



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 647 253 A5

⑤① Int. Cl.4: C 09 B 29/042

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

⑫ **PATENTCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 1981/80

⑦③ Inhaber:
Sandoz AG, Basel

㉒ Anmeldungsdatum: 13.03.1980

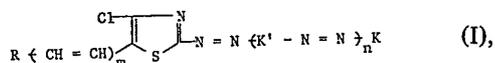
㉔ Patent erteilt: 15.01.1985

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.01.1985

⑦② Erfinder:
Egli, Robert, Dr., Rheinfelden

⑤④ **Azoverbindungen mit einer Diazokomponente der Thiazolreihe.**

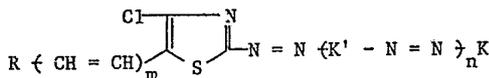
⑤⑦ Die neuen Azoverbindungen entsprechen der Formel
I



worin K den Rest einer kupplungsfähigen Verbindung,
K' gegebenenfalls substituiertes 1,4-Phenylen,
1,4-Naphthylen oder ein zweiwertiges hetero-
cyclisches Radikal aromatischen Charakters,
R eine Formylgruppe oder eine gemäss bekann-
ten Reaktionen daraus erhaltene Gruppen und
m und n unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten
eigen sich insbesondere zum Färben von Textilien.

PATENTANSPRÜCHE

1. Die Azoverbindungen der Formel I

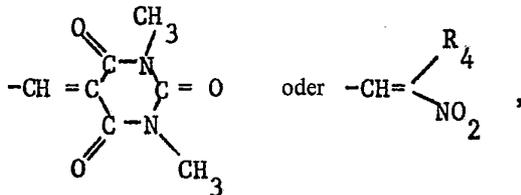
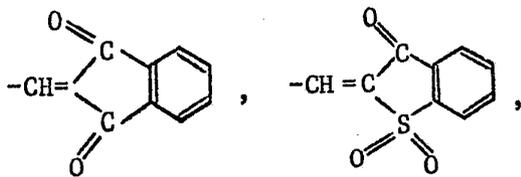


worin

K den Rest einer Kupplungskomponente der Anilin-, α -Naphthylamin-, Acylacetoarylamid, Pyrazolon-, Aminopyrazol-, Indol-, Tetrahydrochinolin-, Thiazol-, Phenol-, Naphthol-, Pyridon- oder 2,6-Diaminopyridinreihe,

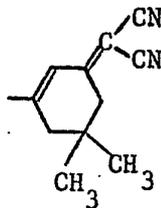
K' 1,4-Phenylen, das in 2-Stellung durch Chlor, Brom, Nitro, C₁₋₂-Alkyl, C₁₋₂-Alkoxy, Cyan, Formylamino, Alkoxy-carbonylamino, worin der Alkylrest durch Chlor, Brom, Hydroxyl, Alkoxy oder Alkoxy-carbonyl substituiert sein kann, Alkenylcarbonylamino, Ureido, Alkylaminocarbonylamino, Alkoxy-carbonylamino, worin der Alkoxyrest durch Alkoxy substituiert sein kann, oder C₁₋₂-Alkylsulfonylamino und in 5-Stellung durch C₁₋₂-Alkyl oder Alkoxy und wenn die 2-Stellung nicht gleich substituiert ist, auch durch Chlor oder Brom substituiert sein kann,

R eine Gruppe der Formel -CHO, -CH=C(CN)-R₁, -CN, -CH=CH-R₂, -CH=N-R₃,



R₁ gegebenenfalls substituiertes C₁₋₁₀-Alkoxy-carbonyl oder C₃₋₈-Alkenyloxy-carbonyl, Propinyloxy-carbonyl, C₁₋₄-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzoyl, Phenylsulfonyl oder Carbonamid, Thiocarbonamid, Benzimidazolyl-2 oder Cyan,

R₂ Alkylcarbonyl, Alkenylcarbonyl, Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkenyl, Äthynyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzoyl oder eine Gruppe der Formel

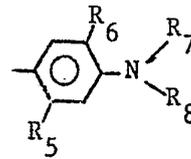


R₃ Hydroxyl, Phenyl, Amino, Phenylamino, das bis zu zwei Nitrogruppen tragen kann, Aminocarbonylamino oder Aminothiocarbonylamino,

R₄ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und

m und n unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten, wobei alle aliphatischen Reste, falls nicht andere angegeben, bis zu 6 Kohlenstoffe enthalten.

2. Die Azoverbindungen der Formel I, gemäss Anspruch 1 worin m und n 0 sind und K der Formel II entspricht



worin

R₅ Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Äthoxy oder eine Gruppe der Formel -NH-CO-R₉,

R₆ Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Äthoxy,

R₇ Wasserstoff, C₃₋₆-Alkenyl, C₁₋₆-Alkyl oder C₂₋₃-Alkyl, das einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Hydroxyl, C₁₋₃-Alkoxy, Allyloxy, Propinyloxy, Cyan, C₁₋₃-Alkylcarbonyloxy, C₁₋₄-Alkoxy-carbonyl, C₃₋₄-Alkenyloxy-carbonyl und C₁₋₃-Alkoxy-carbonyloxy trägt,

R₈ Wasserstoff, Methyl, Benzyl oder Phenyläthyl oder C₂₋₃-Alkyl, das einen Substituenten aus der Gruppe Hydroxyl, C₁₋₃-Alkoxy, Allyloxy, Propinyloxy, Cyan, C₁₋₃-Alkylcarbonyloxy, C₁₋₄-Alkoxy-carbonyl, C₃₋₄-Alkenyloxy-carbonyl und C₁₋₃-Alkoxy-carbonyloxy tragen kann und

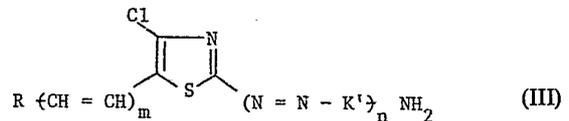
R₉ Wasserstoff, C₁₋₂-Alkyl, das einen Substituenten aus der Gruppe Chlor, Brom und C₁₋₂-Alkoxy tragen kann, C₁₋₄-Alkoxy oder C₁₋₂-Alkoxyäthoxy bedeuten.

3. Die Azoverbindungen der Formel I, gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche 1 oder 2, worin R eine Formylgruppe und m und n 0 sind.

4. Die Azoverbindungen der Formel I, gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, worin R eine Gruppe der Formel -CH=C(CN)-R₁', worin R₁' C₃₋₆-Alkoxy-carbonyl oder C₃₋₆-Alkenyloxy-carbonyl und m und n 0 bedeuten.

5. Die Azoverbindungen der Formel I, gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, worin R eine Gruppe der Formel -CH=CH-NO₂ und m und n 0 sind.

6. Verfahren zur Herstellung der Azoverbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazoniumverbindung oder die N-Nitrosoverbindung aus einem Amin der Formel III

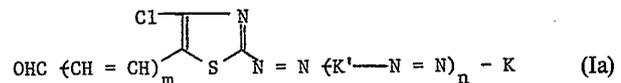


mit einer Verbindung der Formel IV



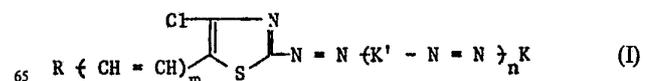
umsetzt.

8. Verfahren zur Herstellung von Azoverbindungen der Formel I, worin R eine von Formyl verschiedene Bedeutung besitzt, dadurch gekennzeichnet, dass man den Azofarbstoff der Formel Ia



mit einer Methylen-aktiven Verbindung der Bedeutung von R im Anspruch 1 entsprechend, kondensiert.

Gegenstand der Erfindung sind Azoverbindungen der Formel I

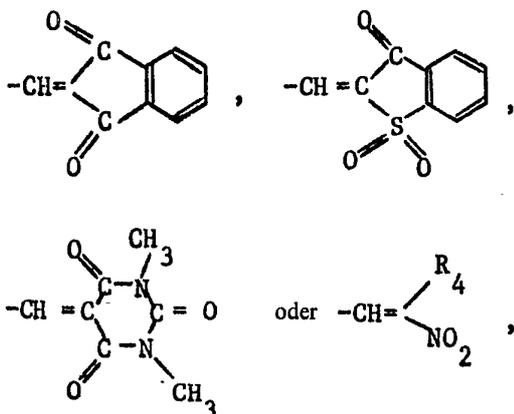


worin

K den Rest einer Kupplungskomponente der Anilin-,

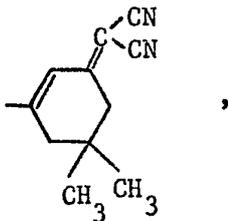
α -Naphthylamin-, Acylacetoarylamid, Pyrazolon-, Aminopyrazol-, Indol-, Tetrahydrochinolin-, Thiazol-, Phenol-, Naphthol-, Pyridon- oder 2,6-Diaminopyridinreihe,

- K' 1,4-Phenylen, das in 2-Stellung durch Chlor, Brom, Nitro, C₁₋₂-Alkyl, C₁₋₂-Alkoxy, Cyan, Formylamino, Alkoxy-carbonylamino, worin der Alkylrest durch Chlor, Brom, Hydroxyl, Alkoxy oder Alkoxy-carbonyl substituiert sein kann, Alkenylcarbonylamino, Ureido, Alkylaminocarbonylamino, Alkoxy-carbonylamino, worin der Alkoxyrest durch Alkoxy substituiert sein kann, oder C₁₋₂-Alkylsulfonylamino und in 5-Stellung durch C₁₋₂-Alkyl oder Alkoxy und wenn die 2-Stellung nicht gleich substituiert ist, auch durch Chlor oder Brom substituiert sein kann,
- R eine Gruppe der Formel -CHO, -CH=C(CN)-R₁, -CN, -CH=CH-R₂, -CH=N-R₃,



R₁ gegebenenfalls substituiertes C₁₋₁₀-Alkoxy-carbonyl oder C₃₋₈-Alkenyloxy-carbonyl, Propinyloxy-carbonyl, C₁₋₄-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzoyl, Phenylsulfonyl oder Carbonamid, Thiocarbonamid, Benzimidazolyl-2 oder Cyan,

R₂ Wasserstoff, Alkylcarbonyl, Alkenylcarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkenyl, Äthynyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzoyl oder eine Gruppe der Formel

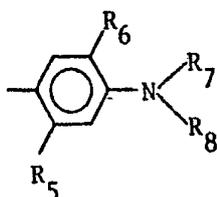


R₃ Hydroxyl, Phenyl, Amino, Phenylamino, das bis zu zwei Nitrogruppen tragen kann, Aminocarbonylamino oder Aminothiocarbonylamino,

R₄ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und

m und n unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten, wobei alle aliphatischen Reste, falls nicht anders angegeben, bis zu 6 Kohlenstoffatome enthalten.

In bevorzugten Verbindungen entspricht die Kupplungskomponente der Formel II



darin bedeuten

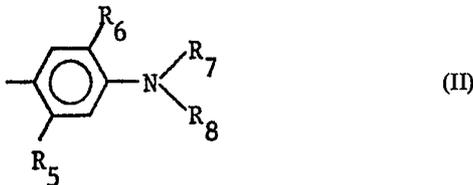
- R⁵ Wasserstoff, C₁₋₂-Alkyl, C₁₋₂-Alkoxy, Cyan, Nitro, Formylamino, Alkylcarbonylamino, worin der Alkylrest durch Hydroxyl, Chlor, Brom, Alkoxy, Phenyl, Phenoxy, Benzyl-oxo oder C₁₋₂-Alkoxy-carbonyl substituiert sein kann, Benzoylamino, Acrylamino, Allylcarbonylamino, Aminocarbonylamino Alkylaminocarbonylamino, Alkoxy-carbonylamino, worin der Alkoxyrest durch C₁₋₂-Alkoxy oder Phenyl substituiert sein kann, C₁₋₂-Alkyl- oder Phenylsulfonylamino, Di-(C₁₋₂-alkyl)-aminosulfonylamino oder, wenn R₆ nicht die gleiche Bedeutung hat, auch Chlor, Brom oder Phenoxy, insbesondere Wasserstoff, Methyl, C₁₋₂-Alkoxy, Formylamino, Alkylcarbonylamino, Hydroxy-, Chlor-, Brom-, Phenyl- oder C₁₋₂-Alkoxy-alkylcarbonylamino, Alkoxy-carbonylamino oder C₁₋₃-Alkoxyäthoxycarbonylamino,
- R₆ Wasserstoff, Chlor, Brom, C₁₋₂-Alkyl, C₁₋₂-Alkoxy, C₁₋₂-Alkoxy-äthyl oder zusammen mit R₇ und den dazwischen liegenden Atomen einen 5-, 6- oder 7gliedrigen, gegebenenfalls ein Sauerstoffatom als Heteroatom enthaltenden Heterocyclus, insbesondere Wasserstoff, Methyl oder C₁₋₂-Alkoxy,
- R₇ Wasserstoff, gegebenenfalls Chlor, Brom, Hydroxyl, Rhodan, Cyan, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Formyl-oxo, C₁₋₁₀-Alkyl-carbonyloxy, Chlor- oder Brom-C₁₋₃-alkyl-carbonyloxy, C₁₋₁₀-Alkoxy-carbonyloxy, C₁₋₂-Alkoxy-äthoxy-carbonyloxy, Alkenyloxy-carbonyl, Chlor- oder Brom-allyloxy-carbonyl, Alkenyloxy, Chlor- oder Brom-allyloxy, Propinyloxy, Benzoyloxy, Alkoxy, Phenyl, Phenoxy, Phenylalkoxy, Alkyl- oder Dialkylaminocarbonyl, Alkyl- oder Dialkylaminocarbonyloxy, Phenylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyloxy, Phthalimidyl-2, Succinimidyl-2, Saccharinyl-2, Pyridyl- oder Benzthiazolyl-2-mercapto als Substituenten tragendes C₁₋₈-Alkyl, Alkoxyalkyl, worin Alkoxy durch Chlor, Brom, Cyan, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Alkoxy-carbonyloxy oder Alkylcarbonyloxy substituiert ist, β -Hydroxy oder β -Alkylcarbonyloxy- γ -allyloxy- oder γ -propinyloxy-propyl, Alkenyl, das durch Phenyl, Chlor oder Brom substituiert sein kann, Propinyl, C₅₋₇-Cycloalkyl, 1, 2 oder 3 Methylgruppen tragendes Cyclohexyl oder Phenyl, das Chlor, Brom, Methyl oder C₁₋₂-Alkoxy als Substituenten tragen kann, zusammen mit R₆ und den dazwischen liegenden Atomen einen 5-, 6- oder 7gliedrigen, gegebenenfalls ein Sauerstoffatom als Heteroatom enthaltenden Heterocyclus oder zusammen mit R₈ einen 5- oder 6gliedrigen Heterocyclus, insbesondere Wasserstoff, C₃₋₆-Alkenyl oder C₁₋₆-Alkyl, das bis zu zwei Substituenten aus der Gruppe Hydroxy, Chlor, Brom, Cyan, C₁₋₃-Alkoxy, Allyloxy, Propinyloxy, Benzoyloxy, Alkylcarbonyloxy, Alkoxy-carbonyl, Alkenyloxy-carbonyl, Alkoxy-carbonyloxy, Phenyl oder Phenoxy tragen kann und
- R₈ Wasserstoff, gegebenenfalls Hydroxyl, Chlor, Brom, Cyan, Rhodan, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Formyl-oxo, Alkyl-carbonyloxy, Chlor- oder Bromalkylcarbonyloxy, Alkoxy-carbonyloxy, C₁₋₂-Alkoxyäthoxycarbonyloxy, Alkenyloxy-carbonyl, Chlor- oder Bromallyloxy-carbonyl-, Alkenyloxy, Chlor- oder Bromallyloxy, Propinyloxy, Benzoyloxy, Alkoxy, Phenyl, Phenoxy, Phenylalkoxy, Aminocarbonyl, Alkyl- oder Dialkylaminocarbonyl, Alkyl- oder Dialkylaminocarbonyloxy, Phenylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyloxy, Phthalimidyl-2, Succinimidyl-2, Saccharinyl-2, Pyridyl oder Benzthiazolyl-2-mercapto als Substituenten tragendes C₁₋₈-Alkyl, Alkoxyalkyl, worin das Alkoxy durch Chlor, Brom, Cyan, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Alkoxy-carbonyloxy oder Alkylcarbonyloxy substituiert ist, β -Hydroxy-, β -Alkylcarbonyloxy- oder β -Alkenylcarbonyloxy- γ -allyloxy oder γ -propinyloxypropyl, Alkenyl, das durch Phenyl, Chlor oder Brom substituiert sein kann, oder Alkynyl, oder zusammen mit R₇ einen 5- oder 6gliedrigen Heterocyclus, insbesondere Wasserstoff, Methyl, C₂₋₄-Alkyl,

(II)

65

das einen Substituenten aus der Gruppe Hydroxy, Chlor, Brom, Cyan, C₁₋₃-Alkoxy, Allyloxy, Propinyloxy, Benzyl-oxy, Alkyl-carbonyloxy, Alkoxy-carbonyl, Alkenyloxy-carbonyl, Alkoxy-carbonyloxy, Benzoyl, Phenyl oder Phenoxy tragen kann, wobei alle Alkyl- und Alkoxygruppen, falls nicht anders präzisiert, 1-4 und die Alkenyl- und Alkylgruppen 3 oder 4 Kohlenstoffatome enthalten.

In besonders bevorzugten Verbindungen der Formel I entspricht die Kupplungskomponente K der Formel II



worin

R⁵ Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Äthoxy oder eine Gruppe der Formel -NH-CO-R₉,

R₆ Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Äthoxy,

R₇ Wasserstoff, C₃₋₆-Alkenyl, C₁₋₆-Alkyl oder C₂₋₃-Alkyl, das einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Hydroxyl, C₁₋₃-Alkoxy, Allyloxy, Propinyloxy, Cyan, C₁₋₃-Alkylcar-bonyloxy, C₁₋₄-Alkoxy-carbonyl, C₃₋₄-Alkenyloxy-carbonyl und C₁₋₃-Alkoxy-carbonyloxy trägt,

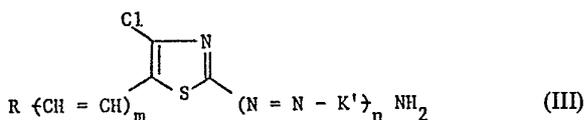
R₈ Wasserstoff, Methyl, Benzyl oder Phenyläthyl oder C₂₋₃-Alkyl, das einen Substituenten aus der Gruppe Hydroxyl, C₁₋₃-Alkoxy, Allyloxy, Propinyloxy, Cyan, C₁₋₃-Alkylcar-bonyloxy, C₁₋₄-Alkoxy-carbonyl, C₃₋₄-Alkenyloxy-carbonyl und C₁₋₃-Alkoxy-carbonyloxy tragen kann und

R₉ Wasserstoff, C₁₋₂-Alkyl, das einen Substituenten aus der Gruppe Chlor, Brom und C₁₋₂-Alkoxy tragen kann, C₁₋₄-Alkoxy oder C₁₋₂-Alkoxyäthoxy

bedeuten.

In weiteren, besonders bevorzugten Verbindungen der Formel I, ist R eine Formylgruppe, eine Gruppe der Formel -CH=C(CN)-R₁' oder -CH=CH-NO₂, R₁' C₃₋₆-Alkoxy-carbonyl oder C₃₋₆-Alkenyloxy-carbonyl und m und n 0.

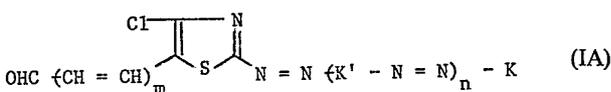
Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazonium-Verbindung oder die N-Nitrosoverbindung aus einem Amin der Formel III



mit einer Verbindung der Formel IV

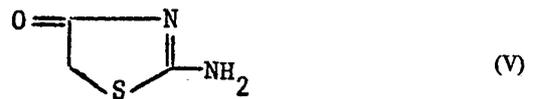


umsetzt, oder, zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin R eine von Formyl verschiedene Bedeutung besitzt, wird ein Azofarbstoff der Formel Ia

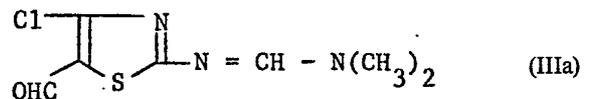


nach bekannten Methoden mit einer Methylen-aktiven Verbindung der Bedeutung von R (siehe oben) entsprechend, kondensiert.

Die neuen Amine der Formel III, worin R Formyl ist, werden durch Umsetzung der Verbindung der Formel V



als solche oder in Salzform, unter Vilsmeier-Bedingungen hergestellt. Vorzugsweise werden bei dieser Umsetzung 3 Mol Vilsmeier-Reagens pro Mol der Verbindung der Formel V eingesetzt. Bei dieser Umsetzung wird in 5-Stellung eine Formylgruppe eingeführt, unter Austausch des Sauerstoffatoms (in 4-Stellung) durch ein Chloratom zum Thiazolderivat aromatisiert und die NH₂-Gruppe in eine, wieder leicht zur Aminogruppe hydrolysierbare Formamidinogruppe umgewandelt. Als Vilsmeier-Reagens wird vorzugsweise das bekannte Reaktionsprodukt aus Phosphoroxchlorid und Dimethylformamid verwendet, wobei die Verbindung der Formel IIIa



entsteht, die bekannte Weise in saurem Medium zu 2-Amino-4-chlor-5-formyl-thiazol hydrolysiert werden kann.

Verbindungen der Formel III, worin m 1 ist, erhält man durch Umsetzung der Verbindung der Formel V mit «vinylogem» Vilsmeier-Reagens und anschließende Hydrolyse. Vinyloges Vilsmeier-Reagens erhält man z.B. durch Umsetzung von Phosphoroxchlorid mit einer Verbindung der Formel (CH₃)₂-CH=CH-CHO.

In den Verbindungen der Formel III, worin R eine Formylgruppe ist, kann diese auf allgemein bekannte Weise weiter umgesetzt werden. In Betracht kommen hier z.B. Kondensation mit Hydroxylamin und gegebenenfalls Acylierung am Sauerstoff unter Nitrilbildung; Herstellung von Schiff'schen Basen; Umsetzung nach Knoevenagel, Perkin oder Wittig-Horner; Aldol-Additionen usw.

Die Kupplungskomponenten K und K' sind bekannt. Diazotieren und Umsetzen mit der Kupplungskomponente werden ebenfalls analog zu bekannten Verfahren durchgeführt.

Von besonderer Bedeutung sind unter den Azoverbindungen der Formel I die von wasserlöslich machenden Gruppen freien Verbindungen. Sie sind ausgezeichnete Dispersionsfarbstoffe. Die Verarbeitung dieser Farbstoffe zu Färbepreparaten erfolgt auf allgemein bekannte Weise, z.B. durch Mahlen in Gegenwart von Dispergier- und/oder Füllmitteln. Mit den gegebenenfalls im Vakuum oder durch Zerstäuben getrockneten Präparaten kann man, nach Zugabe von mehr oder weniger Wasser, in sogenannter langer oder kurzer Flotte färben, klotzen oder bedrucken.

Die Farbstoffe ziehen aus wässriger Suspension ausgezeichnet auf Textilmaterial aus vollsynthetischen oder halbsynthetischen, hydrophoben, hochmolekularen organischen Stoffen, aber auch auf natürlichen Polyamiden, insbesondere Wolle, auf. Besonders geeignet sind sie zum Färben oder Bedrucken von Textilmaterial aus linearen, aromatischen Polyestern, sowie aus Cellulose-2¹/₂-acetat, Cellulose-triacetat und synthetischen Polyamiden.

Man färbt oder bedruckt nach an sich bekannten, z.B. dem in der französischen Patentschrift Nr. 1 445 371 beschriebenen Verfahren.

Die erhaltenen Färbungen besitzen gute Allgemeinheit; hervorzuheben sind die Lichtechtheit, die Thermofixier-, Sublimier- und Plissierbarkeit.

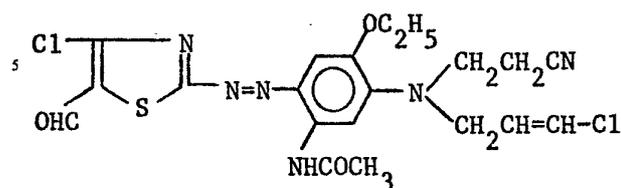
In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

73 Teile N,N-Dimethylformamid werden bei 0-5° tropfenweise mit 46 Teilen Phosphoroxchlorid versetzt. 15,2 Teile 2-Amino-thiazolin-4-on-hydrochlorid werden der farblosen Lösung des Vilsmeier-Komplexes bei einer Temperatur von 0-5° portionenweise zugegeben. Das Kühlbad wird entfernt und das Gemisch auf 70° C erhitzt. Nach 14 Stunden Rührdauer lässt man erkalten und giesst vorsichtig auf ein Gemenge von 41 Teilen Natriumacetat, 60 Teilen Wasser und 50 Teilen Eis. Die braunrote Lösung wird 2 Stunden bei 50° gerührt, wobei das durch Hydrolyse entstehende 2-Amino-4-chlor-5-förmylthiazol sukzessive ausfällt. Das gelbe Produkt filtriert man nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur ab.

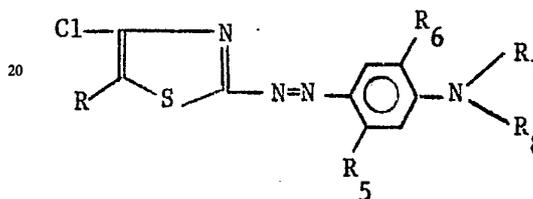
16,25 Teile dieser Verbindung werden ohne weitere Reinigung in kleinen Portionen in eine auf 0° gekühlte Mischung von Nitrosylschwefelsäure (durch Erhitzen einer Lösung von 6,9 Teilen Natriumnitrit in 140 Teilen Schwefelsäure auf 70°) und 100 Teilen Phosphorsäure eingetragen. Das Gemisch wird, immer unter Kühlung, auf 0°, eine Stunde gerührt. Die resultierende Diazoniumsalzlösung wird sodann im Verlauf von 30 Minuten zu einem Gemisch aus 32,2 Teilen 3-[N-Cyanäthyl-N-(ω-chlorallyl)-amino]-4-äthoxy-acetanilid, 5 Teilen Sulfamin-säure und 500 Teilen 5prozentiger, wässriger Schwefelsäure gegeben. Die sich bildende Farbstoffsuspension wird 1 Stunde bei

0° C gerührt, danach abfiltriert, säure- und salzfrei gewaschen und getrocknet. Der erhaltene Farbstoff der Formel



färbt, in der üblichen Weise als Dispersionsfarbstoff-Präparat verarbeitet, Textilmaterial aus linearen, aromatischen Polyesterern oder Celluloseacetaten in brillanten Blautönen mit guten Allgemeinechtheiten. Auch natürliche und synthetische Polyamidmaterialien können mit diesem Farbstoff gefärbt werden.

In der folgenden Tabelle 1 sind weitere, analog zum obigen Beispiel hergestellte Farbstoffe der Formel



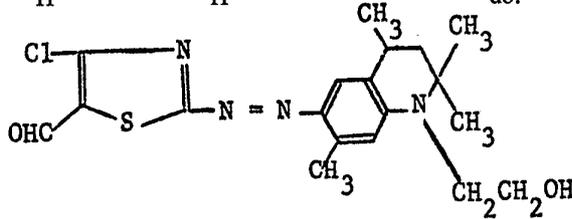
angegeben.

Tabelle 1

Bsp. Nr.	R	R ₆	R ₅	R ₇	R ₈	Nuance auf Polyesterfaser-material
2	-CHO	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Blau
3	do.	do.	-NHCOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₂ H ₅	do.
4	do.	do.	-NHCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCOOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCOOC ₂ H ₅	do.
5	do.	-OCH ₃	do.	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	do.
6	do.	do.	-NHCOOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	do.
7	do.	do.	-NHCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH = CH ₂	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH = CH ₂	do.
8	do.	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅	do.
9	do.	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C≡CH	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ C≡CH	do.
10	do.	do.	-NHCOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	do.
11	do.	-OCH ₃	-NHCOCH ₃	-n-C ₄ H ₉	-n-C ₄ H ₉	do.
12	do.	do.	-NHCOCH ₃	-CH ₂ CH = CHCl	-CH ₂ CH = CHCl	do.
13	do.	do.	-NHCONH ₂	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH = CH ₂	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH = CH ₂	do.
14	do.	do.	-NHCOCHClCH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	do.
15	do.	do.	-NHCOOCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	do.	do.	do.
16	do.	do.	-CH ₃	do.	do.	do.
17	do.	do.	do.	-n-C ₄ H ₉	-n-C ₄ H ₉	do.
18	do.	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH	do.
19	do.	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	do.
20	do.	do.	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(COCH ₂ CH ₂ CO)	-C ₂ H ₅	do.
21	do.	do.	do.	-CH ₂ CH = CH ₂	-CH ₂ CH = CH ₂	do.
22	do.	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	do.	do.	do.
23	do.	-OCH ₃	-CH ₃	-CH ₂ CH = CHCl	-CH ₂ CH = CHCl	do.
24	do.	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH = CHCl	H	violett
25	do.	H	-NHCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	do.
26	do.	H	-NHCOCH(OH)CH ₃	-n-C ₄ H ₉	-n-C ₄ H ₉	do.
27	do.	H	-NHCOOCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OH	do.
28	do.	H	-NHCOC ₂ H ₄ Cl	do.	-C ₂ H ₅	do.
29	do.	H	-NHCOC ₆ H ₅	-CH ₃	H	do.
30	do.	H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCONHC ₆ H ₅	do.
31	-CH = NOH	H	do.	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH = CH ₂	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH = CH ₂	rubin
32	do.	H	H	-CH ₂ CH ₂ CN	-C ₂ H ₅	do.
33	do.	H	H	do.	-CH ₂ H ₂ OCOCH ₃	do.
34	do.	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	do.	do.

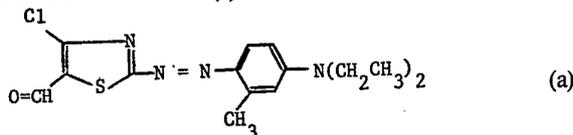
Bsp. Nr.	R	R ₆	R ₅	R ₇	R ₈	Nuance auf Polyesterfaser-material
35	-CH=NOH	H	H	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ CH ₂ CN	rubin
36	do.	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	do.	do.
37	-CN	H	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	rot
38	do.	H	H	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CN	do.
39	do.	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂	blau
40	do.	-OCH ₃	do.	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH=CH ₂	do.
41	-CHO	-OC ₂ H ₅	do.	-C ₂ H ₄ COOCH ₃	H	do.
42	do.	-OCH ₃	do.	-C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	H	do.
43	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ COO(CH ₂) ₃ CH ₃	H	do.
44	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ COOCH ₂ CH=CH-Cl	H	do.
45	do.	OC ₂ H ₅	do.	-C ₂ H ₄ COOCH ₂ CH=CH ₂	H	do.
46	do.	do.	do.	-CH ₂ -NCO-C ₆ H ₄ CO	H	do.
47	do.	do.	do.	(CH ₂) ₃ CH ₃	H	do.
48	do.	do.	do.	CH(CH ₃)CH ₂ COOC ₂ H ₅	H	do.
49	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃	H	do.
50	do.	do.	do.	do.	-CH ₂ CH=CH ₂	do.
51	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ CN	H	do.
52	do.	-OCH ₃	do.	do.	-CH ₂ CH=CH-Cl	do.
53	do.	-OC ₆ H ₅	do.	CH ₃	H	do.
54	do.	-OC ₂ H ₅	do.	CH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₄ COOCH ₃	do.
55	do.	do.	do.	-CH ₂ CH=CH-Cl	do.	do.
56	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃	do.	do.
57	do.	do.	do.	-CH ₂ CHOHCH ₃	do.	do.
58	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ COOCH ₃	do.	do.
59	do.	do.	do.	-CH ₂ C≡CH	-C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	do.
60	do.	do.	do.	-CH ₂ CHOHCH ₂ Cl	do.	do.
61	do.	H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	violett
62	do.	H	do.	do.	-C ₂ H ₄ OCH ₂ CH=CH ₂	do.
63	do.	H	do.	do.	-C ₂ H ₄ OH	do.
64	do.	H	do.	do.	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃	do.
65	do.	H	do.	do.	CH ₂ CH(OCOCH ₃)CH ₂ OCOCH ₃	do.
66	-CH=O	H	do.	do.	-CH ₂ CHOHCH ₂ CH ₃	do.
67	do.	H	do.	do.	-CH ₂ CHOHCH ₂ Cl	do.
68	do.	H	do.	do.	-CH ₂ -CH-CH ₂ O	do.
69	do.	H	do.	do.	-CH ₂ CH=CH ₂	do.
70	do.	H	do.	do.	-CH ₂ CH=CH-Cl	do.
71	do.	H	do.	do.	-CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	do.
72	do.	H	do.	do.	-CH ₂ CHOHCH ₂ O-CH ₂ C≡CH	do.
73	do.	H	do.	do.	-CH ₂ -C ₆ H ₅	do.
74	do.	H	do.	do.	-C ₂ H ₄ OCOCH ₂ Cl	do.
75	do.	H	do.	do.	-C ₂ H ₄ CONHC ₆ H ₅	do.
76	do.	H	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	do.
77	do.	H	do.	do.	-CH ₂ CHOHCH ₂ SCN	do.
78	do.	H	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ OCONHCH ₃	do.
79	do.	H	do.	do.	-CH ₂ CHOH-CH ₃	do.
80	do.	H	do.	do.	-CH ₂ CH-S-C≡N-C ₆ H ₄ -S(o-)	do.
81	do.	H	-NHCOCH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	do.
82	do.	H	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	do.
83	do.	H	do.	CH ₃	-CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	do.
84	do.	H	do.	-CH ₂ CH(CH ₃)-CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃)-CH ₃	do.
85	do.	H	-NHCONHC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	do.
86	do.	H	-NHCOC ₂ H ₄ Cl	CH ₃	-C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	do.
87	do.	H	-NHCOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	do.
88	do.	H	-NHCOCH ₃	-C ₂ H ₄ CN	-CH ₂ CH=CH-Cl	do.
89	do.	H	-NHCHO	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-C ₂ H ₄ OCH ₃	do.
90	do.	H	-NHCOOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	-CHCH=CH ₂	do.
91	do.	H	Cl	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	do.
92	do.	H	CN	do.	n-C ₄ H ₉	do.
93	do.	H	H	do.	-CH ₂ CH(CH ₃)-CH ₃	do.
94	do.	H	H	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	do.
95	do.	H	H	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	do.

Bsp. Nr.	R	R ₆	R ₅	R ₇	R ₈	Nuance auf Polyesterfaser-material
96	CH=O	H	H	-CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	violett
97	do.	H	H	-C ₂ H ₄ OH	n-C ₈ H ₁₇	do.
98	do.	H	H	-C ₂ H ₄ CN	-CH ₂ CBr=CH ₂	rubin
99	do.	H	H	do.	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	do.
100						violett



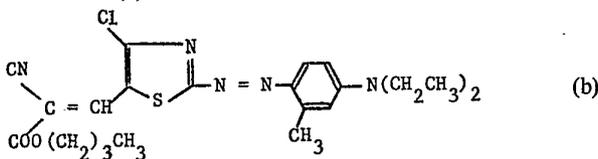
Beispiel 101

a) Man bereitet eine Diazoniumsalzlösung wie im Beispiel 1 beschrieben und fügt diese zu einem Gemisch aus 16,3 Teilen 1-Diäthylamino-3-methylbenzol, 5 Teilen Sulfaminsäure und 100 Teilen 10prozentiger, wässriger Schwefelsäure. Der erhaltene Farbstoff der Formel (a)



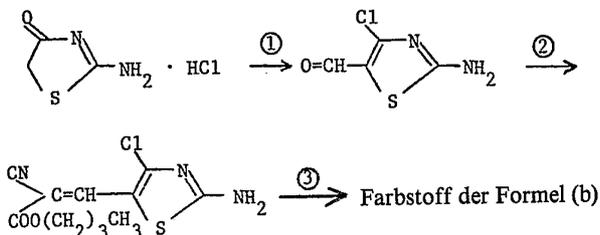
färbt Textilmaterial aus linearen, aromatischen Polyestern oder Celluloseacetaten in brillanten Violett-Tönen mit ausgezeichneten Allgemeinechtheiten.

(b) 8,4 Teile des unter a) beschriebenen Farbstoffes werden in 50 Teilen Dioxan, 7 Teilen Cyanessigsäure-n-butylester, 1 Teil Eisessig und 1 Teil Piperidin suspendiert. Man rührt während 2 Stunden bei 25° und filtriert das Kondensationsprodukt der Formel (b)



ab. Der so erhaltene Dispersionsfarbstoff färbt Textilmaterial aus linearen, aromatischen Polyestern oder Celluloseacetaten in sehr brillanten, hoch lichtechten Blautönen mit guten Allgemeinechtheiten.

c) Der gemäss b) erhaltene Dispersionsfarbstoff kann auch nach folgendem Schema erhalten werden:

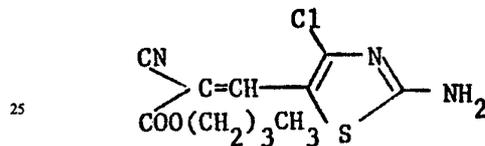


Reaktionsstufe ①: ist in Beispiel 1 beschrieben.

Reaktionsstufe ②:

16,25 Teile 2-Amino-4-chlor-5-formylthiazol (in Beispiel 1 beschrieben) werden in 100 Teilen Äthanol suspendiert, 28 Teile Cyanessigsäure-n-butylester, 1 Teil Eisessig und 1 Teil Piperidin zugegeben und während 3 Stunden bei 55°C gerührt. Man kühlt auf 0° und filtriert das Kondensationsprodukt

20 2-Amino-4-chlor-5-[(β-cyan-β-carbon-n-butyl-oxo)-vinyl]-thiazol der Formel

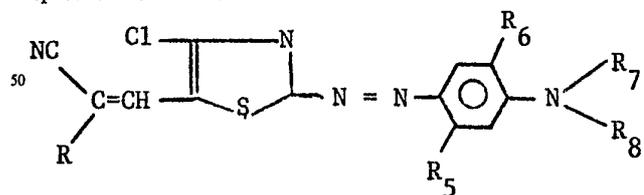


ab. Es wird im Vakuumtrockenschrank bei 50° getrocknet und in der Folgestufe ③ eingesetzt.

30 Reaktionsstufe ③:

28,5 Teile 2-Amino-4-chlor-5-[(β-carbo-n-butyl-oxo)-vinyl]-thiazol werden in 150 Teilen 85prozentiger Phosphorsäure gelöst und bei -5° im Verlaufe von 20 Minuten tropfenweise mit 34 Teilen 40prozentiger Nitrosylschwefelsäure versetzt. Das Gemisch wird während 2 Stunden bei -5° gerührt. Die resultierende Diazoniumsalzlösung wird sodann im Verlaufe von 30 Minuten zu einem Gemisch aus 16,3 Gramm 1-Diäthylamino-3-methylbenzol, 5 Teile Sulfaminsäure und 500 Teile 10prozentiger, wässriger Schwefelsäure gegeben. Die entstandene grauschwarze Farbstoff suspension wird während 1 Stunde bei 0° gerührt und dann von der Mutterlauge abfiltriert. Der Filterkuchen wird säurefrei gewaschen und anschliessend im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet.

Die Farbstoffe der folgenden Tabelle 2 werden analog zur Arbeitsvorschrift der Beispiele 1, bzw. 101 hergestellt. Sie entsprechen der Formel

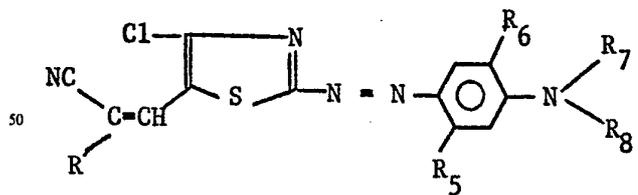


55 und färben Polyesterfasermaterial in blauen Nuancen mit sehr guten Echtheiten. R₅ ist in den Beispielen 102-134 und 161-168 Methyl, 135-160 Wasserstoff, 169 und 170 Methoxy, 171 bis 177 und 181 bis 199 Acetylamino, 178 Propionylamino, 179 Methoxycarbonylamino, 180 β-Chlorpropionylamino und 200 β-Äthoxyäthoxycarbonylamino. R₆ ist in den Beispielen 102 bis 160 und 171 bis 180 Wasserstoff, in den Beispielen 161 bis 170 und 186 bis 191 Methoxy und in den Beispielen 181 bis 185 und 192 bis 200 Äthoxy. In den Beispielen 102 bis 200 ist R eine Gruppe der Formel (a) -COOCH₂CH₂CH₂CH₃, (b) -COOCH₂-C(CH₃)=CH₂, (c) -COOCH₂CH(CH₃)₂, (d) -COOCH₂CH₂CH₃, (e) -COOCH₂CH₂CH₂Cl, (f) -COOCH₂CH=CHCl, (g) -COOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃, (h) -COOCH(CH₃)₂, bzw. (i) -COOCH₂CH=CH₂.

Tabelle 2

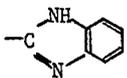
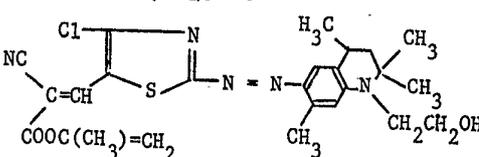
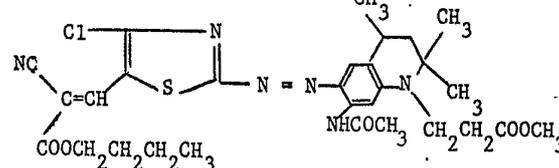
Bsp. Nr.	R ₇	R ₈	Bsp. Nr.	R ₇	R ₈
102	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	165	-CH ₂ CH = CH ₂	-CH ₂ CH = CH ₂
103	do.	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	166	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃
104	do.	-CH ₂ CHOHCH ₃	167	H	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH = CHCl
105	do.	-CH ₂ CHOHCH ₂ CH ₃	168	H	-CH ₂ CHOHCH ₂ Cl
106	do.	-CH ₂ CH(OCOCH ₃)CH ₃	169	H	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ COOC ₂ H ₅
107	do.	-CH ₂ CH = CH ₂	170	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅
108	do.	-CH ₂ C(CH ₃) = CH ₂	171	do.	-C ₂ H ₅
109	do.	-CH ₂ CH = CH-Cl	172	do.	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
110	do.	-CH ₂ CHOHCH ₂ Cl	173	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
111	do.	-CH ₂ CH-CH ₂ O	174	do.	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃
112	do.	-CH ₂ CH(OCOCH ₃)CH ₂ OCOCH ₃	175	do.	-CH ₂ CHOH-CH ₃
113	do.	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	176	-CH ₂ -CH = CH ₂	-CH ₂ CH = CH ₂
114	do.	-CH ₂ CHOHCH ₂ OCHC≡CH	177	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
115	do.	-CH ₃	178	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
116	do.	-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	179	do.	do.
117	do.	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ -CH = CH ₂	180	do.	do.
118	do.	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	181	-CH ₃	-CH ₃
119	do.	-CH ₂ CH ₂ -OCH ₂ C≡CH	182	do.	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃
120	do.	-CH ₂ CH ₂ OCOOC ₂ H ₅	183	do.	-CH ₂ CH = CH ₂
121	do.	-C ₂ H ₄ CN	184	do.	-CH ₂ CH = CH-Cl
122	do.	-CH ₂ CH(CH ₃)-CH ₃	185	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
123	do.	-CH ₂ CH ₂ Cl	186	-CH ₂ CH = CH ₂	-CH ₂ CH = CH ₂
124	do.	-CH(CH ₃) ₂	187	do.	-CH ₂ CH ₂ CN
125	do.	-CH ₂ -C ₆ H ₅	188	-CH ₂ CH = CH-Cl	do.
126	-CH ₃	-CH ₃	189	do.	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃
127	do.	-C ₂ H ₅	190	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	do.
128	do.	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	191	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ = CH ₂
129	do.	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	192	-CH ₂ CH ₂ -NCOCH ₂ CH ₂ -CO	H
130	do.	-CHCH ₂ OCOCH ₃	193	-CH ₂ -NCOCH ₂ CH ₂ -CO	H
131	do.	-CH ₂ CHOHCH ₂ CH ₃	194	-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	H
132	do.	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	195	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH = CH ₂	H
133	-CH ₂ CH = CH ₂	-CH ₂ CH = CH ₂	196	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	H
134	-CH ₂ C(CH ₃) = CH ₂	-CH ₂ C(CH ₃) = CH ₂	197	-CH ₂ CH ₂ CN	H
135	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	198	-CH ₂ CHOHCH ₂ Cl	H
136	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	199	-CH ₃	H
137	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	200	H	H
138	do.	-CH ₃			
139	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CHOHCH ₂ CH ₃			
140	do.	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃			
141	do.	-C ₂ H ₅			
142	do.	-CH ₂ CH ₂ CH ₃			
143	do.	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃			
144	do.	-CH ₂ CH = CH ₂			
145	do.	-CH ₂ C(CH ₃) = CH ₂			
146	do.	-CH(CH ₃)			
147	do.	-CH ₂ CH(CH ₃)			
148	do.	-CH ₂ CHOCOCH ₃ CH ₃			
149	do.	-CH ₂ CHOH-CH ₂ CH ₃			
150	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃			
151	do.	-CH ₂ CHOHCH ₂ CH ₃			
152	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃			
153	do.	-CH ₂ CH = CH ₂			
154	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃			
155	-CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂			
156	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂			
157	-CH ₂ C(CH ₃) = CH ₂	-CH ₂ C(CH ₃) = CH ₂			
158	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃			
159	do.	-CH ₂ C ₂ H ₅			
160	do.	-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅			
161	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃			
162	do.	-CH ₂ CHOH-CH ₂ CH ₃			
163	do.	-CH ₂ CH = CH-Cl			
164	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CN			

Auch die Farbstoffe der folgenden Tabelle 3 werden analog zu den Arbeitsvorschriften der Beispiele 1 und 101 hergestellt, sie entsprechen der Formel



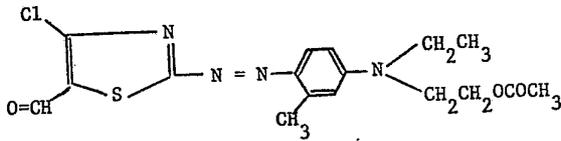
und färben Polyesterfasermaterialien in blauen Tönen mit sehr guten Echtheiten.

Tabelle 3

Bsp. Nr.	R	R ₆	R ₅	R ₇	R ₈
201	-COO(CH ₂) ₅ CH ₃	H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CHOH-CH ₃
202	-COO(CH ₂) ₇ CH ₃	H	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ OH
203	-COOCH ₂ CH ₂ Cl	H	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅
204	-COOCH ₂ C≡CH	H	do.	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
205	-COOCH(CH ₂ OH)CH ₂ -Cl	H	do.	do.	do.
206	-COOCH ₂ CH=CH ₂	H	do.	do.	do.
207	-COOCH ₂ CH=CH-CH ₃	H	do.	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
208	-COOCH(CH ₂ OCOCH ₃)CH ₃	H	do.	do.	do.
209	-COO(CH ₂) ₃ CH=CH ₂	H	do.	do.	do.
210	-COO(CH ₂) ₂ CH=CH ₂	H	do.	do.	do.
211	-COO(CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	H	do.	do.	do.
212	-COOCH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	do.	do.	do.
213	-COOCH ₂ C ₆ H ₅	H	do.	do.	do.
214	-COOCH ₂ CHOH-CH ₃	H	-CH ₃	do.	do.
215	-COOCH ₂ CBr=CH ₂	H	do.	do.	do.
216	-COOCH ₂ CH ₂ CH ₂ Br	H	do.	do.	do.
217	-COOCH ₂ CHBrCH ₂	H	do.	do.	do.
218	-COOCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	H	do.	do.	do.
219	-COOC(CH ₃) ₃	H	do.	do.	do.
220	-COOCH ₂ CN	H	do.	do.	do.
221	-COOC ₂ H ₅	H	do.	-CH ₂ CH ₂ ClCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
222	-COOCH ₃	H	do.	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OCOO(CH ₂) ₉ CH ₃
223	-COOC ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	H	do.	do.	-C ₂ H ₅
224	-COOCH(CH ₃)CH ₂ OCOCH ₃	H	do.	do.	do.
225	-COOCH(C ₂ H ₅)CH ₂ OH	H	do.	do.	do.
226	-COOCH ₂ CB _r ₂ Cl	H	do.	do.	do.
227	-COOCH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	H	do.	do.	do.
228	-COOCH ₂ C(CH ₃) ₃	H	do.	do.	do.
229	-COOCH ₂ CONH ₂	H	do.	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
230	-COOCH ₃	H	do.	do.	do.
231	-CONH ₂	H	do.	do.	do.
232	-CONHC ₆ H ₅	H	do.	-CH ₂ CH ₂ OH	do.
233	-COOCH ₂ C ₆ H ₄ -Cl(p)	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	H	H
234	-COO(CH ₂) ₉ CH ₃	do.	do.	H	H
235	-COOC ₆ H ₁₁	-OC ₂ H ₄ OCH ₃	-NHCOC ₂ H ₄ Cl	H	H
236	-CN	H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	(CH ₂) ₉ CH ₃
237	do.	H	do.	do.	-C ₂ H ₄ OCOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅
238	-CO-C ₆ H ₄ NO ₂ (p)	H	do.	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃
239	-CO-C ₆ H ₅	H	do.	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OCHO
240	-CO-CH ₃	H	do.	-(CH ₂) ₅ CH ₃	-(CH ₂) ₅ CH ₃
241	-CSNH ₂	H	do.	-C ₂ H ₅	do.
242	-SO ₂ CH ₃	H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	-CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂
243	-SO ₂ -C ₆ H ₅	H	do.	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃
244	-SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	H	do.	-C ₂ H ₄ CN	do.
245	-C ₆ H ₄ -NO ₂ (p)	H	do.	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂
246	do.	H	-NHCOCH ₃	do.	-CH ₂ CHOH-CH ₃
247		H	-CH ₃	do.	-C ₂ H ₅
248	-COO(CH ₂) ₃ CH ₃	H	do.	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	
249					
250					

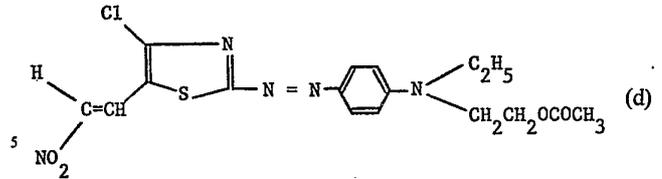
Beispiel 251

Man verfärbt analog Beispiel 1 und setzt die dort beschriebene Diazoniumsalzlösung mit einem Gemisch aus 22,1 Teilen N-äthyl-N-acetoxyäthyl-m-toluidin, 5 Teilen Harnstoff, 100 Teilen Eisessig und 200 Teilen Eis um. Der dabei erhaltene Farbstoff entspricht der Formel (c)



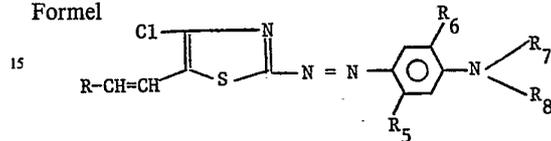
Er färbt Textilmaterialien aus linearen, aromatischen Polyestern oder Celluloseacetaten in brillanten Violett-Tönen mit ausgezeichneten Allgemeinechtheiten.

9,9 Teile des Farbstoffs der Formel (c) werden in 50 Teilen Nitromethan suspendiert. Bei 10° rührt man 1 Teil 10prozentige Natriummethylat-Lösung ein und rührt während 3 Stunden bei 10° weiter. Nun gibt man auf einmal 25 Teile Essigsäureanhydrid zu und heizt in 10 Minuten auf 100°. Man rührt während 30 Minuten bei 100°, lässt erkalten und filtriert den ausgefallenen Farbstoff der Formel



ab. Das Dispersionsfarbstoff-Präparat mit diesem Farbstoff färbt Textilmaterial aus linearen, aromatischen Polyestern oder Celluloseacetaten in brillanten Blautönen mit guten Allgemeinechtheiten.

In der folgenden Tabelle 4 sind weitere, analog zu den Angaben in den Beispielen 1 und 251 hergestellte Farbstoffe der Formel

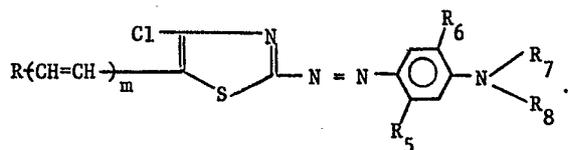


angegeben. R ist in den Beispielen 252 bis 287 immer Nitro, im Beispiel 288 eine Gruppe der Formel $-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$ und im Beispiel 289 eine Gruppe der Formel $-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{NO}_2$. Die Farbstoffe der Beispiele 252 bis 280 und 285 bis 289 färben Polyesteryasermaterial in blauen Tönen, die der Beispiele 281 bis 284 in violetten Tönen.

Tabelle 4

Bsp. Nr.	R ₆	R ₅	R ₇	R ₈
252	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH=CH ₂
253	do.	do.	do.	-CH ₂ CH=CH-Cl
254	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	-CH ₂ C≡CH
255	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	-CH ₃
256	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ CN	do.
257	do.	do.	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃
258	-OCH ₃	do.	-CH ₂ CH=CH-Cl	-CH ₂ CH=CH-Cl
259	do.	do.	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂
260	do.	do.	-CH ₃	-CH ₃
261	H	do.	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
262	H	do.	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
263	H	do.	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-C ₂ H ₄ OCH ₃
264	H	-NHCOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
265	H	-NHCOC ₂ H ₄ Cl	do.	do.
266	H	-NHCOOCH ₃	do.	do.
267	H	-NHCOCH ₂	-C ₆ H ₁₃ (n)	-C ₆ H ₁₂ (n)
268	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	-C ₂ H ₄ COOCH ₂ CH=CHCl	H
269	do.	do.	-C ₂ H ₄ COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	H
270	H	do.	-C ₂ H ₄ COOCH ₂ COOC ₂ H ₅	H
271	H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CHOHCH ₂ CH ₃
272	H	do.	do.	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃
273	H	do.	do.	-C ₂ H ₄ OCH ₂ C ₆ H ₁₅
274	H	do.	do.	-C ₂ H ₄ OCH ₂ CH=CH-Cl
275	H	do.	-C ₄ H ₉ (n)	-C ₄ H ₉ (n)
276	H	do.	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
277	H	do.	-C ₂ H ₅	-CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂
278	H	do.	do.	-CH ₂ -C ₆ H ₅
279	-OCH ₃	do.	-CH ₃	-CH ₂ CH=CH-CH ₃
280	do.	do.	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂
281	do.	do.	-C ₂ H ₄ COOCH ₂ CH=CH-Cl	H
282	do.	do.	-C ₂ H ₄ COO(CH ₃) ₃ CH ₃	H
283	H	H	-C ₆ H ₅	H
284	H	H	-C ₂ H ₄ CN	-C ₂ H ₄ C ₆ H ₅
285	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	-CH(CH ₃)-CH ₂ COOC ₂ H ₅	H
286	do.	do.	-C ₂ H ₄ COOCH ₃	H
287	do.	-NHCOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-CH ₃	H
288	do.	-NHCOCH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂
289	do.	do.	-C ₂ H ₄ CN	do.

Die Farbstoffe der folgenden Tabelle 5 werden analog zu den Angaben in den Beispielen 1, 101 bzw. 251 hergestellt, sie entsprechen der Formel



Polyesterfasermaterial wird von den Farbstoffen der Beispiele 290 und 291 in grünlichen, vom Farbstoff des Beispiels 298 in violetten und von den übrigen Farbstoffen in blauen Tönen angefärbt.

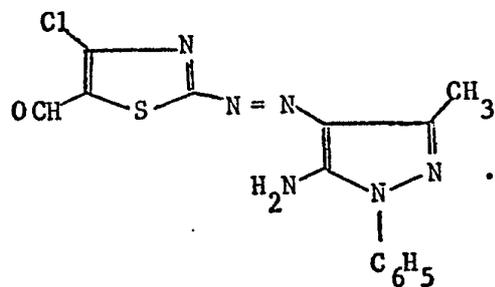
Tabelle 5

Bsp. Nr.	m	R	R ₁	R ₈	R ₉	R ₁₀
290	0	-CH = C(CO)-C ₆ H ₄ -CO(O)	-OCH ₃	-NHCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	H
291	0	-CH = C(Cl)-C ₆ H ₄ SO ₂ (O)	-OC ₂ H ₅	do.	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH = CH-Cl	H
292	0	-CH = CCON(CH ₃)CON(CH ₃)CO	H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
293	1	-C = CH-C[= C(CN ₂)]CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂	H	do.	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃
294	1	-CO-C ₆ H ₄ NO ₂ (p)	H	do.	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃	H
295	1	CN	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	-CH ₂ CH = CH ₂	-CH ₂ CH = CH ₂
296	1	-CH = O	do.	do.	-C ₂ H ₄ CN	do.
297	1	-CH = C(CN)COOC ₂ H ₅	H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
298	1	-CH = CH-Cl	H	do.	do.	-C ₂ H ₄ CN
299	1	-C ₆ H ₅ -NO ₂ (p)	H	do.	do.	-C ₂ H ₅ OCOCH ₃

Beispiel 300

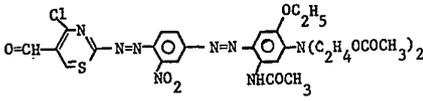
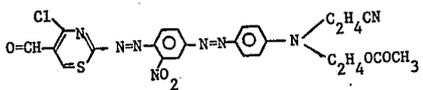
12,2 Teile 2-Amino-4-chlor-5-formylthiazol werden in 50 Teilen Eisessig und 25 Teilen 85%iger Ameisensäure angerührt und auf 0° abgekühlt. Bei 0-5° streut man unter Rühren portionweise in ca. 30 Minuten 5 Teile pulverisiertes Natriumnitrit ein und rührt eine weitere Stunde bei 0-5°C.

12,5 Teile 1-Phenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol werden in 50 Teilen Eisessig gelöst und zu der Suspension des oben hergestellten 2-Nitrosoamin-4-chlor-thiazol-5-aldehyds zugeführt. Man rührt bei Raumtemperatur, bis im Dünnschichtchromatogramm keine Nitrosaminverbindung mehr erkennbar ist. Nach Erkalten wird der Farbstoff mit Wasser ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. Er färbt Polyesterfasern, Cellulosetriacetat und Perlon in klaren Scharlachtönen mit guter Nass-, Licht- und Sublimierbarkeit und besitzt die Formel



Weitere Farbstoffe sehr klarer Nuance mit guter Sublimier- und Lichtechtheit erhält man, wenn man das 1-Phenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol im vorstehenden Beispiel durch die in der nachstehenden Tabelle 6 aufgeführten Verbindungen ersetzt.

Tabelle 6

Bsp. Nr.	Verbindung	Nuance auf Polyesterfasermaterial
301	1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)	rot
302	3-Methyl-pyrazolon-(5)	do.
303	1-(β-Hydroxyäthyl)-3-methyl-pyrazolon-(5)	do.
304	1-n-Butyl-3-cyan-4-methyl-6-hydroxy-pyridon-(2)	do.
305	1-Methyl-2-phenyl-indol	do.
306	2-Hydroxy-diphenyl	do.
307	p-Kresol	do.
308	2-Hydroxy-naphthalin-3-carbonsäureäthylester	do.
309	N-Benzyl-2.2.4-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin	violett
310	1-Methyl-4-hydroxy-chinolon-(2)	rot
311	3.7-Dihydroxy-1.2.3.4-tetrahydro-benzo(h)chinolin	blau
312	5-Amino-2-hydroxy-chinolin	do.
313	2-Diäthylamino-4-methyl-thiazol-(1.3)	violett
314	2-Benzylamino-3-cyan-4-methyl-6-(β-hydroxyäthyl)-pyridin	rot
315	Carbazol	violett
316	2.6-Di-(3'-methoxypropylamino)-3-cyan-4-methyl-pyridin	rot
317	N-(3'-methoxypropylamino)-4-hydroxy-naphthalimid	violett
318	2-Benzylamino-3-cyan-4.6-bis-methylamino-pyridin	rot
319	2.4.6-Tris(3'-methoxypropylamino)-3-cyan-pyridin	rot
320	1-N-Cyanäthyl-naphthylamin	blau
321		blau
322		rubin

Anwendungsbeispiel

7 Teile des nach Beispiel 1 hergestellten Farbstoffs werden mit 4 Teilen dinaphthylmethandisulfonsaurem Natrium, 4 Teilen Natriumacetylsulfat und 5 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat in einer Kugelmühle 48 Stunden zu einem feinen Pulver gemahlen.

1 Teil der so erhaltenen Färbepreparate wird mit wenig Wasser angeteigt und die erhaltene Suspension durch ein Sieb einem 3 Teile Natriumlaurylsulfat in 4000 Teilen Wasser enthaltenden Färbegrad zugesetzt. Das Flottenverhältnis beträgt 1 : 40. Man gibt nun 100 Teile gereinigtes Polyesterfasermaterial bei 40-50° in das Bad, gibt 20 Teile eines chlorierten Benzols in Wasser emulgiert zu, erwärmt das Bad langsam auf 100° und färbt 1 - 2 Stunden bei 95-100°. Die blau gefärbten Fasern werden gewaschen, geseift, erneut gewaschen und getrocknet. Die egale Färbung ist ausgezeichnet licht-, überfärb-, wasch-, wasser-, meer-, wasser-, schweiss-, sublimier-, rauchgas-, thermofixier-, plissier- und permanent-pressecht.