



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 09 B 62/06
D 06 P 3/10
D 06 P 3/66

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **AUSLEGESCHRIFT** A3

⑪

633 145 G

⑳ Gesuchsnummer: 13946/77

⑦ Patentbewerber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

㉒ Anmeldungsdatum: 15.11.1977

⑦ Erfinder:
Dr. Wolfgang Harms, Leverkusen (DE)
Dr. Klaus Wunderlich, Leverkusen (DE)
Dr. Klaus von Oertzen, Köln 80 (DE)

③ Priorität(en): 16.11.1976 DE 2652119

④ Gesuch bekanntgemacht: 30.11.1982

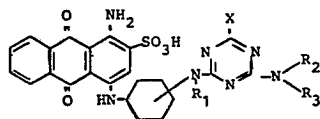
⑦ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

④ Auslegeschrift veröffentlicht: 30.11.1982

⑤ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤ Verfahren zur Herstellung von neuen Anthrachinon-Reaktivfarbstoffen sowie deren Verwendung zum Bedrucken von Fasermaterialien.

⑤ Es werden neue Anthrachinon-Reaktivfarbstoffe der folgenden Formel



hergestellt, worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind. Diese Farbstoffe werden erhalten, indem man entweder entsprechende Aminocyclohexylamino-anthraquinonverbindungen mit Dihalogentriazinarylaminoverbindungen kondensiert oder indem man ein aromatisches Amin mit einem Halogentriazin umsetzt und dann das Reaktionsprodukt mit einer entsprechenden Anthrachinonverbindung behandelt. Ein weiteres Verfahren beruht auf der direkten Umsetzung von Produkten, die aus der Kondensation von Aminohexylaminoanthrachinonverbindungen mit Trihalogentriazinen erhalten wurden, mit den genannten Arylaminoverbindungen.

Die neuen Anthrachinon-Reaktivfarbstoffe werden zum Bedrucken hydroxylgruppenhaltiger und amidgruppenhaltiger Fasermaterialien, insbesondere native und regenerierte Cellulose, Wolle, Seide, synthetische Polyamid- und Polyurethanfasern verwendet und man erhält licht- und nassechte brillante blaue Färbungen und Drucke.



RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

CH 13 946/77

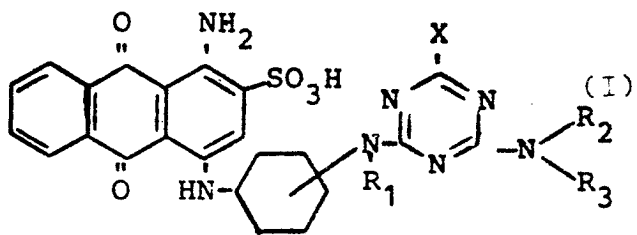
I.I.B. Nr.:

HO 13386

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
X	<p><u>FR - A - 1 220 877</u> (CIE. FRANCAISE DES MATIERES COLORANTES)</p> <p>* Seite 2, rechte Spalte, 2. Absatz; Beispiel 7 *</p> <p>--</p> <p><u>CH - A - 471 207</u> (BAYER)</p> <p>* Patentanspruch; Spalte 2, Zeilen 33-34; Spalte 5, Zeilen 66-67 *</p> <p>-----</p>	1, 2, 4, 5
<p>Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.2)</p> <p>C 09 B 62/06 62/04 62/02 62/00</p>		
<p>Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente:</p> <p>X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung</p> <p>A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund</p> <p>O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P: document intercalaire Zwischenliteratur</p> <p>T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung</p> <p>L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument</p>		
<p>Etendue de la recherche/Umfang der Recherche</p>		
<p>Revendications ayant fait l'objet de recherches alle Recherchierte Patentansprüche:</p> <p>Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches Nicht recherchierte Patentansprüche:</p> <p>Raison: Grund:</p>		
<p>Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche</p> <p>24.9.1979</p>		<p>Examineur I.I.B./I.I.B. Prüfer</p>

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Formel



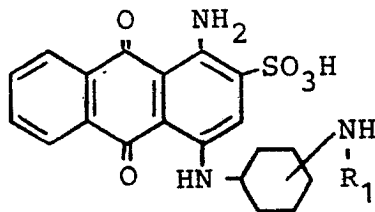
worin

X F, Cl, Br

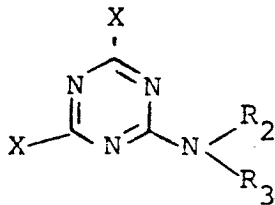
R₁, R₂ H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl und

R₃ gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R₂ oder R₃ mindestens eine wasserlöslichmachende Gruppe aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) Verbindungen der Formel

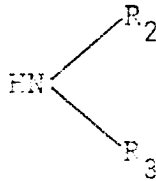


mit Halogentriazinen der Formel

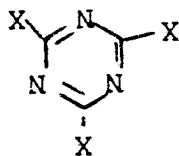


kondensiert, oder

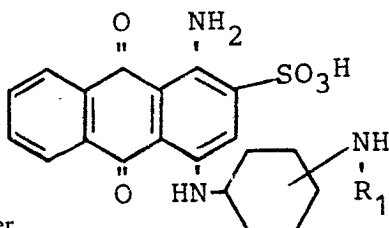
b) in wässrigem Medium 1 Mol eines aromatischen Amins der Formel



mit 1 Mol eines Triazins der Formel

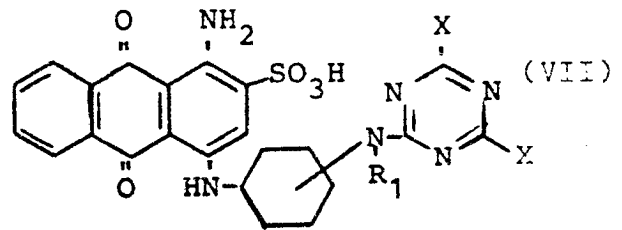


umsetzt und das erhaltene Kondensationsprodukt ohne Zwischenisolierung mit 1 Mol einer Anthraquinonverbindung der Formel



umsetzt, oder

c) Verbindungen der Formel



im Molverhältnis 1:1 mit Aminen der Formel

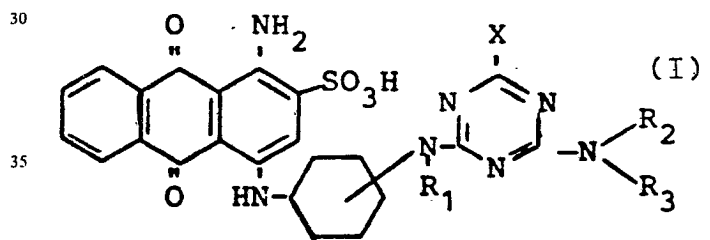


umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Variante a) in wässrigem oder wässrigorganischem Medium bei 0-60°C und pH-Werten von 4-10 durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Variante c) X für Fluor steht.

4. Verwendung der Farbstoffe der Formel



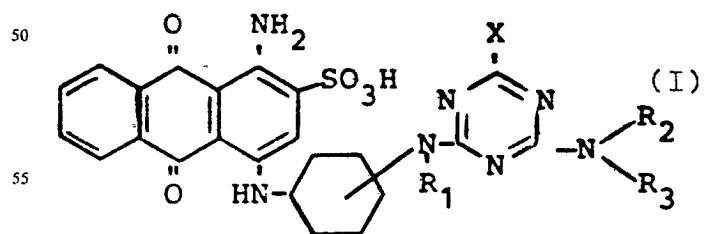
worin

X F, Cl, Br

R₁, R₂ H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl und

R₃ gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl, bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R₂ oder R₃ mindestens eine wasserlöslichmachende Gruppe aufweist, zum Bedrucken hydroxylgruppenhaltiger und amidgruppenhaltiger Fasermaterialien.

5. Mit den Farbstoffen der Formel



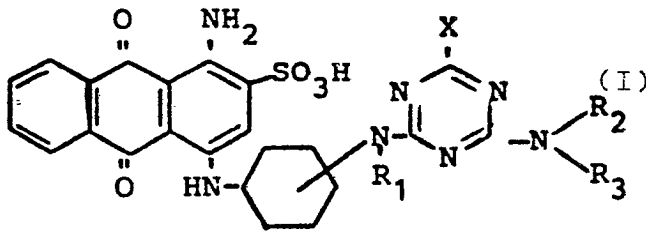
worin

X F, Cl, Br

R₁, R₂ H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl und

R₃ gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R₂ oder R₃ mindestens eine wasserlöslichmachende Gruppe aufweist, gemäss Anspruch 4 bedruckte hydroxylgruppenhaltige und amidgruppenhaltige Fasermaterialien.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von neuen Reaktivfarbstoffen der Formel



worin

X F, Cl, Br

R₁, R₂ H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl

R₃ gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl, wobei mindestens einer der Reste R₂ oder R₃ mindestens eine wasserlöslichmachende Gruppe aufweist.

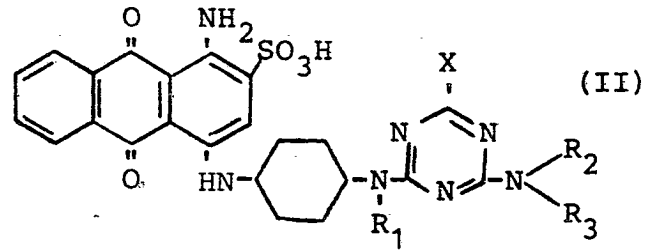
Geeignete Reste R₁ sind beispielsweise H, -CH₃, -C₂H₅, -CH₂CH₂OH und -CH₂CH₂OSO₃H.

Geeignete Reste R₂ sind beispielsweise H, -CH₃, -C₂H₅, -CH₂SO₃H, -CH₂COOH, -CH₂CH₂SO₃H, -CH₂CH₂-CH₂-COOH, -CH₂CH₂OH, -CH₂CH₂OSO₃H.

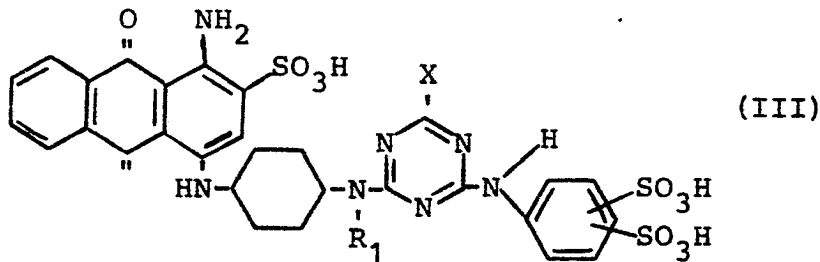
Geeignete Reste R₃ sind beispielsweise Phenyl, 2-, 3- oder 4-Sulfophenyl, 2,4-, 2,5- oder 3,5-Disulfophenyl, 2-, 3-

oder 4-Carboxyphenyl, 2-Carboxy-4- oder -5-sulfophenyl, 3-Carboxy-5-sulfophenyl, 2-Methyl-4,5-disulfophenyl, 4-Methyl-2- oder -3-sulfophenyl, 2-Methyl-4- oder -5-sulfophenyl, 2,6-Dimethyl-3- oder -4-sulfophenyl, 2,4-Dimethyl-6-sulfophenyl, 2-Chlor-4- oder -5-sulfophenyl, 3-Chlor-2-methyl-6-sulfophenyl, 4-Methoxy-2- oder -3-sulfophenyl, 2-Methoxy-5-sulfophenyl, 2-(β-Hydroxyäthoxy)-5-sulfophenyl, 4-(β-Hydroxyäthoxy)-2-sulfo- oder -3-sulfophenyl, 4-Sulfo-methylphenyl, 1,5-, 2,6-, 4,8-, 5,7- oder 6,8-Disulfo-2-naphthyl, 2,4-, 3,7-, 3,8-, 4,8-, 5,7- oder 6,8-Disulfo-1-naphthyl, 1,5,7- oder 3,6,8-Trisulfo-2-naphthyl und 3,5,7- oder 3,6,8-Trisulfo-1-naphthyl.

Bevorzugte erfindungsgemäss herstellbare Farbstoffe im Rahmen der Farbstoffe (I) sind solche der Formel



und solche der Formel



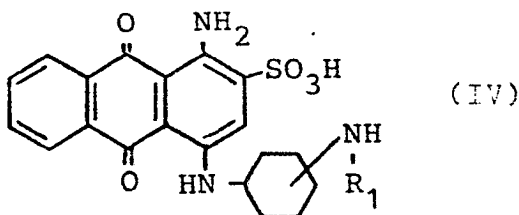
insbesondere solche der Formel II-III, worin X = F.

Die französische Patentschrift Nr. 1 220 877 bezieht sich auf ein Verfahren zur Fixierung und Metallisierung von Farbstoffen auf Fasern sowie auf neue Farbstoffe, die für dieses Verfahren geeignet sind. Die Komplexbildung mit Metallen nach erfolgter Fixierung ist ein zwingender Schritt. Dies hat mit den hier beschriebenen Farbstoffen der Formel I nichts zu tun. Die erfindungsgemässen Farbstoffe der Formel I sind nicht metallisierbar.

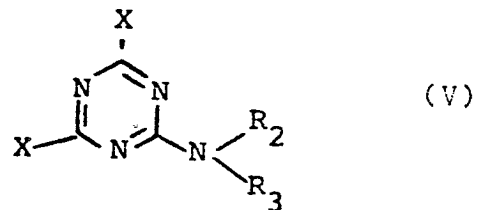
Die Hauptformel I in der Schweizer Patentschrift Nr. 471 207 schreibt zwingend eine Substitution des Anthraquinonteils des Farbstoffmoleküls durch zwei SO₃H-Gruppen vor, die erfindungsgemässen Farbstoffe der Formel I haben definitionsgemäss jedoch nur eine SO₃H-Gruppe im Anthraquinonteil des Farbstoffmoleküls.

Die neuen Farbstoffe werden erfindungsgemäss erhalten, indem man

a) Verbindungen der Formel

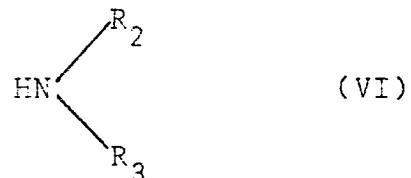


mit Halogentriazinen der Formel

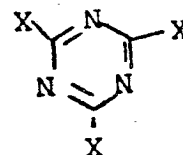


50 kondensiert, oder

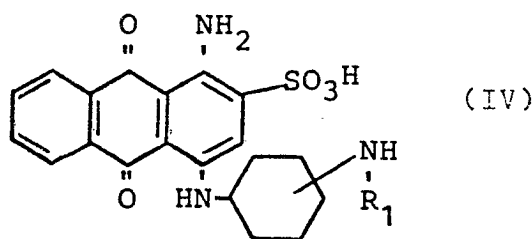
b) in wässrigem Medium 1 Mol eines aromatischen Amins der Formel



mit 1 Mol eines Triazins der Formel

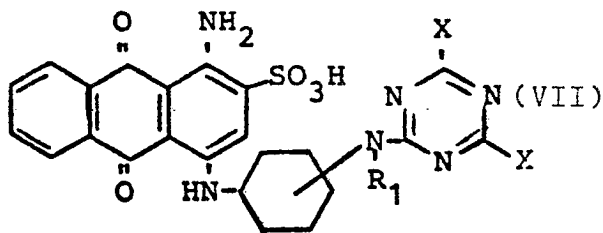


umsetzt und das erhaltene Kondensationsprodukt ohne Zwischenisolierung mit 1 Mol einer Anthrachinonverbindung der Formel

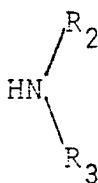


umsetzt, oder

c) Verbindungen der Formel



im Molverhältnis 1:1 mit Aminen der Formel



umsetzt.

Für die Kondensation geeignete Verbindungen der Formel V sind beispielsweise 2,4-Difluor-6-(2', 3'- oder 4'-sulfophenylamino)-triazin, 2,4-Difluor-6-(2', 4', 2', 5', 3', 4'- oder 3', 5'-disulfophenylamino)-triazin, 2,4-Difluor-6-(1', 5', 2', 6', 4', 8', 5', 7'- oder 6', 8'-disulfo-2'-naphthylamino)-triazin, 2,4-Difluor-6-(2', 4', 3', 7', 3', 8', 4', 8', 5', 7'- oder 6', 8'-disulfo-1'-naphthylamino)-triazin, 2,4-Difluor-6-(1', 5', 7'- oder 3', 6', 8'-trisulfo-2'-naphthylamino)-triazin, 2,4-Difluor-6-(3', 5', 7'-trisulfo-2'-naphthylamino)-triazin, 2,4-Difluor-6-(2', 3'- oder 4'-carboxyphenylamino)-triazin, 2,4-Difluor-6-(2'-carboxy-4'- oder -5'-sulfophenylamino)-triazin, 2,4-Difluor-6-(3'-carboxy-5'-sulfophenylamino)-triazin, 2,4-Difluor-6-(2'-methyl-4'- oder -5'-sulfophenylamino)-triazin, 2,4-Difluor-6-(4'-methyl-2'- oder -3'-sulfophenylamino)-triazin, 2,4-Difluor-6-(2'-methyl-4', 5'-disulfophenylamino)-triazin, 2,4-Difluor-6-(2', 6'-dimethyl-3'-sulfo- oder -2', 4'-dimethyl-6'-sulfophenylamino)-triazin, 2,4-Difluor-6-(4'-methoxy-2'-sulfo- oder -4'-methoxy-3'-sulfo- oder -2'-methoxy-5'-sulfophenylamino)-triazin, 2,4-Difluor-6-(2'-β-hydroxyäthoxy-5'-sulfo- oder 4'-β-hydroxyäthoxy-2'-sulfo- oder -4'-β-hydroxyäthoxy-3'-sulfophenylamino)-triazin, 2,4-Difluor-6-(2', 3'- oder 4'-sulfophenylmethylamino)-triazin, 2,4-Difluor-6-(2'-carboxy-5'-sulfophenylmethylamino)-triazin, 2,4-Difluor-6-(3'- oder 4'-sulfomethylphenylamino)-triazin, 2,4-Difluor-6-[N-(sulfo-methyl)-phenylamino]-triazin, 2,4-Difluor-6-[3'-sulfo-N-(carboxymethyl)-phenylamino]-triazin sowie die analogen 2,4-Dichlor- oder 2,4-Dibrom-6-arylamino-triazine.

Die Umsetzung der Aminocyclohexylaminoanthrachinonverbindungen (IV) mit den Dihalogen-triazinylarylaminoverbindungen (V) wird vorzugsweise in wässrigem oder organisch-wässrigem Medium bei Temperaturen von

– 10 °C bis 80 °C, vorzugsweise bei 0–50 °C, und bei pH-Werten von 5–10, vorzugsweise 6,0–9,0, in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel, wie wässrigen Alkalihydroxid-, Alkalicarbonat- oder Alkaliphosphatlösungen, durchgeführt.

Die Herstellung der 2,4-Dihalogen-6-arylaminoverbindungen (V) kann zum Beispiel durch Kondensation von 2,4,6-Trihalogen-triazinen mit Arylaminen der Formel



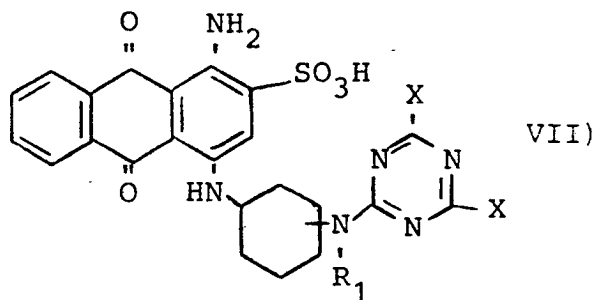
wobei

R₂ und R₃ die oben angegebene Bedeutung haben, in wässrigem, wässrig-organischem oder organischem Medium in Gegenwart basischer Kondensationsmittel, wie z. B. wässriger Alkalihydroxid-, Alkalicarbonat-, Alkalihydrogencarbonat-, Alkaliphosphatlösungen oder N,N-Dialkylanilinen oder Trialkylaminen, erfolgen.

Weiterhin können die Difluor-triazinylarylaminoverbindungen (V) nach den in der Deutschen Offenlegungsschrift 1 644 616 angegebenen Methoden gewonnen werden.

Eine besonders bevorzugte und zweckmäßige Methode besteht darin, die durch Kondensation von 2,4,6-Trihalogen-triazinen mit Arylaminen erhaltenen Lösungen der Reaktivkomponenten (V) ohne Zwischenisolierung direkt mit den Aminocyclohexylaminoanthrachinonverbindungen (IV) umzusetzen.

Nach einer anderen Herstellungsweise kann man die neuen Reaktivfarbstoffe (I) auch dadurch herstellen, dass man die Aminocyclohexylaminoanthrachinonverbindungen (IV) in wässrigem bzw. wässrig-organischem oder organischem Medium mit 2,4,6-Trihalogen-triazinen zu Zwischenprodukten der Formel



worin

R₁ die oben angegebene Bedeutung hat, umsetzt und diese reaktiven Farbstoffzwischenprodukte in einem zweiten Reaktionsschritt mit den Arylaminoverbindungen (VI) kondensiert.

Die neuen Farbstoffe sind äusserst wertvolle Produkte, die sich für verschiedenste Anwendungszwecke eignen. Als wasserlösliche Verbindungen finden sie bevorzugtes Interesse für das Färben hydroxylgruppenhaltiger und stickstoffhaltiger Textilmaterialien, insbesondere von Textilmaterialien aus nativer und regenerierter Cellulose, ferner aus Wolle, Seide, synthetischen Polyamid- und Polyurethanfasern.

Die genannten Materialien werden gewöhnlich nach den für Reaktivfarbstoffe üblichen Verfahren gefärbt oder bedruckt. Man erhält licht- und nassechte brillante blaue Färbungen und Drucke.

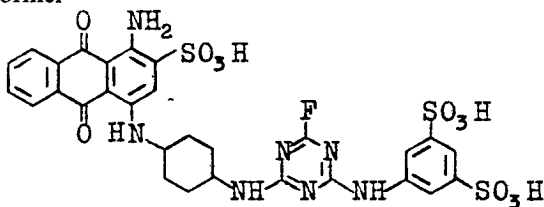
Bei Temperaturangaben in den Beispielen handelt es sich um °C. Die Formeln der Farbstoffe in der Beschreibung und

den Beispielen sind die der freien Säuren. Die Farbstoffe werden im allgemeinen in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere der Natrium- oder Kaliumsalze isoliert und angewandt.

Beispiel 1

A. 11,4 g 5-Aminobenzol-1,3-disulfonsäure werden in 500 ml Wasser durch Zugabe von 2n Sodalösung bis zum pH-Wert von 4 gelöst. Man lässt bei 0–5 °C in 5 Minuten 7,0 g 2,4,6-Trifluortriazin zutropfen und hält durch weitere Zugabe von Sodalösung den pH-Wert auf 3,5–4,0. 10 Minuten nach dem Eintropfen des Cyanurfluorids ist die Kondensation beendet, was sich durch Stillstand des Sodaverbrauches zu erkennen gibt.

B. 13,4 g 1-Amino-4-(4'-aminocyclohexylamino)-anthraquinon-2-sulfonsäure werden unter Zusatz von 44 ml 2n Natronlauge in 300 ml Wasser durch Erwärmen auf 65–70 °C gelöst. Man kühlt die Lösung auf 0–5 °C ab und fällt den Farbkörper durch Herunterstellen des pH-Wertes auf 8,5 mit 6,5 ml konz. Salzsäure als feinteilige Suspension aus. Nun lässt man die Lösung des Kondensationsproduktes A in etwa 15 Minuten zulaufen und hält bei 0–5 °C den pH-Wert im Reaktionsgemisch mit 2n Natronlauge auf 8,2–8,5. Nach 2 Stunden ist diese zweite Kondensationsstufe beendet und eine klare Lösung entstanden. Den erhaltenen Farbstoff der Formel



salzt man bei 20 °C mit 200 g Kaliumchlorid aus, saugt ihn ab und wäscht ihn mit 20%iger Kaliumchloridlösung. Nach dem Trocknen bei 50 °C im Vakuum erhält man 31 g Farbstoff.

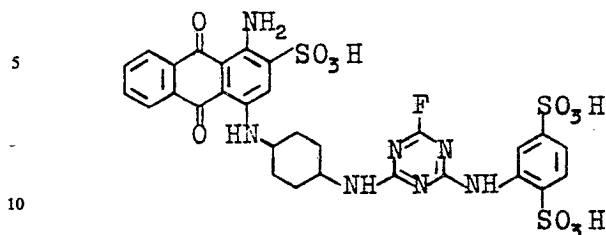
C. 50 g Baumwollstrang werden in 1 Liter Färbeflotte, die 1,5 g obigen Farbstoffes enthält, gefärbt, indem man innerhalb 30 Minuten auf 40 °C heizt, 50 g Kochsalz in mehreren Anteilen zugibt, anschliessend 20 g Soda zuzufügt und 60 Minuten bei dieser Temperatur behandelt. Nach dem Spülen, kochenden Seifen und Trocknen erhält man eine sehr brillante blaue Färbung von ausgezeichneter Licht- und Nassechtheit.

Beispiel 2

A. 24,0 g 2-Aminobenzol-1,4-disulfonsäure werden in 200 ml Wasser bei 0–5 °C durch Zugabe von etwa 65 ml 2n Soda bis zum pH-Wert von 4,5 gelöst. Die Lösung wird innerhalb 10 Minuten tropfenweise mit 14,5 g 2,4,6-Trifluortriazin versetzt und der pH-Wert mit 2n Sodalösung auf 4,2–4,5 gehalten. 10 Minuten nach Eintropfen ist die Kondensation beendet, es sind etwa 76 ml 2n Sodalösung verbraucht.

B. 28,3 g 1-Amino-4-(4'-aminocyclohexylamino)-anthraquinon-2-sulfonsäure werden mit 45 ml 4n Natronlauge in 600 ml Wasser durch Erwärmen auf 65 °C gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf 0–5 °C fällt man den Farbkörper durch Herunterstellen des pH-Wertes auf 8,5–9,0 mittels 13 ml konz. Salzsäure in feinteiliger Form aus und lässt jetzt sofort die unter A hergestellte Lösung des 2-(2',4'-difluortriazinylamino)-benzol-1,4-disulfonsäuren Natriums in ca. 20 Minuten bei 0–5 °C zulaufen. Der pH-Wert wird durch Zutropfen von 2n Natronlauge weiter auf 8,2–8,5 gehalten. Man führt die Kondensation durch zweistündiges Nachrühren bei 0–5 °C zu Ende und lässt dann die entstandene Farbstofflösung in eine auf 40 °C erwärmte Mischung von 300 ml gesättigter Kaliumchloridlösung und 300 g Ka-

liumchlorid einlaufen. Der ausgefällte Farbstoff, welcher der Formel



entspricht, wird abgesaugt und mit 20%iger Kaliumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum bei 50 °C erhält man 72,5 g eines Farbstoffes, der Baumwolle nach dem im Beispiel 1 C beschriebenen Verfahren in sehr brillantem Blauton von hoher Lichtechtheit und ausgezeichneten Nassechtheiten färbt.

C. Man kann die Färbung von Cellulosematerialien auch auf folgende Weise ausführen:

100 g Baumwollgewebe werden bei Raumtemperatur mit einer wässrigen Lösung, die 3% des Farbstoffes, 15 g/Liter Natriumhydrogencarbonat und 150 g/Liter Harnstoff enthält, foulardiert, zwischengetrocknet, 2 Minuten auf 140 °C erhitzt, danach gespült und kochend geseift. Das Gewebe wird in äusserst brillanten, sehr licht- und nassechten Blautönen gefärbt.

Anstatt das zwischengetrocknete Gewebe auf 140 °C zu erhitzen, kann man es auch bei 105 °C 2 Minuten dämpfen, um ähnliche Färbungen zu erhalten.

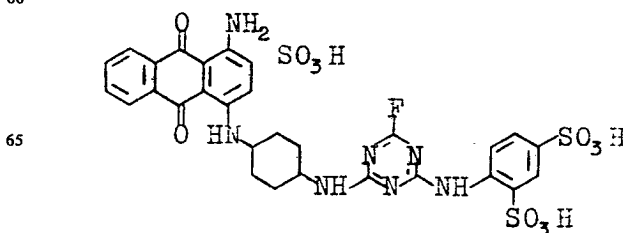
D. Eine weitere Variante zur Färbung von Cellulosematerialien besteht in folgendem Verfahren:

100 g Baumwollgewebe werden bei Raumtemperatur mit einer wässrigen Lösung, die 30 g/Liter Farbstoff und 20 g/Liter Soda enthält, auf einem Foulard so geklotzt, dass die Flottenaufnahme des Gewebes 80% seines Trockengewichtes beträgt. Man rollt das Gewebe auf und bewahrt es 24 Stunden bei 25 °C so auf, dass keine Feuchtigkeit entweichen kann. Anschliessend wird das Gewebe gespült, kochend geseift und getrocknet. Man erhält ebenfalls eine sehr brillante, licht- und nassechte Blaufärbung.

Beispiel 3

A. 11,4 g 4-Aminobenzol-1,3-disulfonsäure werden in 300 ml Wasser bei pH 3,5 gelöst. Nach Abkühlung auf 0–5 °C lässt man in 5 Minuten 7,0 g 2,4,6-Trifluortriazin zutropfen und hält den pH-Wert durch Zugabe von 1n Dinatriumhydrogenphosphatlösung auf 3,5–4,0. Einige Minuten nach Zusammengeben der Komponenten ist die Kondensation beendet.

B. 13,4 g 1-Amino-4-(4'-aminocyclohexylamino)-anthraquinon-2-sulfonsäure werden in der in Beispiel 1 A beschriebenen Weise in 300 ml Wasser gelöst und bei 0–5 °C ausgefällt. Man lässt nun die obige Lösung von 4-(2',4'-difluortriazinylamino)-benzol-1,3-disulfonsäure bzw. deren Natriumsalz in 15 Minuten zulaufen, hält währenddessen die Temperatur weiter auf 0–5 °C und den pH-Wert mittels 2n Natronlauge auf 7,7–8,2. Nach beendeter Umsetzung (dünn-schichtchromatographische Kontrolle) wird die Farbstofflösung auf 20 °C erwärmt und der Farbstoff der Formel



durch Zusatz von 230 g Kaliumchlorid ausgesalzen. Man saugt ihn ab, wäscht mit 15%iger Kaliumchloridlösung und erhält nach dem Trocknen bei 50 °C im Vakuum 33 g eines blauen Pulvers.

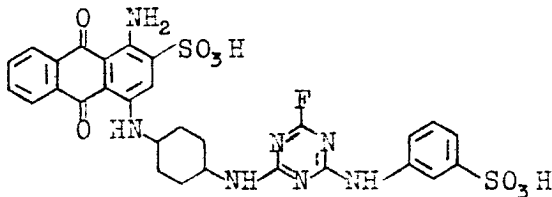
C. Man bedruckt Cellulosegewebe mit einer Druckpaste, die im Kilogramm 40 g des obigen Farbstoffes, 100 g Harnstoff, 300 ml Wasser, 500 g Alginatverdickung sowie 20 g Soda enthält und die mit Wasser auf 1 Kilogramm aufgefüllt wurde, trocknet, dämpft 1 Minute bei 105 °C, spült mit heissem Wasser und seift anschliessend kochend, spült und trocknet. Auf diese Weise wird ein brillanter blauer Druck von sehr guter Nass- und Lichtehtheit erhalten.

Beispiel 4

A. 7,9 g 3-Aminobenzolsulfonsäure werden bei pH 4,0 in 300 Teilen Wasser gelöst. Man lässt bei 0–5 °C 6,8 g 2,4,6-Trifluortriazin in 5 Minuten zutropfen und hält den pH-Wert mit 2n Sodalösung auf 3,5. Nach 5–10 minutenlangem Nachrühren ist die Kondensation abgeschlossen.

B. 13,4 g 1-Amino-4-(4'-aminocyclohexylamino)-anthrachinon-2-sulfonsäure werden in 600 ml Wasser und 44 ml 2n Natronlauge bei 65 °C gelöst, die Lösung auf 20 °C abgekühlt und mit Salzsäure auf pH 8,5 gestellt. Zur entstandenen Suspension lässt man bei 20 °C die Lösung des obigen Kondensationsproduktes A zulaufen und hält mit 2n Natronlauge den pH-Wert auf 8,0–8,5.

Man rührt unter Aufrechterhaltung des pH-Wertes etwa 2 Stunden nach und salzt dann den erhaltenen Farbstoff der Formel



durch Zusatz von 140 g Kaliumchlorid aus. Nach Absaugen, Waschen mit 10%iger Kaliumchloridlösung und Trocknung bei 50 °C im Vakuum werden 31 g Farbstoff erhalten, der Baumwolle nach dem im Beispiel 1 C beschriebenen Verfahren in sehr brillanten Blautönen von ausgezeichneter Licht- und Nassehtheit färbt.

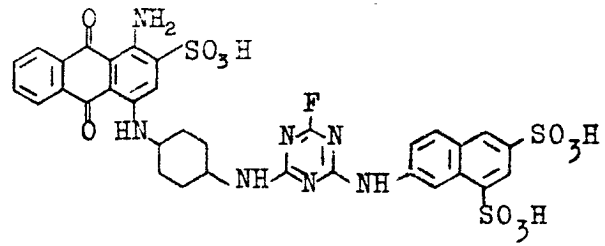
Beispiel 5

A. 6,9 g 7-Aminonaphthalin-1,3-disulfonsäure werden in 150 ml Wasser mit Soda bei pH 3,5 gelöst und nach Abkühlen der Lösung auf 0–5 °C in 5 Minuten tropfenweise mit 3,5 g 2,4,6-Trifluortriazin versetzt. Gleichzeitig hält man den pH-Wert mit 1n Sodalösung auf 3,2–3,5.

5 Minuten nach Eintropfen des Cyanofluorids ist die Umsetzung beendet.

B. 6,7 g 1-Amino-4-(4'-aminocyclohexylamino)-anthrachinon-2-sulfonsäure werden in 180 ml Wasser und 44 ml 1n Natronlauge bei 65 °C gelöst. Man kühlt die Lösung auf 20 °C ab und stellt auf Salzsäure einen pH-Wert von 8,5 ein.

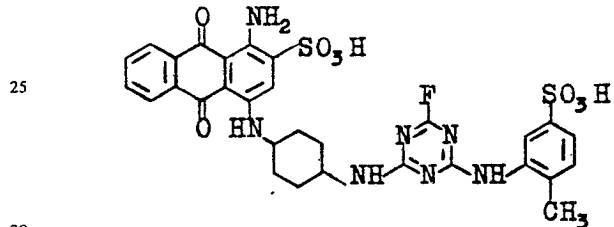
Zu der Suspension der Anthrachinonverbindung lässt man die Lösung des unter A hergestellten Kondensationsproduktes innerhalb von 10 Minuten zulaufen und hält im Reaktionsgemisch mit 1n Natronlauge den pH-Wert auf 8,0–8,5. Nach etwa zweistündigem Nachrühren ist die Kondensation zum Reaktivfarbstoff beendet. Aus der entstandenen Lösung salzt man den Farbstoff der Formel



mit 80 g Natriumchlorid aus, wäscht ihn nach Absaugen mit 15%iger Natriumchloridlösung und erhält nach dem Trocknen bei 50 °C im Vakuum 18 g eines Farbstoffes, der Baumwolle nach dem in Beispiel 2 C beschriebenen Färbeverfahren in sehr brillanten nassehten Blautönen färbt.

Beispiel 6

Setzt man anstelle der 7,9 g 3-Aminobenzolsulfonsäure des Beispiels 4 hier 8,7 g 2-Amino-toluol-4-sulfonsäure ein und verfährt im übrigen wie dort beschrieben, so erhält man 30,6 g eines salzhaltigen Farbstoffes der Formel



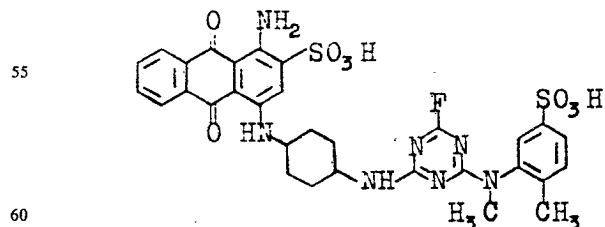
welcher in seinen coloristischen Eigenschaften dem Farbstoff des Beispiels 4 sehr ähnlich ist.

Beispiel 7

A. 7,9 g 2-Aminobenzolsulfonsäure werden in 200 ml Wasser bei 0–5 °C und pH 3,5–4,0 mit 6,8 g 2,4,6-Trifluortriazin kondensiert.

B. 13,4 g Hydroparabromsäure werden in 300 ml Wasser mit 44 ml 2n Natronlauge bei 65 °C gelöst und nach Abkühlen auf 20 °C durch Herunterstellen des pH-Wertes auf 8,5 in feinteiliger Form ausgefällt. Zu der Suspension gibt man die Difluortriazinylaminobenzolsulfonsäurelösung A hinzu und hält mittels 2N Natronlauge den pH-Wert auf 8,0–8,5.

Nach etwa 2 Stunden ist die Umsetzung des Anthrachinonproduktes mit der Reaktivkomponente abgeschlossen. Man lässt nun die erhaltene Farbstofflösung bei 40 °C in eine Mischung von 200 ml gesättigter Kaliumchloridlösung und 200 g Kaliumchlorid einlaufen. Man saugt den ausgefällten Farbstoff ab, wäscht ihn mit 15%iger Kaliumchloridlösung und trocknet ihn im Vakuum bei 50 °C. Man erhält ca. 36 g eines salzhaltigen Farbstoffes, welcher der Formel



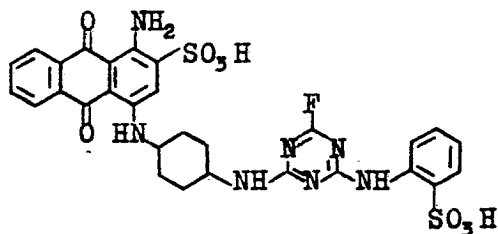
entspricht und Baumwolle nach dem in Beispiel 1 C beschriebenen Färbeverfahren in brillanten lichtehten Blautönen färbt.

Beispiel 8

A. 9,2 g 2-Methylaminotoluol-4-sulfonsäure werden in 150 ml Wasser bei pH 3,5 gelöst. Man lässt zu der Lösung

bei 0–5 °C 6,8 g 2,4,6-Trifluortriazin in 5 Minuten zutropfen und hält dabei den pH-Wert mit 1n Dinatriumhydrogenphosphatlösung auf 3,5. 10 Minuten später ist die Kondensation beendet.

B. 13,4 g 1-Amino-4-(4'-aminocyclohexylamino)-anthrachinon-2-sulfonsäure werden in 300 ml Wasser in der in Beispiel 7 beschriebenen Weise gelöst und bei 0–5 °C in feinteiliger Form wieder ausgefällt. Anschliessend lässt man die Lösung der unter A hergestellten Reaktivkomponente in 5 Minuten zulaufen und hält im Reaktionsgemisch mit 1n Natronlauge den pH-Wert auf 8,0–8,3. Wenn der Natronlaugeverbrauch praktisch zum Stillstand gekommen ist (dünnschichtchromatographische Kontrolle des Reaktionsverlaufes), lässt man die erhaltene Farbstofflösung bei 20 °C zu einer Mischung von 200 ml gesättigter Kaliumchloridlösung und 200 g Kaliumchlorid zulaufen und rührt die Farbstoffsuspension 2 Stunden nach. Nach dem Absaugen und Waschen des Filterkuchens mit 15%iger Kaliumchloridlösung sowie Trocknen des Produktes bei 40 °C im Vakuum erhält man etwa 29 g salzhaltigen Farbstoff, welcher der Formel



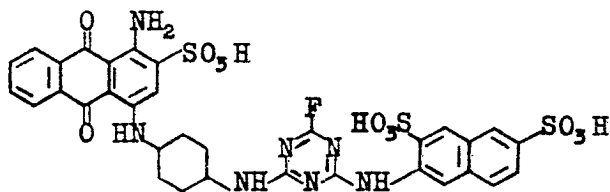
entspricht und Baumwolle nach den oben beschriebenen Färbetechniken in sehr brillanten, lichtechten Blautönen färbt.

Beispiel 9

A. 8,7 g 7-Aminonaphthalin-1,3,6-trisulfonsäure werden in 150 ml Wasser mittels Soda bei pH 4,0 gelöst. Man kühlt auf 0–5 °C ab und lässt in 5 Minuten 3,3 g 2,4,6-Trifluortriazin zutropfen. Dabei wird der pH-Wert durch gleichzeitige Zugabe von 1n Sodalösung auf 4,0–4,5 gehalten und die Umsetzung durch kurzes Nachrühren in wenigen Minuten zu Ende geführt.

B. 6,7 g 1-Amino-4-(4'-aminocyclohexylamino)-anthrachinon-2-sulfonsäure werden mit 44 ml 1n Natronlauge in 200 ml Wasser bei 65 °C gelöst. Man kühlt auf 0–5 °C ab und fällt die Anthrachinonverbindung durch Einstellen eines pH-Wertes von 8,5 in feinteiliger Form aus. Anschliessend wird die Lösung der Difluortriazinylaminonaphthalintrisulfonsäure in 5–10 Minuten zu der Farbstoffsuspension zutropft und der pH-Wert mit 1n Natronlauge auf 8,2–8,5 gehalten. Man lässt nun die Temperatur im Laufe von 2 Stunden auf 20 °C steigen, wonach die Kondensation beendet ist.

Man stellt den pH-Wert mittels Salzsäure auf 7,5. Die erhaltene Lösung des Farbstoffes der Formel



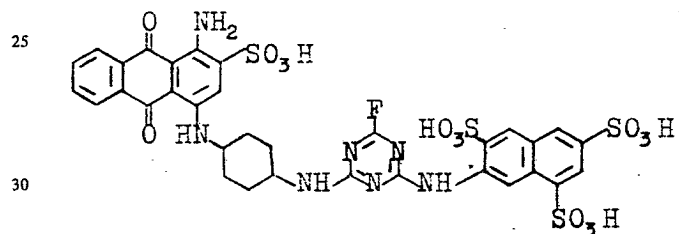
wird in 200 ml gesättigte Kaliumchloridlösung eingetropft. Im Gleichmass mit dem Eintropfen werden 175 g Kaliumchlorid zu der anfallenden Farbstoffsuspension zugesetzt. Man saugt den ausgefallenen Farbstoff ab, wäscht ihn mit 20%iger Kaliumchloridlösung und trocknet ihn bei 50 °C im Vakuum. Man erhält etwa 16 g eines salzhaltigen Farbstoff-

es, der auf Baumwolle im Druckverfahren des Beispiels 3 C brillante nassechte Drucke ergibt.

Beispiel 10

A. 6,8 g 3-Aminonaphthalin-2,7-disulfonsäure werden bei pH 4,5 in 150 ml Wasser gelöst und die Lösung auf 0–5 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur lässt man 3,4 g 2,4,6-Trifluortriazin innerhalb von 5 Minuten zutropfen und hält den pH-Wert mit 1n Sodalösung auf 4,0–4,3. 10 Minuten nach dem Eintropfen ist die Umsetzung zu Ende gekommen, was sich durch einen Stillstand des Sodaverbrauches anzeigt.

B. 6,7 g 1-Amino-4-(4'-aminocyclohexylamino)-anthrachinon-2-sulfonsäure werden in 200 ml Wasser und 22 ml 2n Natronlauge bei 65 °C gelöst. Man kühlt auf 20 °C ab, setzt zu der Lösung 70 ml Aceton und stellt den pH-Wert mit Salzsäure auf 9,5. Nun wird die Lösung obiger Reaktivkomponente A zu der Lösung der Anthrachinonverbindung in etwa 5 Minuten zutropft und in dem Reaktionsgemisch ein pH-Wert von 8,0–8,5 mittels 1n Natronlauge gehalten. Nach etwa 1 Stunde ist die Umsetzung beendet. Nach Zutropfen von 300 ml gesättigter Kaliumchloridlösung wird der erhaltene Farbstoff der Formel



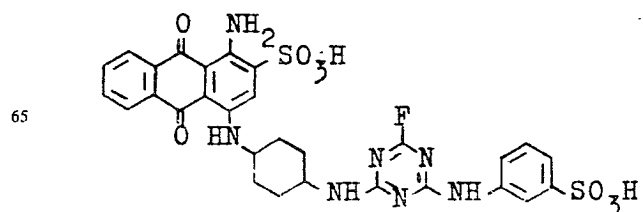
abgesaugt und mit 300 ml 10%iger Kaliumchloridlösung gewaschen. Nach Vakuumtrocknung bei 50 °C erhält man etwa 14,8 g salzhaltigen Farbstoff, der Baumwolle nach den bekannten Färbeverfahren in nass- und lichtechten Brillantblautönen färbt.

Beispiel 11

A. 7,1 g 1-Amino-4-(4'-aminocyclohexylamino)-anthrachinon-2-sulfonsäure werden in 120 ml Wasser und 10 ml 4n Natronlauge bei 70 °C gelöst. Man kühlt die Lösung ab, setzt bei 20 °C 120 ml Aceton hinzu und stellt nun eine Temperatur von 0–5 °C und mittels 7,5 ml konz. Salzsäure einen pH-Wert von 7,5 ein.

Innerhalb von 5 Minuten werden zur Lösung der Anthrachinonkomponente 3,5 g 2,4,6-Trifluortriazin zutropft und der pH-Wert der Lösung mit 1n NaOH auf 6,5–7,0 gehalten. 10 Minuten nach Eintropfen ist die Kondensation beendet.

B. Man lässt nun zu der Lösung des Zwischenproduktes eine neutralisierte Lösung von 3,7 g 3-Amino-benzolsulfonsäure zulaufen und hält den pH-Wert weiter auf 6,5–7,0. Man lässt die Temperatur im Laufe von 2 Stunden auf 20 °C steigen und erhitzt anschliessend unter Einhaltung obigen pH-Wertes noch 4 Stunden auf 40 °C. Die Farbstofflösung wird nun mit 350 ml gesättigter Kaliumchloridlösung versetzt, der ausgefallene Farbstoff abgesaugt und mit 15%iger Kaliumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknung bei 40 °C im Vakuum erhält man ein Produkt, welches den Farbstoff der Formel



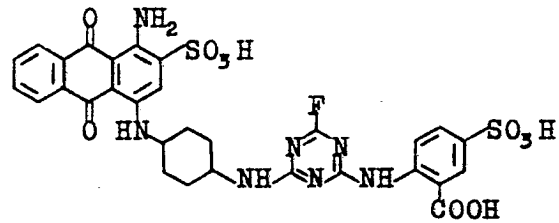
enthält und Cellulosefasern nach den oben beschriebenen Färbeverfahren in brillanten Blautönen färbt.

C. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man, wenn man anstelle der unter A. genannten 4'-Aminoverbindung 13,4 g 1-Amino-4-(2'-amino-cyclohexylamino)-anthrachinon-2-sulfonsäure einsetzt.

Beispiel 12

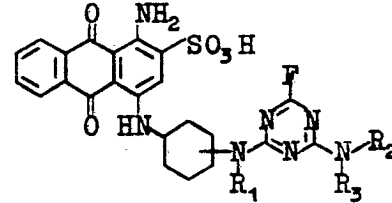
A. 9,6 g 2-Amino-5-sulfobenzoesäure werden in 200 ml Wasser bei pH 5 gelöst. Durch Zutropfen von 6,8 g Cyanurfluorid bei 0–5 °C und Einhalten des pH-Wertes von 4,4–4,6 mit 2n Sodalösung wird eine Kondensation zur weiter umsetzbaren Difluortriazinylamino-sulfobenzoesäure durchgeführt.

B. 13,4 g 1-Amino-4-(4'-aminocyclohexylamino)-anthrachinon-2-sulfonsäure werden in 300 ml Wasser und 44 ml 2n Natronlauge bei 65 °C gelöst und durch Abkühlen auf 0–5 °C und Einstellen des pH-Wertes auf 8,5 feinteilig wieder ausgefällt. Man lässt nun die unter A. hergestellte Lösung der Reaktivkomponente in 10 Minuten bei 0–5 °C zutropfen und hält den pH-Wert mit 2n Natronlauge auf 8,2–8,5. Nach etwa zweistündigem Nachrühren unter Einhaltung des obigen pH-Wertes ist die Umsetzung abgeschlossen. Durch anschließendes Einstellen des pH-Wertes auf 6,0, Aussalzen mit 200 g Kaliumchlorid, Absaugen und Trocknen im Vakuum erhält man einen Farbstoff, welcher der Formel



entspricht und Baumwolle nach den oben erwähnten Färbeverfahren in sehr brillanten Blautönen färbt.

In ganz analoger Weise erhält man weitere brillante blaue Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel



R₁ = H oder niederes Alkyl

R₂ = H oder niederes, ggf. substituiertes Alkyl

R₃ = aromatischer Rest mit ggf. wasserlösligmachender

Gruppe, wenn man die in der nachstehenden Tabelle I (linke Spalte) aufgeführten wasserlöslichen aromatischen Aminoverbindungen R₂-NH-R₃ mit 2,4,6-Trifluortriazin kondensiert und die entstandenen reaktiven Zwischenprodukte mit den in der rechten Spalte der Tabelle I stehenden Amino-cyclohexylaminoanthrachinonkomponenten umsetzt.

Tabelle I

Bsp. Nr.	R ₂ -NH-R ₃	Anthrachinonkomponente
13	4-Aminobenzol-1,2-disulfonsäure	1-Amino-4-(4'-aminocyclohexylamino)-anthrachinon-2-disulfonsäure
14	4-Amino-5-methylbenzol-1,2-disulfonsäure	"
15	4-Amino-5-methylbenzol-1,3-disulfonsäure	"
16	2-Amino-3,5-dimethylbenzolsulfonsäure	"
17	3-Amino-2,4-dimethylbenzolsulfonsäure	"
18	3-Amino-4-chlorbenzolsulfonsäure	"
19	2-Amino-4-chlor-3-methylbenzolsulfonsäure	"
20	4-Amino-3-chlorbenzolsulfonsäure	"
21	2-Amino-5-methylbenzolsulfonsäure	"
22	4-Amino-3-methylbenzolsulfonsäure	"
23	3-Äthylamino-4-methylbenzolsulfonsäure	"
24	5-Amino-2-methoxybenzolsulfonsäure	"
25	2-Amino-5-methoxybenzolsulfonsäure	"
26	3-Amino-4-methoxybenzolsulfonsäure	"
27	3-Amino-4-(β-hydroxyäthoxy)-benzolsulfonsäure	"
28	5-Amino-2-(β-hydroxyäthoxy)-benzolsulfonsäure	"
29	5-Aminonaphthalin-1,3-disulfonsäure	"
30	8-Aminonaphthalin-1,3-disulfonsäure	"
31	6-Aminonaphthalin-1,3-disulfonsäure	"
32	3-Aminonaphthalin-1,5-disulfonsäure	"
33	2-Aminonaphthalin-1,5-disulfonsäure	"
34	4-Aminonaphthalin-1,5-disulfonsäure	"
35	8-Aminonaphthalin-1,6-disulfonsäure	"
36	4-Aminonaphthalin-2,6-disulfonsäure	"
37	1-Aminonaphthalin-3,6-disulfonsäure	"
38	4-Aminonaphthalin-1,3-disulfonsäure	"
39	6-Aminonaphthalin-1,3,5-trisulfonsäure	"
40	5-Aminonaphthalin-1,3,7-trisulfonsäure	"
41	2-Aminobenzoessäure	"
42	3-Amino-5-sulfobenzoessäure	"

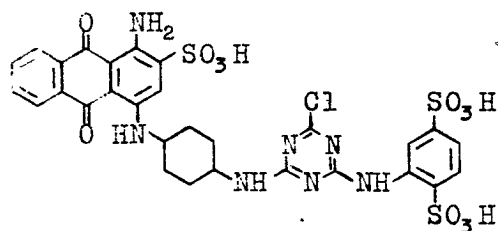
Tabelle I (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R ₂ -NH-R ₃	Anthrachinonkomponente
43	2-Amino-4-sulfobenzoesäure	1-Amino-4-(4'-aminocyclohexylamino)-anthrachinon-2-disulfonsäure
44	2-Methylaminobenzoensäure	"
45	3-Aminophenylmethansulfonsäure	"
46	N-Phenylaminomethansulfonsäure	"
47	4-Aminophenylmethansulfonsäure	"
48	2-Methylamino-4-sulfobenzoesäure	"
49	5-Aminobenzol-1,3-disulfonsäure	1-Amino-4-(3'-aminocyclohexylamino)-anthrachinon-2-sulfonsäure
50	2-Aminobenzol-1,4-disulfonsäure	"
51	5-Aminobenzol-1,3-disulfonsäure	1-Amino-4-[4'-(β-hydroxyäthylamino)-cyclohexylamino]-anthrachinon-2-sulfonsäure
52	2-Aminobenzolsulfonsäure	"
53	2-Aminobenzol-1,4-disulfonsäure	"
54	3-Aminobenzolsulfonsäure	1-Amino-4-[4'-(β-hydrogensulfato-äthylamino)-cyclohexylamino]-anthrachinon-2-sulfonsäure
55	4-Aminobenzolsulfonsäure	"
56	2-Aminobenzolsulfonsäure	"
57	4-Aminobenzol-1,3-disulfonsäure	1-Amino-4-(3'-aminocyclohexylamino)-anthrachinon-2-sulfonsäure
58	3-Methylaminobenzolsulfonsäure	"
59	4-Methylaminobenzolsulfonsäure	"
60	3-Aminobenzolsulfonsäure	1-Amino-4-[4'-(β-hydroxy-γ-sulfopropylamino)-cyclohexylamino]-anthrachinon-2-sulfonsäure
61	2-Aminobenzolsulfonsäure	"
62	2-Aminobenzol-1,4-disulfonsäure	"
63	2-Methylaminotoluol-4-sulfonsäure	"

Beispiel 64

A. 5,3 g 2,4,6-Trichlortriazin werden in 50 ml Aceton gelöst und durch Eintragen von 50 g Eis als Suspension ausgefällt. Man lässt eine neutralisierte Lösung von 7,2 g 2-Aminobenzol-1,4-disulfonsäure in 70 ml Wasser zutropfen und hält bei 0–5 °C mit 2n Sodalösung den pH-Wert auf 4,5–5,0. Nach Verbrauch von etwa 15 ml 2n Sodalösung ist die Kondensation beendet.

B. 9,4 g 1-Amino-4-(4'-aminocyclohexylamino)-anthrachinon-2-sulfonsäure werden in 270 ml Wasser und 13,3 ml 4n Natronlauge bei 65 °C gelöst. Man kühlt die Lösung auf 20 °C ab und fällt den Farbkörper durch Herunterstellen des pH-Wertes auf 8,5 in feinteiliger Form aus. Die unter A hergestellte Lösung des 2-(2',4'-dichlortriazinylamino)-benzol-1,4-disulfosauren Natriums wird in 10 Minuten zu der Suspension zutropft und der pH-Wert mit 1n Natronlauge auf 8,5–8,8 gehalten. Nach Zugabe der Reaktivkomponente wird die Temperatur auf 35 °C gesteigert und die Kondensation bei obigem pH-Wert zu Ende geführt. Die entstandene Farbstofflösung lässt man in eine Mischung von 200 ml gesättigter Kaliumchloridlösung und 110 g Kaliumchlorid bei 40–45 °C einlaufen, rührt einige Zeit nach, saugt den ausgefallenen Farbstoff ab, wäscht ihn mit 20%iger Kaliumchloridlösung und trocknet ihn bei 50 °C im Vakuum. Man erhält etwa 25 g eines salzhaltigen Farbstoffes der Formel



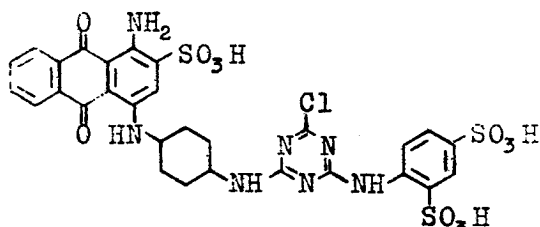
35 der auf Baumwolle nach dem im Beispiel 3 C angegebenen Verfahren sehr lichtechte, brillante, blaue Drucke mit ausgezeichneten Nassechtheiten ergibt.

Einen ähnlichen Farbstoff erhält man, wenn man statt 40 5,3 g Cyanurchlorid 9,1 g 2,4,6-Tribromtriazin mit 2-Aminobenzol-1,4-disulfonsäure kondensiert und die erhaltene Reaktivkomponente mit 1-Amino-4-(4'-aminocyclohexylamino)-anthrachinon-2-sulfonsäure umsetzt.

Beispiel 65

A. 8,3 g 2,4,6-Trichlortriazin werden in 85 ml Aceton gelöst und durch Eintragen von 85 g Eis als Suspension ausgefällt. Man lässt eine Lösung von 11,4 g 4-Amino-benzol-1,3-disulfonsäure in Form des Natriumsalzes in 160 ml Wasser bei 0–5 °C zulaufen und hält den pH-Wert mit 2n Sodalösung auf 4,5–5,5. Nach etwa 3 Stunden ist die Kondensation beendet, der Sodaverbrauch nach Aufnahme von etwa 30 ml 55 2n Sodalösung zum Stillstand gekommen.

B. 15,0 g 1-Amino-4-(4'-aminocyclohexylamino)-anthrachinon-2-sulfonsäure werden in 200 ml Wasser und 13,3 ml 4n Natronlauge bei 65 °C gelöst. Man kühlt dann auf 35 °C ab, gibt 150 ml Aceton zu der Lösung und stellt den pH-Wert mit Salzsäure auf 9,0. Zu der Lösung gibt man jetzt die unter A. hergestellte Natriumsalzlösung der 4-(2',4'-Dichlortriazinylamino)benzol-1,3-disulfonsäure zu und hält den pH-Wert mit 2n Natronlauge auf 8,0–8,5. Die Kondensation 65 wird durch dreistündiges Nachrühren bei 35 °C zu Ende geführt. Man engt die Lösung im Vakuum bei 35–40 °C und zum Schluss 12 Torr auf 350 ml ein. Aus der Lösung wird der Farbstoff der Formel



bei 35 °C mit 100 g Kaliumchlorid ausgesalzen, abgesaugt und mit 20%iger Kaliumchloridlösung gewaschen. Man erhält etwa 31 g Farbstoff, der Baumwolle nach den im Ab-

schnitt 2 C beschriebenen Klotz-Dämpf- oder Klotz-Thermofixierverfahren in sehr licht- und nassechten klaren Blautönen färbt.

In zu den Beispielen 64 und 65 analoger Weise erhält man weitere in brillanten Blautönen färbende Reaktivfarbstoffe, wenn man 2,4,6-Trichlortriazin mit den in der linken Spalte der Tabelle II stehenden wasserlöslichen aromatischen Aminen R_2-NH-R_3 kondensiert und die entstandenen Dichlortriazinylamino-Reaktivkomponenten mit den in der rechten Spalte der Tabelle II aufgeführten Aminocyclohexylamino-anthraquinon-Komponenten umsetzt.

Tabelle II

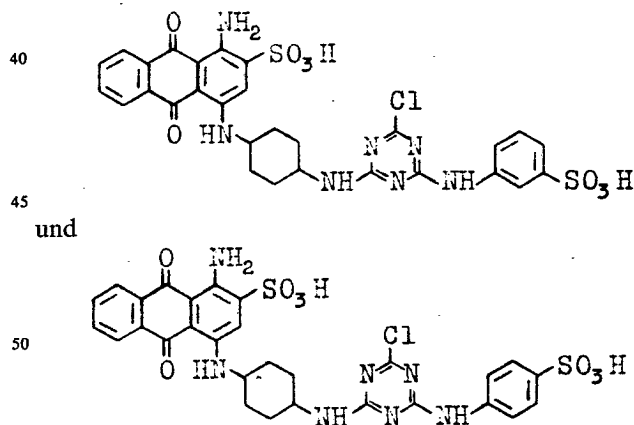
Bsp. Nr.	R_2-NH-R_3	Anthraquinonkomponente
66	4-Amino-5-methylbenzol-1,2-disulfonsäure	1-Amino-4-(4'-aminocyclohexylamino)-anthraquinon-2-sulfonsäure
67	5-Aminobenzol-1,3-disulfonsäure	"
68	4-Aminobenzol-1,2-disulfonsäure	"
69	2-Amino-5-sulfonbenzoesäure	"
70	7-Aminonaphthalin-1,3-disulfonsäure	"
71	2-Methylaminotoluol-4-sulfonsäure	"
72	2-Aminobenzolsulfonsäure	"
73	2-Amino-5-methoxybenzol-sulfonsäure	"
74	N-Phenylaminomethansulfonsäure	"
75	2-Aminobenzol-1,4-disulfonsäure	1-Amino-4-(3'-aminocyclohexylamino)-anthraquinon-2-sulfonsäure
76	2-Aminobenzolsulfonsäure	1-Amino-4-[4'-(β -hydroxy- γ -sulfopropylamino)-cyclohexylamino]-anthraquinon-2-sulfonsäure
77	2-Aminobenzoessäure	"
78	4-Aminobenzol-1,3-disulfonsäure	"
79	3-Aminonaphthalin-2,7-disulfonsäure	"
80	6-Aminotoluol-3-sulfonsäure	"
81	4-Aminophenylmethan-sulfonsäure	"

Beispiel 82

A. 8,3 g 2,4,6-Trichlortriazin werden in 85 ml Aceton gelöst und durch Eintragen von 85 g Eis als Suspension gefällt. Man lässt nun eine neutralisierte Lösung von 3,9 g 3-Aminobenzolsulfonsäure und 3,9 g 4-Aminobenzolsulfonsäure in 150 ml Wasser zu der Cyanurchloridsuspension bei 0–5 °C zutropfen und hält den pH-Wert mit 2n Sodalösung auf 4,5–5,0, bis das Cyanurchlorid umgesetzt ist.

B. 15,0 g 1-Amino-4-(4'-aminocyclohexylamino)-anthraquinon-2-sulfonsäure werden in 200 ml Wasser und 13,3 ml 4n Natronlauge bei 65 °C gelöst. Man kühlt auf 35 °C ab, gibt 150 ml Aceton zu der Lösung und stellt den pH-Wert mit Salzsäure auf 9,0. Die Lösung des unter A hergestellten Kondensationsproduktes wird nun zu der Lösung der Anthraquinonkomponente getropft und der pH-Wert mit 1n Natronlauge bei 8,0–8,5 gehalten. Man rührt zur Beendigung der Kondensation bei 35–40 °C noch 3 Stunden nach und lässt dann die erhaltene Farbstofflösung in ein gleiches Volumen gesättigter Kaliumchloridlösung einlaufen.

Das ausgefällte Farbstoffgemisch, welches die Farbstoffe der Formeln



im Verhältnis 1:1 enthält, wird abgesaugt, mit 10%iger Kaliumchloridlösung gewaschen und bei 50 °C in Vakuum getrocknet.

Man erhält etwa 33 g eines Produktes, das auf Baumwolle nach dem im Beispiel 3 C angegebenen Druckverfahren brillante, blaue sehr licht- und nassechte Drucke ergibt.