

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 2190/89

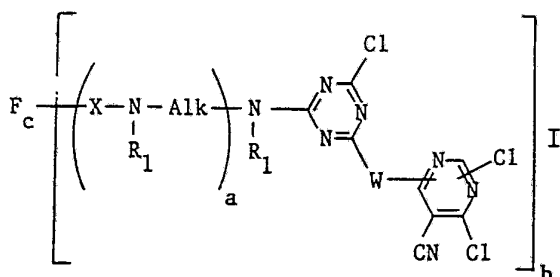
㉔ Anmeldungsdatum: 12.06.1989

㉔ Priorität(en): 14.06.1988 DE 3820149

㉔ Patent erteilt: 15.08.1991

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.08.1991㉔ Inhaber:
Sandoz AG, Basel
 ㉔ Erfinder:
 Auerbach, Günther, Dr., Basel
 Brenneisen, Kurt, Dr., Grenzach (DE)
 Doerr, Markus, Dr., Hartheim (DE)
 Doswald, Paul, Dr., Münchenstein
 Gisler, Markus, Dr., Rheinfelden
 Koch, Werner, Dr., Oberwil BL
 Moser, Helmut Anton, Dr., Oberwil BL
 Wald, Roland, Hunningue (FR)
⑤④ **Chromophore Verbindungen mit heterocyclischem Reaktivrest.**

⑤⑦ Chromophore Verbindungen, die heterocyclische Reaktivgruppen enthalten, entsprechen der Formel I,



worin

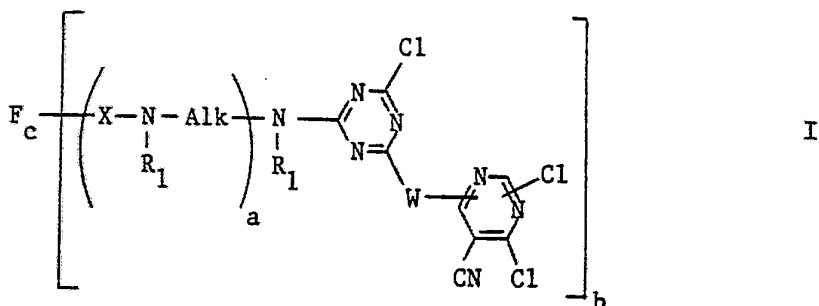
F_c für den Rest eines metallfreien oder metallhaltigen wasserlöslichen Chromophors aus der Azo-, Formazan-, Phthaleocyanin-, Azomethin-, Oxazin-, Thiazin-, Phenazin- oder Triphenylmethan-Reihe steht, der eine zusätzliche faserreaktive Gruppe enthalten kann,

und die übrigen Symbole wie in Anspruch 1 definiert sind, und liegen als freie Säure oder in Salzform vor. Sie finden Verwendung als Reaktivfarbstoffe zum Färben oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten, insbesondere von Leder und von Fasermaterial, das aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden oder aus natürlicher oder regenerierter Cellulose besteht oder diese enthält; meist bevorzugtes Substrat ist Textilmaterial, das aus Baumwolle besteht oder diese enthält. Die erhaltenen Färbungen und Drucke zeigen gute Allgemeineigenschaften wie gute Lichtechtheit, Nassechtheit und Stabilität gegenüber oxidativen Einflüssen.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft chromophore Verbindungen, die eine heterocyclische Reaktivgruppe enthalten, und Verfahren zu ihrer Herstellung. Diese Reaktivfarbstoffe werden in Färbe- und Druckverfahren eingesetzt.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen, die der Formel I



entsprechen, als freie Säure oder in Salzform, worin

F_c für den Rest eines metallfreien oder metallhaltigen wasserlöslichen Chromophors aus der Azo-, Formazan-, Phthalocyanin-, Azomethin-, Oxazin-, Thiazin-, Phenazin- oder Triphenylmethan-Reihe, der eine zusätzliche faserreaktive Gruppe enthalten kann,

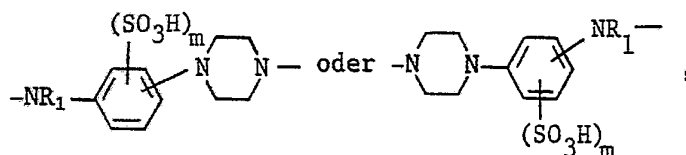
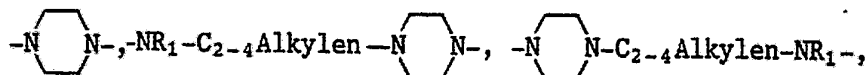
jedes a , unabhängig voneinander, für 0 oder 1 und b für 1 oder 2 stehen;

jedes X , unabhängig voneinander, die direkte Bindung, $-CO-$ oder $-SO_2-$,

jedes R_1 , unabhängig voneinander, Wasserstoff, unsubstituiertes C_{1-4} Alkyl oder durch Hydroxy, Halogen, Cyan, $-SO_3H$, $-OSO_3H$ oder $-COOH$ substituiertes C_{1-4} Alkyl, und

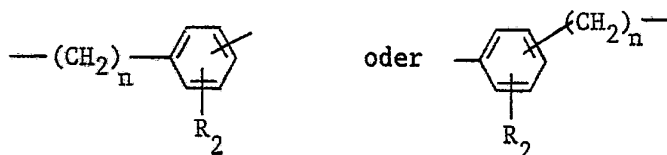
jedes Alk , unabhängig voneinander, C_{2-4} Alkylen bedeuten,

jedes W , unabhängig voneinander, für $-NR_1-B_1-NR_1-$,



worin m für 0 oder 1 steht, und

B_1 für C_{2-6} Alkylen, für eine C_{2-6} Alkylenkette, die durch $-O-$ oder $-NR_1-$ unterbrochen ist, für durch eine oder zwei Hydroxygruppen oder durch eine Carboxygruppe substituiertes C_{3-6} Alkylen, für



stehen, worin

n 0, 1, 2, 3 oder 4 und

R_2 Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy, $-COOH$ oder $-SO_3H$ bedeuten.

Gegenstand der Erfindung sind auch die Gemische von Verbindungen der Formel I.

Sofern nichts anderes angegeben ist, kann in der vorliegenden Beschreibung jede Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- oder Alkylengruppe linear oder verzweigt sein. In einer hydroxysubstituierten Alkyl- oder Alkylengruppe, die an ein Stickstoffatom gebunden ist, befindet sich die Hydroxygruppe bevorzugt an einem

C-Atom, das nicht direkt an das Stickstoffatom gebunden ist. In einer entsprechenden dihydroxy-substituierten Alkylengruppe sind die Hydroxygruppen an verschiedene C-Atome gebunden, welche vorzugsweise nicht nachbarständig zueinander sind.

In einer durch $-O-$ oder $-NR_1-$ unterbrochenen Alkylenkette, die an Stickstoff gebunden ist, ist die $-O-$ oder $-NR_1-$ Brücke vorzugsweise nicht mit C-Atomen verknüpft, die direkt an das Stickstoffatom gebunden sind.

Halogen steht generell für Fluor, Chlor oder Brom; bevorzugt für Chlor oder Brom und insbesondere für Chlor.

F_c steht bevorzugt für den Rest eines metallfreien oder metallhaltigen wasserlöslichen Chromophors aus der Mono- oder Disazoreihe, der, wenn metallisiert, bevorzugt als 1:1-Kupferkomplex oder 1:2-Chrom- oder 1:2-Kobaltkomplex vorliegt, aus der Formazan, Kupfer- oder Nickel- Phthalocyanin oder der Triphenyldioxazin-Reihe.

X bedeutet vorzugsweise die direkte Bindung oder $-SO_2-$.

Alk bedeutet vorzugsweise eine C_{2-3} Alkylengruppe.

R_1 als Alkyl enthält bevorzugt 1 oder 2 C-Atome. Als substituiertes Alkyl steht es bevorzugt für C_{1-3} Alkyl und enthält vorzugsweise einen Substituenten aus der Reihe Hydroxy, $-SO_3H$, $-OSO_3H$ und $-COOH$, davon besonders bevorzugt ist Hydroxy.

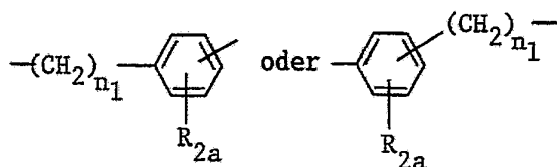
Jedes R_1 steht bevorzugt für R_{1a} , wobei jedes R_{1a} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Äthyl, 2-Hydroxyäthyl, $-(CH_2)_r-SO_3H$, $-(CH_2)_r-OSO_3H$ oder $-(CH_2)_q-COOH$ bedeutet und r für 1 oder 2 und q für 1, 2 oder 3 stehen.

Mehr bevorzugt steht R_1 für R_{1b} , wobei jedes R_{1b} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder 2-Hydroxyäthyl bedeutet. Insbesondere bevorzugt steht jedes R_1 für Wasserstoff.

R_2 steht bevorzugt für R_{2a} , wobei jedes R_{2a} , unabhängig voneinander, Wasserstoff, Methyl, Methoxy, $-COOH$ oder $-SO_3H$ bedeutet; insbesondere steht R_2 für R_{2b} , wobei jedes R_{2b} , unabhängig voneinander, Wasserstoff oder $-SO_3H$ bedeutet.

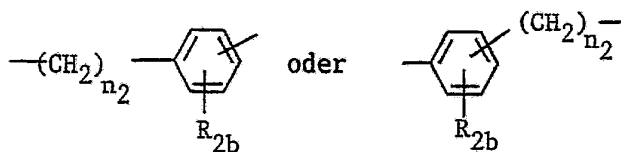
B_1 bedeutet bevorzugt B_{1a} als $-C_{2-4}$ Alkylen,

$-C_{2-3}$ Alkylen- $O-C_{2-3}$ Alkylen-, $-C_{2-3}$ Alkylen- $\underset{\substack{| \\ R_{1b}}}{N}-C_{2-3}$ Alkylen-, monohydroxy-substituiertes $-C_{3-4}$ Alkylen-,



mit n_1 für 0, 1, 2 oder 3.

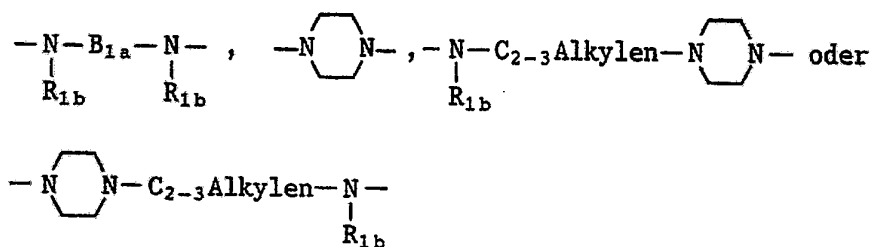
Mehr bevorzugt steht B_1 für B_{1b} als $-C_{2-3}$ Alkylen, monohydroxy-substituiertes $-C_{3-4}$ Alkylen-,



mit n_2 für 0, 1 oder 2.

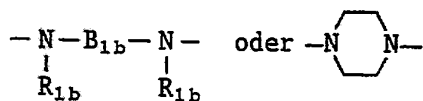
Insbesondere bevorzugt steht B_1 für B_{1c} als $-C_{2-3}$ Alkylen oder monohydroxy-substituiertes $-C_{3-4}$ Alkylen.

W steht bevorzugt für W_1 , wobei jedes W_1 , unabhängig voneinander,



bedeutet.

W steht mehr bevorzugt für W₂, wobei jedes W₂, unabhängig voneinander,

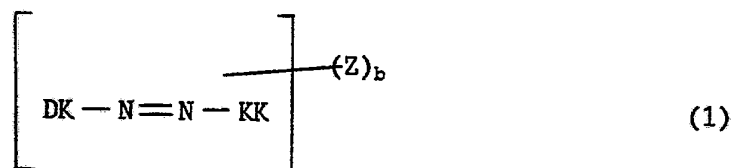


bedeutet.

Insbesondere bevorzugt steht W für W₃, wobei jedes W₃, unabhängig voneinander, $\text{---NH---B}_{1c}\text{---NH---}$ bedeutet.

Bevorzugte metallfreie oder metallhaltige Verbindungen der Formel I entsprechen den folgenden Verbindungstypen (1) bis (7):

Verbindungen (1)

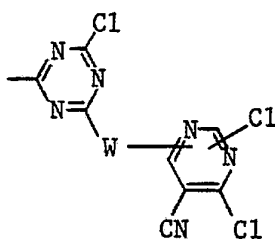


worin

DK den Rest einer Diazokomponente aus der Benzol- oder Naphthalinreihe und

KK den Rest einer Kupplungskomponente der Benzol oder Naphthalinreihe, den Rest einer heterocyclischen Kupplungskomponente oder einer CH-aciden enolisierbaren Verbindung bedeuten,

Z für



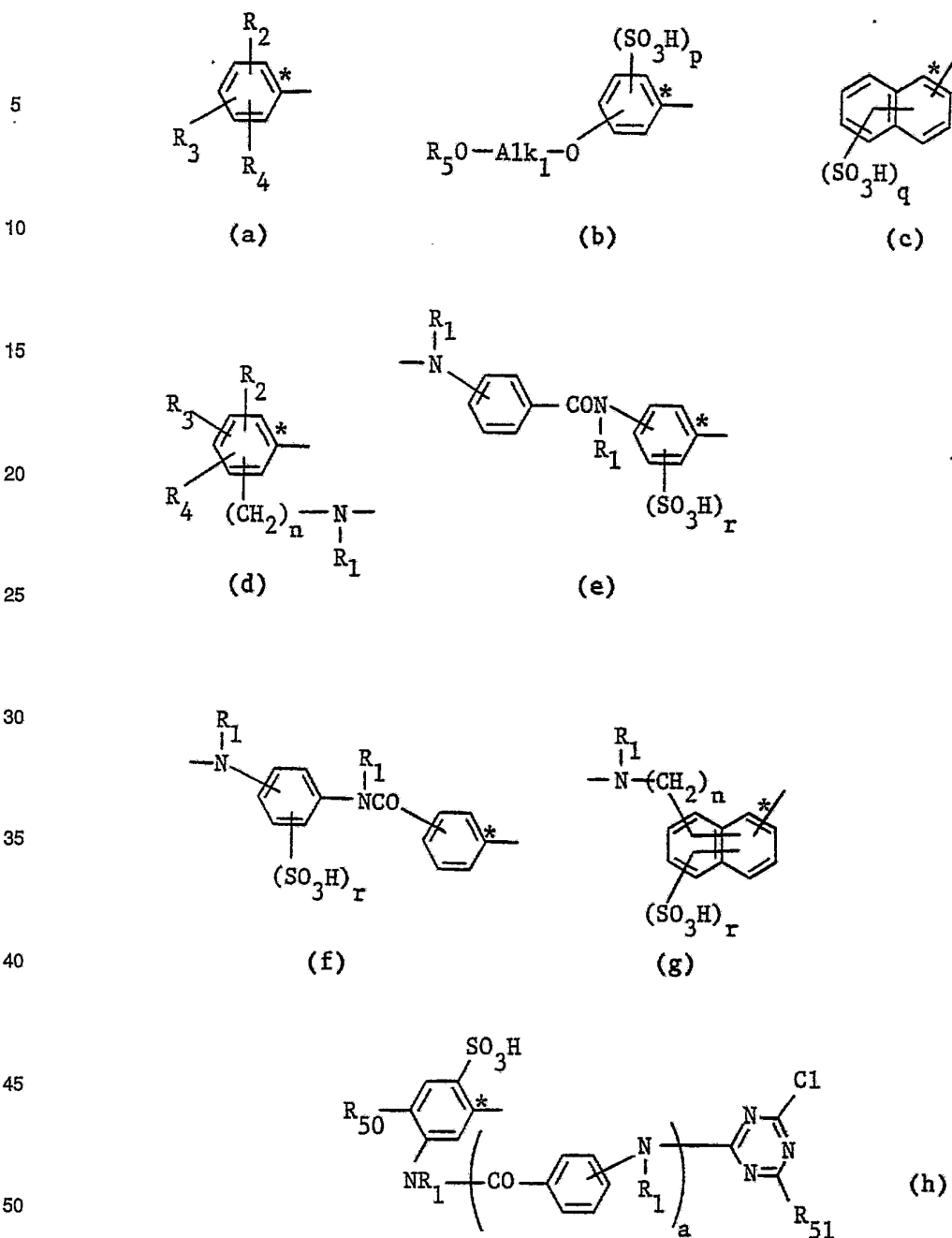
und b für 1 oder 2 stehen,

wobei die 1 oder 2 Gruppen Z über $\text{---NR}_1\text{---}$ an die Diazokomponente und/oder Kupplungskomponente gebunden sind.

Bevorzugt steht b für 1.

In einer Verbindung (1) bedeutet

DK bevorzugt einen der Reste (a) bis (h), worin die markierte Bindung zur Azobrücke führt,



worin

R₁ und R₂ wie oben definiert sind,

R₃ Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Acetylamino, Benzoylamino, -SO₃H oder -COR₁₃,

55 R₄ Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy oder -COR₁₃,

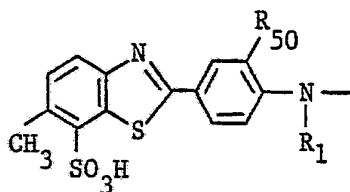
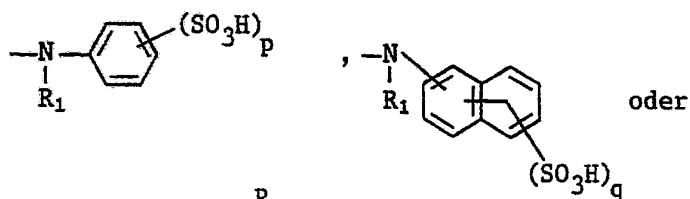
R₁₃ -OH, -OC₁₋₄Alkyl oder -NH₂,

Alk₁ -C₂₋₃Alkyl-,

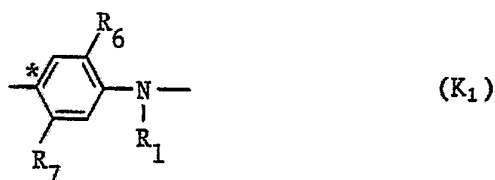
R₅ Wasserstoff, -SO₃H, C₁₋₄Alkyl oder C₂₋₄Hydroxyalkyl,

60 R₅₀ Wasserstoff oder -SO₃H, und

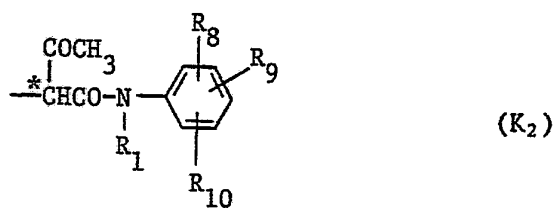
R₅₁



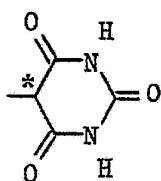
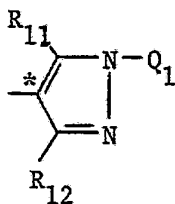
bedeuten,
 n für 0, 1, 2, 3 oder 4,
 p für 0, 1 oder 2,
 q für 1, 2 oder 3, und
 r für 1 oder 2 stehen;
 KK bevorzugt einen der Reste (K₁) bis (K₇), worin das markierte C-Atom die Kupplungsstelle angibt,



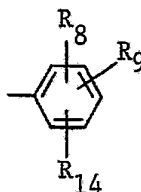
worin
 R₁ wie oben definiert ist,
 R₆ für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl oder C₁₋₄Alkoxy, und
 R₇ für Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, $\text{---NHCOC}_{1-4}\text{Alkyl}$ oder ---NHCONH_2 stehen;



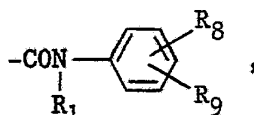
worin
 R₁ wie oben definiert ist,
 R₈ Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄Alkyl oder C₁₋₄Alkoxy,
 R₉ Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, ---COOH oder $\text{---SO}_3\text{H}$, und
 R₁₀ Wasserstoff, $\text{---SO}_3\text{H}$ oder $\text{---NR}_1\text{---}$ (Z) bedeuten;

(K₃)(K₄)

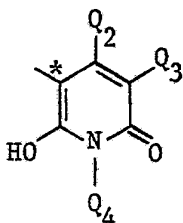
worin
 R₁₁ für -OH oder -NH₂, und
 R₁₂ für C₁₋₄Alkyl oder -COR₁₃ stehen,
 R₁₃ wie oben definiert ist,
 Q₁ für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl oder



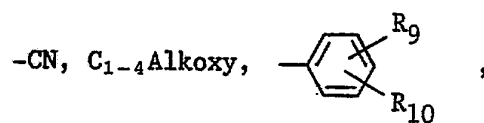
steht,
 R₈ und R₉ wie oben definiert sind, und
 R₁₄ für Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄Alkyl,



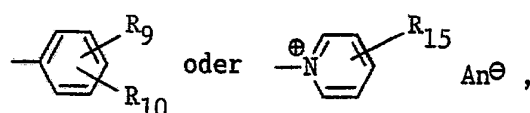
-SO₃H oder -(B₃)_aNR₁-(Z) steht, worin R₁, Z und a wie oben definiert sind und B₃ ein divalent
 Brückenglied bedeutet;

(K₅)

worin
 Q₂ Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₅₋₆Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl- (C₁₋₄alkyl), deren Phenylring jeweils
 unsubstituiert oder substituiert ist durch 1-3 Substituenten aus der Reihe C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Halo-
 gen, -COOH und -SO₃H; -COR₁₃ oder durch -SO₃H, -OSO₃H oder -COR₁₃ monosubstituiertes
 C₁₋₄Alkyl,
 Q₃ Wasserstoff, -CN, -SO₃H, -COR₁₃, C₁₋₄Alkyl, durch -OH, Halogen,



-SO₃H, -OSO₃H oder -NH₂ monosubstituiertes C₁₋₄Alkyl, -SO₂NH₂,

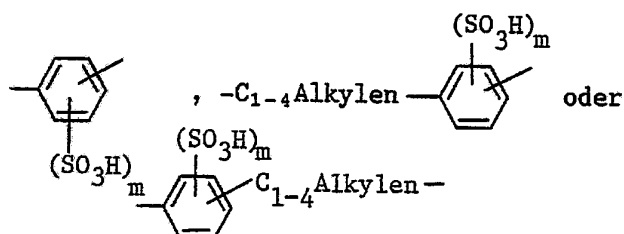


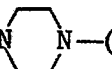
worin
R₁₅ für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl oder C₂₋₄Hydroxyalkyl und
An[⊖] für ein nicht-chromophores Anion stehen,

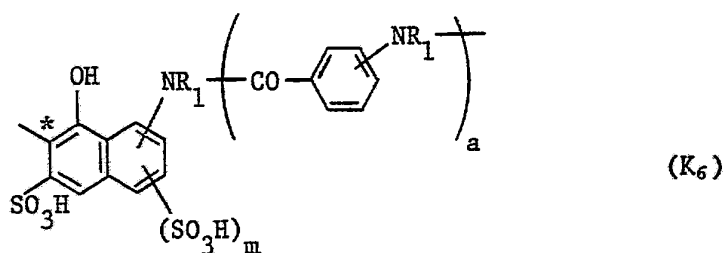
Q₄ Wasserstoff, , C₁₋₆Alkyl, C₂₋₄Alkenyl, C₂₋₄Alkynyl, C₅₋₆Cycloalkyl, Phenyl oder

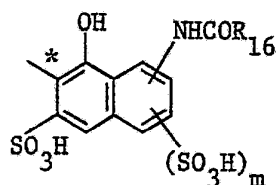
Phenyl(C₁₋₄alkyl), deren Phenylring jeweils unsubstituiert oder substituiert ist durch 1-3 Substituenten
aus der Reihe Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, -SO₃H, -COOH und ; oder -C₁₋₆Alkyl-Y,

worin
Y für -COOH, -COOC₁₋₄Alkyl, -SO₃H, -OSO₃H, -OH, -CN, C₁₋₄Alkoxy, -NH₂ oder eine protonierbare
aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder heterocyclische Aminogruppe oder quaternäre Am-
moniumgruppe, und
B₂ für -C₂₋₆Alkyl, monohydroxy-substituiertes -C₃₋₆Alkyl, eine C₂₋₆Alkylkette, die durch -O-
oder -NR₁- unterbrochen ist,



oder
-B₂-NR₁-(Z) für -C₂₋₄Alkyl-N-(Z) stehen, bedeuten und
R₁, R₉, R₁₀ und R₁₃ wie oben definiert sind;



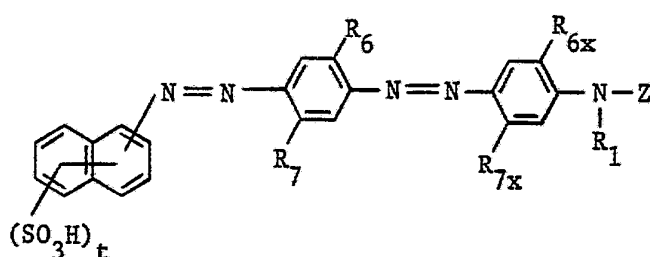


(K7)

worin

R₁₆ für C₁₋₄Alkyl, Phenyl oder durch 1-3 Substituenten aus der Reihe Halogen, C₁₋₄Alkyl und C₁₋₄-Alkoxy substituiertes Phenyl steht und R₁, a und m wie oben definiert sind.

Verbindungen (2)



(2)

worin

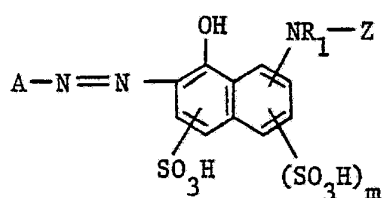
R₆, R₇, R₁ und Z wie oben definiert sind,

t für 2 oder 3 steht, und

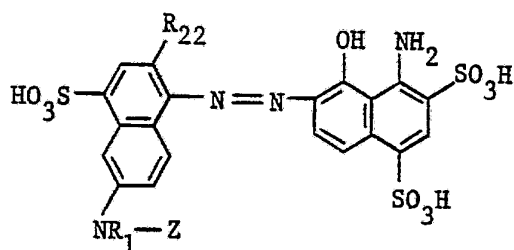
R_{6x} eine der Bedeutungen von R₆ und R_{7x} eine der Bedeutungen von R₇ haben, jedoch jeweils unabhängig von R₆ bzw. R₇ sind.

Als Verbindungen (2) sind solche bevorzugt, in denen jedes R₆, R_{6x} und R_{7x} für Wasserstoff steht.

Als Verbindungstyp (3) sind Metallkomplexe, bevorzugt 1:1-Kupferkomplexe und 1:2-Metallkomplexe des Kobalts oder Chrms vorgesehen, die auf den folgenden metallisierbaren Verbindungen (3a) oder (3b) basieren,



(3a)

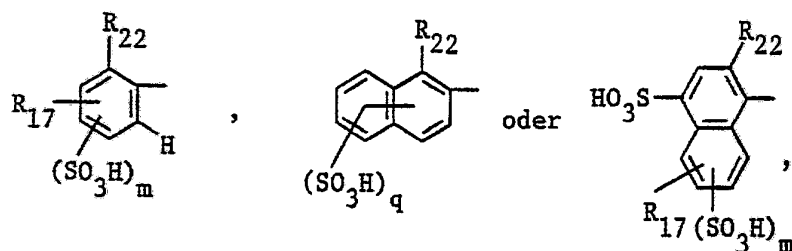


(3b)

worin

R₁, Z und m wie oben definiert sind,

A für



worin m und q wie oben definiert sind,

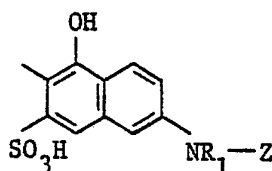
R₁₇ für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, -COR₁₃, -SO₃H oder -NHCOCH₃,

R₂₂ für OH, OCH₃ oder NH₂ stehen, und

R₁₃ wie oben definiert ist.

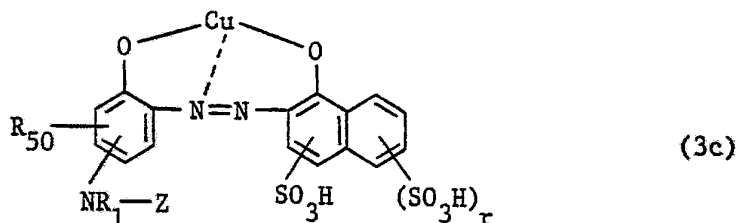
1:2-Chrom- oder 1:2-Kobaltkomplexe können aus zwei gleichen oder verschiedenen Azoverbindungen aufgebaut, d.h. sie können symmetrisch oder asymmetrisch sein.

Besonders bevorzugt sind 1:1-Kupferkomplexe ausgehend von Verbindungen des Typus (3a), worin A für die benzolische Diazokomponente steht und die naphthalinische Kupplungskomponente die Substituenten in der Anordnung



enthält.

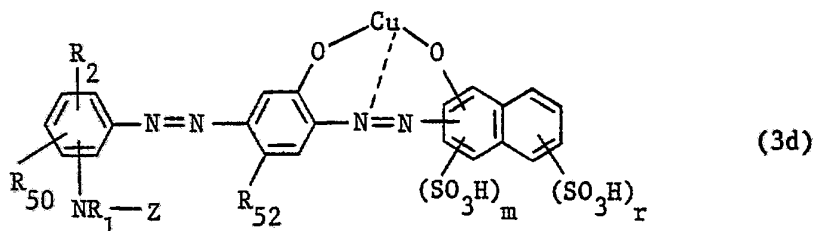
Weiterhin sind als Verbindungstyp (3) auch 1:1-Kupferkomplexe der folgenden Formeln (3c) bis (3e) vorgesehen:



worin

R₅₀ für Wasserstoff oder SO₃H steht, und

R₁, Z und r wie oben definiert sind;



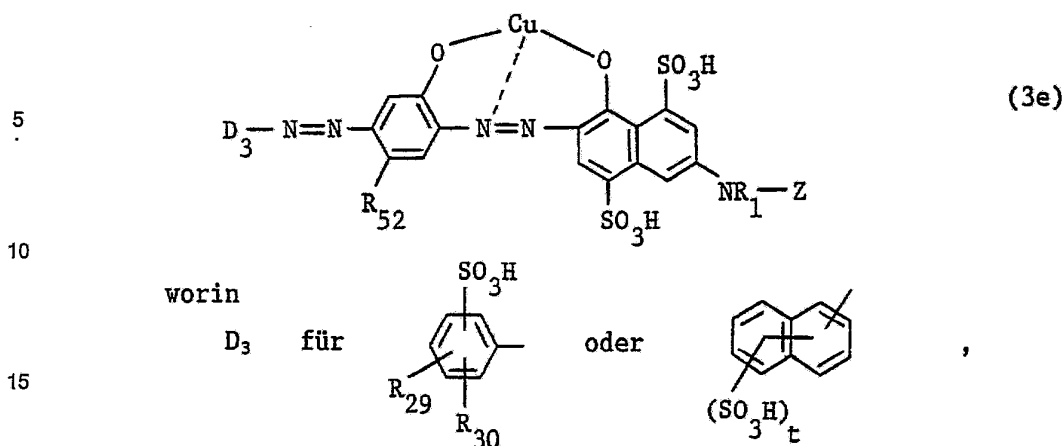
worin

R₅₂ für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl oder C₁₋₄Alkoxy,

m für 0 oder 1, r für 1 oder 2 und

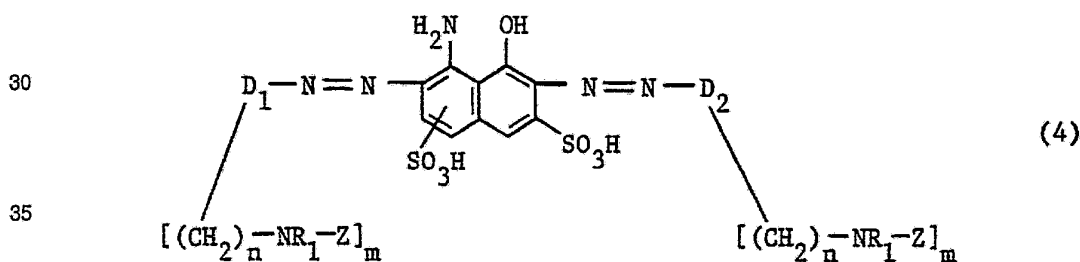
m + r für 2 oder 3 stehen, und

R₁, R₂, R₅₀ und Z wie oben definiert sind;



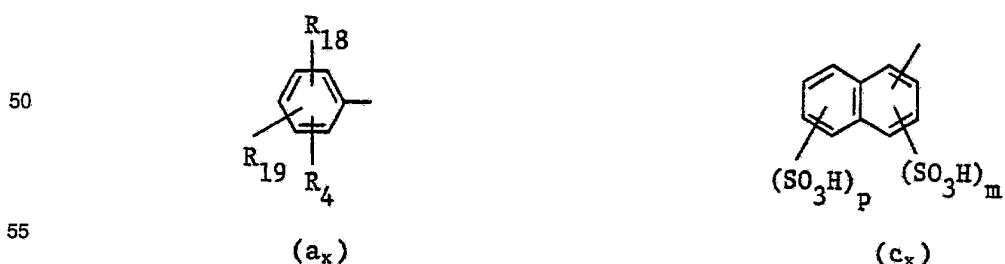
20 R₂₉ für Wasserstoff, COOH oder SO₃H, und
 R₃₀ für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy oder -O-Alk₁-OR₅, worin
 t, R₅ und Alk₁ wie oben definiert sind, stehen und
 R₁, R₅₂ und Z wie oben definiert sind.

25 Verbindungen (4)



40 worin
 D₁ und D₂ unabhängig voneinander den Rest einer Diazokomponenten der Aminobenzol- oder Amino-
 naphthalin-Reihe bedeuten, welcher mindestens eine Sulfo-, Sulfonamid oder Carboxygruppe enthält,
 und
 jedes m unabhängig voneinander für 0 oder 1 steht, jedoch mindestens einmal m für 1 steht, und
 R₁, Z und n wie oben definiert sind.

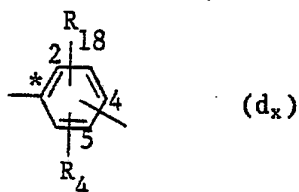
45 D₁ bedeutet bevorzugt D_{1a} als Rest der Formel (a_x) oder (c_x),



60 worin
 R₁₈ eine Sulfo-, Sulfonamid- oder -COR₁₃-Gruppe und
 R₁₉ Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, -NHCOCH₃ oder -SO₃H bedeuten,
 R₁₃, m und p wie oben definiert sind und
 m + p für 1 oder 2 stehen.

D₂ bedeutet bevorzugt D_{2a} als Rest der Formel (d_x),

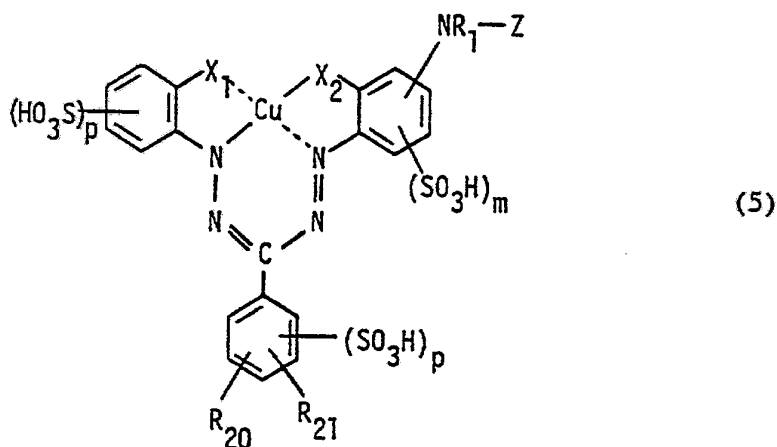
65



worin die markierte Bindung zur Azogruppe führt und die andere freie Bindung den Reaktivrest trägt.

Weiter bevorzugt befinden sich im Rest (d_x) R₁₈ in 2-Stellung (bezogen auf die Azogruppe in Stellung 1) und die freie Bindung zum Reaktivrest in 4- oder 5-Stellung.

Verbindungen (5)



worin

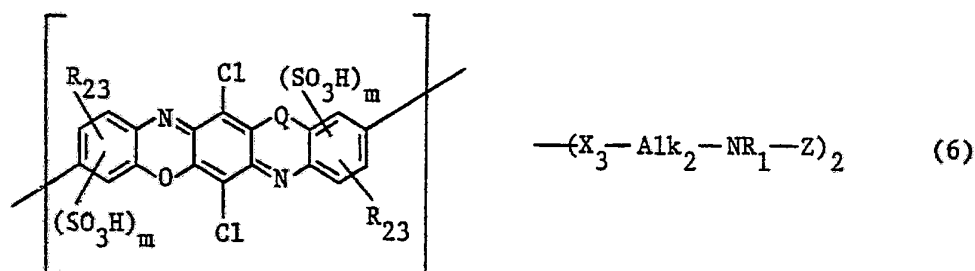
eines von X₁ und X₂ für -O- und das andere für Carboxy stehen,

R₂₀ und R₂₁, unabhängig voneinander, Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, -COR₁₃ oder -NHCOC₁₋₄Alkyl bedeuten,

R₁, R₁₃, Z und m wie oben definiert sind,

jedes p unabhängig voneinander für 0, 1 oder 2 steht, wobei m + 2p mindestens 2 ist.

Verbindungen (6)



worin

Q für -O- oder -S- steht,

jedes R₂₃, unabhängig voneinander, Wasserstoff oder -SO₂CH₂CH₂OSO₃H,

jedes m, unabhängig voneinander, 0 oder 1,

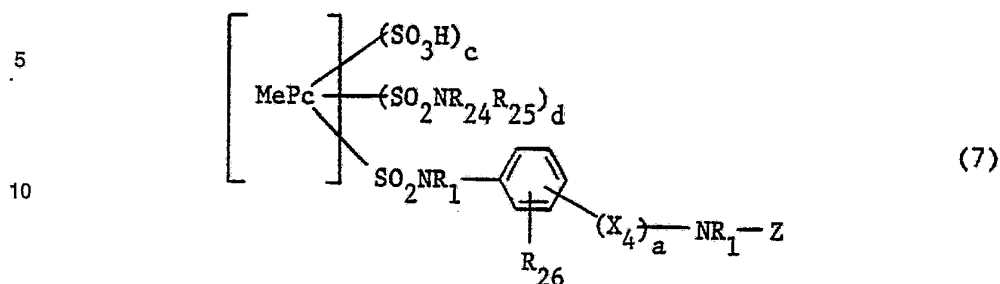
jedes X₃, unabhängig voneinander, -SO₂-, -NR₁-, -*CONR₁-, oder -*SO₂NR₁-, worin das markierte Atom an ein C-Atom des Ringsystems gebunden ist, und

jedes Alk₂, unabhängig voneinander, C₂₋₄Alkylen bedeuten, und

jedes R₁ und Z, unabhängig voneinander, wie oben definiert sind, und Gemische der Verbindungen (6).

Die in einer Verbindung (6) enthaltenen Gruppen Z sind vorzugsweise identisch.

Verbindungen (7)

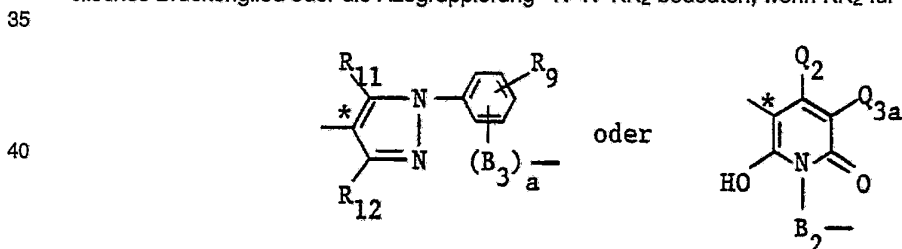


15 worin
 c für 1, 2 oder 3 und
 d für 0, 1 oder 2 stehen und
 c + d maximal 3 ist;
 Pc für den Phthalocyaninrest,
 20 Me für Cu, Ni, Co, Fe oder Al,
 jedes R₂₄ und R₂₅, unabhängig voneinander, für Wasserstoff oder C₁₋₆Alkyl stehen oder
 -NR₂₄R₂₅ einen gesättigten 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring, möglicherweise mit einem weite-
 25 ren -O- oder -N- bedeutet, worin R₃₁ für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, 2-Hydroxyäthyl oder 2-Amino-
 $\begin{array}{c} | \\ \text{R}_{31} \end{array}$

äthyl steht,
 R₂₆ Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, -COOH oder -SO₃H,
 a 0 oder 1,

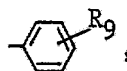
30 X₄ ein divalentes, gegebenenfalls $\begin{array}{c} | \\ \text{N} \\ | \\ \text{R}_1 \end{array}$ einschliessendes aliphatisches, araliphatisches oder heterocy-
 $\begin{array}{c} | \\ \text{R}_1 \end{array}$

clisches Brückenglied oder die Azogruppierung -N=N-KK₂ bedeuten, worin KK₂ für



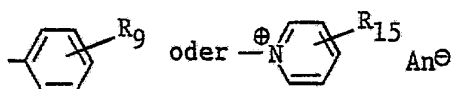
45 steht,
 R₉, R₁₁, R₁₂, Q₂ -B₂-, -B₃- und a wie oben definiert sind und das markierte C-Atom die Kupplungsstelle
 angibt,
 Q_{3a} Wasserstoff, -CN, -SO₃H, -COR₁₃, C₁₋₄Alkyl, durch -OH, Halogen, -CN, C₁₋₄Alkoxy,

50



55 -SO₃H, -OSO₃H oder -NH₂ monosubstituiertes C₁₋₄Alkyl, -SO₂NH₂,

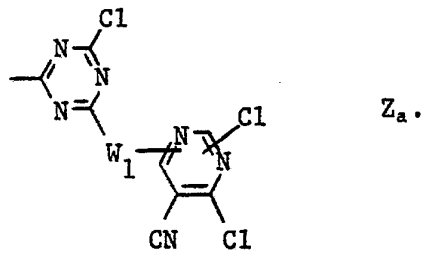
60



bedeutet, worin R₉, R₁₃, R₁₅ und An[⊖] wie oben definiert sind; des weiteren auch Gemische der Verbindungen (7).

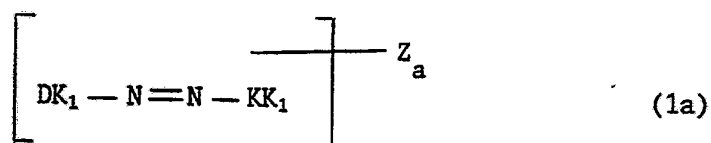
Die Gruppe Z steht bevorzugt für Z_a der Formel

65

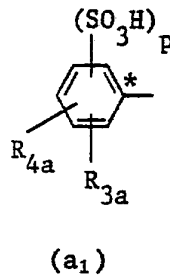


Mehr bevorzugt steht Z für Z_b als Gruppe Z_a , worin W_1 für W_2 steht; insbesondere bevorzugt für Z_c als Gruppe Z_a , worin W_1 für W_3 steht.

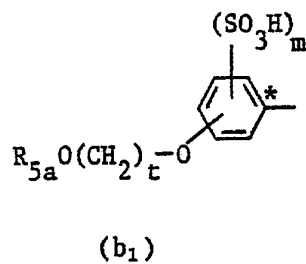
Bevorzugte Verbindungen (1) sind solche der Formeln (1a) bis (1d): Verbindungen der Formel (1a),



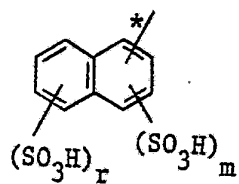
worin Z_a wie oben definiert und entweder an DK_1 oder an KK_1 gebunden ist, DK_1 einen der Reste (a₁) bis (f₁) und (h₁) bedeutet, worin die markierte Bindung zur Azogruppe führt:



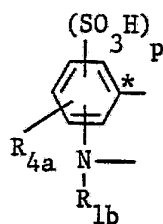
worin p für 0 oder 1, oder 2 und jedes R_{3a} und R_{4a} , unabhängig voneinander, für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, Äthoxy oder $-COOH$ stehen;



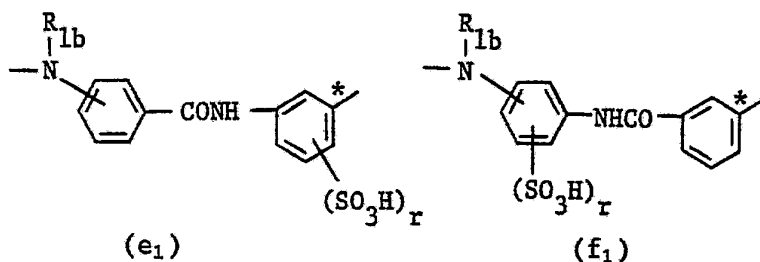
worin m für 0 oder 1, t für 2 oder 3, und R_{5a} für Wasserstoff, Methyl, Äthyl, $-SO_3H$ oder 2-Hydroxy-äthyl stehen;

(c₁)

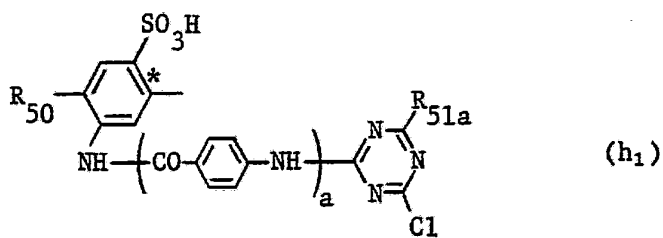
worin m für 0 oder 1, r für 1 oder 2, und m + r für 2 oder 3 stehen;

(d₁)

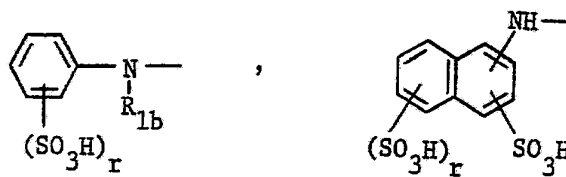
worin R_{1b}, R_{4a} und p wie oben definiert sind;

(e₁)(f₁)

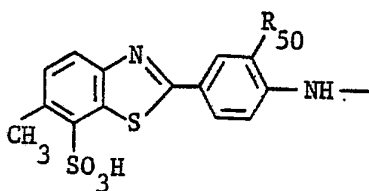
worin R_{1b} und r wie oben definiert sind;

(h₁)

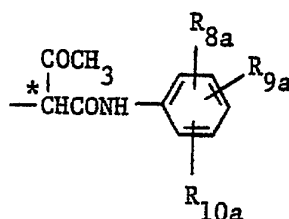
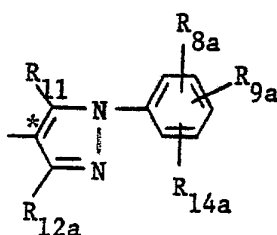
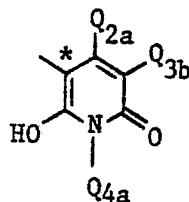
worin R_{51a} für



oder



steht und

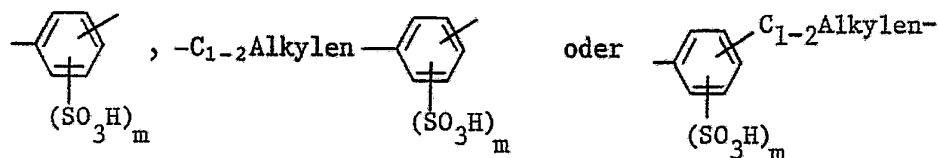
R₅₀, R_{1b}, a und r wie oben definiert sind;und K_k einen der Reste (K_{2a}), (K_{4a}) und (K_{5a}) wie unten definiert oder (K₃) wie oben definiert bedeutet,(K_{2a})worin R_{8a} für Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy,R_{9a} für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, -SO₃H oder -COOH, undR_{10a} für Wasserstoff, SO₃H oder -N-(Z_a) stehen;R_{1b}(K_{4a})worin R₁₁, R_{8a} und R_{9a} wie oben definiert sind,R_{12a} für Methyl, -COOH oder -CONH₂, undR_{14a} für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Äthyl, -SO₃H oder -N-(Z_a) stehen;R_{1b}(K_{5a})

worin Q_{2a} für Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Phenyl, -COR₁₃, -CH₂SO₃H oder -CH₂OSO₃H, Q_{3b} für Wasserstoff, -CN, -SO₃H, -COR₁₃, Methyl, Äthyl, -CH₂SO₃H oder -CH₂NH₂,

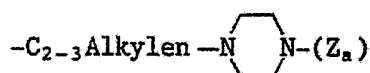
Q_{4a} für Wasserstoff, $-\text{B}_{2a}-\text{N}(\text{Z}_a)$, Methyl, Äthyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Phenyl (C₁₋₂alkyl), de-

ren Phenylring durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Chlor, Methyl, Methoxy, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ und $-\text{N}(\text{Z}_a)$ substituiert sein kann, oder $-\text{C}_{1-4}$ Alkylen-Y₂,

B_{2a} für $-\text{C}_{2-4}$ Alkylen, monohydroxy-substituiertes $-\text{C}_{3-4}$ Alkylen-,



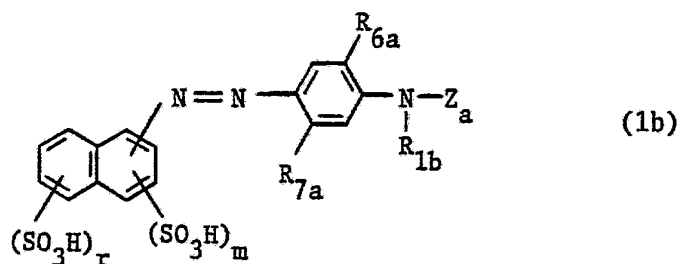
oder B_{2a} zusammen mit $-\text{N}(\text{Z}_a)$, an das es gebunden ist, für



stehen;

Y₂ für $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, Methoxy oder $-\text{NR}_{27}\text{R}_{28}$, jedes R₂₇ und R₂₈, unabhängig voneinander, für Wasserstoff, unsubstituiertes C₁₋₄Alkyl, durch Hydroxy, C₁₋₄Alkoxy, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}(\text{C}_{1-4}\text{Alkyl})$ oder $-\text{N}(\text{C}_{1-4}\text{Alkyl})_2$ monosubstituiertes C₁₋₄Alkyl, unsubstituiertes Cyclohexyl, durch 1 bis 3 Methylgruppen substituiertes Cyclohexyl, Phenyl oder Phenyl (C₁₋₄alkyl), deren Phenylring jeweils unsubstituiert oder substituiert ist durch eine oder zwei Gruppen aus der Reihe Halogen, vorzugsweise Chlor, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, $-\text{SO}_3\text{H}$ und $-\text{COOH}$, oder $-\text{NR}_{27}\text{R}_{28}$ für einen Piperidin-, Morpholin- oder Piperazin-Ring, der jeweils unsubstituiert ist oder bis zu drei Methylgruppen enthalten kann, stehen;

Verbindungen der Formel (1b),



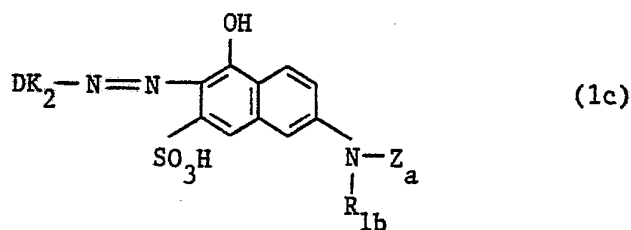
worin

m + r für 2 oder 3,

R_{6a} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy und

R_{7a} für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, $-\text{NHCOCH}_3$ oder $-\text{NHCONH}_2$ stehen;

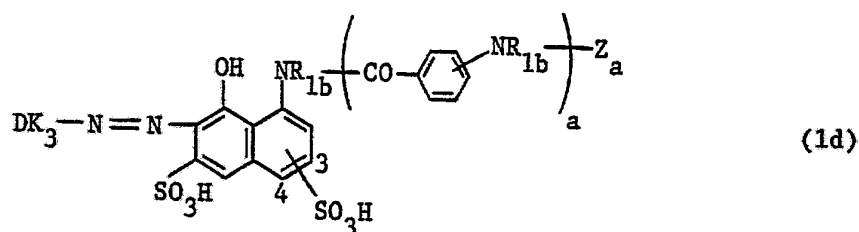
Verbindungen der Formel (1c),



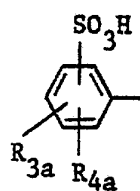
worin

DK₂ für einen Rest der Formel (a₁), (b₁) oder (c₁), wie oben definiert, steht;

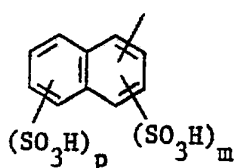
Verbindungen der Formel (1d)



worin die Sulfogruppe sich in 3- oder 4-Stellung des Naphthylrestes befindet und DK₃ für einen Rest der Formel (a₂) oder (c₂) steht,

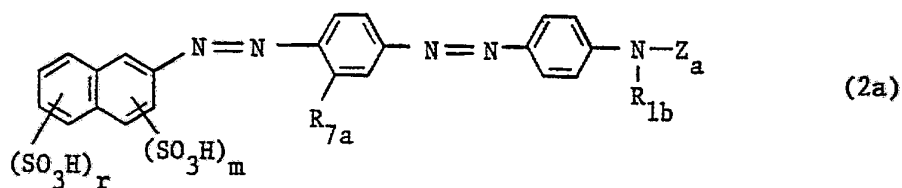


worin R_{3a} und R_{4a} wie oben definiert sind,



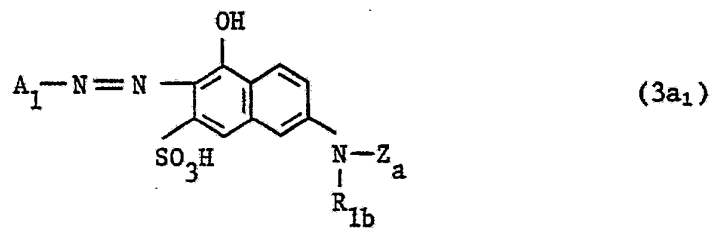
worin m + p für 1 oder 2 steht.

Bevorzugte Verbindungen (2) entsprechen der Formel (2a),

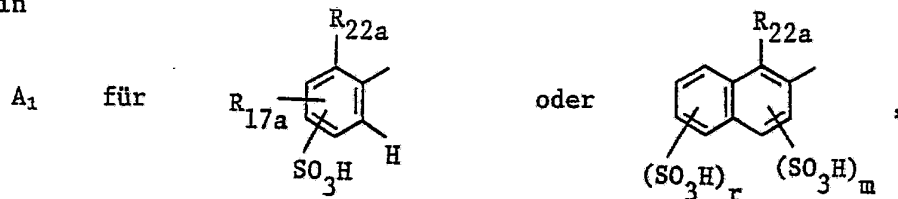


65 worin R_{7a} wie oben definiert ist und m + r für 2 oder 3 steht.

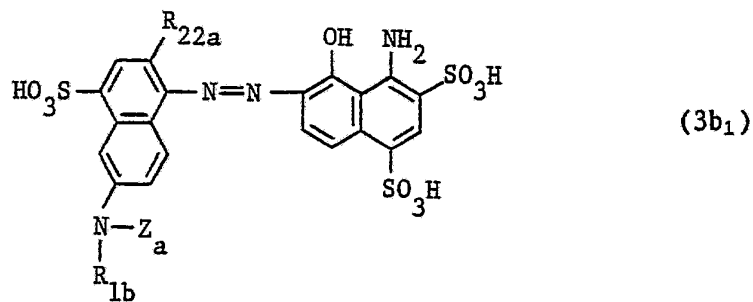
Bevorzugte Verbindungen (3) sind 1:1-Kupferkomplexe, die auf den metallfreien Verbindungen (3a₁) oder (3b₁) basieren,



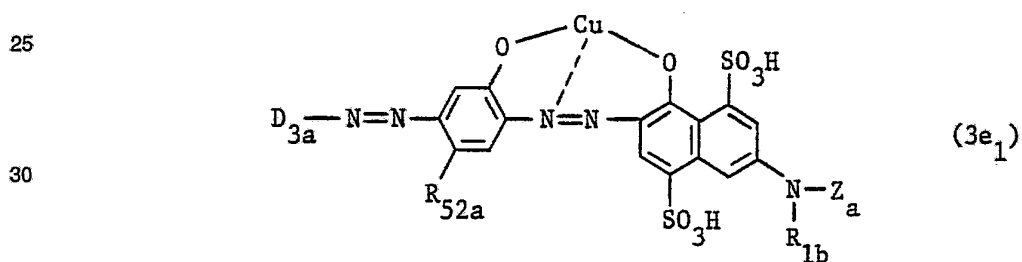
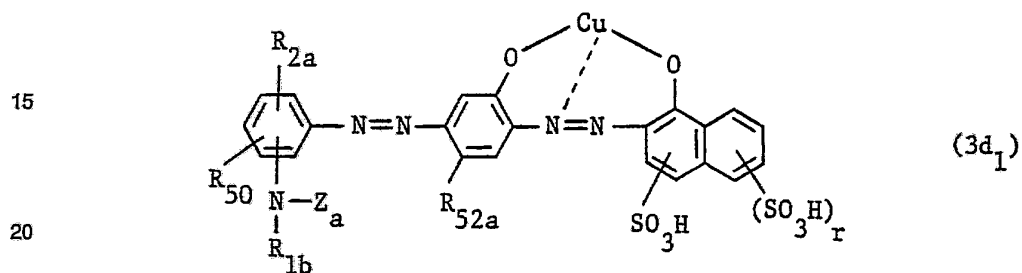
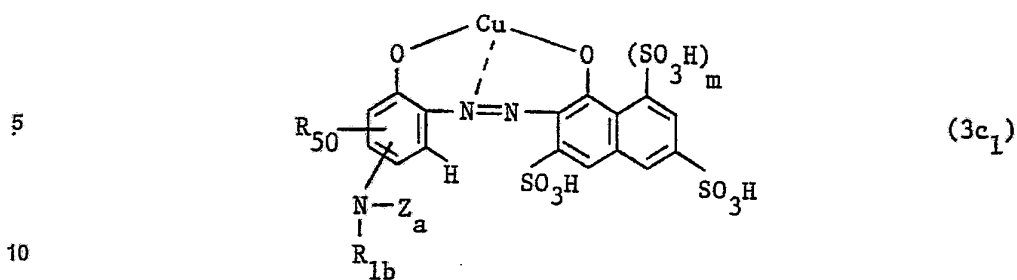
15 worin



25 R_{17a} für Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro, Methyl, Methoxy, -SO₃H oder -COOH,
R_{22a} für OH oder OCH₃, und
m + r für 2 oder 3 stehen;



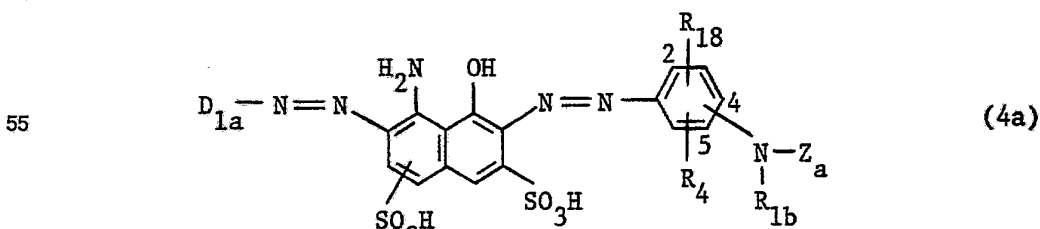
45 worin R_{22a} wie oben definiert ist. Des weiteren sind als Verbindungen (3) auch 1:1-Kupferkomplexe der
folgenden Formeln (3c₁), (3d₁) und (3e₁) bevorzugt,



35 worin
R₅₀ und R_{2a} wie oben definiert sind,
R_{52a} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy, und
D_{3a} für



stehen, worin R_{30a} Wasserstoff, Methyl oder Methoxy bedeutet.
Bevorzugte Verbindungen (4) entsprechen der Formel (4a),



60 worin D_{1a}, R₄ und R₁₈ wie oben definiert sind; mehr bevorzugt sind Verbindungen der Formel (4a), worin
R₄ für Wasserstoff steht sowie R₁₈ in Stellung 2 und -N-Za in Stellung 4 oder 5 des Phenylrestes ge-

65 bunden sind.

Bevorzugt als Verbindungen (5) sind solche, worin $-NR_1-Z$ für $-N-Z_a$, R_{20} und R_{21} für R_{20a}

und R_{21a} stehen, die unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, $-COOH$ oder $-NHCOCH_3$ bedeuten.

Bevorzugt als Verbindungen (6) sind solche, worin

Q für $-O-$

jedes X_3 , unabhängig voneinander, für $-N-$ oder $-SO_2N-$,
 R_{1b} R_{1b}

jedes R_1 , unabhängig voneinander, für R_{1b} ,

jedes Alk_2 , unabhängig voneinander, für $-C_{2-3}Alkyl-$, und

jedes Z , unabhängig voneinander, für Z_a stehen.

Mehr bevorzugt sind in einer Verbindung (6) die beiden Z_a tragenden Gruppen identisch.

Bevorzugt als Verbindungen (7) sind solche, worin

Me für Cu oder Ni, und

R_{24} und R_{25} beide für Wasserstoff stehen.

Mehr bevorzugt sind solche Verbindungen (7), worin

Me für Cu oder Ni,

c für 2 oder 3 und d für 0,

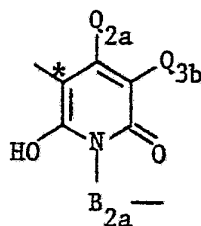
jedes R_1 , unabhängig voneinander, für R_{1b} ,

Z für Z_a ,

R_{26} für Wasserstoff, $-COOH$ oder $-SO_3H$, und entweder

a für 0 oder

a für 1 und X_4 für $-N=NKK_2$ stehen, wobei KK_2 den Rest



bedeutet und Q_{2a} , Q_{3b} und $-B_{2a}-$ wie oben definiert sind.

In den vorstehend als bevorzugt aufgeführten Verbindungen stehen jeweils noch mehr bevorzugt

(1) Z_a für Z_b ;

(2) Z_a für Z_c ;

(3) Z_a für Z_c und jedes R_{1b} für Wasserstoff.

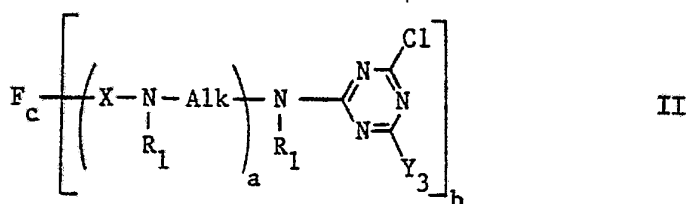
Die Beschaffenheit des Kations der Sulfogruppen und gegebenenfalls zusätzlich vorhandener Carboxygruppen in Verbindungen der Formel I, wenn diese in Salzform vorliegen, stellt keinen kritischen Faktor dar, sondern es kann sich um ein beliebiges, in der Chemie von Reaktivfarbstoffen übliches nicht-chromophores Kation handeln. Voraussetzung ist allerdings, dass die entsprechenden Salze die Bedingung der Wasserlöslichkeit erfüllen.

Beispiele für geeignete Kationen sind Alkalimetallionen oder unsubstituierte oder substituierte Ammoniumionen, wie beispielsweise Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylammonium, Triäthylammonium und Mono-, Di- und Triäthanolammonium.

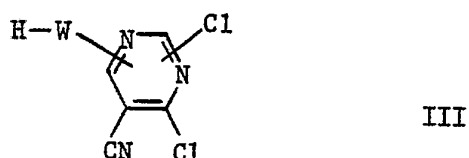
Bevorzugte Kationen sind die Alkalimetallionen und Ammonium, davon besonders bevorzugt ist Natrium.

Im allgemeinen können in einer Verbindung der Formel I die Kationen der Sulfogruppen und gegebenenfalls Carboxygruppen gleich oder verschieden sein und eine Mischung aus den obenerwähnten Kationen darstellen, d.h. die Verbindung kann auch in gemischter Salzform vorliegen.

Die vorliegende Erfindung umfasst weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Verbindung der Formel II,



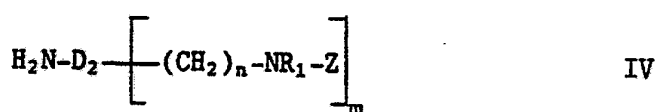
10 worin Y_3 für $-\text{W}-\text{H}$ oder Chlor steht und F_c , X , R_1 , Alk , a , b und W wie oben definiert sind, im Falle von $\text{Y}_3 = -\text{W}-\text{H}$ mit 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin, oder im Falle von $\text{Y}_3 = \text{Chlor}$ mit der dem Austausch eines Chloratoms am Triazinring entsprechenden Menge einer Verbindung der Formel III,



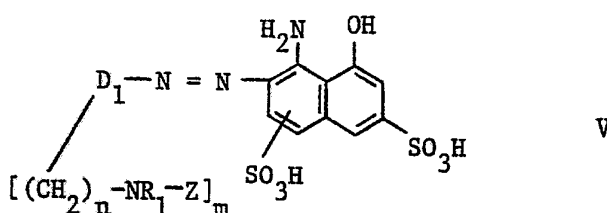
20 worin W wie oben definiert ist, umgesetzt.

Bevorzugt steht in einer Verbindung der Formel II Y_3 für $-\text{W}-\text{H}$. Die Umsetzung einer Verbindung der Formel II, worin Y_3 für $-\text{W}-\text{H}$ steht, mit 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin wird zweckmässig bei 0° – 40°C und pH 7–9 durchgeführt; als Reaktionsmedium dient normalerweise Wasser, 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin kann aber auch gelöst in einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise Aceton, zugesetzt werden.

Disazoverbindungen der Formel (4) können auch erhalten werden, indem man eine Verbindung der Formel IV



35 worin D_2 , R_1 , Z , m und n wie oben definiert sind, diazotiert und alkalisch auf eine Verbindung der Formel V



45 worin D_1 , R_1 , Z , m und n wie oben definiert sind, kuppelt.

50 Die Isolierung der Verbindungen der Formel I kann in an sich bekannter Weise erfolgen; z.B. können die Verbindungen durch übliches Aussalzen mit Alkalimetallsalzen aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden, abfiltriert und (im Vakuum) bei leicht erhöhter Temperatur getrocknet werden.

In Abhängigkeit von den Reaktions- und Isolierungsbedingungen wird eine Verbindung der Formel I als freie Säure oder bevorzugt in Salzform oder als gemischtes Salz erhalten und enthält dann beispielsweise eines oder mehrere der oben genannten Kationen. Salze oder gemischte Salze können aber auch ausgehend von der freien Säure auf an sich übliche Weise hergestellt werden und umgekehrt oder es kann auch eine an sich übliche Umsalzung vorgenommen werden.

Die Ausgangsverbindungen der Formel II, III, IV und V sind entweder bekannt oder können analog zu an sich bekannten Methoden aus bekannten Ausgangsstoffen erhalten werden.

60 Die Verbindungen der Formel I und Gemische davon stellen Reaktivfarbstoffe dar; sie eignen sich zum Färben oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten. Als bevorzugte Substrate sind zu nennen Leder und Fasermaterialien, die aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden und insbesondere aus natürlicher oder regenerierter Cellulose, wie Baumwolle, Viskose oder Zellwolle bestehen oder diese enthalten. Meist bevorzugtes Substrat ist Textilmaterial, das aus
65 Baumwolle besteht oder diese enthält.

Die Verbindungen der Formel I können in Färbeflotten oder in Druckpasten nach allen für Reaktivfarbstoffe gebräuchlichen Färbe- oder Druckverfahren eingesetzt werden. Bevorzugt wird nach dem Ausziehverfahren im Temperaturbereich von 30–80°C gefärbt.

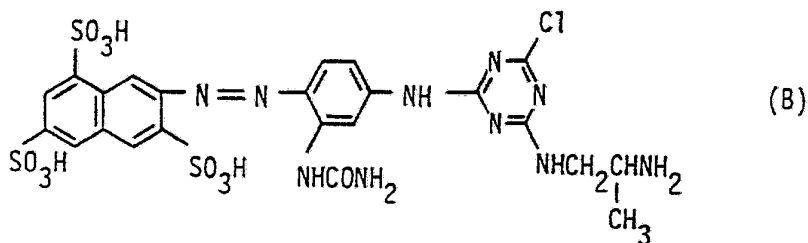
Die Verbindungen gemäss der Erfindung können als Einzelfarbstoff oder wegen ihrer guten Kombinierbarkeit auch als Kombinationselement mit anderen Reaktivfarbstoffen derselben Klasse, die vergleichbare färberische Eigenschaften z.B. betreffend allgemeine Echtheiten, Ausziehwert etc. besitzen, verwendet werden. Die erhaltenen Kombinationsfärbungen zeigen ebensogute Echtheiten wie die Färbungen mit Einzelfarbstoff.

Mit den Verbindungen der Formel I werden gute Auszieh- und Fixierwerte erhalten. Der nicht fixierte Farbstoffanteil lässt sich leicht auswaschen. Die erhaltenen Färbungen und Drucke zeigen gute Lichtechtheit. Sie weisen zusätzlich gute Nassechtheitseigenschaften z.B. hinsichtlich Wasch-, Wasser-, Seewasser- und Schweissechtheit auf und haben gute Beständigkeit gegenüber oxidativen Einflüssen wie gegenüber chlorhaltigem Wasser, Hypochloritbleiche, Peroxidbleiche sowie gegenüber perborathaltigen Waschmitteln.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung. In den Beispielen bedeuten Teile Gewichts- oder Volumteile und Prozente Gewichts- oder Volumprozent; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

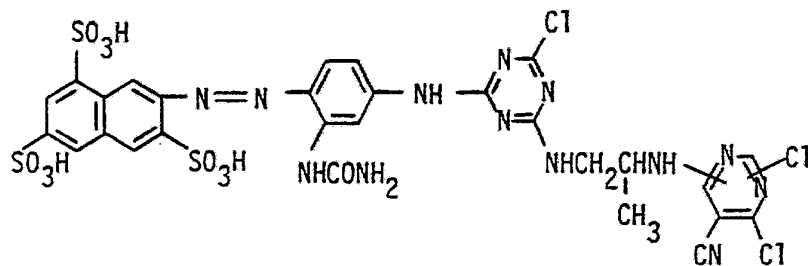
Beispiel 1

18,3 Teile (= 0,025 Mol) der Verbindung (B)



werden in 500 Teilen Wasser vorgelegt. Bei 25° wird eine acetonische Lösung von 6,1 Teilen (20% Überschuss) 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin dazugestürzt. Das Reaktionsgemisch zeigt ein spontanes Absinken des pH, der durch kontinuierliche Zugabe von 20%iger Sodalösung bei 7–7,5 gehalten wird. Gleichzeitig wird die Reaktionstemperatur auf einen Endwert von 35° erhöht. Nach 3–4 Stunden ist die Umsetzung abgeschlossen, was durch Dünnschichtchromatographie überprüft wird.

Zur Isolierung des Reaktionsproduktes wird die erhaltene trübe orangerote Lösung auf 40° erwärmt und ca. 10 Minuten mit Filtererde verrührt. Sodann wird klärfiltriert und in das Filtrat unter Rühren Kochsalz (ca. 10%) eingestreut. Der feine Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum bei etwa 50° getrocknet. Es resultiert der Farbstoff der Formel

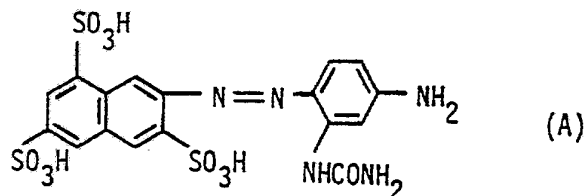


der auf Baumwolle orange Färbungen ergibt. Die nach üblichen Methoden erhaltenen Färbungen und Drucke auf Baumwolle zeigen gute Nassechtheiten und sehr gute Lichtechtheit und sind beständig gegen oxidative Einflüsse.

Herstellung der Ausgangsverbindung (B)

a) 9,6 Teile 2-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure werden in 60 Teilen Wasser mit 4,3 Teilen 30%iger Natronlauge bei pH 12 gelöst. Durch Zutropfen von 11 Teilen 30%iger Salzsäure wird eine gut rührbare Suspension erhalten, welche nach Zugabe von 25 Teilen Eis bei 0–5° mit 6,5 Teilen 4N Natriumnitritlösung diazotiert wird. Die erhaltene Diazoniumsalzlösung wird bei 3–7° während 30 Minuten zu ei-

ner Suspension bestehend aus 3,9 Teilen 3-Aminophenylharnstoff in 25 Teilen Eiswasser gegeben, dabei wird durch Zusatz von 22 Teilen 20%iger Natriumcarbonatlösung der pH bei 5,0 gehalten. Es bildet sich eine rote Lösung, welche die Aminoazoverbindung (A)



enthält.

b) 5,1 Teile Cyanurchlorid werden in 30 Teilen Eiswasser während 30 Minuten verrührt. Anschließend gibt man in 5 Minuten die in Stufe a) gebildete Farbstofflösung zu. Die Kondensation erfolgt bei pH 6,0 in Gegenwart von 8 Teilen 20%iger Natriumcarbonatlösung. Die erhaltene rotorange Lösung wird mit einer Lösung bestehend aus 3,3 Teilen 1,2-Diaminopropan in 50 Teilen Eiswasser, deren pH mit 8 Teilen 30%iger Salzsäure auf 6,0 gestellt wurde, versetzt. Innerhalb von einer Stunde wird die Temperatur des Reaktionsgemisches langsam auf 48–50° erhöht, wobei der pH von 6,0 durch Zusetzen von 20 Teilen 20%iger Natriumcarbonatlösung eingehalten wird. Vor dem Abtrennen des gebildeten orangen Farbstoffes wird dessen Fällung mit 100 Teilen Natriumchlorid vervollständigt. Es resultiert die Verbindung (B).

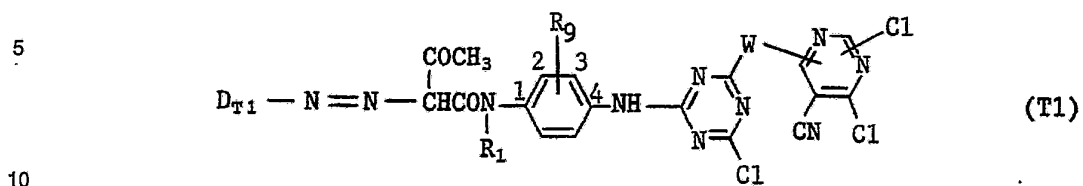
Beispiele 2–200

Analog der in Beispiel 1 beschriebenen Methode können unter Einsatz entsprechender Ausgangsmaterialien zur Bildung des gewünschten chromophoren Teils F_c weitere metallfreie Verbindungen der Formel I hergestellt werden, die in den folgenden Tabellen 1–11, für welche jeweils eingangs die zutreffende Formel angeführt ist, aufgelistet sind.

Mit den Verbindungen der Beispiele 2–200 können Substrate, welche aus Cellulosefasern bestehen oder diese enthalten, und insbesondere Textilmaterialien aus Baumwolle in den angegebenen Farbtönen nach üblichen Auszieh- und Druckverfahren gefärbt oder bedruckt werden. Die erhaltenen Färbungen und Drucke auf Baumwolle sind gut licht- und nassecht und beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

Die unter der Kolonne – W – von Tabelle 1 sowie allen dieser folgenden Tabellen angeführte divalente Gruppe kann eine asymmetrische Diaminogruppe darstellen. Normalerweise erfolgt die Verknüpfung mit dem Triazinring einerseits und dem Pyrimidinring andererseits in der vorgegebenen Reihenfolge; die Verknüpfung kann aber auch in umgekehrter Reihenfolge, also Pyrimidin-/Triazinring erfolgen, dann nämlich, wenn für die Herstellung als Ausgangsmaterial das Umsetzungsprodukt aus Pyrimidinverbindung und Diamin verwendet wird.

Tabelle 1 / Verbindungen der Formel (T1)



15

Bsp.Nr.	D _{T1}	R ₁	R ₉	- W -
(Stellung)				

20

25

30

35

40

45

50

55

60

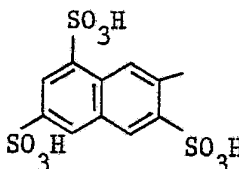
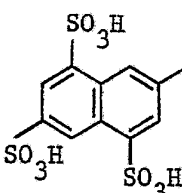
65

2	HO ₃ S-	H	-SO ₃ H(3)	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃
3	do.	H	do.	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH

Tabelle 1 (Fortsetzung)

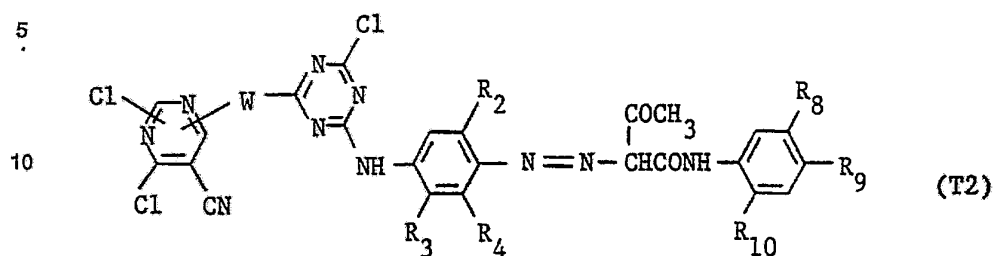
Bsp.Nr.	D _{T1}	R ₁	R ₉	- W - (Stellung)
4		CH ₃	-SO ₃ H(3)	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃
5		H	H	-NHCH ₂ CH ₂ NH-
6		H	-SO ₃ H(2)	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ NH-
7		H	do.	do.
8	do.	H	do.	-NHCH ₂ CH(NH-) CH ₃
9		H	-SO ₃ H(3)	do.
10	do.	H	do.	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃
11		H	H	-NHCH ₂ CH(NH-) CH ₃
12	do.	H	SO ₃ H(3)	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ NH-
13	do.	H	SO ₃ H(2)	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.Nr.	D _{T1}	R ₁	R ₉	- W -
(Stellung)				
14		H	H	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃
15	do.	H	H	-NHCH ₂ CH ₂ NH-
16	do.	H	SO ₃ H(3)	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃
17		H	H	do.
18	do.	CH ₃	H	do.
19	do.	H	SO ₃ H(2)	do.

Mit den Farbstoffen der Beispiele 2-19 werden auf Baumwolle grünstichig gelbe Färbungen erhalten.

Tabelle 2 / Verbindungen der Formel (T2)



20

Bsp.Nr.	R ₂	R ₃	R ₄	R ₈	R ₉	R ₁₀	- W -
20	H	H	-SO ₃ H	H	H	H	-NHCH ₂ CH ₂ NH-
21	H	H	do.	CH ₃	-SO ₃ H	CH ₃	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃
22	CH ₃	OCH ₃	H	do.	do.	OCH ₃	do.
23	do.	CH ₃	H	do.	do.	do.	do.
24	H	H	-SO ₃ H	do.	do.	do.	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH
25	CH ₃	OCH ₃	H	-SO ₃ H	H	-SO ₃ H	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃

35

40

45

50

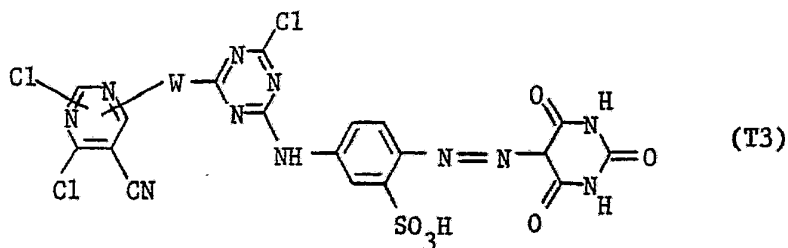
55

60

65

Mit den Farbstoffen der Beispiele 20-25 werden auf Baumwolle grünstichig gelbe Färbungen erhalten.

Tabelle 3 / Verbindungen der Formel (T3)

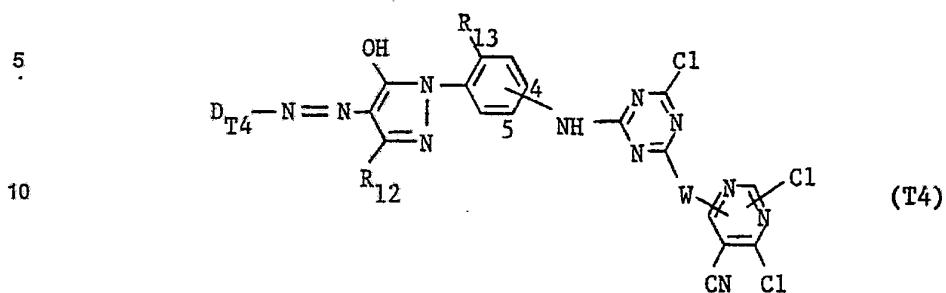


Bsp.Nr. - W -

26	$\text{-NHCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{NH-}$
27	$\text{-NHCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{NH-}$
28	$\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH-}$
29	$\text{-NH(CH}_2)_3\underset{\text{CH}_3}{\text{N-}}$

Mit den Farbstoffen der Beispiele 26–29 werden auf Baumwolle grünstichig gelbe Färbungen erhalten.

Tabelle 4 / Verbindungen der Formel (T4)



15 In der letzten Kolonne I ist der Farbton der Baumwollfärbung angegeben;
es bedeutet a = grünstichig gelb
und b = gelb.

20

Stellung

Bsp.Nr.

D_{T4}

R₁₂

R₁₃

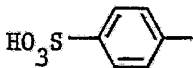
- NH -

- W -

I

25

30



CH₃

H

5

-NHCH₂CHNH-
|
CH₃

b

30

31

do.

do.

H

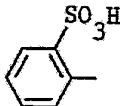
5

-NHCH₂CHCH₂NH-
|
OH

b

35

32



do.

H

4

do.

b

40

33

do.

do.

H

4

-NHCH₂CH₂NH-

b

45

34

do.

do.

H

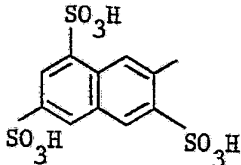
5

-NHCH₂CHNH-
|
CH₃

b

50

35



do.

H

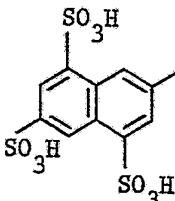
4

do.

b

55

36



do.

H

5

do.

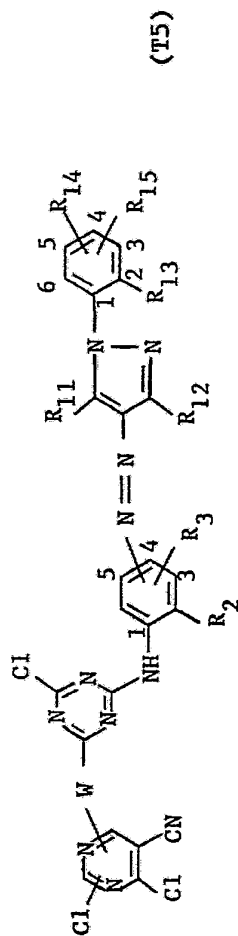
b

60

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Stellung								
5	Bsp.Nr.	D _{T4}	. R ₁₂	. R ₁₃	. - NH - .	- W -	. I	
10								
15	37		-COOH	-SO ₃ H	5	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ NH-	a	
20	38		do.	do.	4	-NHCH ₂ CH(NHCH ₃)NH-	a	
25	39		do.	do.	5	do.	a	
30								
35	40		do.	do.	4	do.	b	
40								
45	41	do.	do.	do.	4	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	b	

Tabelle 5 / Verbindungen der Formel (T5)



In der letzten Kolonne I ist der Farbton der Baumwollfärbung angegeben; es bedeutet

a = grünstichig gelb

und b = gelb.

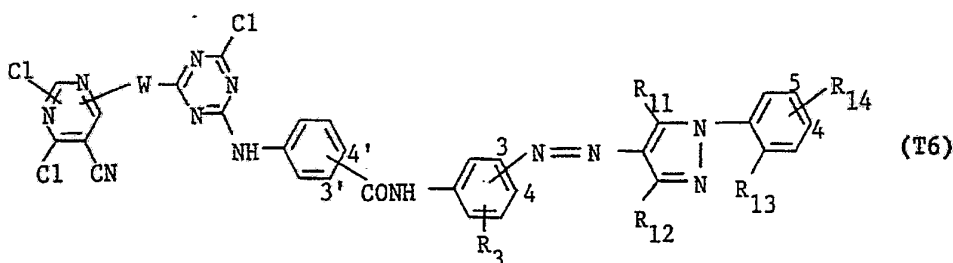
Stellung

Bsp.Nr.	- W -	-N=N-	R ₂	R ₃	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅	I
42	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	4	H	5-SO ₃ H	OH	CH ₃	H	4-SO ₃ H	H	b
43	do.	4	H	do.	OH	do.	Cl	do.	5-Cl	b
44	do.	5	H	4-SO ₃ H	OH	COOH	CH ₃	do.	H	a
45	do.	5	SO ₃ H	do.	OH	CH ₃	Cl	5-SO ₃ H	H	a
46	do.	4	H	5-SO ₃ H	NH ₂	do.	H	3-SO ₃ H	H	b
47	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH	5	H	4-SO ₃ H	do.	do.	H	4-SO ₃ H	H	a
48	do.	5	H	do.	OH	do.	Cl	do.	H	a

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Bsp.Nr.	- W -	Stellung										I
		-N=N-	R ₂	R ₃	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅			
49	$\text{-NHCH}_2\text{CHCH}_2\text{NH-}$ OH	4	H	5-SO ₃ H	OH	CH ₃	SO ₃ H	5-SO ₃ H	H			b
50	do.	4	H	do.	OH	COOH	H	4-SO ₃ H	H			b
51	do.	5	SO ₃ H	4-SO ₃ H	OH	CH ₃	SO ₃ H	do.	H			a
52	$\text{-NHCH}_2\text{CHNH-}$ CH_3	4	H	5-SO ₃ H	NH ₂	do.	H	3-SO ₃ H	H			b
53	do.	4	H	H	do.	do.	SO ₃ H	5-SO ₃ H	H			b
54	do.	4	H	5-SO ₃ H	OH	do.	Cl	do.	H			b
55	do.	5	H	4-SO ₃ H	OH	COOH	CH ₃	4-SO ₃ H	H			a
56	do.	5	SO ₃ H	do.	OH	do.	H	do.	H			a
57	do.	5	H	do.	OH	CH ₃	Cl	do.	H			a
58	$\text{-NH(CH}_2)_3\text{N-}$ CH_3	4	H	5-SO ₃ H	OH	COOH	CH ₃	do.	H			b
59	do.	5	H	4-SO ₃ H	OH	CH ₃	Cl	5-SO ₃ H	H			a
60	$\text{-N(CH}_2)_4\text{NH-}$	4	H	5-SO ₃ H	OH	do.	SO ₃ H	do.	H			b
61	$\text{-NH(CH}_2)_4\text{CHNH-}$ COOH	5	H	4-SO ₃ H	OH	do.	do.	do.	H			a

Tabelle 6 / Verbindungen der Formel (T6)



In der letzten Kolonne I ist der Farbton der Baumwollfärbung angegeben;
es bedeutet a = grünstichig gelb
und b = gelb.

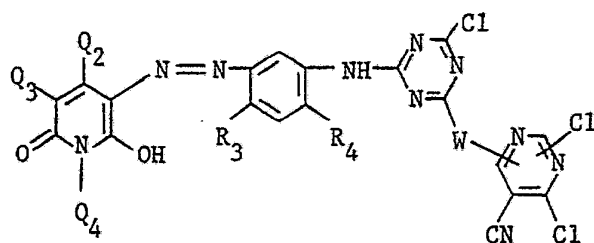
Stellung Stellung									
Bsp.Nr.	- W -	-CONH-	-N=N-	R ₃	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	I
62	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	3'	3	4-SO ₃ H	OH	CH ₃	-SO ₃ H	4-SO ₃ H	a
63	do.	4'	4	3-SO ₃ H	OH	do.	do.	5-SO ₃ H	b
64	do.	3'	4	do.	NH ₂	do.	H	4-SO ₃ H	a
65	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ NH-	3'	4	do.	OH	do.	-SO ₃ H	5-SO ₃ H	b
66	do.	4'	3	4-SO ₃ H	OH	COOH	CH ₃	4-SO ₃ H	a
67	do.	4'	3	do.	OH	do.	H	do.	a
68	-NHCH ₂ CH(NHCH ₃)NH-	3'	4	3-SO ₃ H	OH	CH ₃	Cl	do.	b
69	do.	3'	3	4-SO ₃ H	NH ₂	do.	Cl	5-SO ₃ H	a
70	do.	4'	4	3-SO ₃ H	OH	do.	-SO ₃ H	4-SO ₃ H	b
71	do.	4'	4	do.	OH	COOH	CH ₃	do.	b

Tabelle 7 / Verbindungen der Formel (T7)

5

10

15



(T7)

20

Bsp.Nr.	R ₃	R ₄	Q ₂	Q ₃	Q ₄	- W -
72	-SO ₃ H	H	CH ₃	-SO ₃ H	CH ₃	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ NH-
73	do.	H	do.	do.	do.	-NHCH ₂ CH(CH ₃)NH-
74	do.	-SO ₃ H	do.	-CONH ₂	do.	do.
75	do.	do.	do.	do.	-CH ₂ CH ₃	do.
76	do.	H	do.	-CH ₂ SO ₃ H	do.	-NHCH ₂ CH ₂ NH-
77	do.	-SO ₃ H	do.	H	do.	-NHCH ₂ CH(CH ₃)NH-
78	do.	do.	-COOH	H	H	do.
79	do.	H	do.	H	H	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ NH-
80	H	H	-CH ₂ SO ₃ H	H	CH ₃	do.
81	-SO ₃ H	H	do.	-CONH ₂	do.	-N ₁ CH ₂ CH ₂ NH-
82	do.	H	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	-N ₁ CH ₂ CH ₂ N-
83	do.	-SO ₃ H	do.	H	-(CH ₂) ₃ NHCH ₃	-NH-C ₆ H ₄ -NH-
84	do.	do.	do.	-CONH ₂	-CH ₂ CH ₃	-NH(CH ₂) ₄ CH(NHCOOH)-

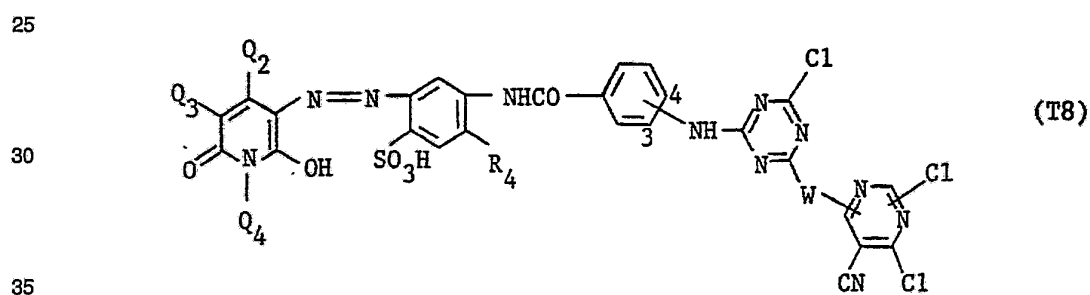
65

Tabelle 7 (Fortsetzung)

Bsp.Nr.	R ₃	R ₄	Q ₂	Q ₃	Q ₄	- W -
85	-SO ₃ H	-SO ₃ H	CH ₃	-CONH ₂	-CH ₂ CH ₃	
86	do.	H	do.	-CH ₂ SO ₃ H	H	

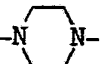
Mit den Farbstoffen der Beispiele 72-86 werden grünstichig gelbe Baumwollfärbungen erhalten.

Tabelle 8 / Verbindungen der Formel (T8)



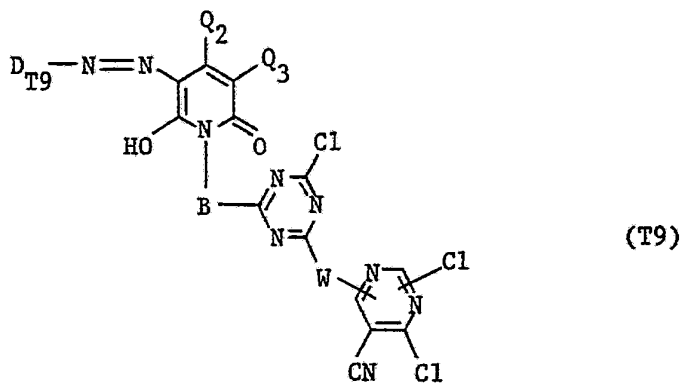
Bsp.Nr.	R ₄	Q ₂	Q ₃	Q ₄	Stellung -NH-	- W -
87	H	CH ₃	-CH ₂ SO ₃ H	H	3	
88	H	do.	do.	CH ₃	4	do.
89	H	do.	do.	-CH ₂ CH ₃	3	do.
90	H	-COOH	H	H	3	do.
91	H	CH ₃	-SO ₃ H	H	3	do.
92	-SO ₃ H	do.	-CH ₂ SO ₃ H	H	4	
93	do.	do.	-CONH ₂	-CH ₂ CH ₃	4	do.
94	H	do.	-CH ₂ SO ₃ H	do.	3	do.

Tabelle 8 (Fortsetzung)

	Bsp.Nr.	R ₄	Q ₂	Q ₃	Q ₄	Stellung -NH-	- W -
5	95	H	-CH ₂ SO ₃ H	-CONH ₂	CH ₃	3	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃
10	96	-SO ₃ H	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	4	do.
15	97	H	-CH ₂ SO ₃ H	-CH ₂ SO ₃ H	CH ₃	3	-NH-  -NH-
20	98	-SO ₃ H	CH ₃	-CONH ₂	-CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	4	-N  NCH ₂ CH ₂ NH-
	99	H	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₃	4	-N  N-

Mit den Farbstoffen der Beispiele 87–99 werden grünstichig gelbe Baumwollfärbungen erhalten.

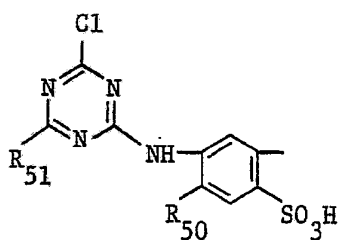
Tabelle 9 / Verbindungen der Formel (T9)



In der letzten Kolonne I ist der Farbton der Baumwollfärbung angegeben;
es bedeutet a = grünstichig gelb
und b = gelb.

In den unter der Kolonne -B- angeführten divalenten Gruppen ist das mit *) markierte C-Atom an den Stickstoff des Pyridons gebunden.

In Tabelle 9 steht als D_{T9} u.a. der Rest

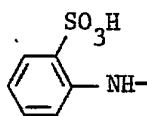


15

je nach Bedeutung der Variablen R₅₀ und R₅₁ sind die entsprechenden Reste mit DD₁ bis DD₁₂ bezeichnet; nachstehend ist die Bedeutung der einzelnen Reste DD₁ bis DD₁₂ angeführt.

25

DD₁ mit R₅₁ für



und R₅₀ für H

30

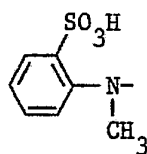
DD₂ mit R₅₁ für

do.

und R₅₀ für SO₃H

35

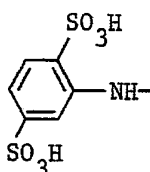
DD₃ mit R₅₁ für



und R₅₀ für H

40

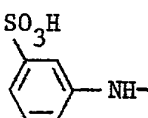
DD₄ mit R₅₁ für



und R₅₀ für H

45

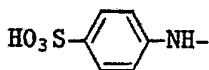
DD₅ mit R₅₁ für



und R₅₀ für SO₃H

50

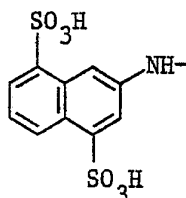
DD₆ mit R₅₁ für



und R₅₀ für H

55

DD₇ mit R₅₁ für



und R₅₀ für H

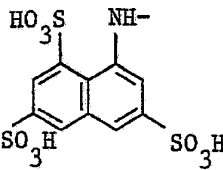
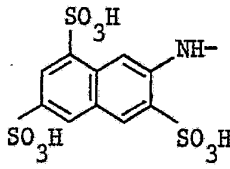
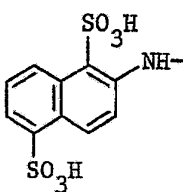
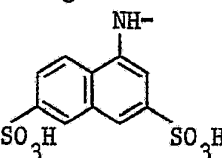
60

DD₈ mit R₅₁ für

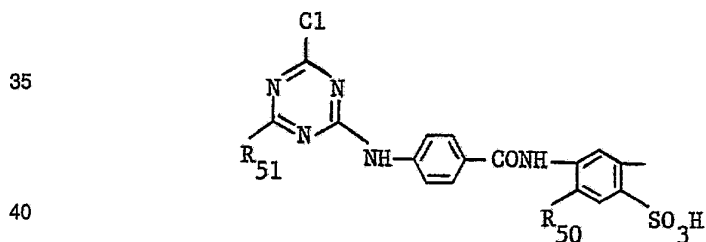
do.

und R₅₀ für SO₃H

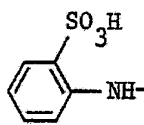
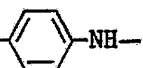
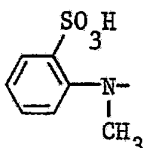
65

- 5 DD₉ mit R₅₁ für  und R₅₀ für H
- 10 DD₁₀ mit R₅₁ für  und R₅₀ für H
- 15
- 20 DD₁₁ mit R₅₁ für  und R₅₀ für SO₃H
- 25 DD₁₂ mit R₅₁ für  und R₅₀ für H .

30 Des weiteren steht als D_{T9} auch der Rest



45 die entsprechenden Reste sind mit DD₁₃ bis DD₂₁ bezeichnet, in welchen R₅₀ und R₅₁ die folgenden Bedeutungen haben:

- 50 DD₁₃ mit R₅₁ für  und R₅₀ für H
- 55 DD₁₄ mit R₅₁ für HO₃S- und R₅₀ für SO₃H
- 60 DD₁₅ mit R₅₁ für  und R₅₀ für H

65

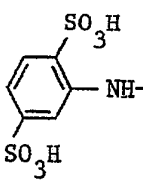
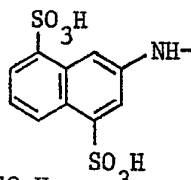
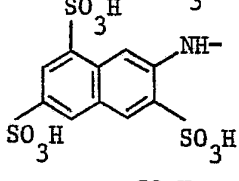
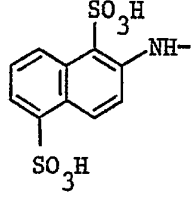
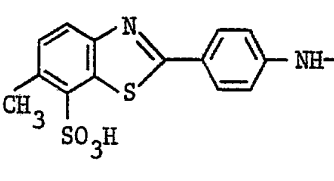
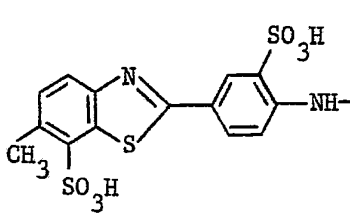
5	DD ₁₆	mit	R ₅₁	für		und R ₅₀	für	H
10	DD ₁₇	mit	R ₅₁	für		und R ₅₀	für	H
15	DD ₁₈	mit	R ₅₁	für		und R ₅₀	für	H
20								
25	DD ₁₉	mit	R ₅₁	für		und R ₅₀	für	SO ₃ H
30	DD ₂₀	mit	R ₅₁	für		und R ₅₀	für	SO ₃ H
35								
40	DD ₂₁	mit	R ₅₁	für		und R ₅₀	für	H .
45								
50								
55								
60								
65								

Tabelle 9

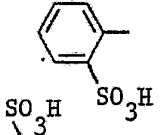
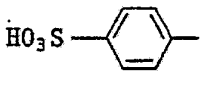
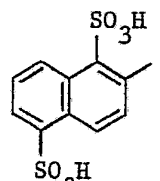
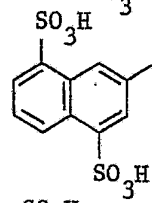
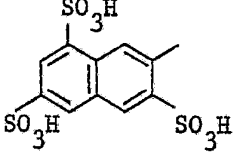
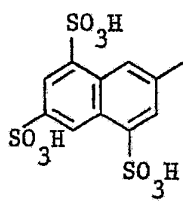
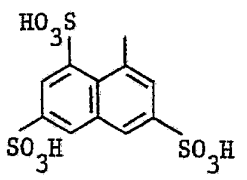
5	Bsp.Nr.	D _{T9}	Q ₂	Q ₃	- B -	- W -	I
10	100		CH ₃	-CONH ₂	-*CH ₂ CH ₂ NH-	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ NH-	a
15	101		do.	H	-*CH ₂ CHN(CH ₃)H-	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	a
20	102		do.	-CH ₂ SO ₃ H	-*(CH ₂) ₃ N(CH ₃)-	-NHCH ₂ CHN(CH ₃)H-	a
25	103		do.	-SO ₃ H	-*CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃)-	-NH(CH ₂) ₃ N(CH ₃)-	a
30	104		do.	-CH ₂ SO ₃ H	-*CH ₂ CH ₂ NH-	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ NH-	b
35	105		do.	-CONH ₂	-*(CH ₂) ₃ N(CH ₃)-	-NHCH ₂ CHN(CH ₃)H-	a
40	106		-CH ₂ SO ₃ H	H	-*CH ₂ CHN(CH ₃)H-	do.	b
45	107		CH ₃	H	-*CH ₂ CH ₂ NH-	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	b

Tabelle 9 (Fortsetzung)

Bsp.Nr.	D _{T9}	Q ₂	Q ₃	- B -	- W -	I
108		-CH ₂ SO ₃ H	-CH ₂ SO ₃ H	-*CH ₂ CH ₂ NH-	-NNCH ₂ CH ₂ NH-	b
109		CH ₃	-CONH ₂	-*CH ₂ CHNH- CH ₃	-NH-NH-	a
110		do.	H	-*CH ₂ CH ₂ NH-	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃	a
111		CH ₃	-CH ₂ SO ₃ H	-*(CH ₂) ₃ N- CH ₃	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH	b
112		do.	do.	-*CH ₂ CHNH- CH ₃	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃	b
113		-CH ₂ SO ₃ H	-CONH ₂	-*(CH ₂) ₃ N- CH ₃	do.	a
114		CH ₃	-CH ₂ SO ₃ H	do.	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	a

Tabelle 9 (Fortsetzung)

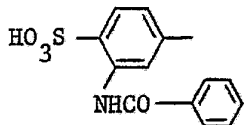
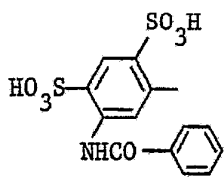
5	Bsp.Nr.	D _{T9}	O ₂	O ₃	- B -	- W -	I
10	115		CH ₃	-CH ₂ SO ₃ H	-*CH ₂ CHNH- CH ₃	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃	a
15	116		do.	do.	-*(CH ₂) ₃ N- CH ₃	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃	a
20	117	DD ₁	CH ₃	H	-*CH ₂ CH ₂ NH-	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	a
25	118	do.	do.	-CONH ₂	-*CH ₂ CHNH- CH ₃	do.	a
30	119	do.	do.	H	do.	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃	a
35	120	DD ₂	do.	-CONH ₂	do.	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃	a
40	121	do.	do.	-CH ₂ SO ₃ H	-*CH ₂ CH ₂ NH-	do.	a
45	122	DD ₃	do.	SO ₃ H	-*CH ₂ CHNH- CH ₃	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH	a
50	123	DD ₄	do.	H	do.	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃	a
55	124	do.	do.	-CONH ₂	-(CH ₂) ₃ NH-	do.	a
60	125	DD ₅	do.	-CH ₂ SO ₃ H	-(CH ₂) ₃ N- CH ₃	do.	a
65	126	DD ₆	do.	-CONH ₂	-*CH ₂ CH ₂ NH-	do.	a
	127	do.	do.	H	do.	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃	a
	128	DD ₇	do.	H	do.	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃	a
	129	DD ₈	do.	-CONH ₂	-*CH ₂ CHNH- CH ₃	do.	a
	130	do.	do.	H	do.	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	a

Tabelle 9 (Fortsetzung)

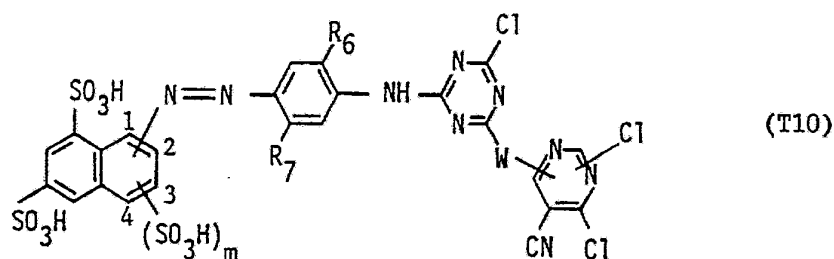
5	Bsp.Nr.	D _{T9}	Q ₂	Q ₃	- B -	- W -	I
10	131	DD ₉	CH ₃	-CH ₂ SO ₃ H	-*CH ₂ CH ₂ NH-	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃	a
	132	DD ₁₀	do.	H	do.	do.	a
15	133	DD ₁₁	-CH ₂ SO ₃ H	-CH ₂ SO ₃ H	do.	do.	a
20	134	DD ₁₂	do.	-CONH ₂	-*(CH ₂) ₃ N- CH ₃	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃	a
	135	DD ₁₃	CH ₃	do.	do.	do.	a
	136	do.	do.	H	-*CH ₂ CH ₂ NH-	do.	a
25	137	DD ₁₄	do.	-CH ₂ SO ₃ H	do.	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃	a
	138	DD ₁₅	do.	H	do.	do.	a
30	139	DD ₁₆	do.	-CONH ₂	-*CH ₂ CHNH- CH ₃	do.	a
	140	do.	do.	H	-*CH ₂ CH ₂ NH-	do.	a
35	141	DD ₁₇	do.	-CH ₂ SO ₃ H	-*(CH ₂) ₃ N- CH ₃	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃	a
40	142	DD ₁₈	do.	H	do.	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃	a
	143	DD ₁₉	do.	-CH ₂ SO ₃ H	-*CH ₂ CH ₂ NH-	do.	a
	144	DD ₂₀	do.	-CONH ₂	do.	do.	a
45	145	do.	do.	H	-*CH ₂ CHNH- CH ₃	do.	a
50	146	DD ₂₁	do.	-CONH ₂	do.	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	a

55

60

65

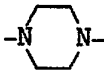
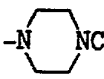
Tabelle 10 / Verbindungen der Formel (T10)



In der letzten Kolonne I ist der Farbton der Baumwollfärbung angegeben;
 es bedeutet b = gelb
 c = gelb-orange
 und d = orange.

Bsp.Nr.	Stellung	m	R ₆	R ₇	- W -	I
-N=N- (Stellung)						
147	2	1 (3)	H	-NHCONH ₂	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ NH-	d
148	2	1 (4)	H	do.	do.	d
149	1	1 (3)	H	do.	do.	d
150	2	0	H	CH ₃	do.	b
151	2	1 (4)	H	do.	do.	b
152	1	1 (3)	H	do.	do.	b
153	2	1 (3)	H	H	do.	b
154	2	0	H	H	do.	b
155	2	1 (3)	CH ₃	CH ₃	do.	b
156	2	1 (4)	OCH ₃	H	do.	b
157	2	1 (3)	H	-NHCOCH ₃	do.	c
158	1	1 (3)	H	do.	do.	c
159	1	1 (3)	H	-NHCONH ₂	-NHCH ₂ CH(NHCH ₃)NH-	d
160	2	0	H	do.	do.	d
161	2	1 (4)	H	do.	do.	d
162	2	1 (3)	H	H	do.	b

Tabelle 10 (Fortsetzung)

5	Bsp.Nr.	Stellung	m	R ₆	R ₇	- W -	I
		-N=N-	(Stellung)				
10	163	2	1 (3)	H	-NHCOCH ₃	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃	c
15	164	1	1 (3)	H	do.	do.	c
	165	2	0	H	do.	do.	c
	166	2	1 (3)	H	CH ₃	do.	b
20	167	2	1 (3)	OCH ₃	H	do.	b
	168	2	1 (3)	H	-NHCONH ₂	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	d
25	169	2	1 (4)	H	do.	do.	d
	170	1	1 (3)	H	do.	do.	d
	171	2	1 (3)	H	CH ₃	do.	b
30	172	2	1 (3)	H	H	do.	b
	173	2	1 (3)	H	-NHCONH ₂		d
35	174	2	1 (4)	H	CH ₃	do.	b
40	175	2	1 (3)	H	-NHCONH ₂	 NCH ₂ CH ₂ NH-	d

45

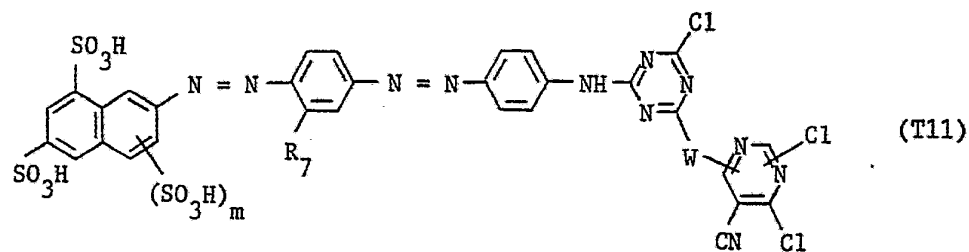
50

55

60

65

Tabelle 11 / Verbindungen der Formel (T11)



m			
Bsp.Nr.	(Stellung)	R ₇	- W -
176	1 (4)	CH ₃	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃
177	1 (4)	-CH ₂ CH ₃	do.
178	0	CH ₃	do.
179	1 (3)	do.	do.
180	1 (4)	do.	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH
181	1 (4)	-CH ₂ CH ₃	do.
182	0	do.	do.
183	0	CH ₃	do.
184	1 (3)	-CH ₂ CH ₃	do.
185	1 (4)	CH ₃	-NHCH ₂ CH ₂ NH-
186	1 (3)	do.	do.
187	0	do.	do.
188	1 (4)	do.	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃
189	1 (4)	do.	
190	1 (3)	-CH ₂ CH ₃	do.
191	0	CH ₃	NCH ₂ CH ₂ NH-
192	1 (3)	H	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃
193	1 (4)	H	do.

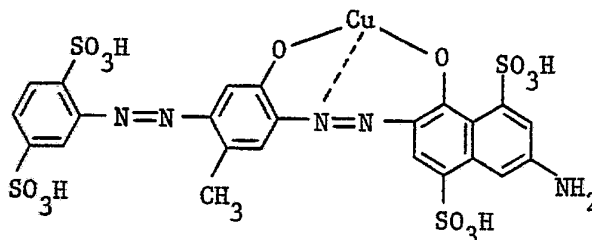
Tabelle 11 (Fortsetzung)

m				
Bsp.Nr.	(Stellung)	R ₇	- W -	
194	1 (3)	-NHCOCH ₃	-NH(CH ₂) ₃ NH-	
195	1 (3)	do.	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃	
196	1 (3)	-NHCONH ₂	do.	
197	1 (4)	do.	do.	
198	1 (3)	H	do.	
199	1 (3)	-NHCONH ₂	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃	
200	1 (3)	do.	-NH(CH ₂) ₃ NH-	

Mit den Farbstoffen der Beispiele 176–200 werden Baumwollfärbungen in Orangetönen erhalten.

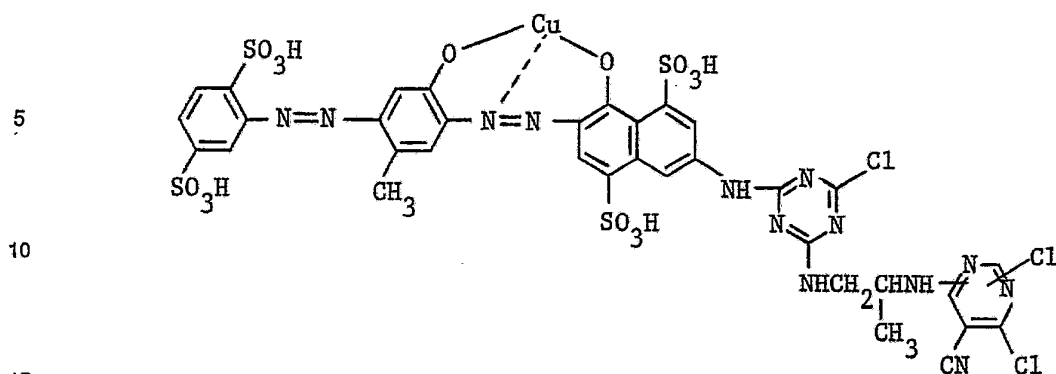
Beispiel 201

15,6 Teile (0,02 Mol) des Farbstoffes der Formel



werden in 300 Teilen Wasser bei pH 8,5–9 gelöst und mit wenig Salzsäure auf pH 6,0 gestellt. Hierzu gibt man 3,9 Teile (0,02 Mol + 5%) Cyanurchlorid und hält unter Rühren bei 10–15° den pH mit Natronlauge bei 5,5–6,5. Nach ca. einer Stunde ist die Umsetzung abgeschlossen. Zu dem resultierenden Reaktionsgemisch (0,02 Mol) werden 1,6 Teile (0,02 Mol + 10%) 1,2-Diaminopropan gegeben. Die Umsetzung erfolgt bei 40–50°, wobei mit Natronlauge der pH bei 5,5–6,5 gehalten wird. Die Reaktion ist nach ca. zwei Stunden beendet.

Zu der erhaltenen feinen Farbstoffsuspension (0,02 Mol) werden dann 4,6 Teile (0,02 Mol + 10%) 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin gegeben. Die Umsetzung wird bei 15–20° und pH 8,5–9,0 durchgeführt. Durch übliches Aussalzen, Abfiltrieren und Trocknen erhält man den Farbstoff entsprechend der Formel



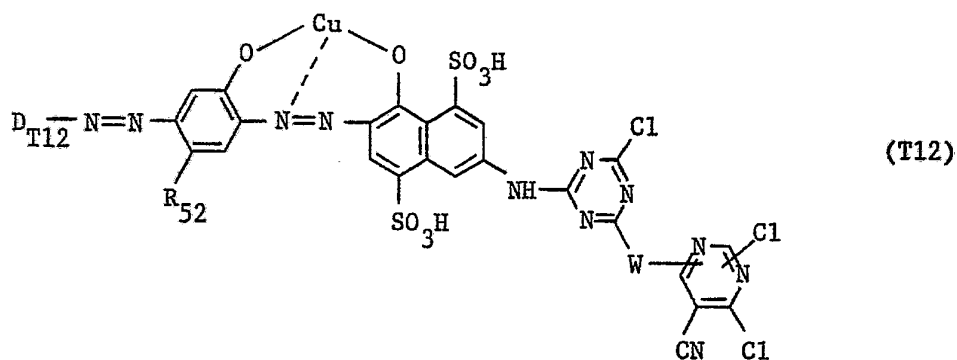
der Baumwolle in blauen Tönen färbt. Die Färbungen haben hohe Lichtechtheit, sie sind gut nassecht und beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

Beispiele 202–291

Analog der in Beispiel 201 beschriebenen Methode können unter Einsatz entsprechender Ausgangsmaterialien zur Bildung des gewünschten chromophoren Teils F_c weitere metallhaltige Verbindungen der Formel I hergestellt werden, die in den folgenden Tabellen 12–17, für welche jeweils eingangs die zutreffende Formel angeführt ist, aufgelistet sind.

Mit den Metallkomplexen der Beispiele 202–291 können Substrate, welche aus Cellulosefasern bestehen oder diese enthalten, und insbesondere Textilmaterialien aus Baumwolle in den angegebenen Farbtönen nach üblichem Auszieh- und Druckverfahren gefärbt oder bedruckt werden. Die erhaltenen Färbungen und Drucke auf Baumwolle sind hoch lichtecht sowie nassecht und beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

Tabelle 12 / Verbindungen der Formel (T12)



Bsp.Nr.	D _{T12}	R ₅₂	-W-
202		CH ₃	-NHCH ₂ CH ₂ NH-
203	do.	do.	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃
204	do.	do.	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH
205		H	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃
206		H	do.
207		CH ₃	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃
208		do.	do.
209	do.	H	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃

Tabelle 12 (Fortsetzung)

Bsp.Nr.	D _{T12}	R ₅₂	-W-
210		H	$\text{-NHCH}_2\text{CHNH-}$ CH_3
211	do.	CH ₃	$\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH-}$
212		do.	$\text{-NH(CH}_2)_3\text{N-}$ CH_3
213		do.	$\text{-NHCH}_2\text{CHCH}_2\text{NH-}$ OH
214		H	do.

Mit den Farbstoffen der Beispiele 202–214 werden auf Baumwolle blaue Färbungen erhalten.

Tabelle 13 / Verbindungen der Formel (T13)

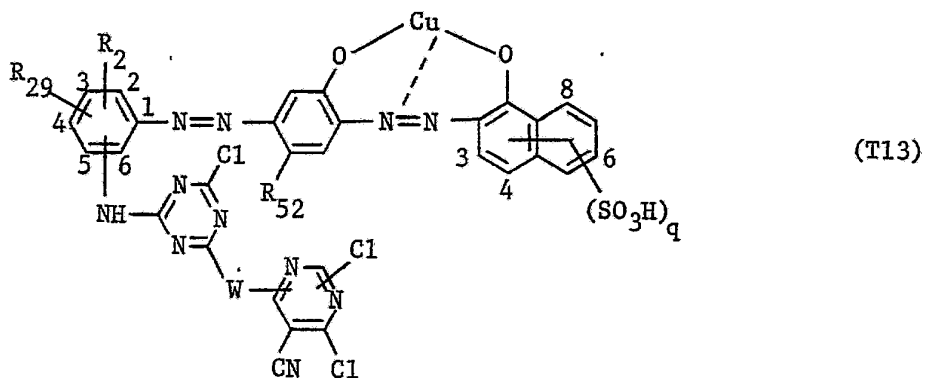
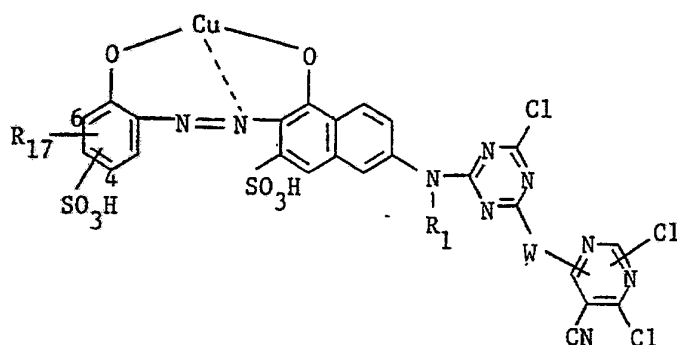


Tabelle 13

5	Bsp.Nr.	R ₂	R ₂₉	R ₅₂	Stellung		q (Stellung)
					-NH-	-W-	
10	215	H	H	H	4	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	2 (3,6)
	216	2-OCH ₃	3-SO ₃ H	CH ₃	5	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃	2 (3,8)
15	217	H	do.	H	5	do.	3 (3,6,8)
	218	2-OCH ₃	H	CH ₃	4	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃	do.
20	219	2-CH ₃	H	H	5	do.	2 (4,6)
	220	H	2-SO ₃ H	H	4	-NH(CH ₂) ₃ NH-	2 (3,8)
	221	H	do.	H	4	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃	do.
25	222	H	do.	CH ₃	5	do.	2 (3,6)
	223	H	do.	H	4	do.	3 (3,6,8)
30	224	2-OCH ₃	3-SO ₃ H	H	5	do.	do.
	225	do.	do.	H	5	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃	do.
35	226	do.	do.	H	5	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	do.

40 Die Farbstoffe der Beispiele 215-226 ergeben auf Baumwolle blaue Färbungen.

Tabelle 14 / Verbindungen der Formel (T14)



(T14)

Tabelle 14

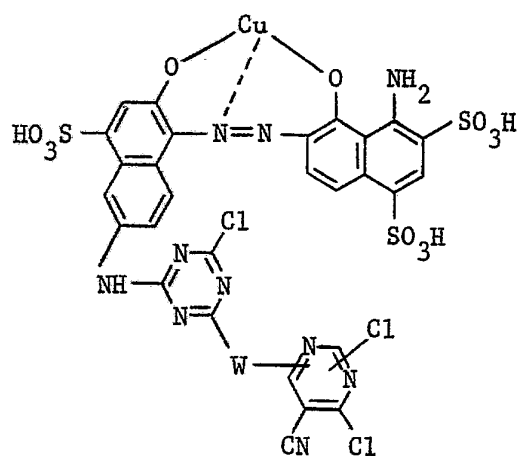
Stellung

	Bsp.Nr.	SO ₃ H	R ₁₇	R ₁	- W -
5					
10	227	4	H	H	$\text{-NHCH}_2\text{CHNH-}$ CH_3
	228	4	H	CH ₃	do.
	229	6	H	H	do.
15	230	4	6-Cl	H	do.
	231	4	do.	CH ₃	do.
20	232	6	4-Cl	H	do.
	233	4	6-COOH	H	do.
	234	4	6-SO ₃ H	H	do.
25	235	4	do.	CH ₃	do.
	236	4	H	H	$\text{-NHCH}_2\text{CHCH}_2\text{NH-}$ OH
30	237	6	H	H	do.
	238	6	4-CH ₃	H	do.
	239	4	6-Cl	H	do.
35	240	4	6-SO ₃ H	H	do.
	241	4	do.	H	$\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH-}$
	242	4	H	H	do.
40	243	4	6-NO ₂	H	do.
	244	4	6-Cl	H	do.
	245	6	4-Cl	H	do.
45	246	4	H	H	$\text{-NH(CH}_2)_3\text{NH-}$
	247	4	6-Cl	H	do.
	248	4	6-SO ₃ H	H	do.
50	249	4	do.	H	$\text{-NH(CH}_2)_3\text{N-}$ CH ₃
55	250	4	do.	H	

60 Mit den Farbstoffen der Beispiele 227–250 werden auf Baumwolle rubinrote Färbungen erhalten.

65

Tabelle 15 / Verbindungen der Formel (T15)



(T15)

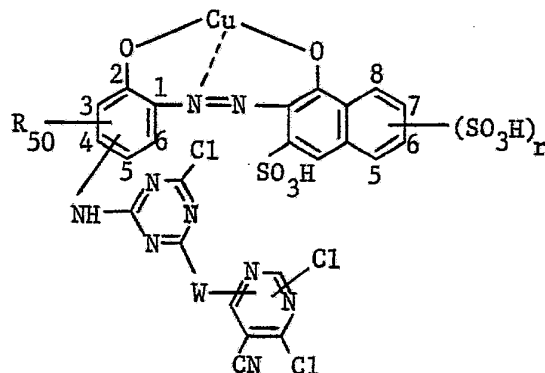
Bsp. Nr.

- W -

251	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$
252	$-\text{NHCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{NH}-$
253	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}-$
254	$-\text{NHCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{NH}-$
255	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-$
256	

Mit den Farbstoffen der Beispiele 251–256 werden auf Baumwolle dunkelblaue Färbungen erhalten.

Tabelle 16 / Verbindungen der Formel (T16)



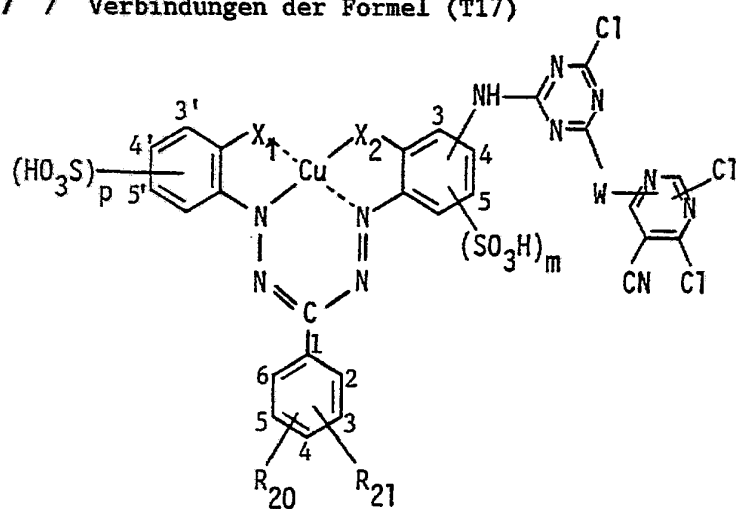
(T16)

In der letzten Kolonne I ist der Farbton der Baumwollfärbung angegeben;
 es bedeutet g = rubinrot
 und h = violett.

Tabelle 16

Bsp.Nr.	R ₅₀	Stellung		r (Stellung)	I
		-NH-	-W-		
257	5-SO ₃ H	3	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	1 (6)	g
258	do.	3	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃	do.	g
259	3-SO ₃ H	5	do.	do.	g
260	do.	5	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH	do.	g
261	5-SO ₃ H	3	do.	do.	g
262	do.	3	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃	do.	g
263	H	4	do.	2 (6,8)	h
264	H	4	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃	do.	h
265	H	5	do.	do.	h
266	H	4	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	do.	h
267	H	4	-NH(CH ₂) ₃ NH-	do.	h
268	H	4	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH	do.	h

Tabelle 17 / Verbindungen der Formel (T17)



(T17)

Tabelle 17

Bsp.Nr.	p (Stellung)	X ₁	X ₂	Stellung		R ₂₀	R ₂₁	- W -
				-NH-	(Stellung)			
269	2(3', 5')	-O-	-COOH	4	0	2-SO ₃ H	H	-NHCH ₂ CH ₂ NH-
270	do.	do.	do.	4	0	do.	H	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH
271	do.	do.	do.	4	0	do.	H	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃
272	do.	do.	do.	4	0	3-SO ₃ H	H	do.
273	do.	do.	do.	4	0	do.	H	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃
274	1 (4')	-COOH-	-O-	3	1 (5)	H	H	-NHCH ₂ CH ₂ NH-
275	do.	do.	do.	3	do.	H	H	-NH(CH ₂) ₃ NH-
276	do.	do.	do.	3	do.	H	H	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH
277	do.	do.	do.	3	do.	H	H	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃
278	do.	do.	do.	3	do.	3-SO ₃ H	H	do.
279	1 (5')	do.	do.	3	do.	2-Cl	H	do.
280	do.	do.	do.	3	do.	2-Cl	5-Cl	do.
281	do.	do.	do.	3	do.	2-SO ₃ H	H	do.

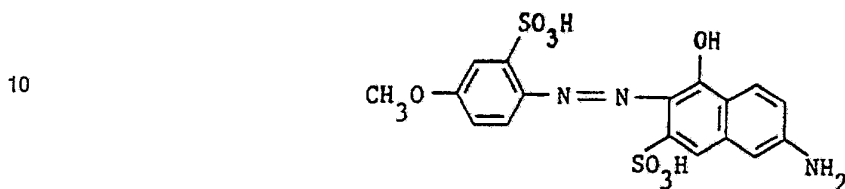
Tabelle 17 (Fortsetzung)

Bsp.Nr.	p		Stellung		m		R ₂₀	R ₂₁	- W -
	(Stellung)	X ₁	X ₂	-NH-	(Stellung)	R ₂₀			
282	1 (5')	-COOH	-O-	3	1 (5)	3-SO ₃ H	H	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH	
283	do.	do.	do.	3	do.	4-SO ₃ H	H	do.	
284	do.	do.	do.	3	do.	4-CH ₃	H	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	
285	do.	do.	do.	3	do.	4-OCH ₃	H	do.	
286	do.	do.	do.	3	do.	3-CH ₃	4-Cl	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃	
287	1 (4')	-O-	-COOH-	3	1 (5)	2-CH ₃	H	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃	
288	1 (5')	do.	do.	5	1 (3)	H	H	do.	
289	do.	do.	do.	5	do.	2-CH ₃	H	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH	
290	do.	do.	do.	5	do.	4-SO ₃ H	H	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	
291	do.	do.	do.	3	1 (5)	H	H	do.	

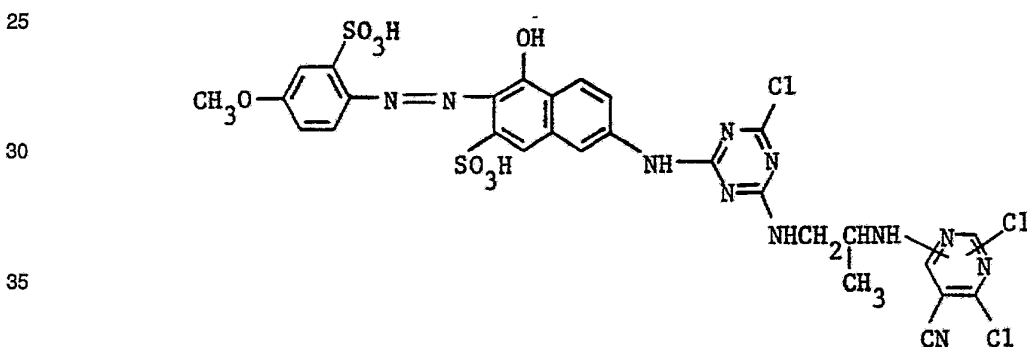
Mit den Farbstoffen der Beispiele 269–291 werden blaue Baumwollfärbungen erhalten.

Beispiel 292

5 45,3 Teile des auf übliche Weise hergestellten Monoazofarbstoffes der Formel



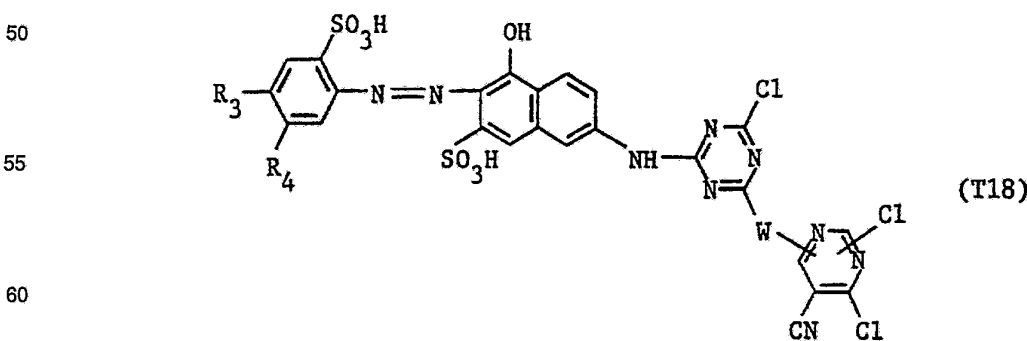
15 werden mit 700 Teilen Wasser gelöst. Bei 20–25° werden während 30 Minuten 18,5 Teile Cyanurchlorid eingestreut. Bei pH 6,0–6,5 wird so lange gerührt, bis keine freie Aminogruppe mehr nachweisbar ist. Anschliessend gibt man 11,1 Teile 1,2-Diaminopropan zu und rührt bei 40–50° während zwei Stunden, wobei durch Zusatz von verdünnter Sodalösung ein pH von 7,0 eingehalten wird. Das Kondensationsprodukt wird mit Natriumchlorid ausgesalzen und abfiltriert; die Paste wird in 900 Teilen Wasser wieder gelöst. Es werden 24,9 Teile 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin zugefügt, dann wird bei 0–5° während 2 Stunden gerührt. Im Verlaufe der Reaktion wird durch Zugabe von verdünnter Sodalösung ein pH von 8–9 eingehalten. Der resultierende Farbstoff wird durch Zusatz von Natriumchlorid abgeschieden und isoliert. Er entspricht der Formel



und ist in getrocknetem Zustand ein dunkelrotes Pulver, das sich in Wasser mit roter Farbe löst. Die auf Baumwolle erhaltenen Färbungen sind scharlachrot, sie zeigen gute Licht- und Nassechtheiten und sind beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

Beispiele 293–319

45 Analog der in Beispiel 292 beschriebenen Methode können unter Einsatz der entsprechenden Ausgangsmaterialien weitere Verbindungen der Formel I hergestellt werden. Sie entsprechen der Formel (T18)



für welche in der folgenden Tabelle 18 die Variablen angeführt sind. Die mit den Farbstoffen der Beispiele 293–319 auf Baumwolle erhaltenen Färbungen zeigen gute Licht- und Nassechtheitseigenschaften und sind beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

In der letzten Kolonne I ist der Farbton der Baumwollfärbung angegeben;
es bedeutet d = orange
und k = scharlach

5 **Tabelle 18 / Verbindungen der Formel (T18)**

10	Bsp.Nr.	R ₃	R ₄	- W -	I
15	293	OC ₂ H ₅	H	$\text{-NHCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHNE-}}$	k
	294	OCH ₃	SO ₃ H	do.	k
20	295	-OC ₂ H ₄ OH	H	do.	k
	296	OCH ₃	H	$\text{-NHCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CHCH}_2\text{NH-}}$	k
25	297	do.	SO ₃ H	do.	k
	298	-OC ₂ H ₄ OH	H	do.	k
30	299	OCH ₃	H	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	k

35

40

45

50

55

60

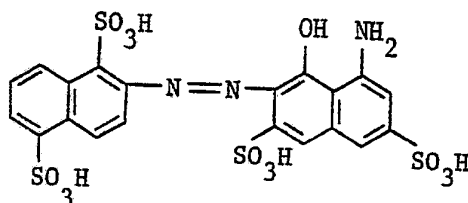
65

Tabelle 18 (Fortsetzung)

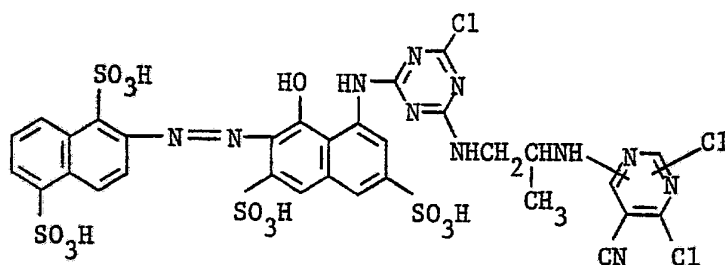
	Bsp.Nr.	R ₃	R ₄	- W -	I
5	300	OCH ₃	SO ₃ H	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	k
	301	OC ₂ H ₅	H	do.	k
10	302	-OC ₂ H ₄ OH	H	do.	k
	303	OCH ₃	H	-NH(CH ₂) ₃ NH-	k
15	304	do.	SO ₃ H	do.	k
	305	-OC ₂ H ₄ OH	H	do.	k
	306	OC ₂ H ₅	H	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃	k
20					
	307	OCH ₃	H		k
25	308	do.	SO ₃ H	do.	k
	309	-OC ₂ H ₄ OH	H	do.	k
30	310	-OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OH	H	do.	k
	311	do.	H	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	k
	312	do.	H	-NH(CH ₂) ₃ NH-	k
35	313	do.	H	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH	k
	314	do.	H	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃	k
40	315	CH ₃	SO ₃ H	do.	d
	316	do.	do.	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH	d
45	317	do.	do.	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	d
	318	do.	do.	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃	d
50					
	319	do.	H	do.	d
55					

Beispiel 320

5 Teile Cyanurchlorid werden in einem Gemisch von 10 Teilen Wasser und 20 Teilen Eis zu einer homogenen Suspension verrührt. Dazu gibt man eine neutrale Lösung von 30 Teilen des Tetranatriumsalzes des Farbstoffes der Formel



in 160 Teilen Wasser und rührt bei 5° und pH 5,5–6,0, bis keine freie Aminogruppe mehr nachweisbar ist. Bei pH 6,5–7,0 erwärmt man langsam auf 15° und gibt 3,25 Teile 1,2-Diaminopropan zu. Mit Hilfe von Salzsäure wird dabei der pH auf 6,0 gehalten. Man erwärmt für 3 Stunden auf 50°, bis kein Edukt mehr nachweisbar ist, gibt 70 Teile Natriumchlorid zu und filtriert die rote Suspension ab. Der Nutschkuchen wird mit 500 Teilen 20%iger Natriumchloridlösung nachgewaschen. Die resultierende Paste wird in 500 Teile Wasser eingetragen und mit 4,5 Teilen 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin versetzt. Bei 20° rührt man 12 Stunden, bis die Umsetzung vollständig ist, setzt 80 Teile Natriumchlorid zu und filtriert den ausgeschiedenen Farbstoff ab. Er entspricht der Formel

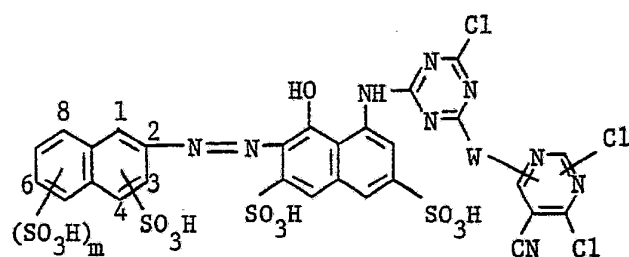


und ist in getrocknetem Zustand ein dunkelrotes Pulver, das sich in Wasser mit roter Farbe löst. Der Farbstoff färbt Baumwolle in blautichig roten Tönen, die erhaltenen Färbungen haben sehr gute Allgemeinechtheiten.

Beispiele 321–416

Analog der in Beispiel 320 beschriebenen Methode können unter Einsatz der entsprechenden Ausgangsmaterialien weitere Verbindungen der Formel I hergestellt werden, die in den folgenden Tabellen 19–22, für welche jeweils eingangs die zutreffende Formel angeführt ist, aufgelistet sind. Mit den Farbstoffen der Beispiele 321–416 können Cellulosefasern und insbesondere Baumwolle nach üblichem Ausziehverfahren gefärbt werden. Die erhaltenen Färbungen sind alle blautichig rot und zeigen gute Echtheiten.

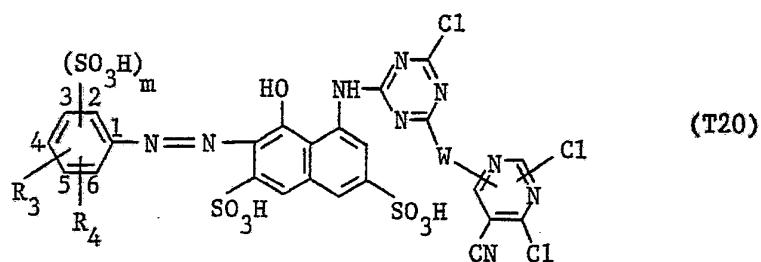
Tabelle 19 / Verbindungen der Formel (T19)



(T19)

Bsp.Nr.	m	Stellung der SO ₃ H-Gruppe(n)	- W -
321	0	1	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃
322	0	1	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH
323	1	1,5	do.
324	1	3,6	do.
325	0	1	
326	1	1,5	do.
327	0	1	-NHCH ₂ CH ₂ NH-
328	1	1,5	do.
329	1	4,8	do.
330	0	1	-NH(CH ₂) ₃ NH-
331	1	1,5	do.
332	0	1	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃
333	1	1,5	do.
334	1	3,6	do.
335	1	4,8	do.
336	0	1	-NHCH ₂ CH ₂ N- CH ₂ CH ₂ OH
337	1	4,8	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃

Tabelle 20 / Verbindungen der Formel (T20)



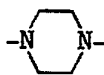
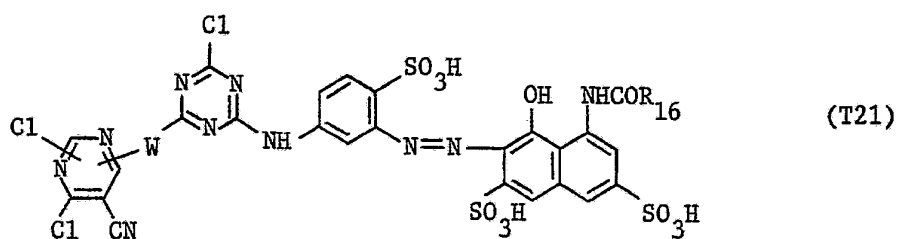
	Bsp.Nr.	m (Stellung SO ₃ H)	R ₃	R ₄	- W -
15					
20	338	1 (2)	H	H	
25	339	do.	5-SO ₃ H	H	do.
	340	do.	do.	4-CH ₃	do.
	341	do.	do.	4-OCH ₃	do.
	342	do.	H	4-CH ₃	do.
30	343	do.	H	4-OCH ₃	do.
	344	do.	4-SO ₃ H	H	do.
35	345	do.	H	H	-NHCH ₂ CH ₂ N- CH ₂ CH ₂ OH
	346	do.	H	4-OCH ₃	do.
40	347	do.	5-SO ₃ H	H	do.
	348	do.	H	4-CH ₃	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃
45	349	do.	H	4-OCH ₃	do.
	350	do.	H	H	do.
	351	do.	5-SO ₃ H	H	do.
50	352	do.	4-SO ₃ H	H	do.
	353	0	2-COOH	H	do.
	354	0	3-COOH	H	do.
55	355	0	4-COOH	H	do.
	356	1 (2)	5-SO ₃ H	4-OCH ₃	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH
60	357	do.	H	H	do.
	358	do.	H	4-CH ₃	do.

Tabelle 20 (Fortsetzung)

Bsp.Nr.	m (Stellung SO ₃ H)	R ₃	R ₄	- W -
359	1 (2)	H	4-OCH ₃	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ NH-
360	do.	4-SO ₃ H	H	do.
361	0	3-COOH	H	do.
362	1 (2)	H	H	-NHCH ₂ CH(CH ₃)NH-
363	do.	5-SO ₃ H	H	do.
364	do.	do.	4-CH ₃	do.
365	do.	4-SO ₃ H	H	do.
366	0	2-COOH	H	do.
367	0	3-COOH	H	do.
368	0	4-COOH	H	do.
369	1 (2)	H	H	-NHCH ₂ CH ₂ NH-
370	do.	H	4-OCH ₃	do.
371	0	2-COOH	H	do.
372	1 (2)	5-SO ₃ H	H	-NH(CH ₂) ₃ NH-

Tabelle 21 / Verbindungen der Formel (T21)



Bsp.Nr.	-W-	R ₁₆
373	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	Methyl
374	do.	Aethyl
375	do.	Phenyl

Tabelle 21 (Fortsetzung)

Bsp.Nr.	- W -	R ₁₆
376	$\text{-NHCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHNH-}}$	Phenyl
377	do.	Methyl
378	do.	Aethyl
379	$\text{-NH(CH}_2)_3\underset{\text{CH}_3}{\text{N-}}$	Methyl
380	do.	Phenyl
381	$\text{-NHCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CHCH}_2\text{NH-}}$	do.
382	do.	Aethyl
383		Methyl
384	$\text{-NH(CH}_2)_3\text{NH-}$	Phenyl

Tabelle 22 / Verbindungen der Formel (T22)

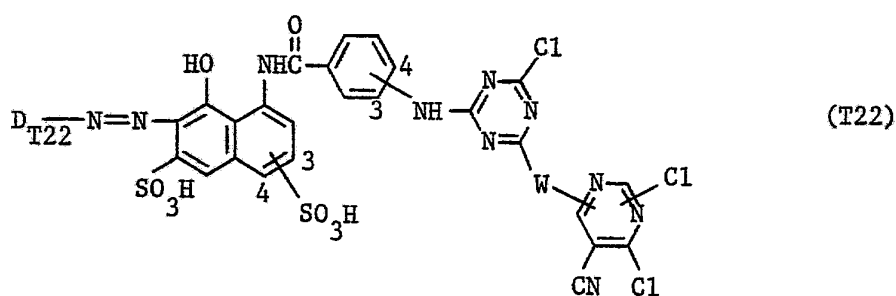


Tabelle 22

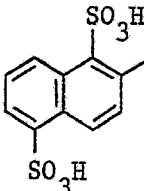
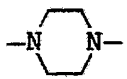
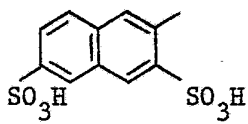
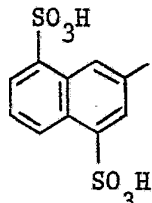
5	Bsp.Nr.	D_{T22}	Stellung		Stellung
			SO_3H	$-NH-$	$-W-$
10	385		3	3	$-NHCH_2CH_2NH-$
15	386	do.	3	4	do.
	387	do.	3	3	$-NH(CH_2)_3N-$ CH_3
25	388	do.	3	3	
	389	do.	3	3	$-NHCH_2CH(OH)CH_2NH-$
30	390	do.	3	3	$-NHCH_2CH(NHCH_3)NH-$
35	391	do.	4	3	do.
40	392		3	4	do.
45	393	do.	4	3	do.
	394	do.	3	3	do.
50	395		3	4	do.
55	396	do.	3	3	do.
	397	do.	4	4	do.
60	398	do.	3	3	$-NH(CH_2)_3N-$ CH_3
65					

Tabelle 22 (Fortsetzung)

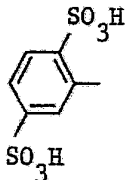
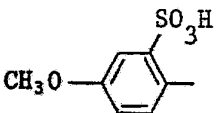
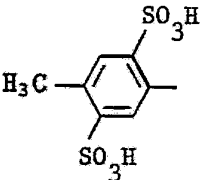
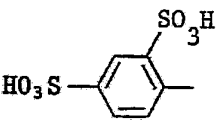
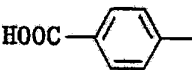
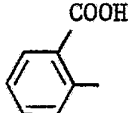
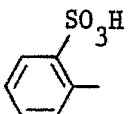
	Bsp.Nr.	D _{T22}	Stellung SO ₃ H	Stellung -NH-	-W-
5					
10	399		3	4	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}-$ CH_3
15	400	do.	3	3	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$
	401	do.	3	3	$-\text{NHCH}_2\text{CHNH}-$ CH_3
20	402	do.	3	4	$-\text{NHCH}_2\text{CHCH}_2\text{NH}-$ OH
25	403		3	3	$-\text{NHCH}_2\text{CHCH}_2\text{NH}-$ OH
30	404	do.	3	4	$-\text{NHCH}_2\text{CHNH}-$ CH_3
	405	do.	4	4	do.
35	406		3	4	do.
40	407	do.	3	3	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$
45	408		3	3	do.
50	409	do.	4	3	do.
55	410	do.	3	4	$-\text{NHCH}_2\text{CHNH}-$ CH_3
60	411	do.	3	3	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}-$ CH_3
65	412		3	4	do.

Tabelle 22 (Fortsetzung)

Bsp.Nr.	D _{T22}	Stellung	Stellung	
		SO ₃ H	-NH-	-W-
413		3	4	$\text{-NHCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHNH-}}$
414		3	3	do.
415	do.	4	4	$\text{-NH(CH}_2)_3\text{NH-}$
416	do.	3	4	$\text{-NHCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CHCH}_2\text{NH-}}$

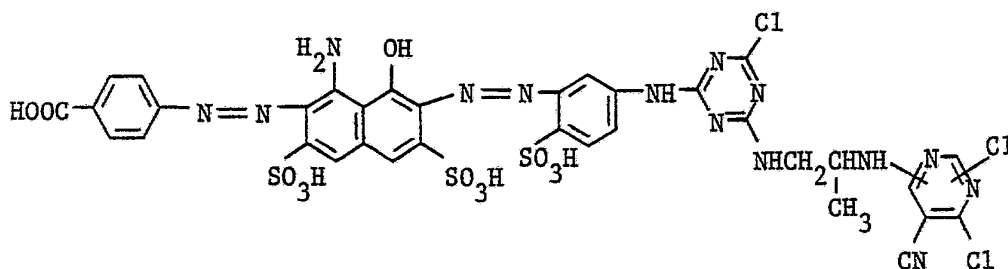
Beispiel 417

212 Teile Cyanurchlorid werden in einer Mischung von 560 Teilen Eis und 200 Teilen Wasser während 45 Minuten gerührt. Danach wird eine Lösung von 190 Teilen 2,4-Diaminobenzol-1-sulfonsäure in 920 Teilen Wasser und 112 Teilen 30%iger Natronlauge zugegeben und während 6 Stunden auf dem Eisbad gerührt. Die weisse Suspension wird indirekt diazotiert.

In der Zwischenzeit werden 140 Teile 4-Aminobenzoesäure auf übliche Weise diazotiert und sauer auf 320 Teile 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure gekuppelt. Die rote Suspension wird sodann mit der obigen Diazolösung versetzt und alkalisch gekuppelt.

Zur entstehenden blauen Lösung werden 120 Teile 1,2-Diaminopropan zugegeben und während 2 Stunden reagieren gelassen. Das Reaktionsgemisch wird danach mit Kochsalz (25% des Volumens) ausgesalzen und filtriert. Der blaue Filterkuchen wird in der 10fachen Menge Wasser wieder gelöst.

Eine Suspension von 175 Teilen 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin in 350 Teilen Wasser sowie 150 Teilen Eis, die während 45 Minuten gerührt wurde, wird innert 2 Stunden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird während dreier Stunden auf pH 9 gehalten, anschliessend wird mit Kochsalz (10% des Volumens) ausgesalzen und filtriert. Der Filterkuchen wird bei 40° im Vakuum getrocknet. Der isolierte Farbstoff hat die Formel



und färbt Cellulosematerial, insbesondere Baumwolle in marineblauen Tönen. Diese Färbungen haben gute Echtheitseigenschaften wie gute Licht- und Nassechtheiten sowie Beständigkeit gegenüber oxidativen Einflüssen.

Analog der in Beispiel 417 beschriebenen Methode können unter Einsatz der entsprechenden Ausgangsmaterialien weitere Verbindungen der Formel I hergestellt werden. Sie haben die Formel (T23),

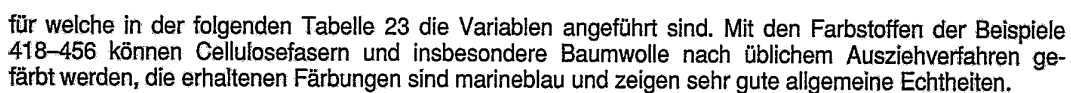


Tabelle 23 / Verbindungen der Formel (T23)

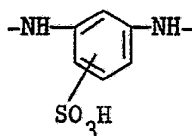
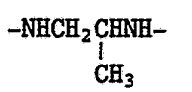
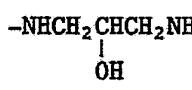
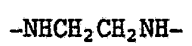
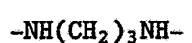
	Bsp.Nr.	R ₃	R ₄	Stellung -NH-	R ₅	- W -
5						
10	418	4-SO ₃ H	H	5	SO ₃ H	
15	419	3-COOH	H	4	do.	do.
	420	4-COOH	H	4	COOH	do.
	421	do.	H	4	SO ₃ H	
20	422	3-SO ₃ H	H	5	do.	do.
	423	5-COOH	2-Cl	4	do.	do.
25	424	do.	do.	5	do.	do.
	425	do.	do.	4	COOH	do.
	426	3-COOH	H	5	SO ₃ H	do.
30	427	4-SO ₃ H	H	4	COOH	do.
	428	2-SO ₃ H	4-Cl	4	do.	do.
	429	4-SO ₃ H	H	4	SO ₃ H	do.
35	430	2-SO ₃ H	4-Cl	4	do.	do.
	431	4-SO ₃ H	H	5	do.	do.
	432	2-SO ₃ H	4-Cl	5	do.	do.
40	433	5-COOH	2-Cl	5	do.	
45	434	4-COOH	H	5	do.	do.
	435	4-SO ₃ H	H	5	do.	do.
	436	3-COOH	H	5	do.	do.
50	437	3-COOH	H	4	do.	do.
	438	3-SO ₃ H	H	4	do.	do.
	439	do.	H	4	COOH	do.
55	440	do.	H	5	SO ₃ H	
	441	5-COOH	2-Cl	5	do.	do.
	442	5-SO ₃ H	do.	5	do.	do.
60	443	3-COOH	H	5	do.	do.
	444	2-SO ₃ H	4-Cl	5	do.	

Tabelle 23 (Fortsetzung)

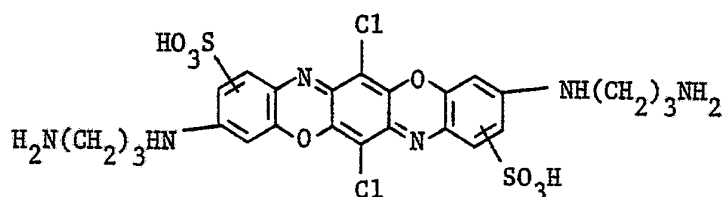
	Bsp.Nr.	R ₃	R ₄	Stellung -NH-	R ₅	- W -
5						
10	445	5-SO ₃ H	2-Cl	4	SO ₃ H	-NH(CH ₂) ₃ NH-
	446	4-COOH	H	4	COOH	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃
15	447	5-SO ₃ H	2-Cl	5	SO ₃ H	do.
	448	4-COOH	H	5	do.	do.
	449	5-COOH	2-Cl	5	do.	do.
20	450	3-COOH	H	4	COOH	
25	451	3-SO ₃ H	H	4	do.	do.
	452	do.	H	5	SO ₃ H	do.
	453	5-COOH	2-Cl	4	COOH	do.
30	454	4-COOH	H	5	SO ₃ H	-NH(CH ₂) ₄ CHNH- COOH
	455	5-SO ₃ H	2-Cl	4	COOH	do.
35	456	2-SO ₃ H	4-Cl	4	do.	do.

40 Beispiel 457

65,9 Teile des nach bekannten Methoden hergestellten Farbstoffes der Formel

45

50

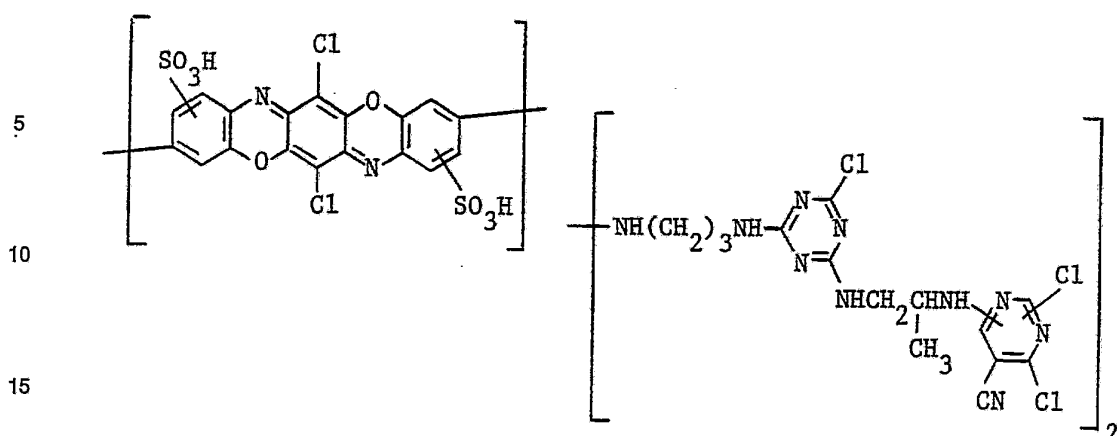


55

60

65

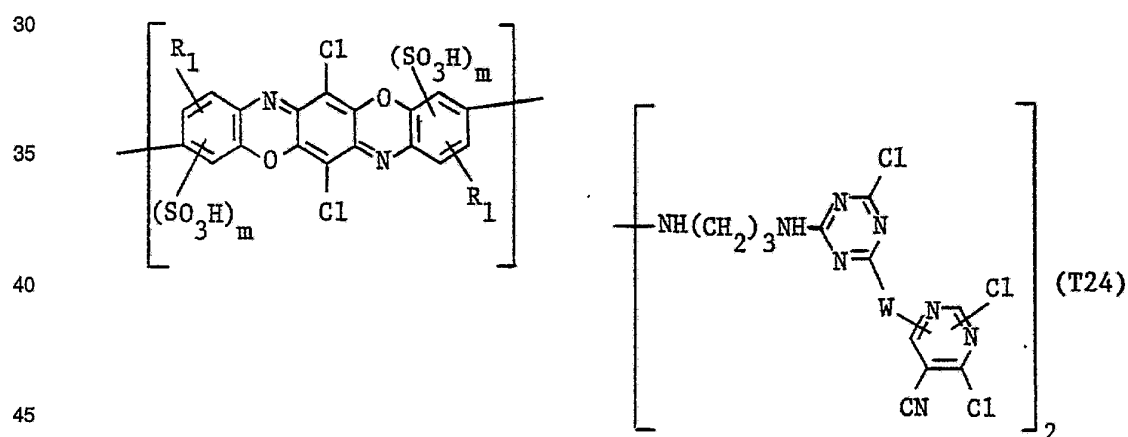
werden in 1200 Teilen Wasser gelöst. Bei 20–25° werden während 30 Minuten 37 Teile Cyanurchlorid eingestreut. Man rührt während einer Stunde bei pH 6,0–6,5, der durch kontinuierliche Zugabe von verdünnter Sodalösung eingehalten wird. Dann gibt man 22,2 Teile 1,2-Diaminopropan zu und rührt bei 40–50° während 2 Stunden, wobei durch Zusatz von verdünnter Sodalösung ein pH von 7,0 eingehalten wird. Das Kondensationsprodukt wird mit Natriumchlorid ausgesalzen und abfiltriert. Die erhaltene Paste wird in 1400 Teilen Wasser wieder gelöst. Es werden dann 49,5 Teile 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin zugefügt und bei einer Temperatur von 5–10° während 2 Stunden gerührt. Während der Reaktion wird durch Zusatz von verdünnter Sodalösung der pH bei 8–9 gehalten. Der resultierende Farbstoff wird durch Zusatz von Natriumchlorid abgeschieden und isoliert. Er hat die Formel



20 und stellt in getrocknetem Zustand ein schwarzes Pulver dar, das sich in Wasser mit tiefblauer Farbe löst und Baumwolle in tiefblauen Tönen färbt. Die Färbungen zeigen sehr gute Licht- und Nassechtheiten.

Beispiele 458-472

25 Analog der in Beispiel 457 beschriebenen Methode können weitere Verbindungen der Formel I hergestellt werden. Sie entsprechen der Formel (T24),



für welche in der folgenden Tabelle 24 die Variablen angeführt sind. Die Farbstoffe der Beispiele 458-472 färben Baumwolle in tiefblauen Tönen, die Färbungen zeigen sehr gute Licht- und Nassechtheiten.

Tabelle 24 / Verbindungen der Formel (T24)

	Bsp.Nr.	m	R ₁	- W -
5				
	458	1	H	-NHCH ₂ CH ₂ NH-
10	459	1	H	-NH(CH ₂) ₃ NH-
	460	1	H	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃
15	461	1	H	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH
	462	1	H	
20	463	0	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	do.
	464	0	do.	-NHCH ₂ CH ₂ NH-
25	465	0	do.	-NH(CH ₂) ₃ NH-
	466	0	do.	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH
30	467	0	do.	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃
	468	1	do.	do.
35	469	1	do.	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH
	470	1	do.	-NHCH ₂ CH ₂ NH-
40	471	1	do.	-NH(CH ₂) ₃ NH-
45	472	1	do.	

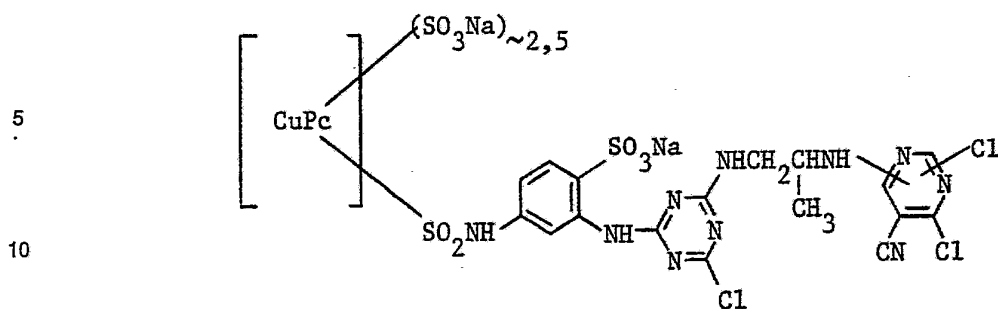
Beispiel 473

50 25,7 Teile (0,025 Mol) der Farbstoffbase, hergestellt nach an sich bekannten Methoden durch Sulfochlorierung von Kupferphthalocyanin und anschliessende Umsetzung mit 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, welche pro Molekül ca. 2,5 Sulfonsäuregruppen und 1 Sulfamidgruppe enthält, werden mit 200 Teilen Wasser bei pH 6,5–7,0 gelöst. Nach der Zugabe von 150 Teilen Eis wird bei 0–5° mit 4,6 Teilen Cyanurchlorid versetzt und bei pH 6,0–6,5 zwei Stunden lang gerührt. Es werden dann 2,8 Teile 1,2-Diaminopropan zugefügt, anschliessend wird eine Stunde bei 0–5° gerührt, bevor die Temperatur innerhalb von zwei Stunden auf 30–35° gesteigert und der pH mit 20%iger Sodalösung auf 7,5–8,0 eingestellt werden. Das Reaktionsprodukt wird mit 70 Teilen Natriumchlorid ausgesalzen und abfiltriert. Es wird in 250 Teilen Wasser wieder gelöst, bei 0–5° mit 6,3 Teilen 5-Cyano-2,4,6-Trichlorpyrimidin versetzt und bei dieser Temperatur drei Stunden gerührt. Gleichzeitig wird durch Zugabe von Soda der pH bei 8–8,5 gehalten. Nach beendeter Kondensation salzt man mit 45 Teilen Natriumchlorid aus, saugt den Farbstoffniederschlag scharf ab und trocknet ihn bei 35°. Der erhaltene Farbstoff hat die Formel

55

60

65



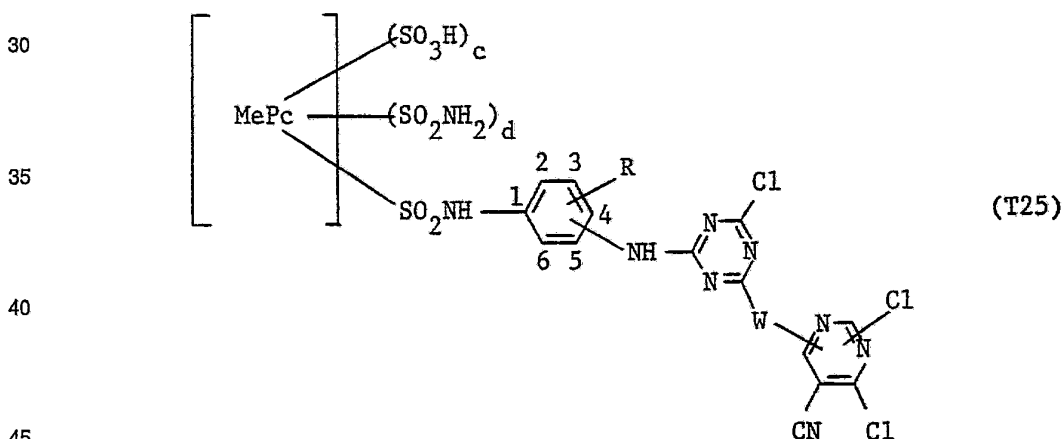
er färbt Cellulosematerial und insbesondere Baumwolle in brillanten Türkistönen. Die Färbungen zeigen gute Lichtechtheit und perfekte Nassechtheiten.

Beispiel 474

Verwendet man anstelle der in Beispiel 473 genannten 25,7 Teile Kupferphthalocyanin-Farbstoffbase die äquivalente Menge an Nickelphthalocyanin-Farbstoffbase, nämlich 25,5 Teile (= 0,025 Mol), so erhält man den Beispiel 473 analogen [NiPc]-Farbstoff, der Baumwolle in blaugrünen Tönen mit guten Echtheiten färbt.

Beispiele 475-480

Analog der in den Beispielen 473 und 474 beschriebenen Methode können weitere Phthalocyanin-Farbstoffe hergestellt werden. Sie entsprechen der Formel (T25),



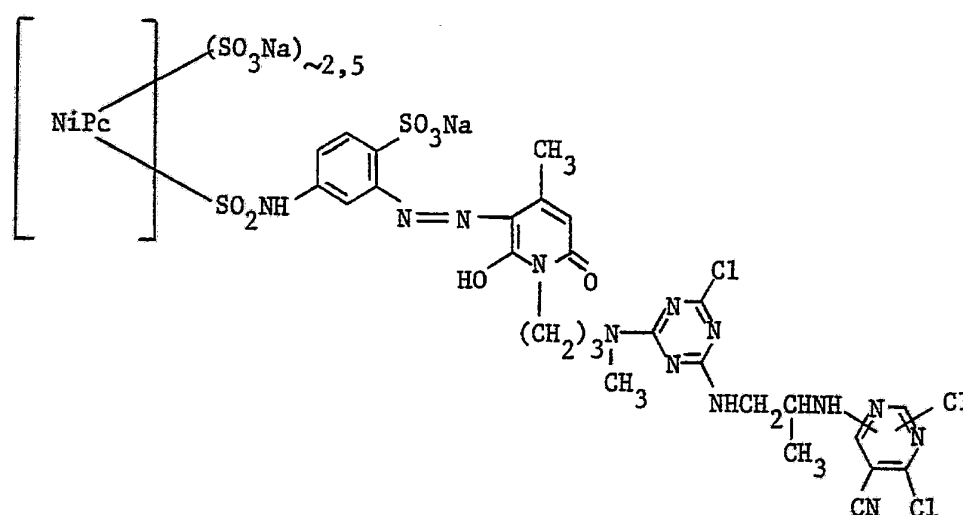
für welche in der folgenden Tabelle 25 die Variablen angeführt sind. In der letzten Kolonne I ist der Farbton der Färbung auf Baumwolle angegeben; es bedeutet e = brillant türkis und f = blaugrün. Die Färbungen zeigen gute Echtheiten.

Tabelle 25 / Verbindungen der Formel (T25)

Bsp.Nr.	Me	c	d	R	Stellung	
					-NH-	- W -
475	Cu	3	0	H	3	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃
476	Cu	2	1	H	3	do.
477	Cu	1	2	4-SO ₃ H	3	do.
478	Cu	2	1	2-COOH	H	do.
479	Ni	2	1	H	3	do.
480	Ni	1	2	4-SO ₃ H	3	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃

Beispiel 481

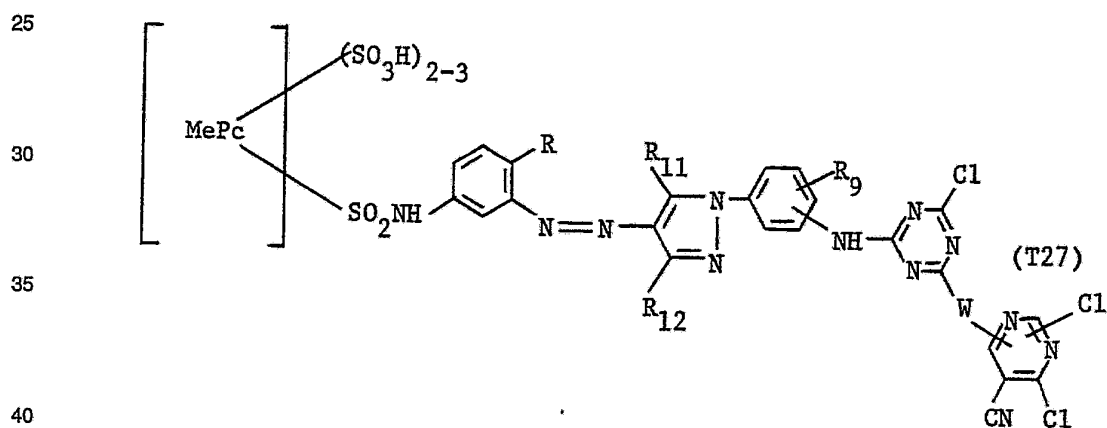
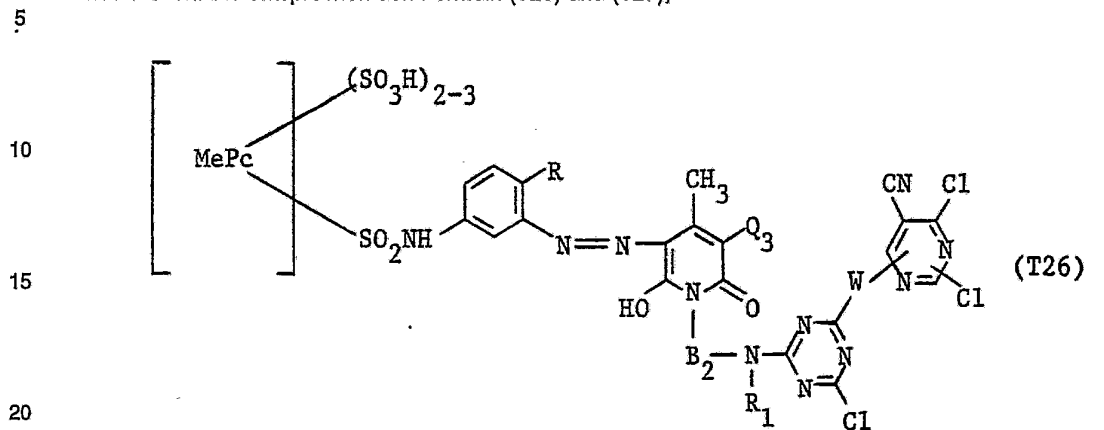
25,5 Teile der Farbstoffbase, hergestellt nach an sich bekannten Methoden durch Sulfochlorierung von Nickelphthalocyanin und anschließende Umsetzung mit 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, welche pro Molekül ca. 2,5 Sulfonsäuregruppen und 1 Sulfamidgruppe enthält, werden in 150 Teilen Wasser mit 1,8 Teilen Natriumnitrit verrührt. Die auf 0-2° abgekühlte Lösung tropft man in 100 Teile Eis/Wasser und 12 Teile 30%ige Salzsäure. Die erhaltene Diazoniumsalzsuspension lässt man unter Einhaltung einer Temperatur von 0-5° in eine Lösung bestehend aus 300 Teilen Eis/Wasser und 5,9 Teilen 1-(3'-Methylaminopropyl)-6-hydroxy-4-methylpyridon-(2) fließen. Während der Kupplungsreaktion wird der pH durch Zusatz von 20%iger Natronlauge bei 9-9,5 gehalten. Die resultierende grüne Lösung wird mit Cyanurchlorid, dann mit 1,2-Diaminopropan und anschließend mit 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin nach den Angaben in Beispiel 473 zum Farbstoff der Formel



umgesetzt, der auf analoge Weise isoliert wird. Er färbt Cellulosematerial und insbesondere Baumwolle in brillanten grünen Tönen. Diese Färbungen zeigen wertvolle Eigenschaften wie hohe Lichtechtheit und perfekte Nassechtheiten.

Beispiele 482-519

Analog der in Beispiel 481 beschriebenen Methode können weitere Phthalocyaninfarbstoffe hergestellt werden. Sie entsprechen den Formeln (T26) und (T27).



für welche in den folgenden Tabellen 26 und 27 die Variablen angeführt sind.

Mit den Farbstoffen der Beispiele 482-519 werden auf Baumwolle grüne Färbungen erhalten, die im Falle von Nickelphthalocyanin zusätzlich brillant sind. Diese Färbungen zeigen wertvolle Echtheitseigenschaften wie gute Licht- und Nassechtheiten.

Tabelle 26 / Verbindungen der Formel (T26)

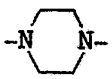
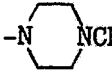
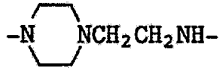
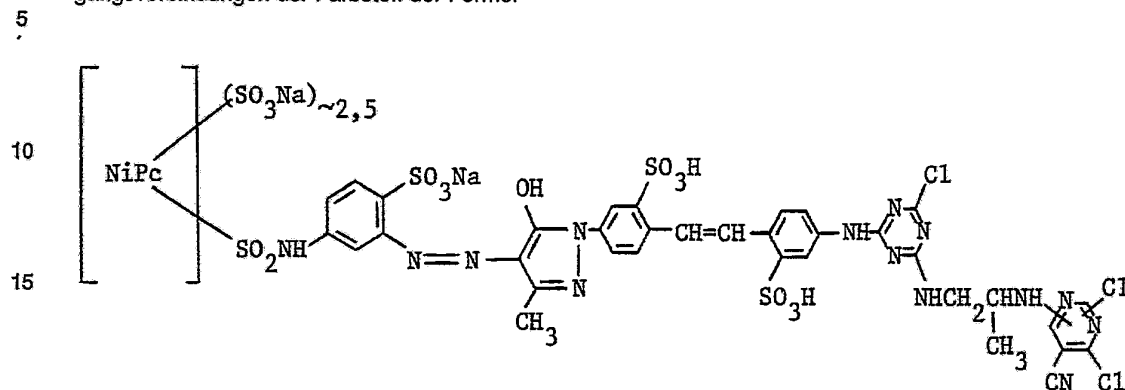
	Bsp.Nr.	Me	R	O ₃	-B ₂ -NR ₁ -	- W -
5						
10	482	Cu	SO ₃ H	H	$-(CH_2)_3N-\overset{ }{CH_3}$	$-NHCH_2\overset{ }{CHNH}-\overset{ }{CH_3}$
15	483	Ni	H	H	do.	do.
	484	Ni	H	-CONH ₂	do.	do.
	485	Ni	SO ₃ H	H	$-(CH_2)_3NH-$	do.
20	486	Cu	do.	H	$-CH_2CH_2NH-$	do.
	487	Ni	do.	H	do.	$-NH(CH_2)_3N-\overset{ }{CH_3}$
25	488	Ni	do.	-CONH ₂	$-(CH_2)_3NH-$	do.
	489	Ni	do.	H	do.	do.
	490	Ni	do.	H	$-(CH_2)_3N-\overset{ }{CH_3}$	do.
30	491	Ni	do.	H	do.	$-NHCH_2\overset{ }{CHCH_2NH}-\overset{ }{OH}$
35	492	Cu	H	H	do.	do.
	493	Ni	SO ₃ H	-CONH ₂	do.	do.
40	494	Ni	do.	H	$-CH_2CH_2NH-$	do.
	495	Ni	SO ₃ H	H	$-(CH_2)_3N-\overset{ }{CH_3}$	
45	496	Cu	H	-CONH ₂	do.	$-NHCH_2CH_2NH-$
50	497	Ni	SO ₃ H	H	do.	 NCH ₂ CH ₂ NH-
55	498	Ni	do.	H	$-(CH_2)_3NH-$	$-NH(CH_2)_3NH-$
60						
65						

Tabelle 27 / Verbindungen der Formel (T27)

5	Bsp.Nr.	Me	R	R ₁₁	R ₁₂	R ₉	Stellung	- W -
							-NH-	
10	499	Cu	SO ₃ H	OH	CH ₃	H	5	-NHCH ₂ CHNH- CH ₃
	500	Ni	do.	OH	do.	H	5	do.
15	501	Ni	do.	NH ₂	do.	H	5	do.
	502	Ni	H	OH	do.	2-SO ₃ H	5	do.
	503	Ni	SO ₃ H	OH	-COOH	H	4	do.
20	504	Cu	do.	OH	CH ₃	H	5	-NH(CH ₂) ₃ N- CH ₃
	505	Ni	do.	OH	do.	2-SO ₃ H	5	do.
25	506	Ni	do.	OH	do.	H	4	do.
	507	Cu	do.	OH	-COOH	H	5	do.
	508	Ni	H	OH	CH ₃	2-SO ₃ H	5	do.
30	509	Ni	H	OH	do.	do.	5	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH
35	510	Ni	SO ₃ H	OH	do.	H	4	do.
	511	Cu	do.	OH	do.	2-SO ₃ H	5	do.
	512	Ni	do.	NH ₂	do.	do.	5	do.
40	513	Ni	do.	OH	do.	do.	4	
45	514	Cu	do.	OH	do.	H	5	
50	515	Ni	H	OH	-COOH	H	5	-NHCH ₂ CH ₂ NH-
	516	Cu	H	OH	CH ₃	H	4	do.
	517	Ni	SO ₃ H	OH	do.	H	5	do.
55	518	Ni	do.	NH ₂	do.	H	4	do.
	519	Ni	do.	OH	do.	2-SO ₃ H	5	-NH(CH ₂) ₃ NH-
60								
65								

Beispiel 520

Analog der in Beispiel 481 beschriebenen Methode kann unter Einsatz der entsprechenden Ausgangsverbindungen der Farbstoff der Formel



hergestellt und isoliert werden. Mit diesem Farbstoff werden brillantgrüne Baumwollfärbungen erhalten, die gute Licht- und Nassechtheiten aufweisen.

Gemäss den vorstehend beschriebenen Methoden werden die Farbstoffe der Beispiele 1 bis 520 als Natriumsalze erhalten. Sie können in Abhängigkeit von den gewählten Umsetzungs- und Isolierungsbedingungen oder auch durch nachträgliche Massnahmen in an sich bekannter Weise in Form der freien Säure oder in einer anderen Salzform oder auch gemischten Salzform hergestellt werden und dann beispielsweise eines oder mehrere der in der Beschreibung weiter aufgeführten Kationen enthalten.

Nachstehend sind Anwendungsmöglichkeiten der beschriebenen Farbstoffe illustriert.

Anwendungsvorschrift A

In ein Färbebad, das in 300 Teilen entmineralisiertem Wasser 0,3 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1 und 15 Teile Glaubersalz (kalziniert) enthält, werden bei 40° 10 Teile Baumwollgewebe (gebleicht) eingetrag-
gen. Nach 30 Minuten bei 40° erfolgt in Abständen von 10 Minuten der Zusatz von insgesamt 6 Teilen Soda (kalziniert), und zwar in Portionen zu 0,2; 0,6; 1,2 und zuletzt 4 Teilen, wobei die Temperatur bei 40° gehalten wird. Man lässt dann während einer Stunde bei 40° weiterfärben. Anschliessend wird das gefärbte Material 3 Minuten in fliessendem kaltem Wasser, dann 3 Minuten in fliessendem heissem Wasser gespült. Die Färbung wird während 15 Minuten in 500 Teilen entmineralisiertem Wasser in Gegenwart von 0,25 Teilen eines handelsüblichen anionaktiven Tensides kochend gewaschen. Nach dem Spülen in fliessendem Wasser (3 Minuten heiss) wird zentrifugiert und die Färbung im Trockenschrank bei ca. 70° getrocknet. Man erhält eine orangefarbene Baumwollfärbung von guten Echtheiten, die insbesondere gute Licht- und Nassechtheiten zeigt und stabil ist gegenüber oxidativen Einflüssen.

Anwendungsvorschrift B

Einem Färbebad, das 10 Teile Glaubersalz (kalziniert) in 300 Teilen entmineralisiertem Wasser enthält, werden 10 Teile Baumwollmaterial (gebleicht) zugesetzt. Das Bad wird innerhalb von 10 Minuten auf 40° aufgeheizt, sodann werden 0,5 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1 zugefügt. Nach weiteren 30 Minuten bei 40° werden 3 Teile Soda (kalziniert) zugegeben, anschliessend wird dann noch 45 Minuten lang bei 40° weitergefärbt.

Das gefärbte Material wird mit fliessendem kaltem Wasser, dann mit heissem Wasser gespült und analog wie für Vorschrift A angeführt kochend gewaschen. Nach dem Spülen und Trocknen wird eine orange Baumwollfärbung erhalten, welche die für Vorschrift A angeführten Eigenschaften besitzt.

Anwendungsvorschrift C

In Abwandlung der Färbvorschrift A werden 0,3 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 481 eingesetzt und anstelle des portionenweise erfolgenden Zusatzes von insgesamt 6 Teilen Soda nur 2 Teile Soda (kalziniert) in einer Portion zugefügt; die anfängliche Temperatur von 40° wird dann auf 60° gesteigert, und es wird eine Stunde bei 60° weitergefärbt. Ansonsten wird in gleicher Weise verfahren wie in Vorschrift A angegeben. Man erhält eine gut aufbauende brillantgrüne Baumwollfärbung von insbesondere hoher Lichtechtheit.

Anwendungsvorschrift D

2,5 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 473 werden in 2000 Teilen Wasser gelöst. Dem Färbebad werden 100 Teile Baumwollgewebe zugegeben, die Temperatur wird innerhalb von 10 Minuten auf 80° gestellt. 30 Minuten nach der Zugabe von 100 Teilen Glaubersalz (kalzinert) werden dem Färbebad 20 Teile Soda (kalzinert) zugesetzt. Man lässt während einer Stunde bei 80° weiterfärben. Anschliessend wird das gefärbte Material aus dem Färbebad entfernt, unter fliessendem Wasser zuerst kalt, dann heiss gespült und analog wie für Vorschrift A angeführt kochend gewaschen. Nach dem Spülen und Trocknen erhält man eine brillante Türkisfärbung von guten Echtheiten.

10 Auf analoge Weise wie in den Vorschriften A–D beschrieben können auch die Farbstoffe gemäss den übrigen Beispielen oder Farbstoffgemische davon zum Färben verwendet werden. Die erhaltenen Färbungen besitzen gute Echtheitseigenschaften.

Anwendungsvorschrift E

Eine Druckpaste mit den Bestandteilen	
40	Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1
100	Teile Harnstoff
350	Teile Wasser
500	Teile einer 4%igen Natriumalginatverdickung
10	Teile Natriumbicarbonat
1000	Teile insgesamt

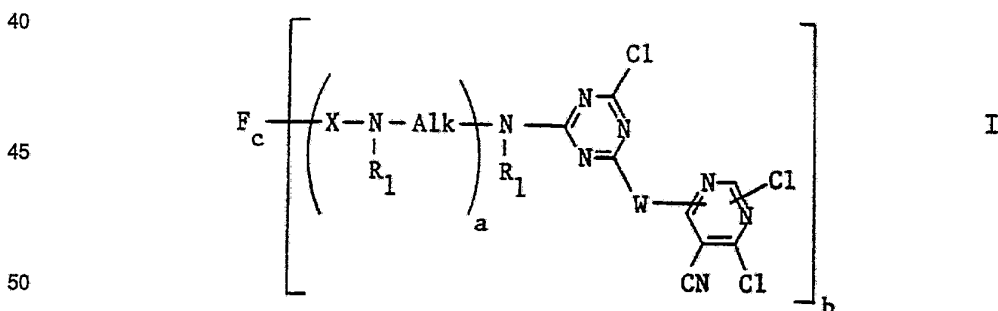
wird auf Baumwollmaterial nach den üblichen Druckverfahren aufgebracht.

Das bedruckte Material wird 4–8 Minuten bei 102–104° gedämpft und dann kalt und heiss gespült. Anschließend wird das fixierte Baumwollmaterial kochend gewaschen (analog Vorschrift A) und getrocknet. Der erhaltene orangefarbene Druck zeigt gute Allgemeinechtheiten.

Analog der Vorschrift E können auch die Farbstoffe der übrigen Beispiele oder Farbstoffmischungen aus den Beispielen 1–520 für das Bedrucken von Baumwolle eingesetzt werden. In allen Fällen werden Drucke mit guten Echtheitseigenschaften erhalten.

35 Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I



als freie Säure oder in Salzform, worin

55 F_0 für den Rest eines metallfreien oder metallhaltigen wasserlöslichen Chromophors aus der Azo-, Formazan-, Phthalocyanin-, Azomethin-, Oxazin-, Thiazin-, Phenazin- oder Triphenylmethan-Reihe, der eine zusätzliche faserreaktive Gruppe enthalten kann,

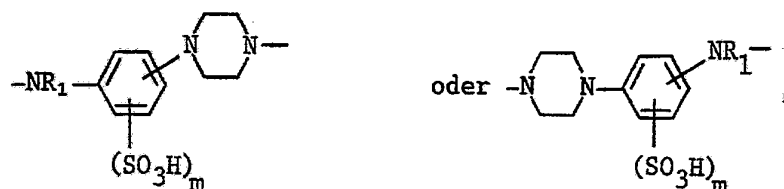
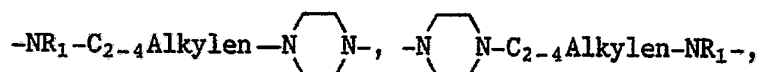
jedes a_i , unabhängig voneinander, für 0 oder 1 und

b für 1 oder 2 stehen:

jedes X, unabhängig voneinander, die direkte Bindung, $-\text{CO}$ oder $-\text{SO}_2-$,

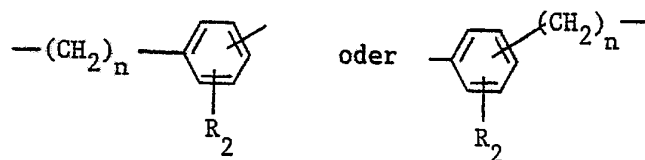
60 jedes R₁, unabhängig voneinander, Wasserstoff, unsubstituiertes C₁₋₄Alkyl oder durch Hydroxy, Halogen, Cyan, -SO₃H, -OSO₃H oder -COOH substituiertes C₁₋₄Alkyl, und jedes Alk, unabhängig voneinander, C₂₋₄Alkylen bedeuten,

jedes W, unabhängig voneinander, für $-NR_1-B_1-NR_1-$, $-N \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ | \quad | \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} -$,



worin m für 0 oder 1 steht, und

B_1 für C_{2-6} Alkylen, für eine C_{2-6} Alkylenkette, die durch $-O-$ oder $-NR_1-$ unterbrochen ist, für durch eine oder zwei Hydroxygruppen oder durch eine Carboxygruppe substituiertes C_{3-6} Alkylen, für

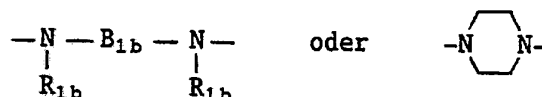


stehen, worin

n 0, 1, 2, 3 oder 4 und

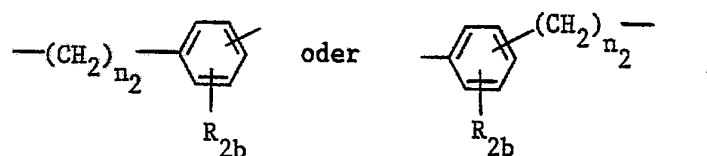
R_2 Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy, $-COOH$ oder $-SO_3H$ bedeuten.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin jedes R_1 , unabhängig voneinander, für R_{1b} als Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder 2-Hydroxyäthyl, und jedes W, unabhängig voneinander, für



stehen, worin

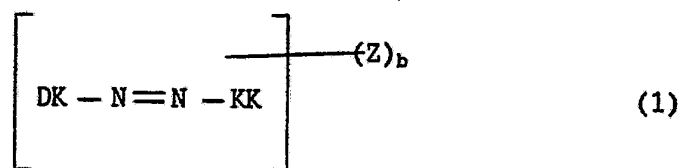
B_{1b} C_{2-3} Alkylen, monohydroxy-substituiertes C_{3-4} Alkylen,



R_{2b} Wasserstoff oder $-SO_3H$, und

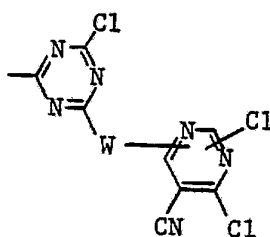
n_2 0, 1 oder 2 bedeuten.

3. Metallfreie Verbindungen (1) nach Anspruch 1, die der Formel



entsprechen, worin

DK den Rest einer Diazokomponente aus der Benzol- oder Naphthalinreihe und
 KK den Rest einer Kupplungskomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, den Rest einer heterocycli-
 schen Kupplungskomponente oder einer CH-aciden enolisierbaren Verbindung bedeuten,
 Z für



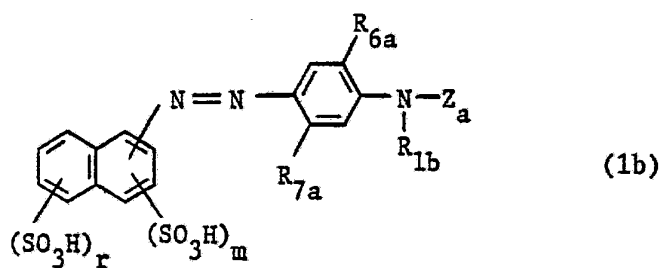
steht, worin

W wie in Anspruch 1 definiert ist, und

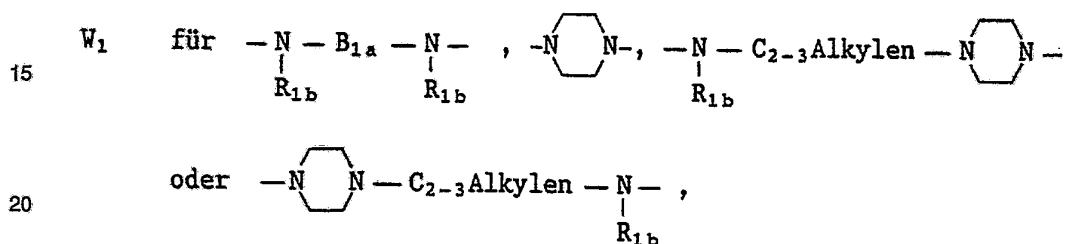
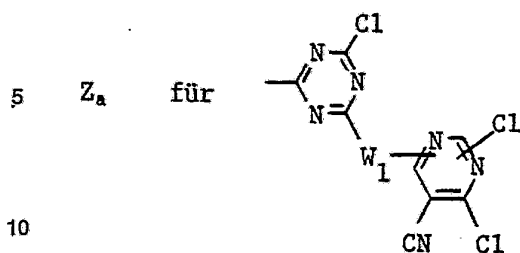
b für 1 steht, wobei Z an die Diazo- oder Kupplungskomponente über $\text{—}\overset{\text{N}}{\underset{\text{R}_1}{|}}\text{—}$ gebunden ist, worin R₁

wie in Anspruch 1 definiert ist.

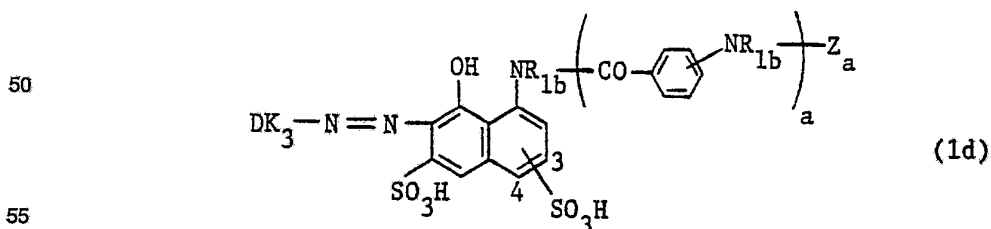
4. Verbindungen nach Anspruch 3, die der Formel (1b) oder (1d) entsprechen und die als freie Säure
 oder in Salzform vorliegen,



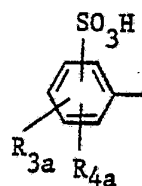
worin



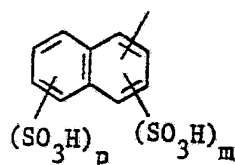
40 n_1 für 0, 1, 2 oder 3,
 jedes R_{1b} , unabhängig voneinander, für Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder 2-Hydroxyäthyl, und
 R_{2a} für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, $-COOH$ oder $-SO_3H$ stehen;
 m für 0 oder 1,
 r für 1 oder 2, und
 $m+r$ für 2 oder 3 stehen,
 R_{6a} Wasserstoff, Methyl oder Methoxy, und
 45 R_{7a} Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, $-NHCOCH_3$ oder $-NHCONH_2$ bedeuten,



55 worin
 Z_a und jedes R_{1b} , unabhängig voneinander, wie oben definiert sind,
 a für 0 oder 1 steht,
 60 die Sulfogruppe sich in 3- oder 4-Stellung des Naphthylringes befindet, und
 DK_3 eine Gruppe der Formel (a₂) oder (c₂) bedeutet,

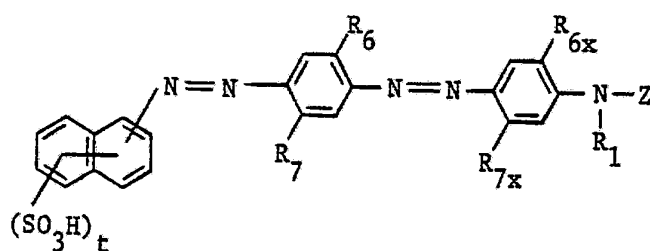
(a₂)

worin
jedes R_{3a} und R_{4a}, unabhängig voneinander, für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, Äthoxy oder
-COOH steht,

(c₂)

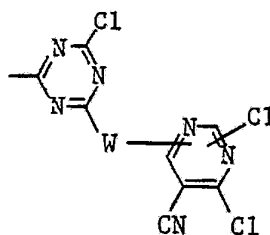
worin
m für 0 oder 1,
p für 0, 1 oder 2, und
m + p für 1 oder 2 stehen.

5. Metallfreie Verbindungen nach Anspruch 1, entsprechend der Formel



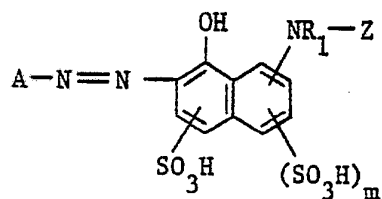
(2)

als freie Säure oder in Salzform, worin
Z für

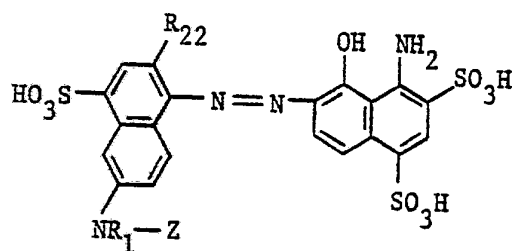


steht,
R₁ und W wie in Anspruch 1 definiert sind,
t für 2 oder 3,
R₆ für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl oder C₁₋₄Alkoxy, und
R₇ für Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, -NHCOC₁₋₄Alkyl oder -NHCONH₂ stehen,
R_{6x}, unabhängig voneinander, eine der Bedeutungen von R₆, und
R_{7x}, unabhängig voneinander, eine der Bedeutungen von R₇ haben.

6. Metallkomplexe nach Anspruch 1, die auf einer metallisierbaren Verbindung (3a) oder (3b) basieren,



(3a)

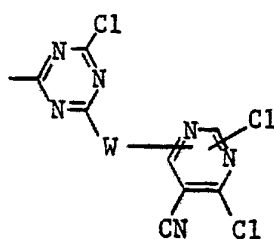


(3b)

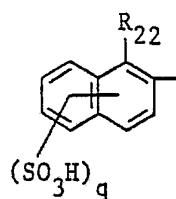
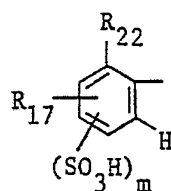
worin

Z

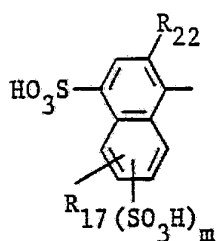
für



steht,
 R_1 und W wie in Anspruch 1 definiert sind,
 A für



oder



steht,
 jedes m, unabhängig voneinander, für 0 oder 1,
 q für 1, 2 oder 3,

R_{17} für Wasserstoff, Halogen, Nitro, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy, $-COR_{13}$, $-SO_3H$ oder $-NHCOCH_3$,

R_{22} für OH, OCH_3 oder NH_2 , und

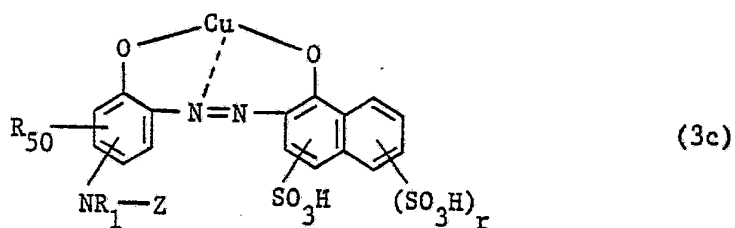
R_{13} für OH, $-OC_{1-4}$ Alkyl oder NH_2 stehen,

wobei die Metallkomplexe, als freie Säure oder in Salzform, 1:1-Kupferkomplexe oder symmetrische oder asymmetrische 1:2-Chrom- oder 1:2-Kobaltkomplexe darstellen.

7. 1:1Kupferkomplexe nach Anspruch 1, die einer der Formeln (3c) bis (3e) entsprechen,

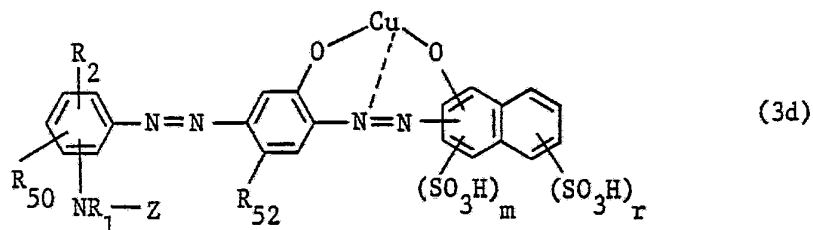
5

10



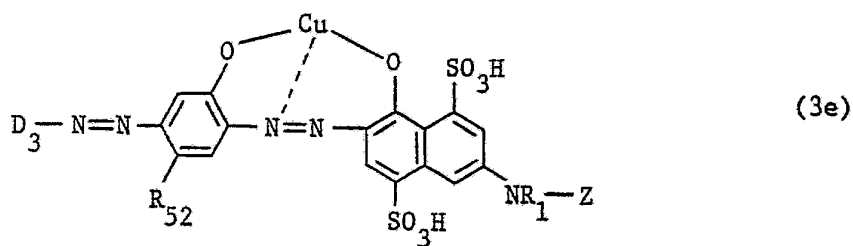
15

20



25

30

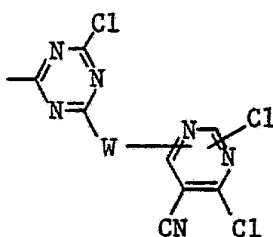


35

als freie Säure oder in Salzform, worin
Z für

40

45



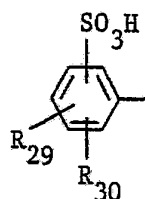
50

55

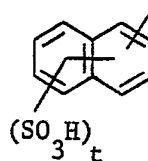
steht,
R₁ und W wie in Anspruch 1 definiert sind,
R₅₀ Wasserstoff oder SO₃H bedeutet,
r für 1 oder 2,
m für 0 oder 1, und
m + r für 2 oder 3 stehen,
R₂ wie in Anspruch 1 definiert ist, und
R₅₂ Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl oder C₁₋₄Alkoxy bedeutet,
D₃ für

60

65

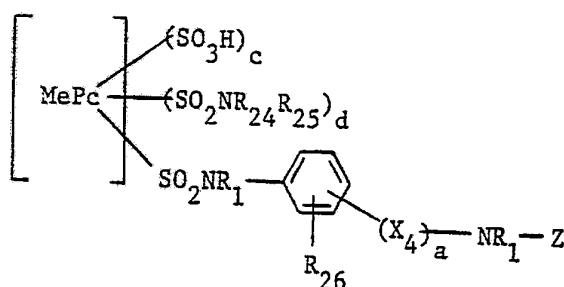


oder



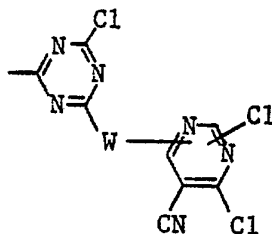
- t für 2 oder 3,
 R_{29} für Wasserstoff, COOH oder SO_3H ,
 R_{30} für Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy oder $-\text{O}-\text{Alk}_1-\text{OR}_5$,
 Alk_1 für C_{2-3} Alkyl, und
 R_5 für Wasserstoff, SO_3H , C_{1-4} Alkyl oder C_{2-4} Hydroxyalkyl stehen.

8. Verbindungen nach Anspruch 1, entsprechend der Formel



(7)

- als freie Säure oder in Salzform, worin
 c für 1, 2 oder 3, und
 d für 0, 1 oder 2 stehen, mit der Einschränkung,
dass $c + d$ nicht grösser als 3 ist;
 Z für



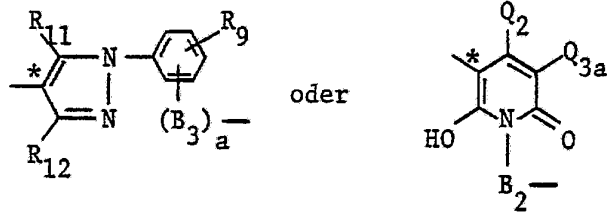
- steht,
jedes R_1 , unabhängig voneinander, und W wie in Anspruch 1 definiert sind,
 Pc den Phthalocyaninrest und
 Me Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen oder Aluminium bedeuten,
jedes R_{24} und R_{25} , unabhängig voneinander, für Wasserstoff oder C_{1-6} Alkyl steht, oder
 $-\text{NR}_{24}\text{R}_{25}$ einen gesättigten 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring bedeutet, der ein weiteres
 $-\text{O}-$ oder $-\text{N}-$ enthalten kann, worin R_{31} Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl, 2-Hydroxyäthyl oder 2-Amino-

- äthyl bedeutet,
 R_{26} für Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy, COOH oder SO_3H ,
 a für 0 oder 1,

- X_4 für ein divalentes, gegebenenfalls $-\text{N}-$ enthaltendes aliphatisches, araliphatisches oder heterocy-

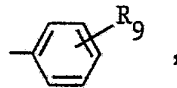
clisches Brückenglied oder für $-\text{N} = \text{N}-\text{KK}_2$,
 KK_2 für

5



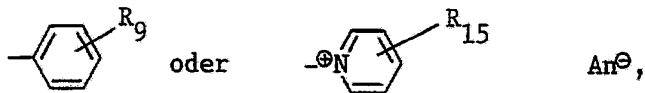
- 10 worin das markierte C-Atom die Kupplungsstelle angibt,
 R₁₁ für OH oder NH₂,
 R₁₂ für C₁₋₄Alkyl oder -COR₁₃,
 R₁₃ für OH, -OC₁₋₄Alkyl oder NH₂,
 R₉ für Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, COOH oder SO₃H,
 15 B₃ für ein divalentes Brückenglied stehen und
 a wie oben definiert ist;
 Q₂ Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₅₋₆Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl(C₁₋₄alkyl), deren Phenylring unsubstituiert oder durch 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Halogen, COOH und SO₃H
 20 substituiert ist; -COR₁₃ oder durch -SO₃H, -OSO₃H oder -COR₁₃ monosubstituiertes C₁₋₄Alkyl,
 Q_{3a} Wasserstoff, CN, SO₃H, -COR₁₃, C₁₋₄Alkyl, durch Hydroxy, Halogen, CN, C₁₋₄Alkoxy,

25



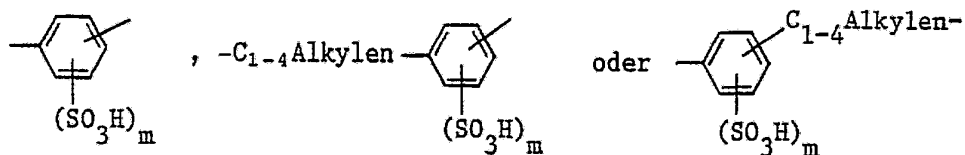
-SO₃H, -OSO₃H oder
 NH₂ monosubstituiertes C₁₋₄Alkyl; SO₂NH₂,

30



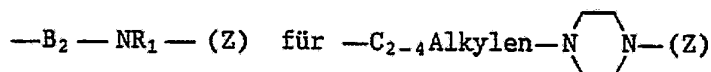
- 35 R₁₅ Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl oder C₂₋₄Hydroxyalkyl, und
 An[⊖] ein nicht-chromophores Anion bedeuten und
 R₉ und R₁₃ wie oben definiert sind,
 B₂ für C₂₋₆Alkylen, monohydroxy-substituiertes -C₃₋₆Alkylen, eine C₂₋₆Alkylenkette, die durch -O-
 40 oder -NR₁-unterbrochen ist,

45



- 50 worin R₁ und m wie in Anspruch 1 definiert sind, oder

55



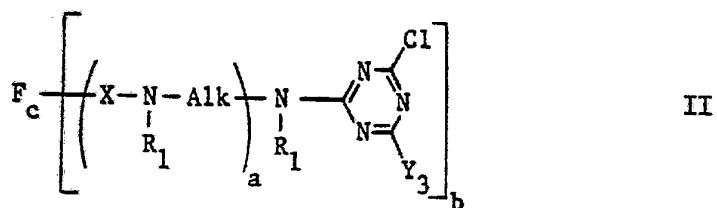
stehen.

9. Gemische von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1.

10. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II,

60

65



worin Y_3 für $-\text{W}-\text{H}$ oder Chlor steht und Fc , X , R_1 , Alk , a , b und W wie in Anspruch 1 definiert sind, im Falle von Y_3 in der Bedeutung von $-\text{W}-\text{H}$ mit 5-Cyano-2,4,6-trichlorpyrimidin, oder im Falle von Y_3 in der Bedeutung von Chlor mit der dem Austausch eines Chloratoms am Triazinring entsprechenden Menge einer Verbindung der Formel III,



worin W wie oben definiert ist, umgesetzt.