Kupplungskomponenten der Formel IV sind die folgenden:

3-Hydroxy-diphenylamin, 3-Hydroxy-2'-methyl-diphenylamin, 3-Hydroxy-4'-methyl-diphenylamin, 4-Hydroxy-2', 4'-dinitrodiphenylamin, 2-Hydroxy-2'-4'-dinitrodiphenylamin, 2-Hydroxy-4-chlor-2', 4'-dinitrodiphenylamin, 3-Hydroxydiphenylamin-sulfonsäure, 3-Hydroxy-4'-nitro-2'-sulfo-diphenylamin, 3,3'-Dihydroxy-diphenylamin.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der neuen Trisazofarbstoffe, die in Form der freien Säure der Formel I

entsprechen, worin

R eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1–6 Kohlenstoffatomen ist,

D<sub>1</sub> einen sulfonsäuregruppenhaltigen Rest der Benzolreihe, der gegebenenfalls noch weitere Substituenten trägt, bedeutet, und

K<sub>1</sub> den Rest eines gegebenenfalls weitere Substituenten tragenden Hydroxydiphenylamines bedeutet, zum Färben von nicht-textilen Substraten. Insbesondere eignen sich diese Farbstoffe zum Färben von Papier oder Leder.

Für die Durchführung der Färbeverfahren werden die Farbstoffe, wie bereits erwähnt wurde, mit Vorteil nicht in Form der freien Säuren sondern in Form ihrer Salze, beispielsweise als Alkalisalze, eingesetzt.

Die Herstellung von neuen Trisazofarbstoffen der Formel I und deren Verwendung zum Färben von Leder werden anhand der beiden folgenden Beispiele näher erläutert:

*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 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 Lösung aus 34,1 Teilen (0,1 Mol) 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure-mononatriumsalz (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 etwa 4 Stunden bei 15–20° C rühren, stellt durch Zutropfen von etwa 80 Volumteilen 20%iger Natriumacetatlösung 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 dem Diazoniumsalz aus 17,3 Teilen (0,1 Mol) Anilin-4-sulfosäure (Diazokomponente) bei pH 8,5–9 unter Zugabe von Sodalösung vereinigt.

Anschliessend wird die wässrig-alkalische Lösung von 19,9 Teilen 3-Hydroxy-2'-methyl-diphenylamin (als Kupplungskomponente) zugegeben und bei pH 9,5 mit Sodalösung gekuppelt. Nach beendeter Kupplung wird der erhaltene Farbstoff in üblicher Weise mit Salzsäure ausgefällt, isoliert und getrocknet. Man erhält nach dem Zerkleinern der Trockensubstanz ein dunkles Pulver, das sich in Wasser mit schwarzer Farbe löst. Leder wird nach üblichen Färbeverfahren in schwarzen Tönen gefärbt. Die Färbungen zeigen gute coloristische Grundeigenschaften.

*Beispiel 2:*

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 gegebenenfalls getrocknet. Der zerkleinerte Farbstoff stellt ein dunkles Pulver dar, das sich in Wasser mit rotvioletter Farbe löst und Baumwolle in rotvioletten Tönen färbt.

Zur Herstellung des Trisazofarbstoffes löst man die erhaltene Paste des obigen Disazofarbstoffes in etwa 1 200 Teilen Wasser alkalisch und kuppelt mit 0,1 Mol eines Diazoniumsalzes aus 17,3 Teilen (0,1 Mol) Anilin-4-sulfosäure bei pH 9,5 an. Der erhaltene Farbstoff wird wie in Beispiel 1 isoliert. Man erhält nach dem Trocknen ein dunkles Pulver, das Leder in schwarzen Tönen färbt.

Verwendet man als Diazokomponente anstelle von Anilin-4-sulfosäure, Anilin-2 oder 3-sulfosäure, oder Anilin-2,4-, 2,5-disulfosäure, oder 4-Aminoanisol-3-sulfosäure, oder 3- oder 4-Acetylaminoanilin-6-sulfosäure, oder 4-Nitranilin-2-sulfosäure, so werden ähnliche, schwarze Farbstoffe erhalten.

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.