



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 236 333 A1

4(51) C 09 B 56/04
C 09 B 45/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 B / 275 234 4

(22) 17.04.85

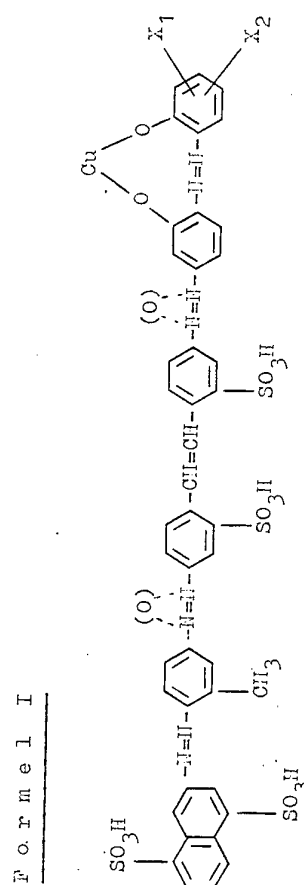
(44) 04.06.86

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD

(72) Hepp, Wulfdieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Oschatz, Siegfried; Steinert, Karl-Heinz, Dipl.-Chem.; Riedel, Heinz-Jürgen, Dipl.-Ing.-Ök.; Weise, Heinz, DD

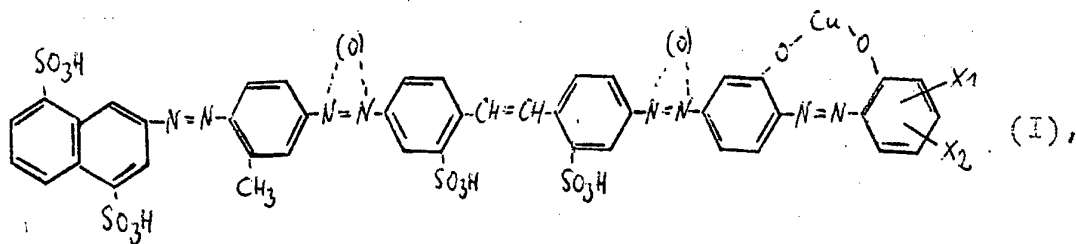
(54) Verfahren zur Herstellung von Cu-haltigen Stilbenazoxyfarbstoffen (A)

(57) Die Erfindung beinhaltet die Herstellung von Aminoazoxyfarbstoffen der Stilbenreihe der allgemeinen Formel I, wobei X_1 eine Sulfonsäuregruppe oder ein H-Atom und X_2 ein H- oder Chloratom in 3-, 4- oder 5-Stellung des Phenylkerns bedeuten, in nahezu 100%iger Ausbeute und Reinheit. Formel I

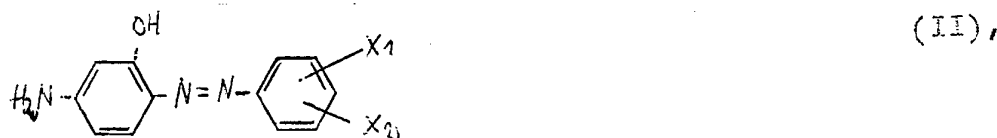


Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Cu-haltigen Stilbenazoxyfarbstoffen der allgemeinen Formel



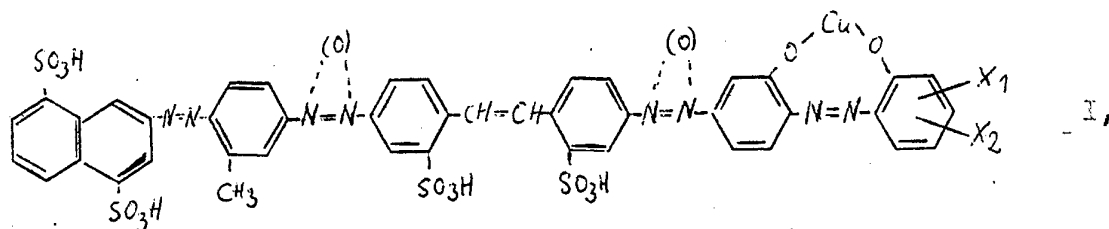
wobei X_1 eine Sulfonsäuregruppe oder ein H-Atom und X_2 ein Chlor- oder H-Atom in 3-, 4-, 5-Stellung des Phenylkerns bedeuten, in nahezu theoretischer Ausbeute und praktisch 100%iger Reinheit, gekennzeichnet dadurch, daß man 1 Mol 4,4'-Dinitro-1,1'-stilben-2,2'-disulfonsäure mit annähernd 1 Mol der Aminoazoverbindung, hergestellt durch Kuppeln von diazotierter 2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure mit 3-Methyl-1-aminobenzol, in alkalimetall-hydroxid-alkalischer Lösung bei tieferen Temperaturen als 90°C, 'ankondensiert' und darauf durch Erhöhung der Kondensationstemperatur auf 100°C die Monokondensation in relativ kurzer Zeit zum Abschluß bringt, das erhaltene Kondensationsprodukt mit annähernd 1 Mol der Aminoazoverbindung der allgemeinen Formel



worin X_1 und X_2 obige Bedeutung haben, bei ungefähr 100°C in ätzalkalischer Lösung weiter kondensiert, das Dikondensationsprodukt mit 1 Mol eines löslichen Cu-II-Salzes in Gegenwart von Oxidationsmitteln bei Temperaturen zwischen 20 bis 70°C behandelt und die Cu-haltigen Stilbenazoxyfarbstoffe auf bekannte Weise isoliert.

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Cu-haltigen Stilbenazoxyfarbstoffen mit der allgemeinen Formel



wobei X_1 eine Sulfonsäuregruppe oder ein H-Atom und X_2 ein H- oder Chloratom in 3-, 4- oder 5-Stellung des Phenylkerns bedeuten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, substantive Azofarbstoffe der Stilbenreihe durch Kondensation von 4,4'-Dinitro-1,1'-stilben-2,2'-disulfonsäure mit Aminoazoverbindungen, welche auch metallisierbare Gruppen enthalten können, in ätzalkalischer Lösung herzustellen. Es ist ebenfalls bekannt, daß die Kondensationsreaktion in zwei Stufen verläuft, wobei zuerst nur eine der beiden Nitrogruppen der 4,4'-Dinitro-1,1'-stilben-2,2'-disulfonsäure mit der Aminoazoverbindung reagiert. Das primäre Reaktionsprodukt, im folgenden Monokondensationsprodukt genannt, reagiert aber unter den bisher technisch angewandten Bedingungen – Temperatur von 100°C und mehr – sofort mit einem zweiten Molekül der Aminoazoverbindung, so daß eine Isolierung des reinen Monokondensationsproduktes nicht möglich ist. Es ist weiterhin bekannt, daß man 4,4'-Dinitro-1,1'-stilben-2,2'-disulfonsäure in alkalischer Lösung mit 1,4-Diamino- oder 1-Amino-4-oxybenzolen im allgemeinen bei unter 50°C liegenden Temperaturen in monomolekularem Verhältnis kondensieren und dann anschließend gegebenenfalls 1 Mol der entstandenen 4-Nitrostilben-4'-azobenzole mit 1 Mol eines 1,4-Diamino- oder 1-Amino-4-oxybenzols bei etwa 80 bis 90°C zu symmetrischen oder unsymmetrischen Diazoverbindungen vereinigen kann (DRP 741 469). Falls ein aromatisches Diamin zur Kondensation verwendet wird, läßt sich das Reaktionsprodukt diazotieren und mit einer kupplungsfähigen Azokomponente kuppeln. Nach diesem Verfahren, welches in der DRP 866 705 beschrieben ist, lassen sich Nitro- bzw. Aminomono- oder Aminodisazofarbstoffe herstellen, welche in der Azokomponente jedoch bestimmte, nämlich die Kupplung bewirkende Substituenten enthalten. Farbstoffe ähnlicher Konstitution sind aus den DRP 746 455 und 751 512 bekanntgeworden. In den genannten Patentschriften werden Verfahren der Kondensation von Aminoazofarbstoffen, hergestellt durch Kuppeln von diazotierten substituierten O-Aminophenolen mit 1-Amino-3-oxybenzol, 1-Amino-3-methoxybenzol bzw. mit Derivaten der genannten beiden Kupplungskomponenten, mit dinitrostilbendisulfonsäurem Natrium beschrieben. Die so erhaltenen Kondensationsprodukte werden anschließend mit Cu-Salzen bei erhöhten Temperaturen zu den entsprechenden Cu-Komplexen umgesetzt. Die genannten Aminoazofarbstoffe wurden auch im Gemisch mit bis dahin eben zur Kondensation mit dem dinitrostilbendisulfonsäurem Natrium verwendeten Aminoazofarbstoffen mit

dem Ziel des Erhalts in Bezug auf die Stilbenbrücke asymmetrischer Polyazofarbstoffe eingesetzt. Jedoch werden nach dem dort beschriebenen Verfahren in keinem Falle asymmetrische Polyazofarbstoffe in reiner Form erhalten, sondern Farbstoffgemische, bestehend aus symmetrischen Dikondensationsprodukten und asymmetrischen Polyazofarbstoffen. Da die essigsäure Kupplung von diazotierten 0-Aminophenolderivaten auf 1-Amino-3-oxybenzol bzw. seine Derivate auch in Gegenwart von Stabilisatoren und Kupplungsbeschleunigern zu keinen einheitlichen Kupplungsprodukten führt, sind weitere Möglichkeiten der Verunreinigung gegeben. Im Falle der Verwendung von nitrogruppenhaltigen 0-Aminophenolen als Azokomponenten ergeben sich Aminoazofarbstoffe, deren Nitrogruppe unter den gegebenen Kondensationsbedingungen in die Kondensationsreaktion mit einbezogen werden, wodurch teilweise schwerlösliche Polyazofarbstoffe resultieren.

Die Ökonomie des Verfahrens stellt sich auch im Falle der Verwendung von Aminoazofarbstoffen, hergestellt durch Kuppeln von diazotierten substituierten 0-Aminophenolen auf 1-Amino-3-methoxybenzol bzw. seine Derivate, nicht viel günstiger, da – obwohl der Kupplungsverlauf hier eindeutiger festgelegt ist – infolge der Trägheit der diazotierten 0-Aminophenol es teilweise zur Zersetzung vor ihrer Auskupplung kommt.

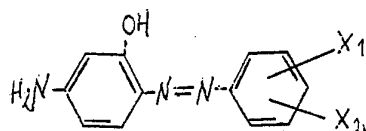
Die energischen Bedingungen, die für die demethylierende Kupferung der aus diesen Aminoazofarbstoffen erhaltenen Kondensationsprodukte erforderlich sind, führen zu einer teilweisen Zerstörung der Farbstoffe.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der genannten Formel in nahezu theoretischer Ausbeute und praktisch fast 100%iger Reinheit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß man eine nahezu vollständige Umsetzung zu den der genannten Formel entsprechenden Cu-haltigen Stilbenazoxyfarbstoffen erreicht, wenn man 1 Mol 4,4'-Dinitro-1,1'-stilben-2,2'-disulfonsäure mit annähernd 1 Mol der Aminoazoverbindung, hergestellt durch Kuppeln von diazotierter 2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure mit 3-Methyl-1-aminobenzol, in alkalimetall-hydroxid-alkalischer Lösung bei tieferen Temperaturen als 90 °C 'ankondensiert' und darauf durch Erhöhung der Kondensationstemperatur auf 100 °C die Monokondensation in relativ kurzer Zeit zum Abschluß bringt, das so erhaltene reine Monokondensationsprodukt mit annähernd 1 Mol der Aminoazoverbindung der allgemeinen Formel



II,

worin X_1 eine Sulfonsäuregruppe oder ein H-Atom und X_2 ein Chlor- oder H-Atom in 3-, 4- oder 5-Stellung des Phenylkerns bedeuten, bei ungefähr 100 °C in ätzalkalischer Lösung weiter kondensiert, die erhaltenen Dikondensationsprodukte mit 1 Mol eines löslichen Cu-II-Salzes in Gegenwart von Oxidationsmitteln bei Temperaturen zwischen 20 bis 70 °C behandelt und die Farbstoffe auf bekannte Weise isoliert.

Die erhaltenen Cu-haltigen Farbstoffe zeichnen sich von den bekannten, mit metallabgebenden Mitteln behandelten Farbstoffen im allgemeinen durch stark verbesserte Lichtechtheit, zum Teil auch durch verbesserte Wasch-, Alkali- oder Säureechtheit, zum Teil durch Verbesserung aller dieser Eigenschaften aus. Die erfindungsgemäß hergestellten Farbstoffe färben Baumwolle in gelbbraunen bis orangebraunen Tönen; auf Leder werden vor allem sehr freundliche Mittelbrauntöne mit außerordentlich hohem Echtheitsniveau erhalten.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens, ohne es jedoch hierauf zu beschränken.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

44,5 Teile (1 Mol) der Aminoazoverbindung, hergestellt durch Kuppeln von diazotierter 2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure mit 3-Methyl-1-aminobenzol, und 47,4 Teile (1 Mol) dinitrostilbendisulfonsaures Natrium werden mit 700 Teilen Wasser und 40 Teilen Natronlauge 36°Bé 2 Stunden bei 80 bis 85 °C unter Rühren erhitzt, nach Ablauf dieser Zeit die Temperatur eine Stunde bei 100 °C gehalten, um die Kondensation zum Abschluß zu bringen. Darauf werden 32,8 Teile (1 Mol) der Aminoazoverbindung, hergestellt durch Kuppeln von diazotiertem 4-Chlor-3-sulfo-1-aminobenzol mit 1-Amino-3-oxybenzol in saurer Lösung, gegebenenfalls in Gegenwart von Naphthalinsulfonsäure, zugesetzt, nochmals mit 40 Teilen Natronlauge von 36°Bé versetzt und weitere 3 Stunden unter Rühren bei 100 °C gehalten. Nach dem Abkühlen auf 50 °C wird die überschüssige Natronlauge mit Salzsäure abgestumpft, mit 25 Teilen Kupfersulfat – kristallin in 100 Teilen Wasser und 30 Teilen Natriumacetatlösung 30%ig versetzt, der pH-Wert der Reaktionsmischung durch weitere Säurezugabe auf 5,5 eingestellt und 30 Teile Wasserstoffperoxid 35%ig in 100 Teilen Wasser im Verlauf von 30 Minuten zugefügt, 1 Stunde nachgerührt, der pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge auf 6,5 bis 7 eingestellt, der Farbstoff mit Kochsalz vollends ausgefällt und filtriert.

Der getrocknete Farbstoff stellt ein dunkelbraunes Pulver dar. Er löst sich in Wasser mit gelbbrauner Farbe und färbt Baumwolle direkt in gelbbraunen, mit kationischen Hilfsmitteln nachbehandelt in neutralen braunen Tönen mit sehr guten Echtheiten an. Auf Leder wird ein gelbstichiges klares Mittelbraun mit guter Übereinstimmung der erreichten Farbtöne bei unterschiedlichen Lederarten erzielt; die gute Säurebeständigkeit und Säureechtheit gestattet vielseitige Einsatzmöglichkeiten.

Beispiel 2

Verfährt man wie im Beispiel 1, ersetzt aber die Aminoazoverbindung, hergestellt durch Kuppeln von diazotiertem 4-Chlor-3-sulfo-1-aminobenzol, durch 26,5 Teile (1 Mol) der Aminoazoverbindung, hergestellt durch Kuppeln von diazotiertem 2-Sulfo-1-aminobenzol mit 1-Amino-3-oxybenzol in saurer Lösung, so wird ein Farbstoff erhalten, der Leder mit etwas gelbstichigerer klarer Mittelbraunnuance (im Vergleich zum Farbstoff des Beispiels 1) mit hervorragender Säurebeständigkeit, Säureechtheit, Alkaliechtheit, Hartwasserbeständigkeit und sehr guter Reib- und Lichtechtheit färbt.