



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: C 09 B

45/14

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

**626 111**

⑫① Gesuchsnummer: 15324/77

⑫② Anmeldungsdatum: 13.12.1977

⑫③ Priorität(en): 15.12.1976 DE 2656781

⑫④ Patent erteilt: 30.10.1981

⑫⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 30.10.1981

⑦③ Inhaber:  
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

⑦② Erfinder:  
Peter Wild, Buseck (DE)  
Horst Nickel, Leverkusen (DE)

⑦④ Vertreter:  
E. Blum & Co., Zürich

**⑤④ Verfahren zur Herstellung aminogruppenhaltiger Azometallkomplexfarbstoffe.**

⑤⑦ Aminogruppenhaltige Azometallkomplexfarbstoffe werden erhalten, indem man nitrogruppenhaltige Azometallkomplexfarbstoffe in polaren Lösungsmitteln in Gegenwart katalytischer Mengen einer Schwermetallverbindung mit Hydrazin behandelt. Die aminogruppenhaltigen Farbstoffe finden z.B. Verwendung zur Herstellung von Reaktivfarbstoffen, wobei die Aminogruppe mit einer Reaktivkomponente acyliert wird.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung aminogruppenhaltiger Azometallkomplexfarbstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man nitrogruppenhaltige Azometallkomplexfarbstoffe in polaren Lösungsmitteln in Gegenwart katalytischer Mengen einer Schwermetallverbindung mit Hydrazin behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart eines inerten Adsorbens arbeitet.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Aktivkohle, Aluminiumoxid oder Silicagel als Adsorbens verwendet.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man bei 40–120 °C, vorzugsweise 50–100 °C und pH-Werten von 4–9, vorzugsweise 7–9, arbeitet.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man Fe-III-Salze oder Cu-II-Salze verwendet.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,1–1 Mol-% Schwermetallverbindung pro Mol Farbstoff verwendet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von aminogruppenhaltigen Azometallkomplexfarbstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man nitrogruppenhaltige Azometallkomplexfarbstoffe in polaren Lösungsmitteln in Gegenwart katalytischer Mengen einer Schwermetallverbindung mit Hydrazin behandelt.

Die Reduktion wird üblicherweise bei Temperaturen von etwa 40–120 °C, vorzugsweise 50–100 °C, durchgeführt. Sie verläuft normalerweise mit stöchiometrischen Mengen Hydrazin, d. h. 1,5 Mol pro Mol Nitrogruppe. Im allgemeinen arbeitet man mit einem Überschuss von 5–15%. Auch ein Überschuss von 50% ist in der Regel nicht von Nachteil.

Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Wasser, insbesondere für sulfonsäuregruppenhaltige Farbstoffe, Alkohole, insbesondere niedere aliphatische Alkohole, Äther und andere polare organische Lösungsmittel. Im allgemeinen verwendet man ein Lösungsmittel, in dem der Farbstoff möglichst gut löslich ist.

Der pH-Wert der Reaktionsmischung wird zweckmässigerweise bei etwa 4–9, vorzugsweise 7 und 9 gehalten.

Geeignete Schwermetallverbindungen sind beispielsweise die Schwermetallsalze, die das Metall in einer durch Hydrazin reduzierbaren Oxydationsstufe enthalten, wie Fe-(III)- und Cu-(II)-Salze.

Geeignete Salze dieser Art sind beispielsweise FeCl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>.

Die Schwermetallverbindungen werden vorzugsweise in Mengen von etwa 0,1–1 Mol-%, bezogen auf zu reduzierenden Farbstoff, eingesetzt.

Vorzugsweise wird die Reduktion in Gegenwart eines inerten Adsorbens durchgeführt.

Geeignete inerte Adsorbentien sind beispielsweise Aktivkohlen wie A-Kohle, Tierkohle, Holzkohle, Aluminiumoxide, Siliciumdioxid-Gelee und Materialien auf Cellulosebasis (z. B. «Celite» R), vergleiche Römpp, Chemie Lexikon, 1966, S. 73.

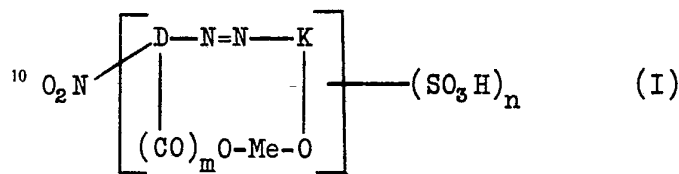
Die Trägermaterialien werden gewöhnlich in Mengen von etwa 10–100 g, vorzugsweise 20–50 g, pro Mol zu reduzierendem Farbstoff eingesetzt.

Im allgemeinen führt man die Reduktion in der Weise durch, dass man zu einer Lösung oder Suspension des Farbstoffes in einem geeigneten Lösungsmittel, die ausserdem eine Schwermetallverbindung und gegebenenfalls ein Trägermaterial enthält, bei erhöhter Temperatur langsam Hydrazin, vorzugsweise in Form von Hydrazinhydrat, zusetzt und bis zur

Beendigung der Reduktion auf erhöhter Temperatur hält.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren kann man sowohl 1:1- als auch 1:2-Metallkomplexfarbstoffe reduzieren.

Das Verfahren eignet sich beispielsweise ganz besonders zur Reduktion von Metallkomplexfarbstoffen der Formeln (I) und (II)



worin

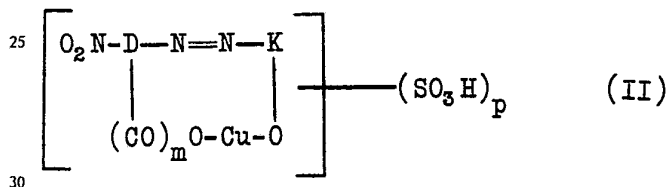
D = aromatisch-carbocyclische Diazokomponente

K = aromatisch-carbocyclische oder aromatisch-heterocyclische Kupplungskomponente

Me = Cu, Ni, Co, Cr, Fe

m = 0 oder 1

n = 0–4



worin

m = 0 oder 1

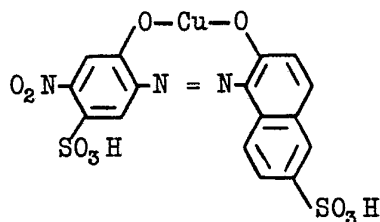
p = 2, 3, 4

sowie von den entsprechenden 1:2-Metallkomplexfarbstoffen, sofern Me Kobalt oder Chrom bedeutet.

Die aminogruppenhaltigen Farbstoffe finden z. B. Verwendung zur Herstellung von Reaktivfarbstoffen, wobei die Aminogruppe mit einer Reaktivkomponente acyliert wird.

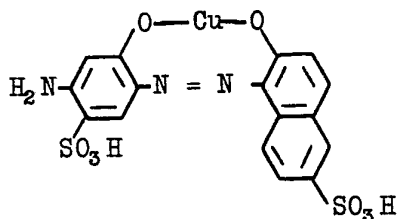
## Beispiel 1

57,4 g des Natriumsalzes des Farbstoffes der Formel



werden mit 150 ml Wasser, 400 mg Eisen-III-chlorid und 2,4 g Aktivkohle versetzt und auf 100 °C erhitzt. Der pH-Wert wird auf 8,5 eingestellt und bei diesem pH innerhalb von 30 Minuten 8 ml Hydrazinhydrat zugegeben. Man rührt 1 Stunde bei 100 °C nach, filtriert heiss und fällt im Filtrat in üblicher Weise bei pH 4,5 mit Kochsalz den Farbstoff aus.

Man erhält den Farbstoff der Formel (Na-Salz)



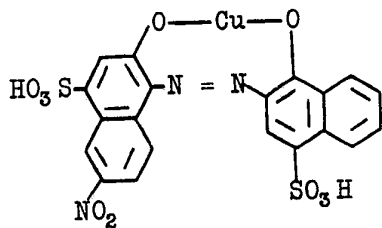
in Form eines braunroten Pulvers.

Der Farbstoff findet Verwendung als Zwischenprodukt für die Herstellung von Reaktivfarbstoffen. Verwendet man anstelle von Eisen-III-chlorid 400 mg Kupfer-II-sulfat (5H<sub>2</sub>O) oder anstelle von Aktivkohle 2,5 g Aluminiumoxid oder 3 g Silicagel, erhält man gleiche Ergebnisse.

In gleicher Weise werden die Kupferkomplexazofarbstoffe reduziert, die anstelle der 6-Hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure die 3-Hydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure, 4-Hydroxy-1-naphthalinsulfonsäure oder 4-Amino-5-hydroxy-1,3-naphthalindisulfonsäure als Kupplungskomponente enthalten.

#### Beispiel 2

62,4 g des Natriumsalzes des Farbstoffes der Formel

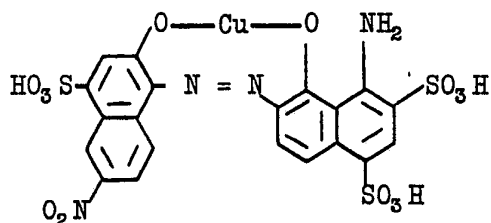


werden in 300 ml Wasser mit 2,4 g Aktivkohle und 250 mg Eisen-III-chlorid auf 80 °C erwärmt und der pH-Wert auf 8 gestellt. Innerhalb 30 Minuten werden 10 ml Hydrazinhydrat zugegeben und 6 Stunden bei 80 °C gehalten. Man arbeitet wie in Beispiel 1 auf. Nach dem Trocknen erhält man den Aminokupferkomplexazofarbstoff in Form eines schwarzbraunen Pulvers.

In gleicher Weise wird der Kupferkomplexfarbstoff reduziert, der anstelle der 4-Hydroxy-1-naphthalinsulfonsäure die 4-Amino-5-hydroxy-1,3-naphthalindisulfonsäure enthält (vgl. Beispiel 3).

#### Beispiel 3

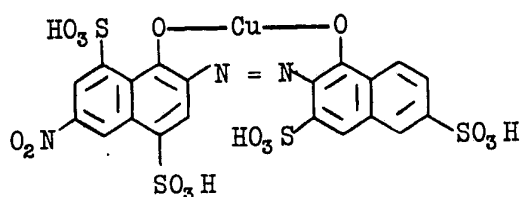
74,2 g des Natriumsalzes des Farbstoffs



werden mit 300 mg Eisen-III-chlorid in 500 ml Wasser auf 90 °C erwärmt und innerhalb 40 Minuten mit 12 ml Hydrazinhydrat bei einem pH-Wert von 8,5 versetzt. Man hält weitere 4 Stunden bei 90 °C. Man arbeitet wie in Beispiel 1 auf und erhält nach dem Trocknen den reduzierten Azofarbstoff als blauschwarzes Pulver.

#### Beispiel 4

87,6 g des Farbstoffes der Formel

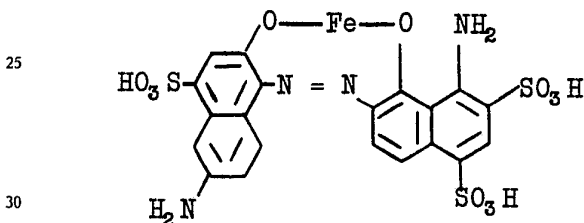


als Natriumsalz werden in 300 ml Wasser mit 2,4 g Aktivkohle und 250 mg FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O auf 50 °C erwärmt und der pH-Wert auf 8 gestellt. Innerhalb 30 Minuten werden 8 ml Hydrazinhydrat zugegeben und dann 1 Stunde bei 90 °C nachgerührt. Es wird in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach dem Trocknen erhält man den Amino-kupferkomplex-azofarbstoff als schwarzviolett Pulver.

In gleicher Weise werden die Nitro-kupferkomplex-azofarbstoffe reduziert, die anstelle der 4-Hydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure als Kupplungskomponente die 4-Hydroxy-1-naphthalinsulfonsäure, 3-Hydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure, 6-Hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure oder 4-Amino-5-hydroxy-1,3-naphthalindisulfonsäure enthalten.

#### Beispiel 5

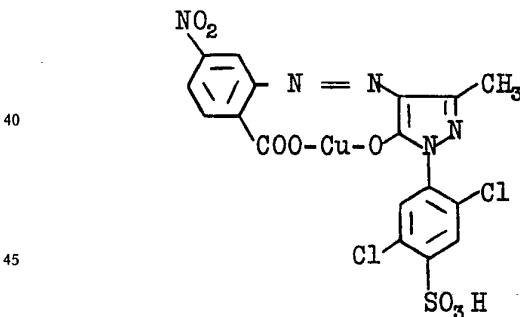
73,5 g des Natriumsalzes des Azofarbstoffes von Beispiel 3 als Eisenkomplex werden in 450 ml Wasser mit 2,2 g Aktivkohle und 400 mg FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O auf 90 °C erhitzt und bei einem pH-Wert von 9,5 innerhalb 30 Minuten mit 9 ml Hydrazinhydrat versetzt. Nach weiteren 1 1/2 Stunden bei 90 °C wird heiss geklärt und in üblicher Weise isoliert. Man erhält den Farbstoff der Formel (Na-Salz)



in Form eines schwarzbraunen Pulvers.

#### Beispiel 6

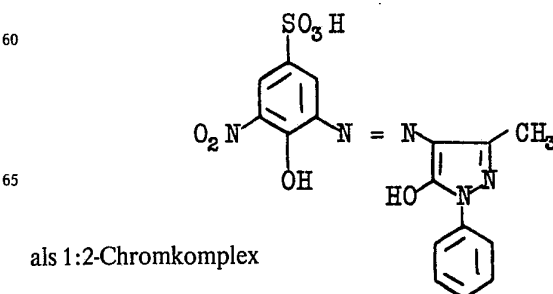
60 g des Azofarbstoffes der Formel



als Na-Salz werden in 400 ml Wasser bei pH 7 und 80 °C gelöst. Es werden 2 g Aktivkohle und 250 mg FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O zugegeben. Unter Einhalten von pH 7 gibt man innerhalb 30 Minuten 8 ml Hydrazinhydrat zu und hält danach noch weitere 2 Stunden bei 80 °C und pH 7. Man isoliert den reduzierten Farbstoff in üblicher Weise und erhält nach dem Trocknen ein hellbraunes Pulver.

#### Beispiel 7

0,1 Mol des Farbstoffes der Formel

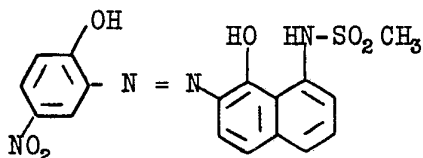


als 1:2-Chromkomplex

werden in 1000 ml Wasser mit 4,8 g Aktivkohle und 500 mg  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bis pH 8 auf 100 °C erhitzt und innerhalb einer Stunde mit 24 ml Hydrazinhydrat versetzt. Man kocht weitere 8 Stunden am Rückfluss. Der reduzierte Farbstoff wird wie üblich isoliert, er stellt nach dem Trocknen ein rotbraunes Pulver dar.

#### Beispiel 8

0,1 Mol des Farbstoffes der Formel



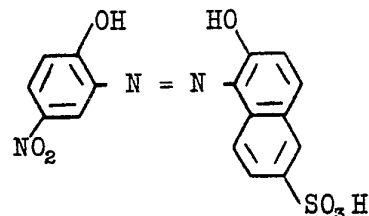
als 1:2-Chromkomplex

werden mit 5 g Aktivkohle und 600 mg  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bei pH 8,5 in 1200 ml Wasser suspendiert und zum Sieden gebracht. Es werden innerhalb 45 Minuten 24 ml Hydrazinhydrat zugegeben und weitere 6,5 Stunden am Rückfluss gekocht.

Es wird wie üblich aufgearbeitet. Nach dem Trocknen erhält man den 1:2-Chromkomplex des Aminoazofarbstoffes als olivschwarzes Pulver.

#### Beispiel 9

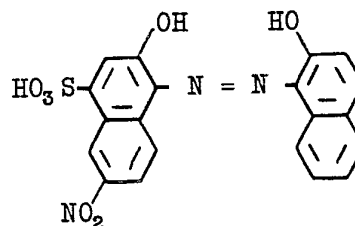
0,1 Mol des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



werden in 350 ml 2,4 g Aktivkohle und 250 mg  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  auf Siedetemperatur erhitzt. Bei pH 8 werden innerhalb 30 Minuten 16 ml Hydrazinhydrat zugegeben und weitere 5 Stunden bei Siedetemperatur gehalten. Man arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben auf und erhält nach dem Trocknen ein violett-schwarzes Pulver des 1:1-Chromkomplexes des Aminoazofarbstoffes.

#### Beispiel 10

0,1 Mol des 1:2-Chromkomplexes des Farbstoffes der Formel



werden mit 5 g Aktivkohle und 500 mg  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 1200 ml Wasser zum Sieden erhitzt und bei pH 8,5 innerhalb 45 Minuten mit 16 ml Hydrazinhydrat versetzt. Man kocht 6 Stunden am Rückfluss. Nach dem Filtrieren wird das Filtrat auf pH 6 gestellt und die Fällung mit NaCl vervollständigt. Nach dem Trocknen erhält man den 1:2-Chromkomplex des Aminoazofarbstoffes als fast schwarzes Pulver.