



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 09 B 41/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENT SCHRIFT A5

11

624 976

21 Gesuchsnummer: 4765/77

73 Inhaber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80
(DE)

22 Anmeldungsdatum: 18.04.1977

30 Priorität(en): 21.04.1976 DE 2617302

72 Erfinder:
Dr. Hans Jakob Schladetsch, Frankfurt a.M. (DE)
Dr. Günther Schroth, Mühlheim a.M. (DE)

24 Patent erteilt: 31.08.1981

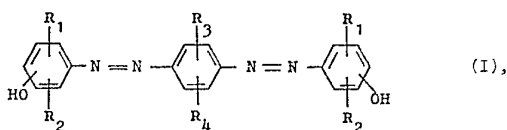
45 Patentschrift
veröffentlicht: 31.08.1981

74 Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

54 Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen.

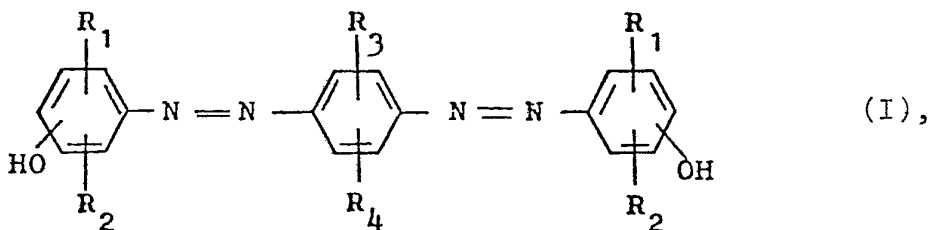
57 Disazofarbstoffe der Formel I werden durch Diazotierung eines 2- oder 4-Hydroxy-4'-aminoazobenzols in Gegenwart eines entsprechenden ankuppelbaren Phenols und anschliessendes Kuppeln durch pH-Erhöhung hergestellt. Die Substituenten in Formel I haben die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung.

Dieses Verfahren kann ohne Zwischenisolierung im Anschluss an das Herstellungsverfahren des 2- oder 4-Hydroxy-4'-aminoazobenzols ausgeführt werden.

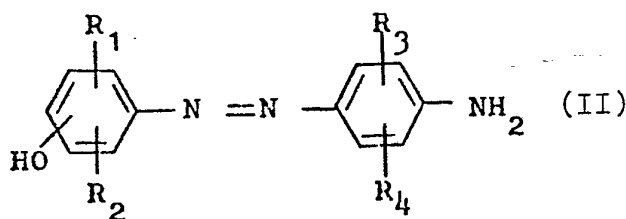


PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen der Formel I



worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen nicht wasserlöslich machenden Substituenten, R₃ und R₄ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen nicht wasserlöslich machenden Substituenten bedeuten und worin die OH-Gruppen in 2- oder 4-Stellung zu den Azogruppen stehen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein 2- oder 4-Hydroxy-4'-aminoazobenzol der Formel II



worin R₁, R₂, R₃ und R₄ die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, in wässriger Mineralsäure, die 10⁻² bis 5 normal ist, in Gegenwart eines ankuppelbaren Phenols der Formel III



diazotiert und anschließend das erhaltene Diazoniumsalz durch

pH-Erhöhung mit dem im Reaktionsmedium bereits vorliegenden Phenol der Formel III reagieren lässt.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazotierung der Verbindung der Formel II in wässriger Mineralsäure, die 10⁻¹ bis 2 normal ist, durchführt.

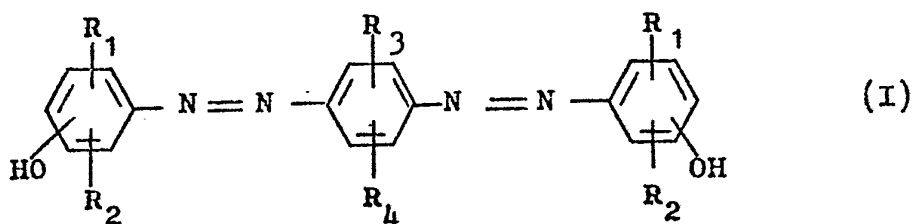
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazotierung der Verbindung der Formel II in Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure durchführt.

20 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Diazotierung derart vorgeht, dass man zur vorgelegten Lösung des Hydroxyaminoazobenzols der Formel II, des Phenols der Formel III und von Alkalinitrit in wässriger Natronlauge Mineralsäure fließen lässt.

25 5. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Diazotierung derart vorgeht, dass man zur vorgelegten Mineralsäure eine Lösung des Hydroxyaminoazobenzols der Formel II, des Phenols der Formel III und von Alkalinitrit in wässriger Natronlauge fließen lässt.

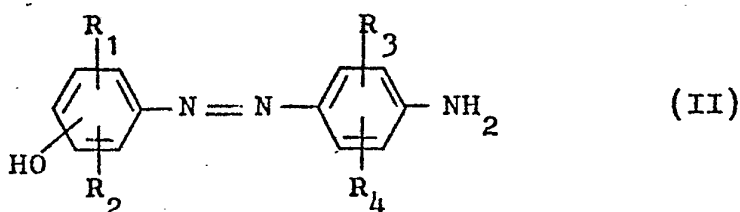
30 6. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Diazotierung derart vorgeht, dass man zur vorgelegten Suspension des Hydroxyaminoazobenzols der Formel II und des Phenols der Formel III in wässriger Mineralsäure eine wässrige Alkalinitritlösung fließen lässt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen der Formel (I)



worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen nicht wasserlöslich machenden Substituenten, wie beispielsweise ein Halogenatom, wie ein Chlor- oder Bromatom, oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R₃ und R₄ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen nicht wasserlöslich machenden Substituenten,

55 wie beispielsweise ein Halogenatom, wie ein Chlor- oder Bromatom, oder eine Nitro-, Trifluormethyl-, Alkyl- oder Alkoxygruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, und die OH-Gruppen in 2- oder 4-Stellung zu den Azogruppen stehen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein 2- oder 4-Hydroxy-4'-aminoazobenzol der Formel (II)

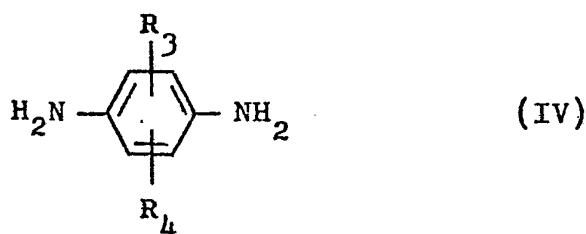


worin R₁, R₂, R₃ und R₄ die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, in wässriger Mineralsäure, wie wässriger Salz-, Schwefel- oder Phosphorsäure, die etwa 10⁻² bis 5 normal, bevorzugt 10⁻¹ bis 2 normal ist, in Gegenwart eines ankuppelbaren Phenols der Formel (III)



worin R₁ und R₂ die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, diazotiert und anschliessend das erhaltene Diazoniumsalz durch pH-Erhöhung mit dem im Reaktionsmedium bereits vorliegenden Phenol der Formel (III) reagieren lässt.

Besondere Bedeutung besitzt das neue, erfindungsgemässe Verfahren bei der Herstellung der färbertechnisch wertvollen Disazofarbstoffe der Formel (I) ausgehend von Hydroxyazobenzolen der Formel (II), die im Gemisch mit Phenolen der Formel (III) vorliegen. Derartige Gemische fallen an, wenn man zur Herstellung der Verbindungen (II) von monodiazotierten p-Phenylendiaminen der Formel (IV) ausgeht,



worin R₃ und R₄ die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben, da sich die entsprechenden 4-Amino-benzoldiazoniumsalze nur in einem beträchtlichen Überschuss von Phenolen der Formel (III) vorteilhaft kuppeln lassen.

Das eigentliche Überraschende an diesem neuen Verfahren der Diazotierung in Gegenwart von Phenolen ist, dass unter den angeführten Bedingungen eine Nitrosierung bzw. Nitrierung der Phenole (III), die nach den Angaben der Literatur (z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Stuttgart 1971, Bd. X/1, S. 1028 ff) zu erwarten gewesen wäre, praktisch nicht stattfindet.

Die Diazotierung der Hydroxyaminoazoverbindung (II) führt man vorteilhafterweise so durch, dass man entweder

a) zur vorgelegten Lösung des Hydroxyaminoazobenzols der Formel (II), des Phenols der Formel (III) und von Alkalinitrit in wässriger Natronlauge Mineralsäure fliessen lässt, oder

b) zur vorgelegten Mineralsäure eine Lösung des Hydroxyaminoazobenzols der Formel (II), des Phenols der Formel (III) und von Alkalinitrit in wässriger Natronlauge fliessen lässt, oder

c) zur vorgelegten Suspension des Hydroxyaminobenzols der Formel (II) und des Phenols der Formel (III) in wässriger Mineralsäure eine wässrige Alkalinitritlösung fliessen lässt.

Die Konzentration der Mineralsäure, wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure im betreffenden Diazotiergemisch soll einer Normalität von 10⁻² bis 5, bevorzugt von 10⁻¹ bis 2, entsprechen.

Vom Alkalinitrit, beispielsweise Natriumnitrit, wird vorteilhaft die äquivalente Menge, bezogen auf die diazotierbare

Aminogruppe, eingesetzt, wobei es zur Gewährleistung einer vollständigen Durchdiazotierung genügt, einen Überschuss an Nitrit von 1 bis 5% der äquivalenten Menge anzuwenden.

Die Temperatur liegt während der Diazotierung vorteilhaft bei -20 bis +20°C, bevorzugt jedoch bei 0° bis 5°C.

Die Phenolmenge, in deren Gegenwart diazotiert wird, kann in weiten Grenzen schwanken. So diazotiert man im allgemeinen in Gegenwart von etwa 5 bis etwa 150 Mol-%, vorzugsweise jedoch von etwa 10 bis 105 Mol-% der dem Hydroxyaminoazobenzol äquivalenten Menge.

Die Kupplung des erhaltenen Diazoniumsalzes der Aminoazoverbindung (II) mit dem im Diazotiergemisch bereits vorliegenden Phenol (III) wird dadurch erreicht, dass man, nachdem gegebenenfalls der Phenolanteil auf die dem Diazoniumsalz äquivalente Menge erhöht wurde, zur Erhöhung des pH-Wertes z.B. eine Alkalihydroxydlösung oder ein Alkalicarbonat oder -acetat, wie Natriumcarbonat oder -acetat, in fester oder in Wasser gelöster Form, zugibt.

Man kann beim Kuppeln aber auch so vorgehen, dass man die Suspension der diazotierten Verbindung (II) im Gemisch mit einer äquivalenten Menge des Phenols (III) in eine wässrige Natriumcarbonatlösung gibt.

Der günstigste pH-Bereich für die Kupplungsreaktion liegt zwischen etwa 3 und 11.

Bei der Anwendung des erfindungsgemässen Diazotierverfahrens zur Herstellung der Disazofarbstoffe (I) auf Basis von p-Phenylendiaminen (IV) geht man vorteilhafterweise wie folgt vor:

Das Diamin (IV) wird zunächst monodiazotiert (1. Diazotierung) und das erhaltene 4-Amino-benzoldiazoniumsalz darauf mit Phenol (III) in beträchtlichem Überschuss zum Hydroxyaminoazobenzol (II) umgesetzt (1. Kupplung). Das neue Diazotierverfahren gestattet nun, das gebildete Zwischenprodukt (II) glatt weiter zu diazotieren (2. Diazotierung), ohne dass diese Verbindung vorher, wie bisher üblich, als phenolfreies Produkt isoliert werden muss. Anschliessend kuppelt man (2. Kupplung) mit dem von der 1. Kupplung übrig gebliebenen Phenol, das gegebenenfalls auf die dem diazotierten Zwischenprodukt (II) äquivalenten Menge aufgefüllt wurde, zu dem Farbstoff (I). Der beträchtliche Phenolüberschuss bei der 1. Kupplung wirkt sich vorteilhaft sowohl auf die Reaktionsdauer als auch auf die Qualität des gebildeten Hydroxyaminoazobenzols aus.

Wegen der paraständigen Aminogruppe zählen 4-Aminobenzoldiazoniumsalze bekanntlich zu den schwach elektrophilen und daher sehr reaktionsträgen Diazoniumsalzen. Das wirkt sich dahingehend aus, dass sie mit Phenolen, die nur in einem geringen Überschuss vorliegen auch nur sehr langsam auskuppeln. So ist beispielsweise die Umsetzung des 4-Aminobenzoldiazoniumsalzes mit der doppelt äquivalenten Phenolmenge zum 4-Hydroxy-4'-aminoazobenzol bei pH 9,0 bis 9,5 und 25°C innerhalb 30 Minuten beendet, während sie mit einem nur 5%igen Überschuss unter den gleichen Reaktionsbedingungen etwa 6 Stunden dauert. Gleichzeitig ist mit einer derartigen Verlängerung der Reaktionszeit eine beträchtliche Verlustzunahme der Diazoniumverbindung durch Zersetzungsreaktionen verbunden, die zu reduzierten Ausbeuten und zu schwer wieder entfernbaren teerigen Beimengungen des Reaktionsprodukts führen.

Der Phenolüberschuss bei der 1. Kupplung liegt in der Regel bei etwa 10 bis 105% über der dem 4-Aminobenzoldiazoniumsalz äquivalenten Menge. Hierbei ist die untere Grenze von etwa 10% Phenolüberschuss gegeben durch die Forderung, bei möglichst schneller Auskuppelung ein einwandfreies Reaktionsprodukt zu erhalten.

Die obere Grenze von 105% Phenolüberschuss ist dadurch bedingt, dass zunächst einmal eine weitere Erhöhung dieses Überschusses in der Regel keinen günstigen Einfluss auf Re-

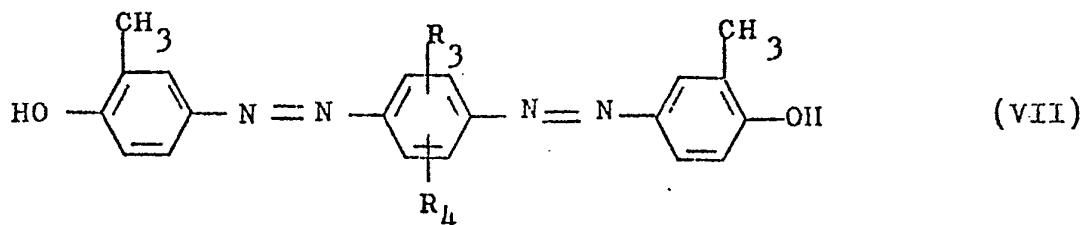
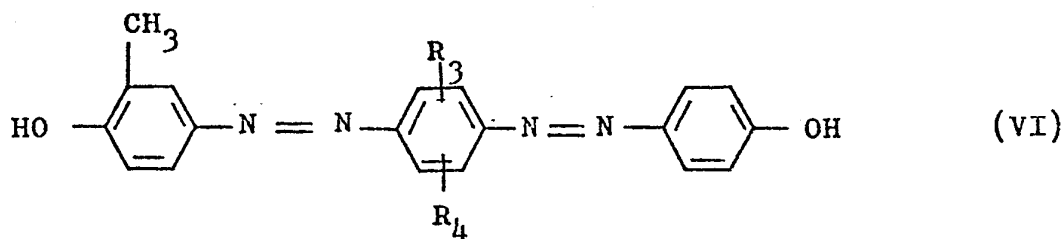
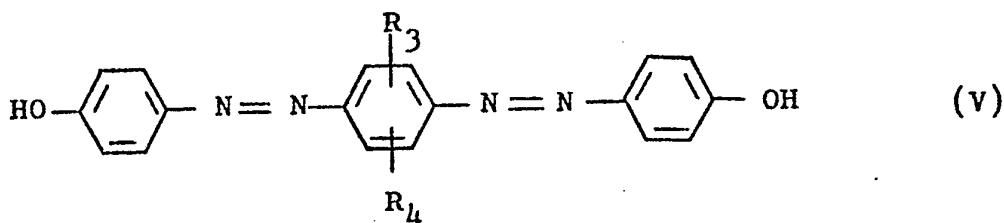
aktionsgeschwindigkeit und Qualität des Reaktionsprodukts hat und zum anderen ein solcher Überschuss den Bedarf an Kupplungskomponenten bei der 2. Kupplung in der Regel deckt. Von daher hat ein etwa 100%iger Phenolüberschuss den Vorteil, dass man so während der gesamten Farbstoffsynthese mit einer einzigen Dosierung des Phenols auskommt. Bemisst man den Überschuss geringer als 100%, so ist selbstverständlich darauf zu achten, dass bei der 2. Kupplung die vorliegende Phenolmenge auf die der diazotierten Aminoazoverbindung äquivalenten Menge zu ergänzen ist.

Die Vorteile des durch das erfindungsgemässe Diazotierverfahren ermöglichte Herstellungsverfahren für Disazofarbstoffe der Formel (I) gegenüber dem bisherigen, das eine Zwischenisolierung der Aminoazoverbindung (II) vorsieht, sind vielfältiger Art. Zunächst einmal erfordert das neue Herstellungsverfahren wegen der fehlenden Zwischenisolierung einen wesentlich geringeren Apparat-, Zeit- und Arbeitsaufwand. Ferner

erzielt man höhere Ausbeuten der Disazofarbstoffe, da das Reaktionsprodukt der 1. Kupplung ohne Isolierverluste weiter verarbeitet wird. Insbesondere aber hat das neue Verfahren den Vorteil, dass bei ihm stark phenolhaltige Abwässer nicht anfallen. Dies ist besonders deswegen so beachtenswert, weil Phenole wegen ihrer hohen Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigung sowie ihrer Giftigkeit zu den Stoffen zählen, die bereits in geringen Mengen wassergefährdend sind und somit in die für die Umwelt gefährlichste Stoffklasse eingeordnet werden.

10 Zu einem Gemisch wertvoller Disazofarbstoffe (I) kann man gelangen, wenn man bei der 1. Kupplung die phenolische Komponente (III) nicht als einheitliche Verbindung, sondern als ein Gemisch, beispielsweise aus Phenol (R_1 und $R_2 = H$) und o-Kresol ($R_1 = H$, $R_2 = CH_3$), einsetzt.

15 In diesem Fall erhält man ein Gemisch aus Farbstoffen der folgenden Formeln, wobei R_3 und R_4 die angegebenen Bedeutungen haben;



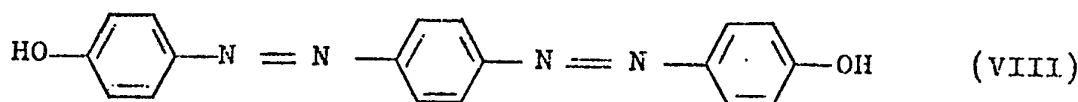
Die in den nachfolgenden Beispielen genannte Umfällung der erhaltenen Disazofarbstoffe steht in keinem ursächlichen Zusammenhang mit dem hier beschriebenen Verfahren der Diazotierung von Hydroxyaminoazobenzolen in Gegenwart der anschliessend als Kupplungskomponenten vorgesehenen Phenole. Sie ist gleichermassen angebracht, wenn man unter Ausschluss von Phenolen diazotiert. Diese Umfällungen wirken sich färbereitechnisch günstig auf die Anwendbarkeit der beschriebenen Disazofarbstoffe aus. So wird die Herstellung anwendungstechnisch stabiler Dispersionen dieser Verbindungen entscheidend erleichtert und der Farbton ihrer Färbungen insbesondere auf Polyesterfadermaterial fällt wesentlich klarer und ansprechender aus.

In den nachfolgenden Beispielen verhalten sich die Gewichtsteile zu den Volumenteilen wie das Kilogramm zum Liter.

Beispiel 1

21,3 Gewichtsteile 4-Hydroxy-4'-amino-azobenzol werden unter Zugabe von 20 Volumenteilen einer 33 gewichtsprozen-

tigen Natronlauge in 1000 Volumenteilen Wasser gelöst. Dann trägt man 9,8 Gewichtsteile Phenol, 6,9 Gewichtsteile Natriumnitrit und soviel Eis ein, dass sich eine Temperatur von 0 bis 5°C einstellt. Zur Diazotierung gibt man nun zügig 53 Volumenteile einer 31 gewichtsprozentigen Salzsäure hinzu und rührt 30 Minuten bei einem geringen Nitritüberschuss, wobei gegebenenfalls etwas Natriumnitrit nachzusetzen ist. Anschliessend zerstört man den Nitritüberschuss mit Amidosulfonsäure und gibt das Reaktionsgemisch zum Kuppeln unter Rühren in eine Lösung von 25 Gewichtsteilen Natriumcarbonat ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$) in 200 Volumenteilen Wasser. Zur Nachbehandlung heizt man das Reaktionsgemisch auf 80°C, bringt den Farbstoff durch 40 Volumenteile einer 33 gewichtsprozentigen Natronlauge in Lösung, rührt etwa 15 Minuten bei der genannten Temperatur und fällt den Farbstoff durch Zugabe von 50 Volumenteilen einer 31 gewichtsprozentigen Salzsäure wieder aus. Der Farbstoff wird abgesaugt, salzfrei gewaschen und getrocknet. Isoliert werden so 28,5 Gewichtsteile eines Disazofarbstoffes der Formel (VIII)



dessen technische Bedeutung auf dem Gebiet der Färbung von synthetischen Fasermaterialien liegt. Dabei werden färbereitechnisch besonders wertvolle rotstichige Gelbfärbungen auf Gebilden aus aromatischen Polyestern, wie Polyäthylenterephthalaten, erhalten (DBP 1 154 433).

Beispiel 2

108 Gewichtsteile p-Phenylendiamin, in 300 Volumenteilen Wasser und 1000 Gewichtsteilen Eis vorgelegt, werden bei pH 1,5 bis 3,5 durch Zugabe von insgesamt etwa 200 Volumenteilen 31 gewichtsprozentiger Salzsäure und etwa 69 Gewichtsteilen Natriumnitrit in wässriger Lösung monodiazotiert. Nach der Klärung mit Aktivkohle/Gur gibt man 180 Gewichtsteile Phenol hinzu und stellt mit 90 Volumenteilen einer 33 gewichtsprozentigen Natronlauge einen pH-Wert von 8 bis 11 ein. Innerhalb von 30 Minuten kuppelt das 4-Amino-benzoldiazoniumsalz zum 4-Hydroxy-4'-amino-azobenzol aus. Anschliessend trägt man 170 Volumenteile 33 gewichtsprozentige Natronlauge und 65 Gewichtsteile Natriumnitrit ein.

Darauf gibt man die erhaltene Lösung unter Rühren auf ein Gemisch aus 600 Volumenteilen 31 gewichtsprozentiger Salzsäure und etwa 2500 Gewichtsteilen Eis.

Die Diazotierung des 4-Hydroxy-4'-amino-azobenzols ist abgeschlossen, wenn ein Überschuss von 0,5 bis 1 Gewichtsteil Natriumnitrit 30 Minuten lang nachweisbar bleibt. Das Reaktionsgemisch ist dabei 0,3 bis 0,5 normal an Salzsäure.

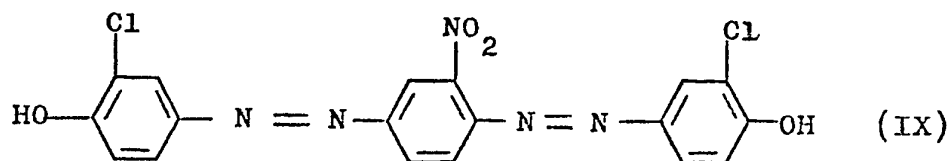
Die erhaltene Diazoniumsalzsuspension gibt man, nach Zerstörung eines geringen Nitritüberschusses mit Amidosulfonsäure, in eine Lösung von 400 Gewichtsteilen Natriumcarbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in 400 Volumenteilen Wasser und 600 Gewichtsteilen Eis. 30 Minuten wird nachgerührt, dann erhitzt man zur Nachbehandlung das Reaktionsgemisch auf 80°C, bringt den Farbstoff durch Zugabe von 450 Volumenteilen 33 gewichtsprozentiger Natronlauge in Lösung, rührt 15 Minuten bei der angegebenen Temperatur, fällt den Farbstoff durch Zugabe von 550 Volumenteilen 31 gewichtsprozentiger Salzsäure wieder aus, saugt ihn ab und wäscht ihn mit Wasser salzfrei. Nach dem Trocknen werden 272 Gewichtsteile des wertvollen Disazofarbstoffs der Formel (VIII) isoliert.

Beispiel 3

In 1500 Volumenteilen einer wässrigen Suspension von 21,3 Gewichtsteilen 4-Hydroxy-4'-amino-azobenzol in Gegenwart von 9,4 Gewichtsteilen Phenol gibt man bei 0 bis 5°C zwecks Lösung der Komponenten 20 Volumenteile einer 33 gewichtsprozentigen Natronlauge. Nachdem man möglichst schnell 55 Volumenteile einer 31 gewichtsprozentigen Salzsäure hinzugefügt hat, diazotiert man anschliessend innerhalb von 10 Minuten bis zur bleibenden Nitritreaktion mit 50 Volumenteilen einer 2n-Natriumnitritlösung. Man rührt bei bleibender Nitritreaktion noch 30 Minuten nach und verfährt dann bis zur Isolierung des Disazofarbstoffs der Formel (VIII) wie bei Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 4

15,3 Gewichtsteile 2-Nitro-1,4-diamino-benzol werden in 400 Volumenteilen Wasser bei 0 bis 5°C und einem pH-Wert von $2 \pm 0,5$ durch Zugabe von abwechselnd insgesamt 20 Volumenteilen einer 31 gewichtsprozentigen Salzsäure und 100 Volumenteilen einer 1n-Natriumnitritlösung monodiazotiert. Nachdem die Diazoniumsalzlösung mit Gur geklärt wurde, lässt man sie innerhalb von 20 Minuten zu einer Lösung von 25 Gewichtsteilen 2-Chlorphenol in 200 Volumenteilen einer 1n-Natronlauge fliessen. Das Diazoniumsalz kuppelt hierbei so schnell aus, dass die gebildete 4-Hydroxy-4'-amino-azobenzol-Verbindung sogleich nach Vereinigung der Reaktionskomponenten mit 100 Volumenteilen einer 2n-Natronlauge in Lösung gebracht werden kann. Nachdem 95 Volumenteile einer 1n-Natriumnitritlösung zugesetzt wurden, gibt man die Lösung unter Rühren in ein Gemisch aus 80 Volumenteilen einer 31 gewichtsprozentigen Salzsäure und 750 Gewichtsteilen Eis. Zur Vervollständigung dieser 2. Diazotierung rührt man 30 Minuten bei einem geringen Nitritüberschuss nach, der anschliessend mit einigen Tropfen einer Amidosulfonsäurelösung wieder zurückgenommen wird. Zur 2. Kupplung gibt man zu der Diazoniumsalzsuspension zügig 600 Volumenteile einer 2n-Natriumcarbonatlösung. Nachdem 20 Minuten nachgerührt wurde, wird der Farbstoff aufgearbeitet, wobei er bei 80°C mit Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt wird. Der Farbstoff wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Es werden 38,5 Gewichtsteile eines Disazofarbstoffs der Formel (IX) isoliert.

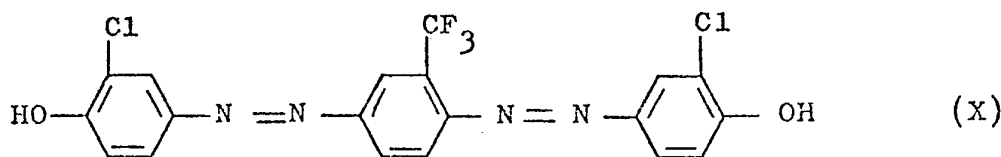


isoliert, der auf Polyestergewebe gelbe Ausfärbungen hoher Echtheiten liefert.

Beispiel 5

Ersetzt man in Beispiel 4 die 15,3 Gewichtsteile 2-Nitro-1,4-

diaminobenzol durch 17,6 Gewichtsteile 2-Trifluormethyl-1,4-diaminobenzol, so erhält man den Polyestergewebe gelb färbenden Disazofarbstoff der Formel (X)



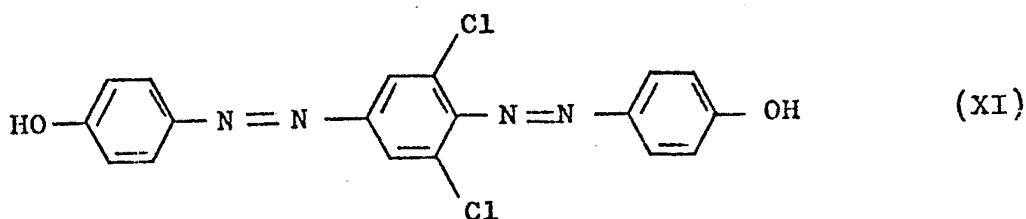
Beispiel 6

17,7 Gewichtsteile 2,6-Dichlor-1,4-diamino-benzol werden in 200 Volumenteilen Wasser in Gegenwart von Salzsäure im

pH-Bereich 2 bis 2,5 monodiazotiert. Die geklärte Diazoniumsalzlösung wird in eine Lösung von 18 Gewichtsteilen Phenol und 54 Volumenteilen 2n-Natronlauge in 200 Volu-

menten Wasser gegeben. Zur Auskupplung wird 20 Minuten nachgerührt. Darauf löst man durch Zugabe von 180 Volumenteilen 2n-Natronlauge die 4-Hydroxy-4'-amino-azobenzolverbindung, setzt 19 Volumenteile 5n-Natriumnitritlösung zu und gibt die Lösung unter gutem Rühren in ein Gemisch aus 80 Volumenteilen 31gewichtsprozentiger Salzsäure und 750 Gewichtsteilen Eis. Es wird 30 Minuten bei geringem Nitritüber-

schuss nachgerührt, dieser Nitritüberschuss dann entfernt und die Diazoniumsalzsuspension in 400 Volumenteile 2n-Natriumcarbonatlösung gegeben. Zur Vervollständigung dieser 2. Kupplung wird 1 Stunde nachgerührt. Der Farbstoff wird bei 80°C umgefällt und dann isoliert. Es werden 33 Gewichtsteile des Disazofarbstoffs der Formel (XI)

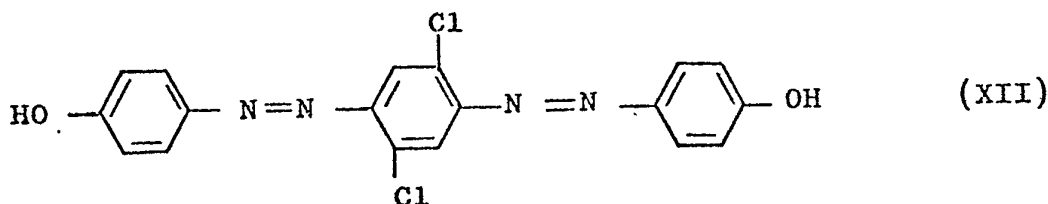


erhalten, der Polyestergewebe gelb färbt.

Beispiel 7

Ersetzt man in Beispiel 6 das 2,6-Dichlor-1,4-diaminobenzol

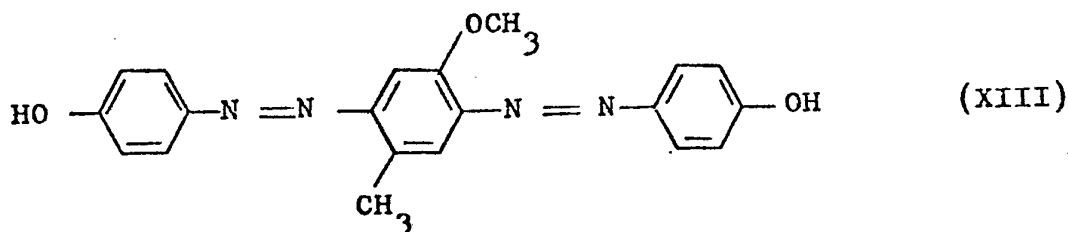
durch das 2,5-Dichlor-1,4-diaminobenzol, und verfährt im übrigen wie dort beschrieben, so erhält man den Polyester-
gewebe ebenfalls gelb färbenden Disazofarbstoff der Formel (XII)



Beispiel 8

Auf 18,2 Gewichtsteile 2-Nitro-5-amino-4-methoxy-toluol lässt man in 100 Volumenteilen Wasser bei 80°C so lange Hydrazin in Gegenwart von Raney-Nickel einwirken, bis keine Nitroverbindung mehr nachweisbar ist. Das gebildete 2-Methoxy-5-methyl-1,4-diaminobenzol wird durch Salzsäurezugabe

bis pH 2 bis 2,5 gelöst. Nachdem man vom Raney-Nickel abfiltriert hat, wird das Diamin bei 0 bis 5°C im pH-Bereich 1,5 bis 3,5 bei weiterer Salzsäurezugabe monodiazotiert. Anschließend verfährt man nach den Angaben von Beispiel 6, wobei man den Polyestergewebe orange färbenden Disazofarbstoff der Formel (XIII)

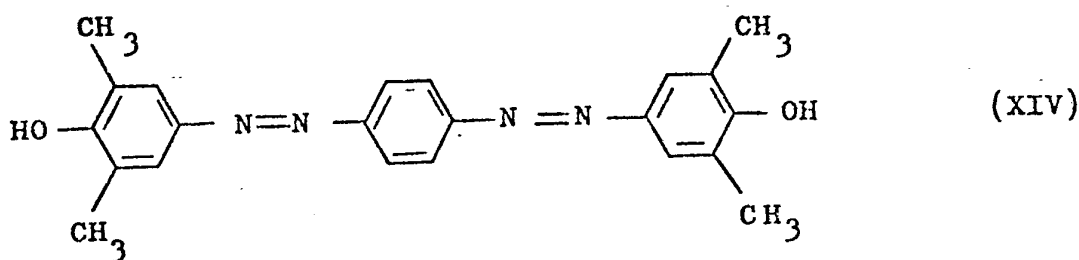


erhält.

Beispiel 9

Ersetzt man in Beispiel 2 die 180 Gewichtsteile Phenol durch

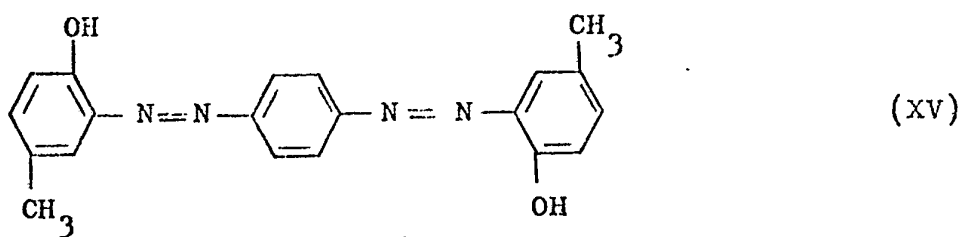
234 Gewichtsteile 2,6-Dimethyl-phenol, und verfährt im übrigen wie dort beschrieben, so erhält man den Polyestergewebe rotstichig gelb färbenden Disazofarbstoff der Formel (XIV)



Beispiel 10

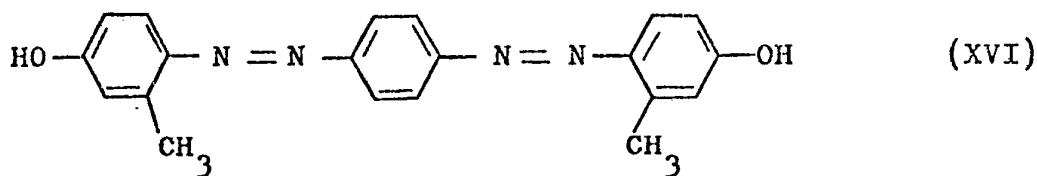
Ersetzt man in Beispiel 2 die 180 Gewichtsteile Phenol durch 207 Gewichtsteile 4-Methyl-phenol, und verfährt im übrigen

wie dort beschrieben, so erhält man den Polyestergewebe rotstichig gelb färbenden Dispersionsfarbstoff der Formel (XV)

*Beispiel 11*

Ersetzt man in Beispiel 2 die 180 Gewichtsteile Phenol durch 207 Gewichtsteile 3-Methyl-phenol, und verfährt im übrigen

wie dort beschrieben, so erhält man den Disazofarbstoff der Formel (XVI)

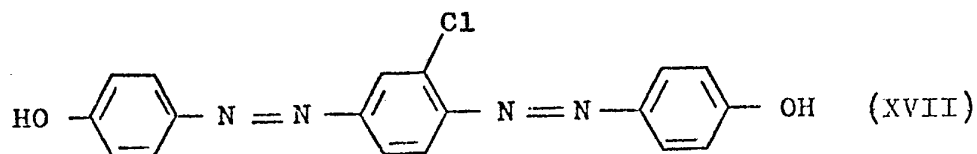


der nach DBP 1 644 261 zum Färben von Polyesterfasermaterial hervorragend geeignet ist. Es werden hierbei kräftige Orangefarbtöne erzielt.

Beispiel 12

Ersetzt man in Beispiel 2 die 108 Gewichtsteile p-Phenylendiamin durch 142,5 Gewichtsteile 2-Chlor-1,4-diamino-benzol,

und verfährt im übrigen wie dort beschrieben, so gelangt man zu dem Farbstoff der Formel (XVII)



der nach DOS 1 469 774, Beispiel 7, Polyester- und Cellulose-acetatfasermaterial in Orangefarbtönen von guten Echtheitseigenschaften färbt.