



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

623 347

②1 Gesuchsnummer: 5843/77

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

②2 Anmeldungsdatum: 10.05.1977

⑦2 Erfinder:
Dr. Hartmut Springer, Königstein/Taunus (DE)

③0 Priorität(en): 13.05.1976 DE 2621231

⑦4 Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

④4 Patent erteilt: 29.05.1981

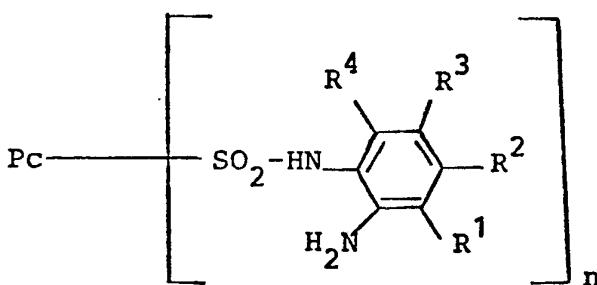
④5 Patentschrift
veröffentlicht: 29.05.1981

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Phthalocyaninverbindungen.

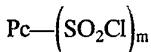
⑤7 Die neuen Kupfer-, Kobalt- und Nickelphthalocyanin-Verbindungen enthalten 1 bis 4 Sulfonyl-anilid-Reste, welche in ortho-Stellung zur Sulfonamid-Gruppe zwingend eine primäre Aminogruppe aufweisen, und können darüber hinaus noch andere basische, anionische und/oder neutrale Substituenten besitzen. Sie werden durch Umsetzung von einem Mol eines Phthalocyaninsulfochlorids mit mindestens einem Mol eines aromatischen Amins hergestellt. Diese Phthalocyanin-Verbindungen stellen wertvolle Farbstoffe dar, die in Lösung Fasermaterialien in grüner bis grünstichig-blauer Nuance von guten Echtheiten zu färben vermögen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Phthalocyaninverbindungen der Formel I

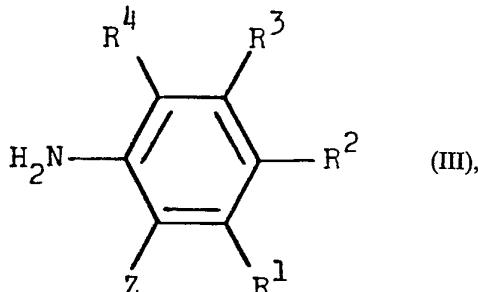


bzw. von Salzen davon, in welcher Pc den Kupfer-, Kobalt- oder Nickelphthalocyaninrest bedeutet, der durch Halogen, Phenyl-, Sulfo-, Sulfonamid-, durch niedere Alkylgruppen mono-oder disubstituierte Sulfonamid- oder durch N-Arylsulfonamidgruppen substituiert sein kann, R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und jedes ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine niedere Alkylgruppe, die ggf. substituiert sein kann, eine Aryl- oder eine niedere Alkoxygruppe, die im Alkylrest substituiert sein kann, oder eine Aryloxy-, Carboxy-, Carbonamid-, eine durch niedere Alkylgruppen mono-oder disubstituierte Carbonamidgruppe, eine Arylcyanamidgruppe, eine Cyan-, eine Carbalkoxygruppe von 2 bis 5 C-Atomen, eine Alkanoyloxygruppe von 2 bis 5 C-Atomen, eine niedere Alkenylsulfonylgruppe, eine niedere Alkylsulfonylgruppe, die im Alkylrest substituiert sein kann, oder eine Arylsulfonyl-, Sulfo-, Sulfonamid-, N-(niederes Alkyl)-sulfonamidgruppe, die im Alkylrest substituiert sein kann, oder eine N, N-Di-(niederes Alkyl)-sulfonamidgruppe, die in beiden Alkylresten substituiert sein kann, eine N-Methyl-N-phenyl-sulfonamidgruppe, eine Benzoyl- oder Benzyloxygruppe, oder eine Nitrogruppe, eine niedere Alkylsulfonylamino-Gruppe, die im Alkylrest substituiert sein kann, oder eine N-(niederes Alkyl)-alkylsulfonylamino-Gruppe, deren an der Sulfonylgruppe stehender niederer Alkylrest substituiert sein kann, oder eine Alkanoylamino- oder Alkenoylamino-Gruppe von jeweils 2 bis 5 C-Atomen, eine Benzoylamino-Gruppe, die durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Chlor, niederes Alkyl, niederes Alkoxy, Sulfo, Sulfonamid, durch niederes Alkyl mono- oder disubstituiertes Sulfonamid und Carboxy substituiert sein kann, oder eine Arylsulfonylamino-Gruppe oder eine Alkanoylgruppe von 2 bis 5 C-Atomen bedeutet, oder einer der Reste R^1 bis R^4 für eine Carbazoylgruppe steht, oder R^2 und R^3 zusammen die Gruppe $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ bilden, wobei mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für Wasserstoff steht und n eine Zahl von 1 bis 4 ist, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol eines Phthalocyaninsulfochlorids der Formel II



(II),

in welcher m eine Zahl von 1 bis 4 ist, mit m Mol oder weniger als m Mol, jedoch mindestens 1 Mol eines Amins der Formel III



in welcher Z eine Aminogruppe bedeutet, unter gleichzeitiger oder nachträglicher Hydrolyse von Sulfonylchloridgruppen zu Sulfonsäuregruppen, umsetzt.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung der Phthalocyaninsulfochloride mit dem Amin in Gegenwart eines säurebindenden Mittels durchführt.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel I herstellt, in denen Pc den Kupfer-, Kobalt- oder Nickelphthalocyaninrest bedeutet, die im Phthalocyaninrest unsubstituiert oder durch Sulfogruppen in 3- oder 4-Stellung des jeweiligen aromatischen carbocyclischen Ringes im Phthalocyaningerüst substituiert sind, n für 1,5 bis 4 steht, R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und jedes ein Wasserstoffatom, ein Chloratom, eine Methyl-, Äthyl-, Methoxy-, Äthoxy-, Acetylarnino-, Propionylarnino-, Cyan-, Carboxy-, Carbäthoxy-, Carbomethoxy-, Carbonamid-, N-Methyl- oder N-Äthylcarbonamidgruppe, N-Phenylcarbonamidgruppe, eine Sulfonamid-, N-Methyl- oder N-Äthyl oder N,N-Dimethyl- oder N,N-Diäthyl- oder N-Methyl-N-phenyl-Sulfonamidgruppe, eine Methylsulfonyl-, Äthylsulfonyl-, Phenylsulfonyl-, Acetyl-, Propionyl-, Benzoyl-, Phenyl-, β -Hydroxy-äthylsulfonyl-, β -Chlor-äthylsulfonyl-, β -Sulfato-äthylsulfonyl-, β -Sulfoäthyl-sulfonyl-, eine Vinyl-sulfonyl-, eine durch eine β -Hydroxyäthyl- oder β -Sulfatoäthyl- oder β -Sulfoäthylgruppe am Stickstoff mono- oder disubstituierte Sulfonamidgruppe, eine Acetoxy-, Propionyloxy-, Benzyloxy-, Phenoxy-, Trifluormethyl-, Nitro-, Benzoylarnino-, Methylsulfonylarnino-, Äthylsulfonylarnino-, Phenylsulfonylarnino- oder eine im Kern durch niederes Alkyl, niederes Alkoxy und/oder Chlor substituierte Phenylsulfonylarnino-Gruppe bedeutet, wobei zwei oder drei der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die Bedeutung eines Wasserstoffatoms haben.

4. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel I herstellt, in denen Pc für den Kupferphthalocyaninrest steht.

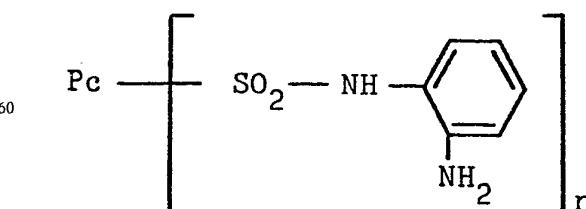
5. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel I herstellt, in denen n für die Zahl von 2 bis 4 und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jedes für Wasserstoff steht.

6. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel I herstellt, in denen Pc für einen im Patentanspruch 1 definierten Kupferphthalocyaninrest steht und einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 eine Cyan-, Carboxy- oder Carbonamidgruppe darstellt und die anderen drei Reste Wasserstoff bedeuten und n eine Zahl von 2 bis 4 darstellt.

7. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel I herstellt, in denen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jedes Wasserstoff bedeuten.

8. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel I herstellt, die keine anionischen Gruppen enthalten.

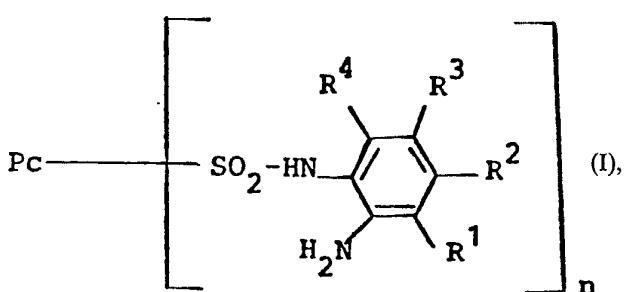
9. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel



herstellt, in welcher Pc für den unsubstituierten Kupfer-, Kobalt- oder Nickelphthalocyaninrest und n für eine Zahl von 2 bis 4 steht.

10. Verfahren nach Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen herstellt, in denen Pc den unsubstituierten Kupferphthalocyaninrest bedeutet.

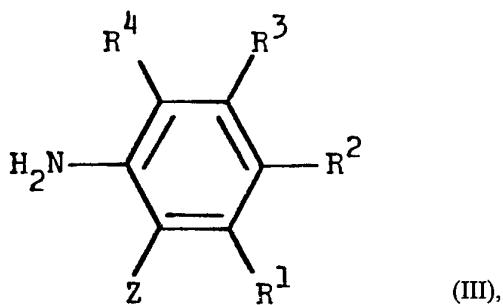
11. Verfahren zur Herstellung von Phthalocyaninverbindungen der Formel I



bzw. von Salzen davon, in welcher Pc, R¹, R², R³ und R⁴ die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol eines Phthalocyanin-sulfochlorids der Formel II

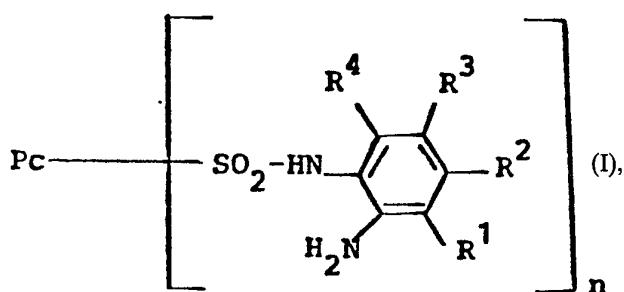


in welcher m eine Zahl von 1 bis 4 ist, mit m Mol oder weniger als m Mol, jedoch mit mindestens 1 Mol eines Amins der Formel III



in welcher Z eine niedere Alkanoylamino- oder Benzoylamino-gruppe bedeutet, umsetzt, anschliessend die Acylaminogruppe entacyxiert und die Sulfonylchloridgruppe während und/oder nach den genannten Schritten zu Sulfonsäuregruppen hydrolysiert.

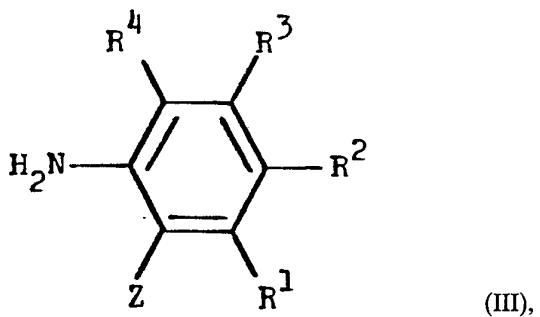
12. Verfahren zur Herstellung von Phthalocyaninverbindungen der Formel I



bzw. von Salzen davon, in welcher Pc, R¹, R², R³ und R⁴ die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol eines Phthalocyanin-sulfochlorids der Formel II

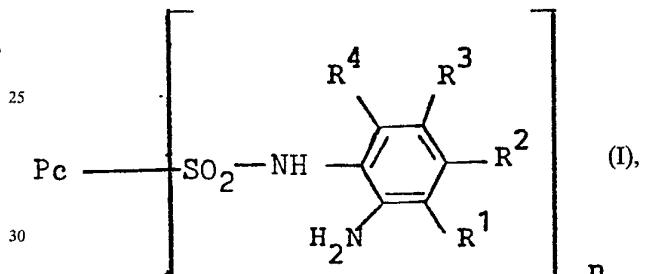


in welcher m eine Zahl von 1 bis 4 ist, mit m Mol oder weniger als m Mol, jedoch mit mindestens 1 Mol eines Amins der Formel III



in welcher Z eine Nitrogruppe bedeutet, umsetzt, die Nitrogruppe reduziert und die Sulfonylchloridgruppe während und/oder nach den obengenannten Schritten zu Sulfonsäuregruppen hydrolysiert.

20 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer Phthalocyaninverbindungen der Formel I



bzw. von Salzen davon, in welcher Pc den Kupfer-, Kobalt-oder Nickelphthalocyaninrest bedeutet, der durch Halogen, wie Chlor oder Brom, bevorzugt Chlor, Phenyl-, Sulfo-, Sulfonamid-, durch niedere Alkylgruppen mono- oder disubstituierte Sulfonamid- oder durch N-Arylsulfonamidgruppen, wie die Phenylsulfonamidgruppe, substituiert sein kann, R¹, R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und jedes ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie Chlor oder Bromatom, eine niedere Alkylgruppe, die ggf. substituiert sein kann, bspw. durch Hydroxy, Chlor, Carboxy, Sulfo, Sulfato, oder einen Arylrest, wie eine Phenylgruppe, eine niedere Alkoxygruppe, die im Alkylrest substituiert sein kann, bspw. durch eine niedere Alkoxygruppe, oder eine Aryloxy-, wie Phenoxygruppe, eine Carbonyl-, Carbonamid-, eine durch niedere Alkylgruppen mono- oder disubstituierte Carbonamidgruppe, eine Arylcarbonamidgruppe, wie die Phenylcarbonamidgruppe, eine Cyan-, eine Carbalkoxygruppe von 2 bis 5 C-Atomen, eine Alkanoylgruppe von 2 bis 5 C-Atomen, wie die Acetyl- oder Propionylgruppe, eine Alkenylsulfonylgruppe, eine niedere Alkylsulfonylgruppe, die im Alkylrest substituiert sein kann, bspw. durch Chlor, Hydroxy, niederes Dialkylamino, Sulfo, Sulfato, Phosphato, Carbonyl, oder eine Arylsulfonyl-, wie Phenylsulfonyl-, eine Sulfo-, Sulfonamid-, N-(niederes Alkyl)-sulfonamidgruppe, die im Alkylrest substituiert sein kann, bspw. durch Chlor, Hydroxy, niederes Dialkylamino, Sulfo, Sulfato, Phosphato, Carboxy, oder eine N,N-Di-(niederes Alkyl)-sulfonamidgruppe, wobei beide oder vorzugsweise eine davon im Alkylrest substituiert sein können, bspw. durch Chlor, Hydroxy, niederes Dialkylamino, Sulfo, Sulfato, Phosphato, Carboxy, oder eine N-Methyl-N-phenyl-sulfonamidgruppe, eine Benzoyl- oder Benzoyloxygruppe, oder eine Trifluormethyl- oder Nitrogruppe, eine niedere Alkylsulfonylaminogruppe, die im Alkylrest substituiert sein kann, beispielsweise durch Chlor, Hydroxy, niederes Dialkylamino, Sulfo, Sulfato, Phosphato, Carboxy, oder eine N-(niederes Alkyl)-alkylsulfonylaminogruppe, deren

an der Sulfonylgruppe stehender niederer Alkylrest substituiert sein kann, beispielsweise durch Chlor, Hydroxy, niederes Dialkylamino, Sulfo, Sulfato, Phosphato, Carboxy, oder eine Alkanoylamino- oder Alkenoylamino-Gruppe von jeweils 2 bis 5 C-Atomen, eine Benzoylamino-Gruppe, die durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Chlor, niederes Alkyl, niederes Alkoxy, Sulfo, Sulfonamid, durch niederes Alkyl mono- oder disubstituiertes Sulfonamid und Carboxy substituiert sein kann, oder eine Arylsulfonylamino-, wie Phenylsulfonylamino-Gruppe, bedeutet, oder einer der Reste R¹ bis R⁴ für eine Carbazoylgruppe steht, oder R² und R³ zusammen die Gruppe -NH-CO-NH- bilden, wobei mindestens einer, vorzugsweise zwei, drei oder vier Reste R¹, R², R³ und R⁴, für jeweils ein Wasserstoffatom steht, sowie n eine Zahl von 1 bis 4 ist.

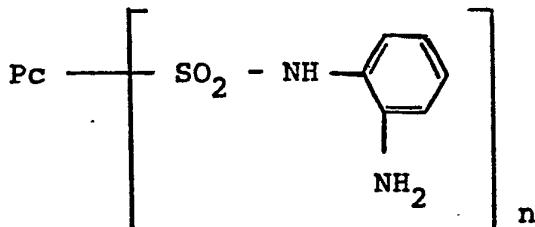
Die Angabe «niedere» bedeutet hier wie im folgenden, dass der in der Gruppe enthaltene Alkyl- oder Alkenyl- oder Alkylrest aus 1 bis 4 C-Atomen besteht.

Die neuen Verbindungen liegen, sofern sie anionische Gruppen enthalten, bevorzugt in Form ihrer Alkali-, wie Sodium- oder Kalium-, Erdalkali-, wie Calcium-, oder Ammonsalze vor.

Als bevorzugt sind Verbindungen der Formel I zu nennen, in denen Pc den Kupfer-, Kobalt- oder Nickelphthalocyaninrest, insbesondere den Kupferphthalocyaninrest bedeutet, die im Phthalocyaninrest unsubstituiert oder durch Sulfogruppen in 3- oder 4-Stellung des jeweiligen aromatischen carbocyclischen Ringes im Phthalocyaningerüst substituiert sind, n für 1,5 bis 4 steht, R¹, R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und jedes ein Wasserstoffatom, ein Chloratom, eine Methyl-, Äthyl-, Methoxy-, Äthoxy-, Acetylamino-, Propionylamino-, Cyan-, Carboxy-, Carbäthoxy-, Carbomethoxy-, Carbonamid-, N-Methyl- oder N-Äthylcarbonamidgruppe, N-Phenylcarbonamidgruppe, eine Sulfonamid-, N-Methyl- oder N-Äthyl- oder N,N-Dimethyl- oder N,N-Diäthyl- oder N-Methyl-N-phenylsulfonamidgruppe, eine Methylsulfonyl-, Äthylsulfonyl-, Phenylsulfonyl-, Acetyl-, Propionyl-, Benzoyl-, Phenyl-, β-Hydroxy-äthylsulfonyl-, β-Chlor-äthylsulfonyl-, β-Sulfato-äthylsulfonyl-, β-Sulfoäthylsulfonyl-, eine Vinylsulfonyl-, eine durch eine β-Hydroxyäthyl- oder β-Sulfatoäthyl- oder β-Sulfoäthylgruppe am Stickstoff mono- oder disubstituierte Sulfonamidgruppe, eine Acetyloxy-, Propionyloxy-, Benzoyloxy-, Phenoxy-, Trifluormethyl-, Nitro-, Benzoylamino-, Methylsulfonylamino-, Äthylsulfonylamino-, Phenylsulfonylamino- oder eine im Kern durch niederes Alkyl, niederes Alkoxy oder Chlor substituierte Phenylsulfonylamino-Gruppe bedeutet, wobei ein vorzugsweise zwei, insbesondere drei oder vier der Reste R¹, R², R³ und R⁴ die Bedeutung eines Wasserstoffatoms haben.

Von diesen neuen Farbstoffen sind insbesondere Kupferphthalocyaninfarbstoffe von Interesse, die die Aminophenylsulfonamidreste bevorzugt in 3-Stellung der carbocyclischen aromatischen Phthalocyaninerne enthalten und bei denen einer der Reste R¹, R², R³ und R⁴ eine Cyan-, Carboxy- oder Carbonamidgruppe darstellt und die anderen drei Reste für Wasserstoff stehen oder in welchen jeder der vier Reste R¹, R², R³ und R⁴ ein Wasserstoffatom bedeutet und n eine Zahl von 2 bis 4 bedeutet.

Insbesondere sind Phthalocyaninverbindungen der Formel



bevorzugt, in welcher Pc eine der obengenannten Bedeutungen hat und n für eine Zahl von 2 bis 4 steht, hiervon insbesondere diejenigen, bei denen Pc für den Kupferphthalocyaninrest einer der obengenannten Bedeutungen steht.

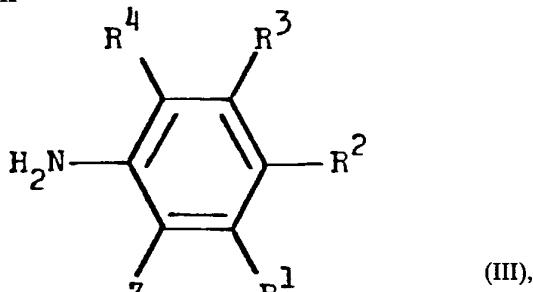
5 Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Beispiele 3, 4, 19 und 22 mit einem Sulfoamidrestanteil von 2 bis 4.

Bevorzugt sind von all den obengenannten Verbindungen der Formel (I) insbesondere solche, die keine anionischen Gruppen enthalten.

10 Die neuen Phthalocyaninverbindungen werden in erfundungsgemäßer Weise hergestellt, indem man 1 Mol eines Phthalocyaninsulfochlorides der Formel II



in welcher Pc die obengenannte Bedeutung besitzt und m eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet, mit m Mol eines Amins oder weniger als m Mol, jedoch mit mindestens 1 Mol eines Amins der Formel III



30 in welcher R¹, R², R³ und R⁴ die obengenannten Bedeutungen besitzen und Z eine Aminogruppe, eine niedere Alkanoylamino- oder Benzoylamino-Gruppe oder eine Nitrogruppe bedeutet, umsetzt und gleichzeitig bei dieser Reaktion oder anschliessend 35 oder in einem der folgenden Verfahrensschritte, falls Z eine andere Bedeutung als die Aminogruppe hat, die Sulfonylchloridgruppen zu Sulfonsäuregruppen hydrolysiert. Wenn Z eine der obengenannten Acylaminogruppen darstellt wird das erhaltene Kondensationsprodukt entacyliert, und falls Z eine Nitrogruppe bedeutet, wird das erhaltene Kondensationsprodukt reduziert.

40 Die ggf. vorzunehmende Entacylierung muss dabei unter Berücksichtigung dessen erfolgen, dass die gerade in der vorangegangenen Reaktion gebildete Sulfonamidbindung erhalten bleibt; in entsprechender Weise wird die Entacylierung nach für solche Fälle bekannten analogen Verfahren vorgenommen, beispielsweise durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge bei einem pH-Wert von 8 bis 10 und bei einer Temperatur von 30 bis 50°C.

50 Die ggf. vorzunehmende Reduktion der Nitrogruppe lässt sich ebenfalls in analoger Weise nach bekannten Verfahren durchführen, beispielsweise durch Erwärmen mit Natriumsulfid in neutralem oder alkalischem wässrigem Medium bei einem pH-Wert von 7 bis 10 und bei einer Temperatur von 30 bis 60°C.

55 Die Umsetzung der Phthalocyanin sulfochloride der Formel II mit den Aminen der Formel III kann in wässrigem Medium vorgenommen werden. Vorteilhaft lässt sich aber auch die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel durchführen, wie beispielsweise in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel, wie einem niederen Alkanol, wie Methanol, Äthanol, in N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, oder in einem wässrig-organischen Medium, wobei das organische Lösungsmittel ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel, beispielsweise eines der obengenannten Lösungsmittel ist.

60 Die Reaktion der Verbindungen der Formel II mit den Aminen der Formel III erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen

zwischen etwa -10°C bis etwa 110°C . Dabei ist es je nach Reaktionsfähigkeit und Umsatz der Sulfochloridgruppen vorteilhaft, die Reaktion bei einer niedrigen Temperatur, wie beispielsweise bei einer Temperatur von -10°C bis $+20^{\circ}\text{C}$, insbesondere bei 0 bis 10°C , zu beginnen und den Hauptteil dieses exotherm verlaufenden Umsatzes auf dieser Temperatur zu halten und dann erst zur Vervollständigung der Umsetzung auf 20 bis 50°C oder falls erforderlich bis auf etwa 100°C zu erwärmen.

Die Reaktion kann auch bei 20 bis 55° C Anfangstemperatur durchgeführt werden, falls der Umsatz an Sulfochloridgruppen oder deren Zahl klein ist, in erhöhter Verdünnung oder starker Kühlung gearbeitet wird oder man eine der Reaktionskomponenten langsam zur anderen hinzugibt.

Des weiteren ist es vorteilhaft, die Umsetzung der Phthalocyaninsulfochloride mit den Aminen der Formel III in Gegenwart eines säurebindenden Mittels, wie beispielsweise eines Alkalihydroxyds, Alkalicarbonats, Erdalkalcarbonats, eines Alkaliphosphats, eines Alkaliacetats oder eines tertiären organischen Amins, durchzuführen, um den freiwerdenden Chlorwasserstoff zu binden. Als solche säurebindenden Mittel sind insbesondere zu nennen: Natrium- und Kaliumacetat, Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kaliumbicarbonat, Natrium-dihydrogen-phosphat, Dinatriu-hydrogenphosphat, Trinatriumphosphat oder entsprechende Kaliumsalze. Es ist jedoch auch möglich, anstelle eines der obengenannten säurebindenden Mittel einen Überschuss des Amins der Formel III zu verwenden. Die Verwendung eines Überschusses eines Amins der Formel III empfiehlt sich ohnehin, wenn eine vollständige Umsetzung aller vorhandener Sulfochloridgruppen in der Verbindung der Formel II mit dem Amin der Formel III erfolgen soll.

Die Amine der Formel III sind oxydationsempfindlich. Es empfiehlt sich daher, die Umsetzung dieser Amine mit den Phthalocyaninsulfochloriden der Formel II unter Luftausschluss durchzuführen, indem man beispielsweise das Reaktionsgemisch mit einem Inertgas, wie z.B. Stickstoff, überlagert. Man kann jedoch auch in Gegenwart geringer Mengen von als Antioxydantien wirkenden Verbindungen, wie beispielsweise Sodiumthionit oder Hydrazin, die Umsetzung durchführen.

Die Isolierung der erfindungsgemäss hergestellten Phthalocyaninverbindungen der Formel (I) erfolgt in der für den Fachmann bekannten analogen Weise, wie beispielsweise durch Abfiltrieren, sofern das Reaktionsprodukt im Reaktionsmedium unlöslich ist, oder durch Ausfällung mit Wasser oder einem geeigneten organischen Lösungsmittel, sofern das Reaktionsprodukt löslich ist, und/oder durch Ausfällung durch Ansäuren mit einer Mineralsäure und anschliessende Abfiltration. Man kann auf eine Isolierung der Reaktionsprodukte, falls sie in gelöster Form vorliegen, auch verzichten und sie in dieser Form weiterverwenden.

Die so erhaltenen Phthalocyanin-sulfonamid-Verbindungen der Formel I können, sofern sie saure Gruppen enthalten, in Form der freien Säure isoliert und in für den Fachmann bekannter analoger Weise in deren Salze, bevorzugt Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze, übergeführt werden.

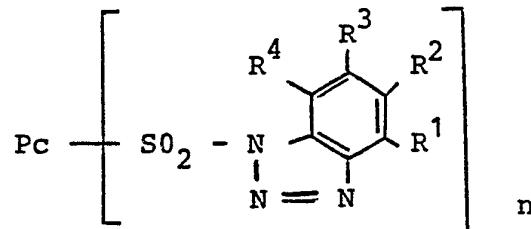
Die Phthalocyaninverbindungen der Formel I können ebenso in Form ihrer sauren Salze der zur Sulfonamidgruppe ortho-ständigen Aminogruppe vorliegen, so beispielsweise in Form der Hydrochloride, Sulfate oder Hydrogensulfate.

Die neuen Verbindungen der Formel I eignen sich hervorragend als Farbstoffe, insbesondere zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien, so von natürlicher Cellulose, wie Baumwolle, Leinen, Hanf, von regenerierter Cellulose, von natürlichen Polyamidfasermaterialien, wie Wolle, Seide, und von synthetischen Polymidfasermaterialien, wie von Polyamid-6, Polyamid-66, Polyamid-11, von Polyesterfasern, wie beispielsweise von Polyestern aus Terephthal-

säure und Hexandiol, oder von Polyacrylnitrilfasern sowie von Gemischen dieser Faserarten untereinander.

Zur Erzeugung von Färbungen und Drucken mittels der Verbindungen der Formel I werden die Verbindungen der Formel I üblicherweise, wie für Färbe- und Druckverfahren bekannt, aus einem wässrigen oder wässrigorganischen Medium heraus auf das Fasermaterial aufgebracht und anschliessend auf der Faser der Einwirkung von salpetriger Säure ausgesetzt. Das Aufbringen der Verbindungen der Formel I auf die verschiedenen Fasermaterialien kann aus wässrig-alkalischer, wässrig-neutraler oder saurer Lösung erfolgen; die wässrigen Lösungen können auch ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel, wie beispielsweise Methanol, Äthanol, N-Methylpyrrolidon, enthalten. In bei Färberei- und Druckereiverfahren üblichen Methoden können den Farbstofflösungen die üblichen Hilfsmittel und Fertigungsmittel zugesetzt werden. Die mit diesen Lösungen oder Druckpasten der Farbstoffe der Formel I im Färbebad oder vorzugsweise durch Klotzen oder Drucken behandelten Fasermaterialien werden anschliessend, gegebenenfalls nach einem Trocknungsprozess bei einer Temperatur von 30–80 °C, mit salpetriger Säure behandelt. Dabei kann man so vorgehen, dass man das so vorgefärbte Fasermaterial in einem wässrigen Bad eines Alkalinitrits, wie Natrimumnitrits, behandelt oder mit einer wässrigen Lösung dieses Alkalinitrits überklotzt, danach ggf. trocknet und anschliessend in einem wässrigen Bad einer anorganischen Säure, wie Salz-, Chloressig- oder Schwefelsäure, vorzugsweise Salzsäure, das etwa 0,5 N bis 3 N an dieser Säure ist, bei einer Temperatur von 0 bis 30 °C behandelt oder mit einer solchen Säurelösung überklotzt. Man kann jedoch auch so vorgehen, falls man die Fasermaterialien mit alkalischen Lösungen oder Druckpasten der Farbstoffe der Formel I vorbehandelt hat, dass man diesen alkalischen Lösungen oder Druckpasten ein Alkalinitrit, wie Natriumnitrit, zusetzt und die so behandelten Fasermaterialien, gegebenenfalls nach einem Trocknungsvorgang, einer Säurebehandlung, beispielsweise in einem sauren Bad oder durch Überklotzen mit einer sauren Lösung, beispielsweise einer wässrigen 0,5–3 N Salz-, Chloressig- oder Schwefelsäurelösung, unterwirft.

Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Verbindungen der Formel I während des Färbevorganges entstehen mit hoher Wahrscheinlichkeit durch Diazotierung und Ringschluss Farbstoffe der Formel

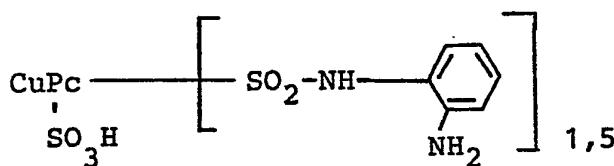


mit Pc , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und n der obengenannten Bedeutungen, die bezüglich der verlorengegangenen Sulfonamidgruppe mit dem aciden Wasserstoffatom nicht mehr zur Bildung von Alkalialsalzen befähigt sind. Die Verbindungen der Formel I verlieren deshalb während des Färbeprozesses teilweise oder gänzlich ihre Löslichkeit und fixieren somit echt auf bzw. in dem Fasermaterial. Man erhält auf diese Weise mit den Verbindungen der Formel I Färbungen oder Drucke, die sich durch gute Waschechtheit, Wasserechtheit, Reibechtheit, Schweißechtheit, Chlorechtheit und Lichtechtheit auszeichnen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile und die Angaben in Prozenten beziehen sich auf Gewichtsprozente, sofern nicht anderweitig vermerkt. Volumenteile verhalten sich zu Gewichtsteilen wie Kilogramm zu Liter. Die Formelreste CuPc, NiPc und CoPc bedeuten in den Beispielen das unsubstituierte Kupfer-, Nickel- oder Kobalt-phthalocyaningerüst.

Beispiel 1

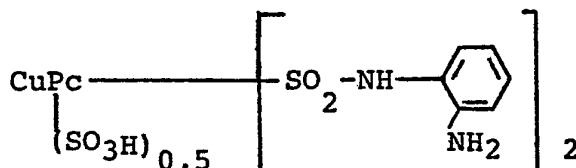
10,8 Teile 1,2-Diaminobenzol werden in 300 Teilen Wasser bei 50° C gelöst. In diese Lösung trägt man unter gutem Rühren 16,5 Teile eines Kupferphthalocyanin-3-sulfochlorids, das im Durchschnitt etwa 2,5 Sulfochloridgruppen pro Molekül enthält, in Form eines feuchten Filterkuchens ein, fügt sodann unter Konstanthaltung der Temperatur von 50° C 40 Volumenteile einer wässrigen, gesättigten Natriumcarbonat-Lösung hinzu und röhrt das Reaktionsgemisch bei 50° C. Nach beendeter Reaktion filtriert man das ausgefallene Produkt ab, wäscht es gründlich mit Wasser nach und trocknet es bei 60° C im Trockenschrank. Man erhält 18 Teile eines dunkelblauen Pulvers, dessen Zusammensetzung folgender Formel entspricht



Die so erhaltene erfindungsgemäße Verbindung ist in Wasser unter Zugabe von Natronlauge löslich und färbt Baumwolle nach einer in der Beschreibung angegebenen Arbeitsweise in kräftig türkisblauen Tönen mit guten Echtheiten.

Beispiel 2

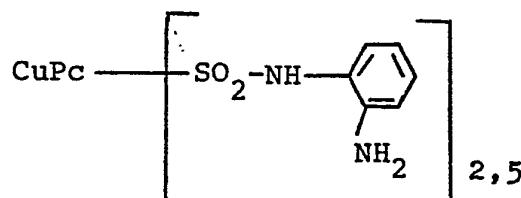
Eine Lösung aus 81 Teilen 1,2-Diaminobenzol in 400 Teilen Methanol wird in einem geschlossenen Gefäß mit Stickstoff überlagert; zu ihr gibt man 41 Teile eines Kupferphthalocyanin-3-sulfochlorids, das im Durchschnitt etwa 2,5 Sulfochloridgruppen pro Molekül enthält, in Form eines feuchten Filterkuchens, wobei man das Reaktionsgemisch durch Kühlung auf eine Temperatur von 20° C hält. Nach beendeter Zugabe des Sulfochlorids lässt man noch 15 Stunden bei Raumtemperatur nachröhren und erwärmt anschliessend auf 50° C. Die Reaktion wird unter 5-stündigem Röhren bei 50° C beendet. Anschliessend filtriert man die ausgefallene neue Verbindung ab, wäscht sie gründlich mit Methanol und trocknet sie. Man erhält 47 Teile eines Produktes in Form eines dunkelblauen Pulvers, das sich in Wasser in Gegenwart von Natronlauge mit türkisblauer Farbe löst. Die neue Verbindung entspricht in ihrer Zusammensetzung der folgenden Formel



Sie färbt Baumwollgewebe in türkisblauen Tönen mit guten Echtheiten.

Beispiel 3

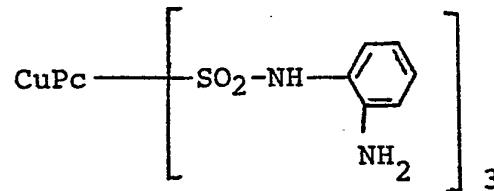
In eine Lösung von 270 Teilen 1,2-Diaminobenzol in 300 Teilen N-Methylpyrrolidon trägt man unter Stickstoff und bei einer Temperatur von 5 bis 10° C langsam 82 Teile eines Kupferphthalocyanin-3-sulfochlorids, das im Durchschnitt etwa 2,5 Sulfochloridgruppen pro Molekül enthält, in Form eines feuchten Filterkuchens ein. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden lang bei dieser Temperatur von 5–10° C geröhrt, anschliessend noch 15 Stunden lang bei einer Temperatur von 20–25° C. Die Lösung wird anschliessend in 2000 Teile n-Butanol eingeröhrt. Die ausgefallene Verbindung wird abfiltriert, gründlich mit n-Butanol und danach mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 100 Teile eines dunkelblauen Pulvers, das einer Verbindung der Formel



entspricht und Baumwolle nach einer in der Beschreibung angegebenen Verfahrensweise in kräftig türkisblauen Tönen mit guten Echtheiten färbt.

Beispiel 4

Zu einer mit Stickstoff überlagerten Lösung von 13 Teilen 1,2-Diaminobenzol in 70 Teilen N-Methylpyrrolidon fügt man 5 Teile Natrumbicarbonat hinzu und kühlt auf 5° C ab. Danach trägt man unter gutem Röhren 17,5 Tl. Kupferphthalocyanin-3-trisulfochlorid in Form eines feuchten Filterkuchens ein, wobei man die Temperatur nicht über 10° C ansteigen lässt. Man röhrt etwa 5 Stunden lang unter Eiskühlung weiter und lässt anschliessend sich den Reaktionsansatz auf 20–25° C erwärmen. Nach beendeter Umsetzung wird das Reaktionsgemisch in 500 Teile Wasser eingeröhrt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, gründlich mit Wasser und mit Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhält 21 Teile eines dunkelblauen Pulvers, das sich in Wasser in Gegenwart von Alkali mit türkisblauer Farbe löst. Es entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel



und liefert auf Baumwolle türkisblaue Färbungen mit guten Echtheiten.

Beispiele 5–18

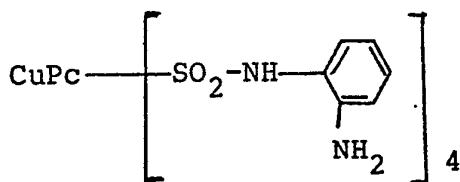
Verfährt man zur Herstellung der neuen Verbindungen gemäss dem obigen Beispiel 4, jedoch unter Einsatz äquivalenter Mengen eines in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführten Diamins der Formel III, so erhält man neue Verbindungen, die sich ebenfalls in hervorragender Weise zum Färben von Baumwolle eignen.

Tabelle 1
Beispiel R¹ R² R³ R⁴ Farbton der erhaltenen Verbindung (I)

5	H	H	CH ₃	H	türkisblau
6	H	OCH ₃	CH ₃	H	grün
7	H	CH ₃	H	CH ₃	türkisblau
8	H	H	CH ₃	CH ₃	türkisblau
9	H	H	Cl	H	türkisblau
10	H	H	OCH ₃	H	grün
11	H	H	OC ₂ H ₅	H	grün
12	CH ₃	CH ₃	H	H	türkisblau
13	H	CH ₃	CH ₃	H	türkisblau
14	H	CH ₃	H	CH ₃	türkisblau
15	H	Cl	H	H	türkisblau
16	H	Cl	Cl	H	türkisblau
17	H	Cl	H	CH ₃	türkisblau
18	H	-NH-CO-CH ₃		H	türkisblau
18a	H	-NH-CO-NH-		H	grün

Beispiel 19

Zu einer Lösung von 86 Teilen 1,2-Diaminobenzol in 350 Teilen N-Methylpyrrolidon fügt man 34 Teile Natriumhydrogencarbonat hinzu und kühlt auf 5° C ab. Unter einer Stickstoffatmosphäre trägt man unter gutem Röhren und unter Kühlung 97 Teile Kupferphthalocyanin-3-tetrasulfochlorid in Form eines feuchten Filterkuchens langsam ein und hält dabei die Temperatur bei 5–10° C. Man röhrt anschliessend 3 Stunden lang bei 10° C nach, sodann 12 Stunden lang bei einer Temperatur von 20–25° C. Das Reaktionsgemisch wird unter Röhren in 3000 Teile Wasser gegeben, das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Wasser und Methanol gründlich gewaschen und getrocknet. Man erhält 125 Teile einer Verbindung, die einer Konstitution der Formel



entspricht.

Das dunkelblaue Pulver löst sich in verdünnter Natronlauge und liefert auf einem Baumwollgewebe türkisblaue Färbungen mit guten Echtheiten.

Beispiel 20

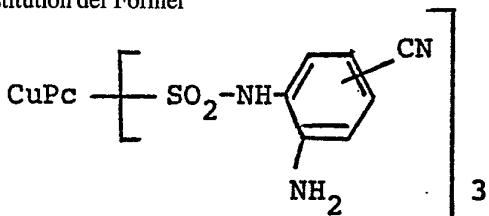
Eine als Farbstoff geeignete Verbindung mit vergleichbar guten Färbeeigenschaften und Echtheiten wie die in Beispiel 19 beschriebene, aber mit etwas röterer Nuance, erhält man, wenn man im Beispiel 19 anstelle des Kupferphthalocyanin-3-tetrasulfochlorids die gleiche Menge Kupferphthalocyanin-3,4',4'',4'''-tetrasulfochlorid einsetzt und ansonsten in der im Beispiel 19 beschriebenen Herstellungsweise verfährt.

Beispiel 21

Erfindungsgemäss Verbindungen, die sich in gleicher Weise hervorragend als Farbstoffe eignen, jedoch eine grünere Nuance besitzen als der Farbstoff des Beispiele 19, werden erhalten, wenn man anstelle des Kupferphthalocyanin-3-tetrasulfochlorids in Beispiel 19 eine äquivalente Menge eines Nikkelphthalocyanin-3-tetrasulfochlorids oder eines Kobaltphtalocyanin-3-tetrasulfochlorids einsetzt.

Beispiel 22

In einer Lösung aus 40 Teilen 3,4-Diaminobenzonitril in 175 Teilen N-Methylpyrrolidon gibt man 12,6 Teile Natriumhydrogencarbonat, überlagert die Lösung in einem geschlossenen Gefäß mit Stickstoff und kühlt sie auf +5° C ab. Dann gibt man langsam unter gutem Röhren 43,6 Teile Kupferphthalocyanin-3-trisulfochlorid in Form eines feuchten Filterkuchens ein und hält die Temperatur auf 5° C bis 10° C; anschliessend röhrt man noch 18 Stunden lang bei 20° C weiter. Man gibt danach das Reaktionsgemisch in 500 Teile Wasser, filtriert die ausgeschiedene neue Verbindung ab, wäscht sie gründlich mit Wasser und Methanol und trocknet sie. 57 Teile einer Verbindung, die der Konstitution der Formel



entspricht, wird in Form eines dunkelblauen Pulvers erhalten, das sich in verdünnter Natronlauge löst und Baumwolle in türkisblauen Tönen von guten Echtheiten färbt.

Beispiel 23 bis 57

Erfindungsgemäss Verbindungen mit gleich guten Farb-
stoffeigenschaften in färberischer Hinsicht und in Bezug auf die
Echtheitseigenschaften der mit ihnen hergestellten Färbungen
werden erhalten, wenn man gemäss dem Herstellungsverfahren
von Beispiel 22 verfährt und anstelle des 3,4-Diaminobenzoni-
trils eine äquivalente Menge eines in der nachfolgenden Tabelle
2 aufgeführten Diamins der Formel III einsetzt, bei dem R¹, R³
und R⁴ jeweils gleich Wasserstoff sind und R² die in Tabelle 2
angegebene Bedeutung hat.

15 *Tabelle 2*

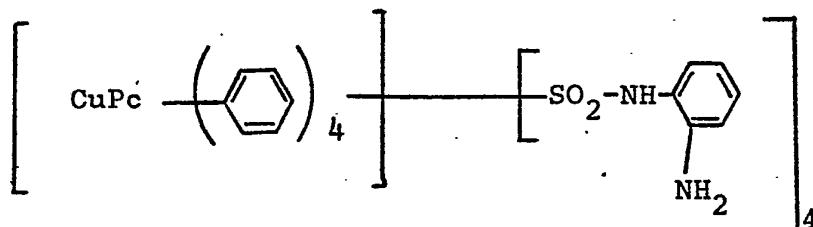
	Bei- spiel	R ²	Farbton der erhaltenen Verbindung (I)
20	23	-COOH	türkisblau
	24	-COOCH ₃	türkisblau
	25	-COOC ₂ H ₅	türkisblau
	26	-CONH ₂	türkisblau
	27	-CONH-NH ₂	türkisblau
25	28	-CO-NH-CH ₃	türkisblau
	29	-SO ₂ -CH ₃	türkisblau
	30	-SO ₂ -C ₂ H ₅	türkisblau
	31	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	türkisblau
	32	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Cl	türkisblau
30	33	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OSO ₃ H	türkisblau
	34	-SO ₂ -CH=CH ₂	türkisblau
	35	-SO ₂ -	türkisblau
35	36	-SO ₂ -NH ₂	türkisblau
	37	-SO ₂ -NH-CH ₃	türkisblau
	38	-SO ₂ -N(CH ₃) ₂	türkisblau
	39	-SO ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂	türkisblau
40	40	-SO ₂ -NH-	türkisblau
	41	-SO ₂ -N(CH ₃)-	türkisblau
	42	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -OH	türkisblau
45	43	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -OSO ₃ H	türkisblau
	44	-SO ₂ -N(CH ₂ -CH ₂ -OH) ₂	türkisblau
	45	-SO ₂ -N(CH ₂ -CH ₂ -OSO ₃ H) ₂	türkisblau
	46	-CO-CH ₃	türkisblau
50	47	-CO-	türkisblau
	48	-	blaugrün
	49	-O-CO-CH ₃	grün
55	50	-O-CO-	grün
	51	-O-	grün
60	52	-CF ₃	türkisblau
	53	-NO ₂	blaugrün
	54	-NH-CO-CH ₃	türkisblau
	55	-NH-CO-	türkisblau
65	56	-NH-SO ₂ -CH ₃	türkisblau
	57	-NH-SO ₂ --CH ₃	türkisblau

Beispiel 58

a) In eine Lösung von 43,2 Teilen 1,2-Diaminobenzol in 225 Teilen N-Methylpyrrolidon werden 16,8 Teile Natriumhydrogencarbonat eingetragen. Nach Abkühlung auf +5° C gibt man langsam unter gutem Rühren unter einer Stickstoffatmosphäre 63,7 Teile Tetraphenylkupferphthalocyanin-tetrasulfochlorid, dessen Darstellung weiter unten beschrieben wird, in Forme eines feuchten Filterkuchens hinzu, wobei man die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 10° C steigen lässt und im Durchschnitt eine Temperatur von 5° C bis 10° C ein-

hält. Danach röhrt man 3 Stunden lang bei 10° C und anschließend weitere 18 Stunden bei 20 bis 25° C nach. Die gebildete neue Verbindung wird durch Zugabe von 800 Teilen Wasser ausgefällt, abfiltriert und zuerst mit einer Mischung aus 200 Teilen N-Methylpyrrolidon und 1000 Teilen Wasser und sodann mit Wasser alleine gründlich gewaschen, bis sie frei von Ausgangsprodukten ist. Nach dem Trocknen erhält man 75 Teile einer Verbindung in Form eines grünen Pulvers, deren Konstitution der Formel

10



entspricht und Baumwolle nach einer in der Beschreibung angegebenen Verfahrensweise in kräftig türkisblauen Tönen mit guten Echtheiten färbt.

b) Herstellung des Ausgangs-Sulfochlorids

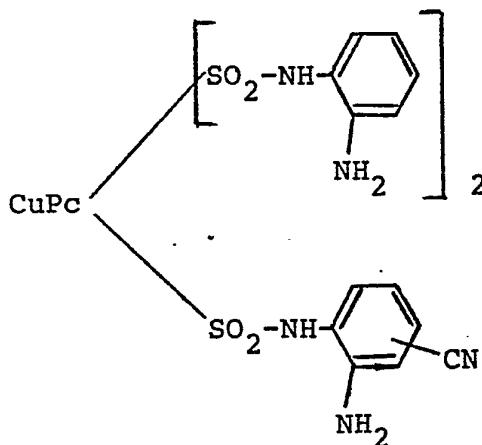
44 Teile Tetraphenyl-kupferphthalocyanin werden langsam in 250 Teile Chlorsulfösäure eingetragen; hierbei steigt die Temperatur bis auf 80° C an. Man erwärmt dann langsam auf 100° C und röhrt 16 Stunden lang bei dieser Temperatur weiter. Danach wird auf 90° C abgekühlt, und bei 80 bis 90° C werden 100 Teile Thionylchlorid zugetroffen. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden lang bei 90° C weitergeführt. Anschließend kühlt man auf Raumtemperatur ab, röhrt auf Eis, filtriert das ausgeschiedene Tetraphenylkupferphthalocyanin-tetrasulfochlorid ab und wäscht es mit Eiswasser neutral.

Menge Nickelphthalocyanin-3-trisulfochlorid ein, so erhält man den entsprechenden Nickelphthalocyaninfarbstoff, der ebenfalls in hervorragender Weise zum Färben von Baumwolle in guten Echtheiten geeignet ist und blaugrüne Färbungen und Druck liefert.

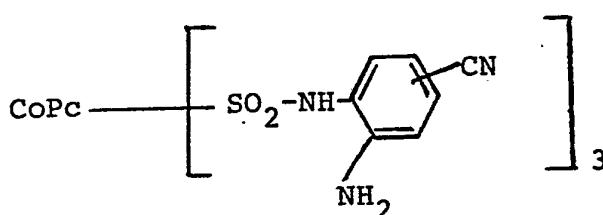
Beispiel 61

Verfährt man zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Verbindung wie in Beispiel 4 beschrieben, setzt jedoch anstelle von 13 Teilen 1,2-Diaminobenzol 5,1 Teile 3,4-Diaminobenzonitril und 8,6 Teile Diaminobenzol ein, so erhält man nach Aufarbeitung, wie beispielsweise in Beispiel 4 beschrieben, 19 Teile eines Produktes, dem mit hoher Wahrscheinlichkeit die folgende Konstitution zugeschrieben werden kann:

35



Beispiel 59
Zu einer Lösung von 79,8 Teilen 3,4-Diaminobenzonitril in 350 Teilen N-Methylpyrrolidon gibt man 25,2 Teile Natriumhydrogencarbonat und kühlt auf 5° C ab. Unter einer Stickstoffatmosphäre trägt man unter gutem Rühren 86,7 Teile Kobaltphtalocyanin-3-trisulfochlorid in Form eines feuchten Filterkuchens ein und hält dabei die Temperatur bei +5° C bis +10° C; anschließend wird 3 Stunden lang bei 10° C weitergeröhrt, danach 18 Stunden lang bei 20 bis 25° C. Das Reaktionsgemisch gibt man sodann in Wasser, saugt die ausgefallene Verbindung ab, wäscht zunächst mit einer Mischung von 50 Teilen N-Methylpyrrolidon und 1000 Teilen Wasser, sodann mit Wasser alleine, bis sie frei von Ausgangsprodukten ist. Nach dem Trocknen erhält man 112 Teile eines dunkelblauen Pulvers einer Verbindung, die der Konstitution der Formel



entspricht. Das Produkt ist in verdünnter Natronlauge löslich und liefert auf Baumwollgewebe türkisblaue Drucke von guten Echtheiten.

Beispiel 60

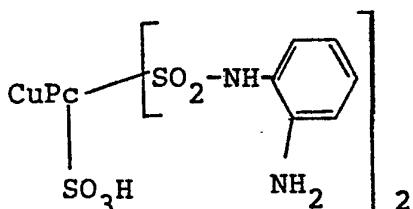
Verfährt man zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Verbindung wie in Beispiel 59 beschrieben, setzt jedoch anstelle des Kobaltphtalocyanin-3-trisulfochlorids eine äquivalente

Diese neue Verbindung ist in verdünnter Natronlauge löslich und ergibt auf Baumwollgewebe türkisblaue Drucke von guten Echtheiten.

Beispiel 62

Zu einer Lösung von 32,4 Teilen 1,2-Diaminobenzol in 175 Teilen Dimethylformamid gibt man 12,6 Teile Natriumhydrogencarbonat, überlagert die Lösung mit Stickstoff und kühlt sie auf 5° C ab. Unter gutem Rühren trägt man 43,6 Teile Kupferphthalocyanin-3-trisulfochlorid in Form eines feuchten Filterkuchens ein, wobei die Temperatur zwischen 5° C und 10° C gehalten wird. Es wird noch 3 Stunden lang bei einer Temperatur von 10° C und danach 18 Stunden lang bei 20 bis 25° C weitergeröhrt. Zur Ausfällung der gebildeten erfindungsgemäßen Verbindung gibt man zu dem Reaktionsgemisch 600 Teile Wasser, saugt ab und wäscht zunächst mit einer Mischung von 175 Teilen Dimethylformamid und 1000 Teilen Wasser, sodann

mit Wasser alleine, bis das abfiltrierte Produkt frei von Ausgangsprodukten ist. Nach dem Trocknen erhält man 41 Teile einer Verbindung, die folgende Konstitution besitzt:



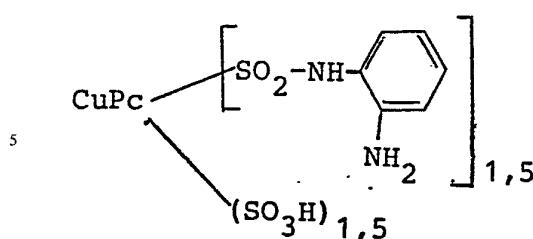
Die neue Verbindung ist in verdünnter Natronlauge löslich und liefert auf einem Baumwollgewebe türkisblaue Drucke mit guten Echtheitseigenschaften.

Dieselbe erfundengemäße Verbindung erhält man, wenn man anstelle der in diesem Beispiel bei der Sulfonamidreaktion verwendeten 175 Teile Dimethylformamid als Lösungsmittel die gleiche Menge Dimethylsulfoxid verwendet.

Beispiel 63

Zu einer Lösung von 45 Teilen 2-Aminoacetanilid in 175 Teilen N-Methylpyrrolidon gibt man 12,6 Teile Natriumhydrogencarbonat, überlagert die Lösung mit Stickstoff und kühlte sie auf 5° C ab. Unter gutem Rühren gibt man 43,6 Teile Kupferphthalocyanin-3-trisulfochlorid in Form eines feuchten Filterkuchens hinzu und hält die Temperatur bei +5° bis +10° C. Anschliessend röhrt man 3 Stunden lang bei +10° C und 18 Stunden lang bei 20 bis 25° C weiter. Das Reaktionsgemisch wird mit 400 Teilen Wasser versetzt, die ausgefallene erfundengemäße Verbindung wird abfiltriert, zuerst mit einer Mischung von 175 Teilen N-Methylpyrrolidon und 500 Teilen Wasser, sodann mit Wasser alleine gewaschen, bis sie vom Ausgangsprodukt frei ist.

Der feuchte Filterkuchen wird danach mit 200 Volumeneinheiten 2 n-Natronlauge 2 Stunden lang gekocht. Bei 20° C wird sodann mit Salzsäure neutralisiert, wobei die erfundengemäße Verbindung ausfällt. Man saugt ab, wäscht gründlich mit Wasser und trocknet. Man erhält 45 Teile eines dunkelblauen Pulvers einer Verbindung, die konstitutionsmässig der Formel



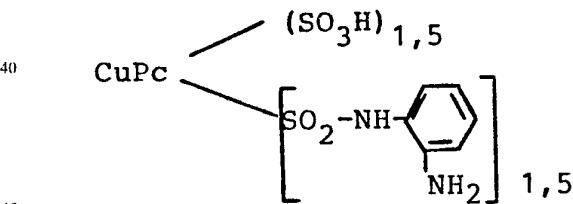
entspricht. Sie ist in verdünnter Natronlauge löslich und gibt auf Baumwollgewebe beispielsweise nach dem in Beispiel 58 beschriebenen Druckverfahren oder nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Färbeverfahren türkisblaue Drucke bzw. Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 64

42 Gewichtsteile o-Nitranilin und 12,6 Gewichtsteile Natriumhydrogencarbonat werden in 175 Volumeneinheiten N-Methylpyrrolidon gelöst. Man kühlte die Lösung auf +5° C ab und gibt unter gutem Rühren 43,6 Gewichtsteile Kupferphthalocyanin-3-trisulfochlorid in Form eines feuchten Filterkuchens hinzu. Die Temperatur soll dabei +10° C nicht übersteigen. Man röhrt 3 Stunden unterhalb +10° C nach und weiter bei Raumtemperatur bis zur Beendigung der Umsetzung. Dann verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 500 Volumeneinheiten Aceton, filtriert das ausgefallene Produkt ab und wäscht es gründlich mit Aceton.

Das so erhaltene Produkt wird langsam in eine Lösung von 162 Gewichtsteilen kristallisiertem Natriumsulfid in 90 Volumeneinheiten Wasser und 75 Volumeneinheiten 2n-Natronlauge einge tragen. Dabei steigt die Temperatur bis auf 50° C an. Man röhrt eine Stunde bei 50° C, lässt dann auf Raumtemperatur abkühlen und isoliert den gebildeten Farbstoff durch Ansäuren, Abfiltrieren und Trocknen. Man erhält ihn in Form eines dunkelblauen Pulvers.

Dem Farbstoff wurde gemäss der Analyse die folgende Zusammensetzung gegeben:



Mit ihr werden nach den in den Beispielen 1 oder 58 beschriebenen Färbe- und Durckverfahren ebenfalls die in Beispiel 63 beschriebenen guten Färbungen und Drucke erhalten.