



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 B 29/36
C 09 B 67/36



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

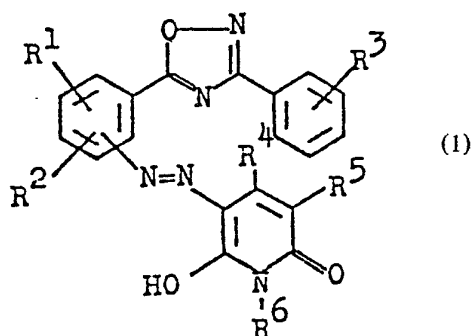
⑪

634 340

②① Gesuchsnummer:	5151/78	⑦③ Inhaber:	BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh. (DE)
②② Anmeldungsdatum:	11.05.1978		
③③ Priorität(en):	14.05.1977 DE 2721955	⑦② Erfinder:	Dr. Walter Kurtz, Bad Dürkheim (DE) Dr. Dieter Horn, Heidelberg I (DE) Walter Ditter, Heidelberg (DE)
②④ Patent erteilt:	31.01.1983		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	31.01.1983	⑦④ Vertreter:	Brühwiler & Co., Zürich

⑤④ **Azofarbstoffe.**

⑤⑦ Azofarbstoffe, die in Form der freien Basen der allgemeinen Formel (1)



R⁶ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl oder einen Rest X und
X einen aminogruppenhaltigen Rest
bedeuten, wobei das Molekül mindestens einen Rest X enthält.

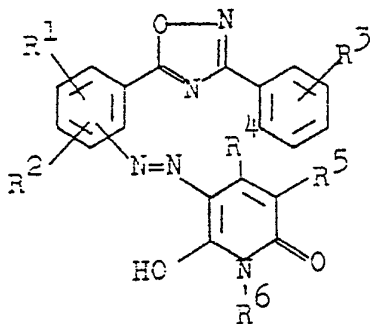
Die Verbindungen der Formel (1) eignen sich hervorragend zur Verbesserung des Fließverhaltens von Pigmenten. Sie werden nach einem bekannten Verfahren hergestellt.

entsprechen, in der

- R¹ Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Nitro oder einen Rest X,
R² Wasserstoff, Chlor oder Nitro,
R³ Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Nitro oder einen Rest X,
R⁴ Wasserstoff oder C₁- bis C₃-Alkyl,
R⁵ Cyan, Carbamoyl oder Acetyl,

PATENTANSPRÜCHE

1. Azofarbstoffe, die in Form der freien Basen der allgemeinen Formel (1)



entsprechen, in der

R¹ Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Nitro oder einen Rest X,

R² Wasserstoff, Chlor oder Nitro,

R³ Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Nitro oder einen Rest X,

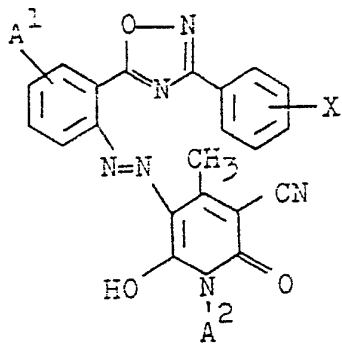
R⁴ Wasserstoff oder C₁- bis C₃-Alkyl,

R⁵ Cyan, Carbamoyl oder Acetyl,

R⁶ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl oder einen Rest X und

X einen aminogruppenhaltigen Rest bedeuten, wobei das Molekül mindestens einen Rest X enthält.

2. Farbstoff gemäss Anspruch 1 der Formel (1a)



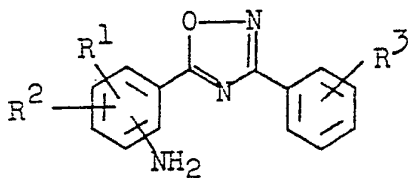
in der

A¹ Wasserstoff, Chlor, Brom oder Nitro und

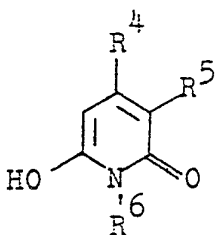
A² Wasserstoff, C₁- bis C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder einen Rest X bedeuten und

X die angegebene Bedeutung hat.

3. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass man eine Diazoniumverbindung von Aminen der Formel (2)



mit Verbindungen der Formel (3)



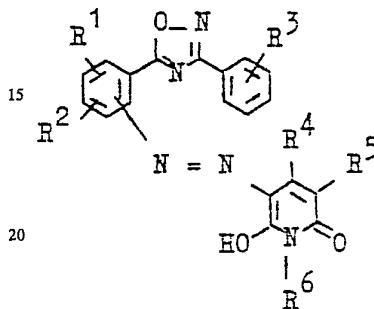
kuppelt.

4. Verwendung der Farbstoffe der Formel (1) als Zusatz zu Pigmentfarbstoffen zur Verbesserung des Fließverhaltens.

5

Die Erfindung betrifft Verbindungen, die in Form der freien Basen der allgemeinen Formel (1)

(1) 10



(1)

20

25

entsprechen, in der

R¹ Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy, Nitro oder einen Rest X,

R² Wasserstoff, Chlor oder Nitro,

R³ Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Nitro oder einen Rest X,

R⁴ Wasserstoff oder C₁- bis C₃-Alkyl,

R⁵ Cyan, Carbamoyl oder Acetyl,

R⁶ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl oder einen Rest X und

X einen aminogruppenhaltigen Rest bedeuten, wobei das Molekül mindestens einen Rest X enthält.

40

Alkylreste R⁴ sind z.B. Propyl oder Äthyl und insbesondere Methyl, Reste R⁶ sind neben Wasserstoff und den Resten X z.B. C₁- bis C₁₆-Alkyl, das noch durch Hydroxy oder C₁- bis C₈-Alkoxy substituiert sein kann, Cyclohexyl, Benzyl oder Phenyl-äthyl. Im einzelnen seien zudem CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉,

45

C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₁₂H₂₅, C₁₆H₃₃, CH₂CH₂OH, CH₂CH₂OCH₃, CH₂CH₂OC₄H₉, (CH₂)₃OH, (CH₂)₃OCH₃, (CH₂)₃OC₂H₅, (CH₂)₃OC₃H₇, (CH₂)₃OC₄H₉,

50

(CH₂)₃OCH₂CH(C₂H₅)C₄H₉, (CH₂)₃OC₈H₁₇ oder CH₂CHOHCH₃, genannt. Bevorzugte Reste R⁶ sind Wasserstoff, die Reste X

sowie CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, CH₂CHC₄H₉, C₂H₅

(2)

55 C₂H₄OCH₃ oder C₃H₆OC₂H₅,

Reste X sind z.B. Aminoalkyl-, Alkylaminoalkyl-, Dialkylaminoalkyl-, Cycloalkylaminoalkyl- oder Aralkylaminoalkyl-Gruppen sowie Reste, die Stickstoff als Ringglied enthalten und Polyaminoalkylreste. Alle diese Reste können mit Ausnahme von R⁶ auch über das Brückenglied -SO₂NH- oder -CONH- gebunden sein. Die Alkylgruppen der Reste X können dabei noch z.B. durch Hydroxy-, C₁- bis C₈-Alkoxy oder Phenoxy substituiert und durch Sauerstoff unterbrochen sein.

Die Reste X haben in der Regel insgesamt 1 bis 18 Kohlenstoffatome, bevorzugt sind 3 bis 15 und insbesondere 3 bis 12 Kohlenstoffatome. Bei Polyaminoalkylresten ist die Alkylkette durch NH-Gruppen unterbrochen, Stickstoff als Ringglied enthaltende Reste sind vorzugsweise gesättigt.

(3)

65

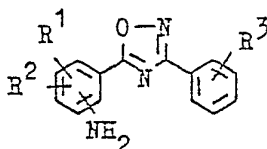
Einzelne Reste X sind beispielsweise CH_2NH_2 , CH_2NHCH_3 , $\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{NHC}_3\text{H}_7$,
 $\text{CH}_2\text{NHC}_4\text{H}_9$, $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{CH}_2\text{NHC}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,

$\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_7\text{H}_{15})_2$,
 $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_3\text{H}_7)_2$,
 CH_2NH -, CH_2NHCH_2 -, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CHCH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$,

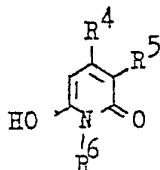
$\text{C}_2\text{H}_4\text{NHCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_7$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10})_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NHCH}_3$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}$ -, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHCH}_3$,
 $\text{CH}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 CH_2N -, CH_2N -- CH_3 , CH_2N -, CH_2N -- CH_3 , $\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}$ -- NH ,
 $\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$,
 $\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$,
 $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHCH}_3$,
 $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$,
 $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{NHCH}_3$, $\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{NHC}_2\text{H}_5$, $\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}$ -, $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}$ -- CH_3 , SO_2N -- CH_3 ,
 $\text{CO NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$, $\text{CO NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CO NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CO NHC}_3\text{H}_6\text{NHCH}_3$,
 $\text{CO NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CO NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CO NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$,
 $\text{CO NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{CO NHC}_4\text{H}_8\text{NHCH}_3$, $\text{CO NHC}_4\text{H}_8\text{NHC}_2\text{H}_5$, $\text{CO NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $\text{CO NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CO NHC}_3\text{H}_6\text{NH}$ -, $\text{CO NHC}_2\text{H}_4\text{N}$ -- CH_3 , CO N -- CH_3 ,

Von den Resten X sind z.B. folgende bevorzugt: $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCH}_3$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$ -, $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $\text{CH}_2\text{NHC}_3\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2\text{NHC}_4\text{H}_9\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, CH_2N -,
 CH_2N -- CH_3 , $\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}$ -- NH , $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 $\text{SO}_2\text{NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}$ -- CH_3 , SO_2N -- CH_3 , $\text{CO NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$,
 $\text{CO NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CO NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CO NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CO NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$,
 $\text{CO NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CO NHC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CO NHC}_2\text{H}_4\text{N}$ -- CH_3 , CO N -- CH_3 ,
 $\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NHC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel (1) kann man eine Diazoniumverbindung von Aminen der Formel (2)



mit Verbindungen der Formel (3)



kuppeln.

Diazotierung und Kupplung verlaufen dabei ohne Besonderheiten, Einzelheiten können den Beispielen entnommen

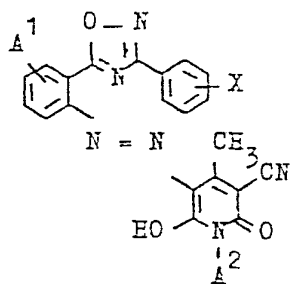
werden, in denen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

Die Reste X sind in den Einzelkomponenten der Formel (2) und/oder (3) enthalten. Sie werden in der Regel bei den Resten R¹ und R³ über Halogenverbindungen, bei R⁶ bei der Herstellung der Pyridone nach im Prinzip bekannten Methoden eingeführt. Repräsentative Methoden sind bei den Beispielen angegeben.

Die Verbindungen der Formel I sind vorzüglich zur Verbesserung des Fließverhaltens von Pigmenten geeignet, denen sie in der Regel zu diesem Zweck in Mengen von 0,5 bis 10% zugesetzt werden. Sie können in Form der freien Basen aber auch als Salze verwendet werden, wobei die Salze teilweise bevorzugt sind. Als Salze kommen insbesondere solche mit organischen Anionen, vorzugsweise langkettige Alkyl- oder Arylsulfonate, in Betracht. Im einzelnen seien als Sulfonsäuren beispielsweise genannt: Methansulfonsäure, Äthansulfonsäure, Butansulfonsäure, Octansulfonsäure, Decansulfonsäure, Dodecansulfonsäure, Tridecansulfonsäure, Hexadecansulfonsäure, Octadecansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, α- und β-Naphthalinsulfonsäure.

fonsäure, o- und p-Toluolsulfonsäure, Xylolsulfonsäure, p-tert.-Butylbenzolsulfonsäure, o-Hydroxy-tert.-butylbenzolsulfonsäure, p-Hexylbenzolsulfonsäure, Octylbenzolsulfonsäure, Nonylbenzolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Hexadecylbenzolsulfonsäure, Octadecylbenzolsulfonsäure, o-Hydroxy-m, m'-bis-docylbenzolsulfonsäure, o-Hydroxynonylbenzolsulfonsäure, o-Hydroxydodecylbenzolsulfonsäure, Hydroxy-hexadecylbenzolsulfonsäure, Hydroxyoctadecylbenzolsulfonsäure, Monoalkyl- und Dialkyl-naphtholsulfonsäuren, deren Alkyl 1 bis 20 C-Atome aufweisen, 1-Alken-1-sulfonsäuren mit 8 bis 20 C-Atomen und 2-Hydroxy-Alkan-1-sulfonsäuren mit 8 bis 20 C-Atomen.

Von besonderer technischer Bedeutung sind Verbindungen der Formel (1a)



in der

A¹ Wasserstoff, Chlor, Brom oder Nitro und

A² Wasserstoff, C₁- bis C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl oder einen Rest X bedeuten und X die angegebene Bedeutung hat.

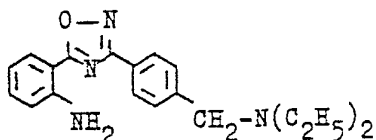
Im Phenylring steht der Rest X vorzugsweise in p-Stellung und vorzugsweise enthalten die Verbindungen der Formel (1) einen Rest X.

Die Verbindungen der Formel 1 werden nach dem in Patentanspruch 3 beschriebenen Verfahren hergestellt.

Allgemeine Verfahren zur Darstellung von Verbindung der Formeln (2) und (3)

Verfahren A

151 Teile p-Cyanbenzylchlorid werden in 200 Teile Diäthylamin eingetragen und 2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Der Überschuss an Amin wird abdestilliert, der Rückstand in 300 Teilen Wasser und 250 Teilen Isobutanol gelöst und mit 85 Teilen Hydroxylammoniumsulfat unter Zusatz von 58 Teilen techn. Soda und 10 Teilen des Natriumsalzes der Diäthylentriaminopentaessigsäure 5 Stunden erhitzt. Man lässt auf 50° abkühlen, trägt 150 Teile Isatosäureanhydrid ein und stellt danach mit 50prozentiger Natronlauge einen pH-Wert von 11 ein. Das Isobutanol wird durch Einleiten von Dampf quantitativ abdestilliert; danach wird auf 10 °C abgekühlt, der Feststoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 280 Teile der Verbindung der Formel

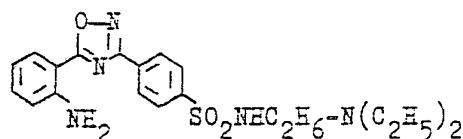


Der Rohschmelzpunkt beträgt 62 °C, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol/Wasser 69 °C.

Verfahren B

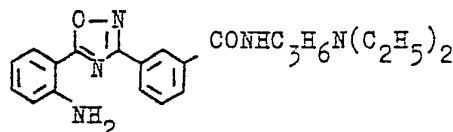
201 Teile 4-Cyanbenzolsulfonsäurechlorid werden langsam in 130 Teile Diäthylaminopropylamin eingetragen, wobei die Temperatur auf 60 °C ansteigt. Das viskose Reaktionsgemisch wird in 250 Teilen Isobutanol und 300 Teilen Wasser gelöst. Danach wird weiter wie bei Verfahren A beschrieben verfahren.

Nach beendeter Reaktion wird mit Salzsäure neutral gestellt, abgesaugt und getrocknet. Man erhält 292 Teile der Verbindung der Formel mit Schmelzpunkt 102 °C:



Verfahren C

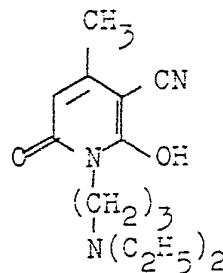
165 Teile m-Cyanbenzoylchlorid werden unter Kühlen in 260 Teile Diäthylaminopropylamin eingetropt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird mit 300 Teilen Isobutanol versetzt und die organische Phase zwei mal mit 200 Teilen Wasser gewaschen. Die Isobutanolphase wird danach mit Hydroxylammoniumsulfat, Wasser und Soda wie in Verfahren A beschrieben weiter umgesetzt. Man isoliert 310 Teile der Verbindung der Struktur



Nach Umkristallisation aus Äthanol/Wasser erhält man einen Schmelzpunkt von 160 °C.

Verfahren D

Zu 226 Teilen Cyanessigsäureäthylester in 300 Teilen Methanol werden bei 35 °C 260 Teile Diäthylaminopropylamin zugeetropt; dann wird 2 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt; anschließend werden 170 Teile Piperidin und 260 Teile Acetessigester langsam zugegeben und es wird 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Unter vermindertem Druck werden danach alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert beim Stehen im Kühlschrank. Man isoliert 520 Teile der Verbindung der Formel mit dem Schmelzpunkt 175 °C:



Auf prinzipiell gleiche Weise können auch die bei den folgenden Beispielen aufgeführten Diazo- und Kupplungskomponenten synthetisiert werden.

Die zu den Beispielen gehörenden Formeln sind auf den Zeichenblättern zusammengestellt. Beispiel- und Formelnummern stimmen dabei überein.

Beispiel 1

35 Teile desamins der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 1, Beispiel 1a werden in 40 Teilen konz. Salzsäure und 150 Teilen Wasser 30 Minuten bei 60 °C gerührt. Mit Eis wird auf 0 °C gekühlt und durch Zugabe von 30 Volumenteilen 23 proz. NaNO₂-Lösung diazotiert. Nach 3 Stunden wird der Nitritüberschuss mit Amidosulfonsäure zerstört und zur Diazoniumsalzlösung eine Lösung von 25 Teilen Dihydroxycyanmethylpyridin in 400 Teilen Wasser/60 Teilen 2n-Natronlauge langsam zugegeben. Mit 2n-Natronlauge wird pH 6 eingestellt, 30 Minuten nachgerührt, durch Einleiten von Dampf auf 60 °C erhitzt und mit 33 Teilen Dodecylbenzolsulfonsäure in 100 Teilen Wasser

versetzt. Danach wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man erhält 83 Teile des Farbstoffs der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 1, Beispiel 1b.

Beispiel 2

43 Teile des Amins der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 1, Beispiel 2a werden in 80 Teilen Dimethylformamid gelöst und in ein gut gerührtes Gemisch aus 200 Teilen Wasser, 500 Teilen Eis, 70 Teilen Eisessig und 48 Teilen konz. Salzsäure eingetropft. Danach wird durch Zugabe von 30 Volumenteilen NaNO₂-Lösung diazotiert und nach ca. 3 Stunden überschüssiges Nitrit mit Amidosulfonsäure zerstört.

Dazu werden 15 Teile Dihydroxycyanmethylpyridon, gelöst in 300 Teilen Wasser/60 Teilen 2n Natronlauge, getropft. Dann wird mit 5n Natronlauge pH 7 eingestellt, mit Dampf auf 80 °C

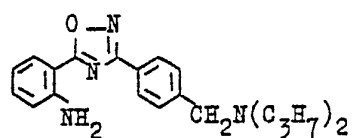
erhitzt und 33 Teile Dodecylbenzolsulfonsäure in 100 Teile Wasser zugegeben. Man erhält 88 Teile des Farbstoffs der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 1, Beispiel 2b.

Analog Beispiel 2 erhält man mit den Diazo- und Kupplungskomponenten der Tabelle siehe Zeichenblätter Nr. 2 bis 16, Beispiele 3 bis 99 gelbe Farbstoffe.

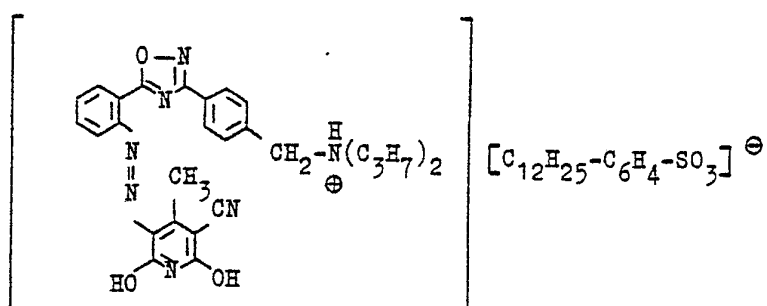
Anwendungsbeispiel

In einem Dispergierapparat werden 10 Teile des Farbstoffs der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 16, Anwendungsbeispiel und 0,4 g des gemäss Beispiel 1 erhaltenen Farbstoffs mit 30 bis 40 Teilen Harz (z.B. einem mit Phenol-Formaldehyd modifizierten Kolophoniumharz) und 55 bis 65 Teilen Toluol innig vermischt. Man erhält so eine Toluoltiefdruckfarbe von grosser Farbstärke und Brillanz mit vorzüglichen Flieseigenschaften.

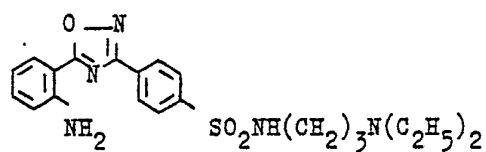
Beispiel 1 a



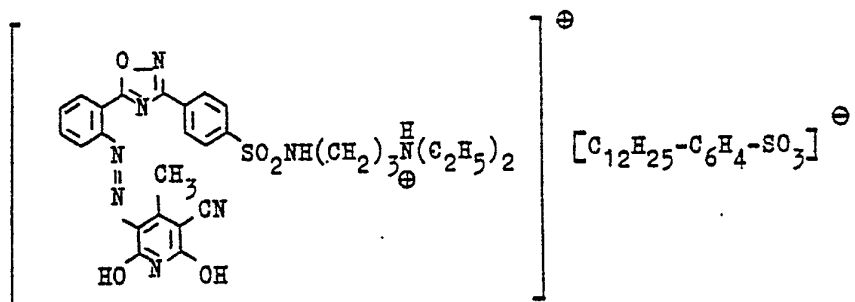
Beispiel 1 b

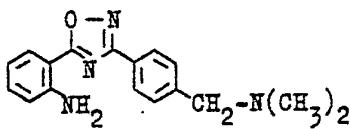
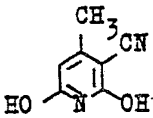
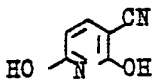
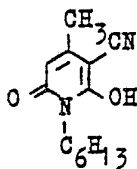
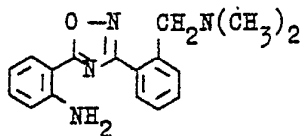
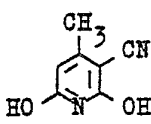
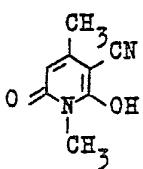


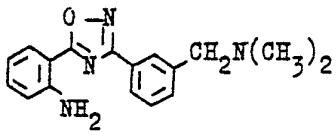
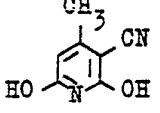
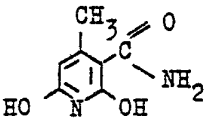
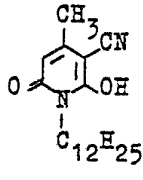
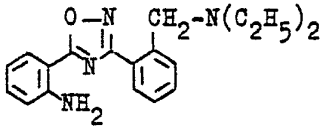
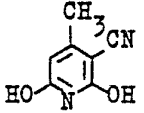
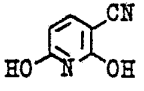
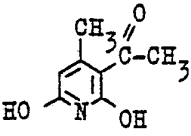
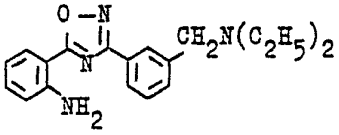
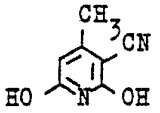
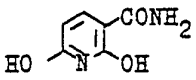
Beispiel 2 a

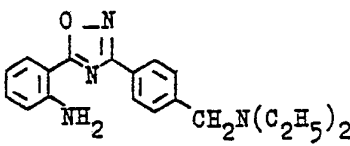
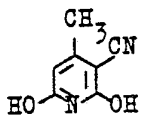
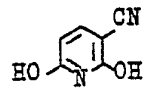
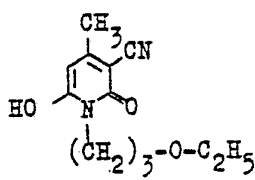
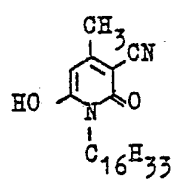
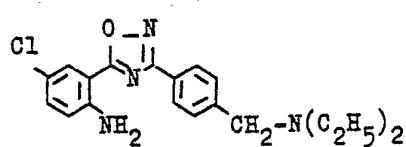
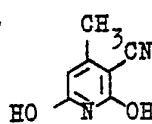
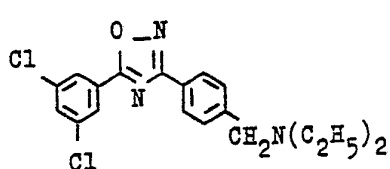


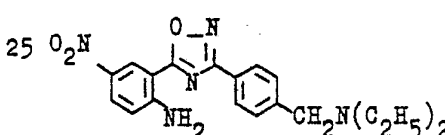
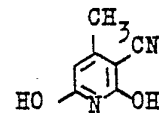
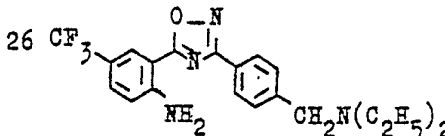
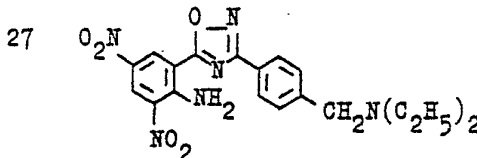
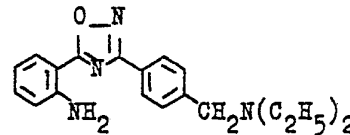
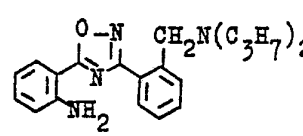
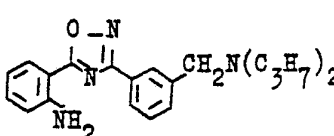
Beispiel 2 b

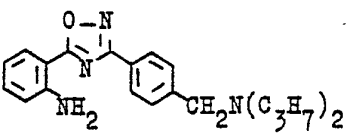
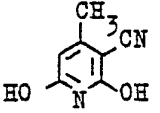
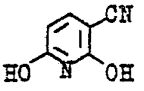
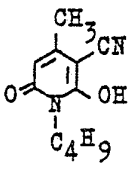
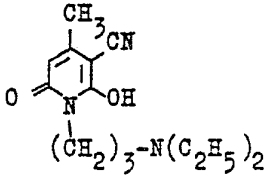


Bsp.	Diazokomp.	Kupplungskomp.	Salzbildung mit
3			Hexadecylbenzolsulfon- säure
4	"		Dodecylbenzolsulfonsäure
5	"		-
6			Dodecylbenzolsulfon- säure
7	"	"	Hexadecylbenzolsulfon- säure
8			Dodecansulfonsäure

Bsp.	Diazokomp.	Kupplungskomp.	Salzbildung mit
9			Dodecylbenzoesulfon- säure
10	"	"	Diisobutylnaphthalin- sulfonsäure
11	"		"
12	"		-
13			Nonylbenzolsulfon- säure
14	"		Dodecylbenzolsulfon- säure
15	"		Octansulfonsäure
16			Dodecylbenzolsulfon- säure
17	"		"

Bsp.	Diazokomp.	Kupplungskomp.	Salzbildung mit
18			Dodecylbenzolsulfon- säure
19	"	"	Alkylhexylnaphthalin- 1-sulfonsäure
20	"		Dodecylbenzolsulfon- säure
21	"		-
22	"		-
23			Dodecylbenzolsulfon- säure
24		"	"

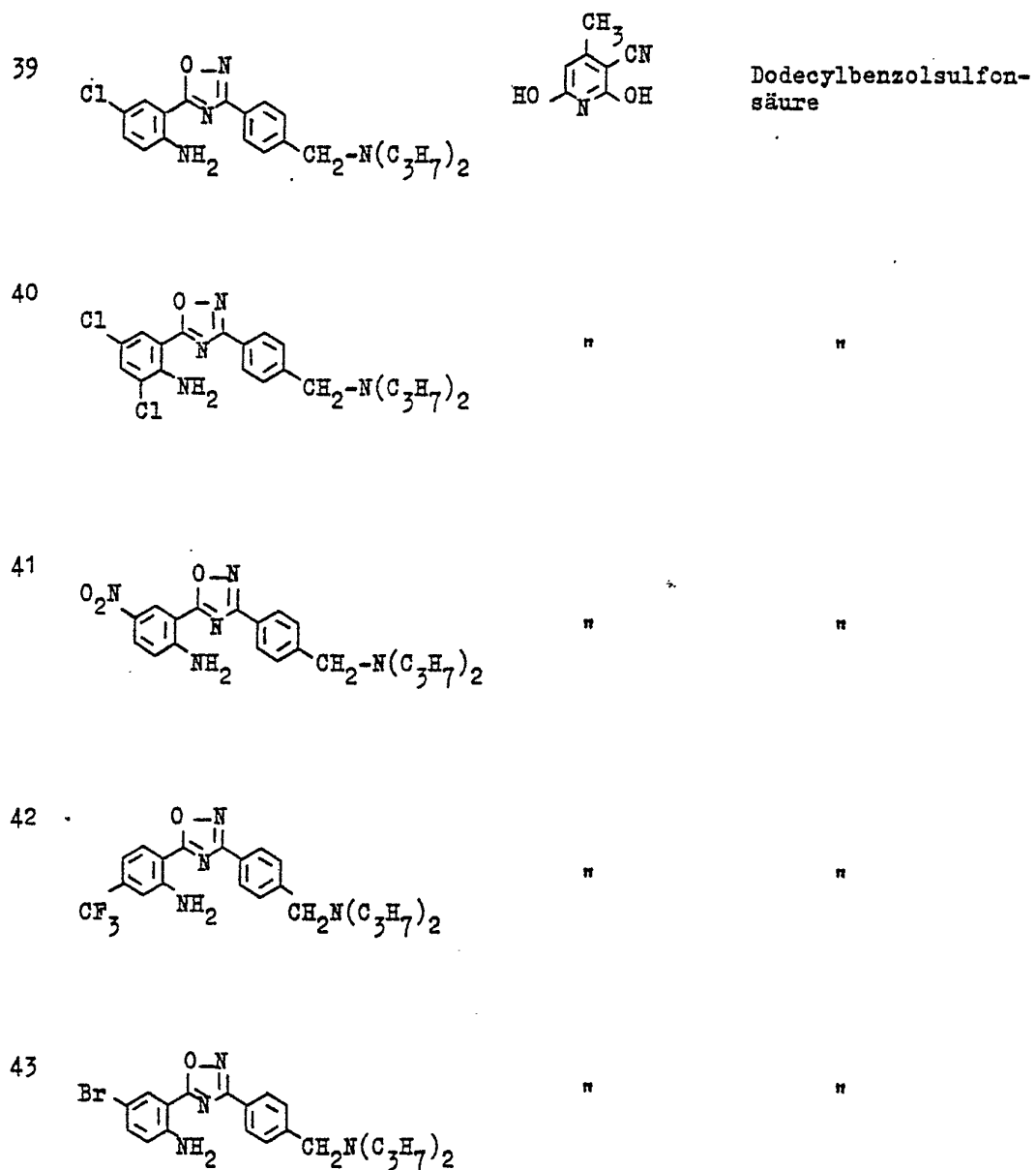
Bsp.	Diazokomp.	Kupplungskomp.	Salzbildung mit
25			Dodecylbenzolsulfon- säure
26		"	"
27		"	"
28		"	o-Hydroxynonylbenzol- sulfonsäure
29		"	Dodecylbenzolsulfon- säure
30		"	"

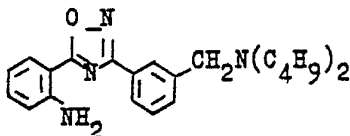
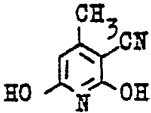
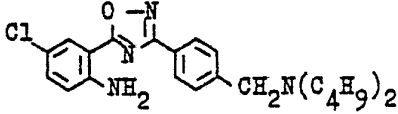
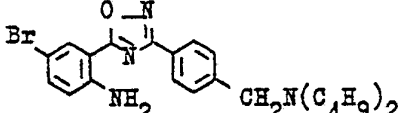
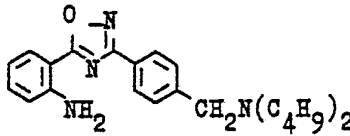
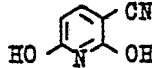
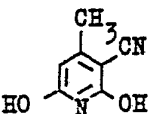
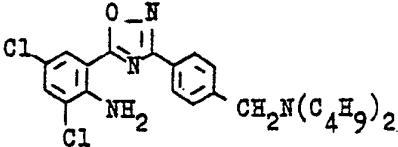
Bsp.	Diazokomp.	Kupplungskomp.	Salzbildung mit
31			p-tert-Butylphenol-sulfonsäure
32	"	"	-
33	"	"	Äthylhexylnaphthalin-1-sulfonsäure
34	"		Dodecylbenzolsulfonsäure
35	"		"
36	"		"
37	"	"	Dodecylbenzolsulfonsäure
38	"	"	2 Mol "

Bsp. Diazokomp.

Kupplungskomp.

Salzbildung mit



Bsp.	Diazokomp.	Kupplungskomp.	Salzbildung mit
44			Dodecylbenzolsulfon- säure
45		"	"
46		"	"
47		"	"
48	"		"
49	"		-
50		"	Dodecylbenzolsulfon- säure

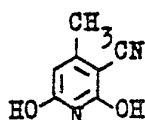
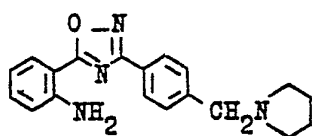
Bsp.	Diazokomp.	Kupplungskomp.	Salzbildung mit
51			Dodecylbenzolsulfon- säure
52		"	"
53		"	"
54		"	"
55			-
56			Dodecylbenzolsulfon- säure

Bsp. Diazokomp.

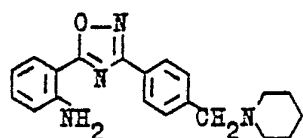
Kupplungskomp.

Salzbildung mit

57

Dodecylbenzolsulfon-
säure

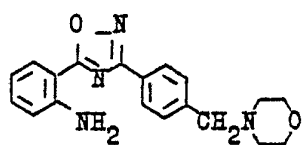
58



"

"

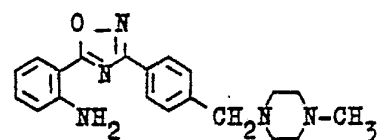
59



"

"

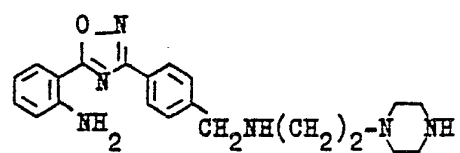
60



"

"

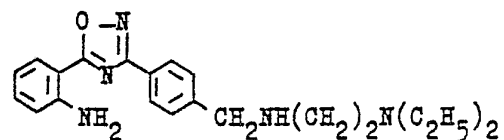
61



"

"

62



"

"

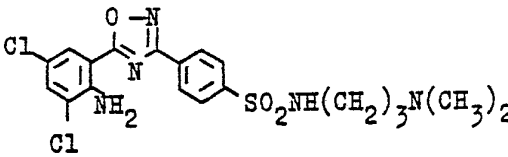
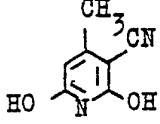
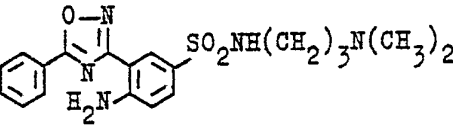
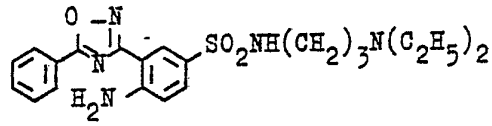
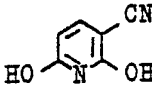
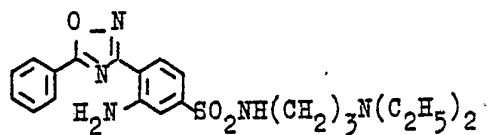
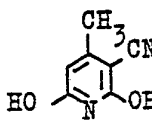
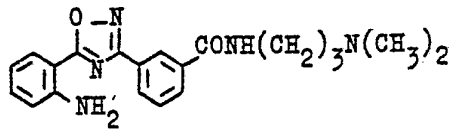
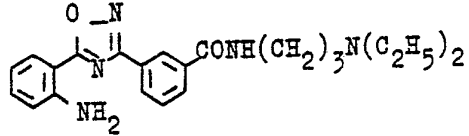
Bsp. Diazokomp.

Kupplungskomp.

Salzbildung mit

- | | | | |
|----|--|--|-------------------------------|
| 63 | <chem>CCN(CC)S(=O)(=O)Nc1ccc(cc1)/N=N/c2ccccc2N</chem> | <chem>CC1=C(C#N)C(O)=CN(O)=C1</chem> | Dodecylbenzolsulfon-
säure |
| 64 | <chem>CCN(CC)S(=O)(=O)Nc1ccc(cc1)/N=N/c2ccccc2N</chem> | " | " |
| 65 | <chem>CC(C)NS(=O)(=O)Nc1ccc(cc1)/N=N/c2ccccc2N</chem> | <chem>CCCCCCCCCCCCSC1=CC(=O)C(O)=CN(C#N)=C1</chem> | - |
| 66 | <chem>CN1CCN(CC1)S(=O)(=O)Nc2ccc(cc2)/N=N/c3ccccc3N</chem> | <chem>CC1=C(C#N)C(O)=CN(O)=C1</chem> | Dodecylbenzolsulfon-
säure |
| 67 | <chem>CCN(CC)S(=O)(=O)Nc1ccc(cc1)/N=N/c2ccccc2N</chem> | " | " |
| 68 | <chem>CC(C)NS(=O)(=O)Nc1ccc(cc1)/N=N/c2ccccc2N</chem> | " | " |

Bsp.	Diazokomp.	Kupplungskomp.	Salzbildung mit
69			Dodecylbenzolsulfon- säure
70		"	"
71		"	"
72			"
73			"
74	"	"	"
75		"	Dodecylbenzolsulfon- säure

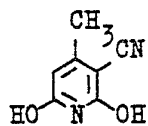
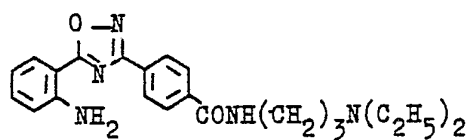
Bsp.	Diazokomp.	Kupplungskomp.	Salzbildung mit
76			Dodecylbenzolsulfon- säure
77		"	"
78	"	"	-
79			Dodecylbenzolsulfon- säure
80			"
81		"	"
82		"	"

Bsp. Diazokomp.

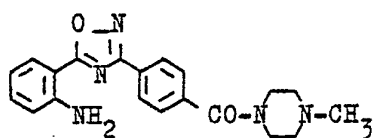
Kupplungskomp.

Salzbildung mit

83

Dodecylbenzolsulfon-
säure

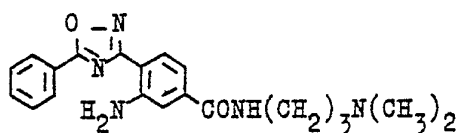
84



"

"

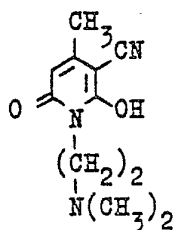
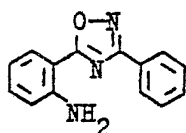
85



"

"

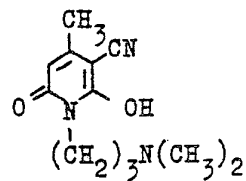
86



"

87

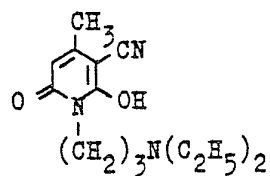
"



-

88

"



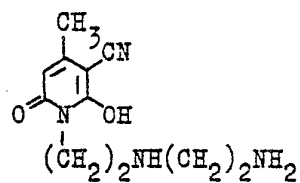
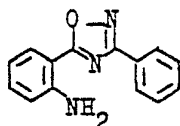
-

Bsp. Diazokomp.

Kupplungskomp.

Salzbildung mit

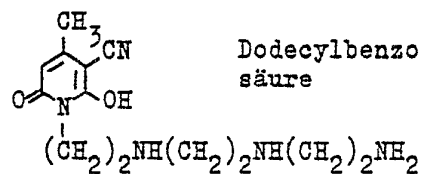
89



-

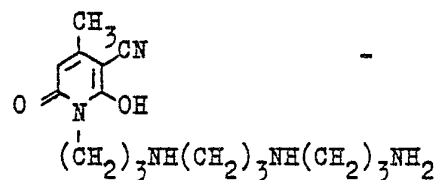
90

"

Dodecylbenzolsulfon-
säure

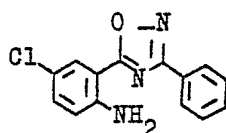
91

"



-

92

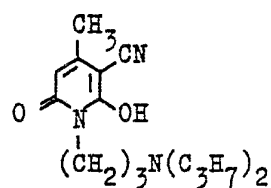


"

-

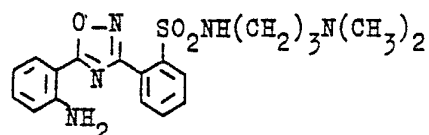
93

"



-

94



"

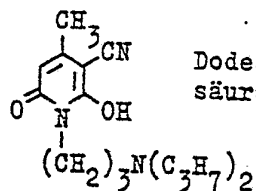
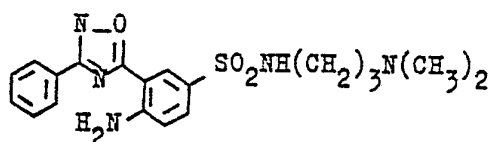
Dodecylbenzolsulfon-
säure

Bsp. Diazokomp.

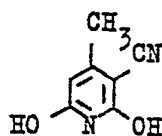
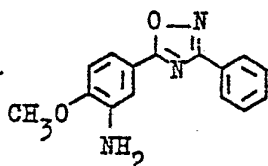
Kupplungskomp.

Salzbildung mit

95

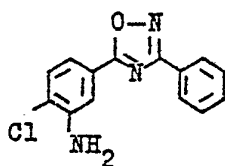
Dodecylbenzolsulfon-
säure

96



"

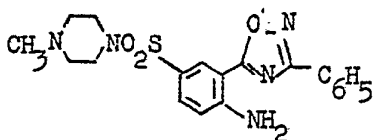
97



"

"

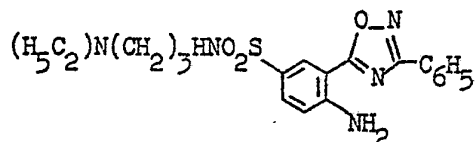
98



"

"

99



"

"

Anwendungs-
beispiel