



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 B 29/12
C 09 B 43/24
C 09 B 43/28
D 06 P 1/06

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **AUSLEGESCHRIFT** A3

⑪ **629 639 G**

⑫① Gesuchsnummer: 10284/76

⑫② Anmeldungsdatum: 12.08.1976

⑫③ Priorität(en): 16.08.1975 DE 2536490

⑫④ Gesuch
bekanntgemacht: 14.05.1982

⑫④ Auslegeschrift
veröffentlicht: 14.05.1982

⑦① Patentbewerber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

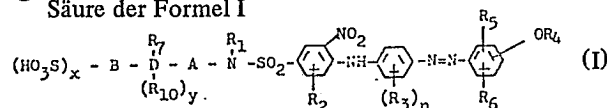
⑦② Erfinder:
Herbert Hugl, Leverkusen (DE)
Richard Sommer, Leverkusen (DE)

⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤⑥ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Azofarbstoffen.**

⑤⑦ Wasserlösliche Azofarbstoffe, die in Form der freien Säure der Formel I



entsprechen, worin R₄ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Arylsulfonyl bedeutet und die übrigen Substituenten in Anspruch 1 definiert sind, werden erhalten, indem man entsprechende diazotierte Amine mit Kupplungskomponenten der Formel C₆H₃(R₅)(R₆)(OH) umsetzt und anschliessend gegebenenfalls alkyliert oder arylsulfonyliert.

Die neuen Farbstoffe eignen sich zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen amidgruppenhaltigen Fasermaterialien, beispielsweise solchen aus Wolle, Seide und Polyamid, wie Poly-ε-caprolactam oder dem Umsetzungsprodukt von Hexamethyldiamin mit Adipinsäure. Die erhaltenen Färbungen, insbesondere solche auf Polyamidmaterialien, zeichnen sich durch gute Echtheitseigenschaften aus; insbesondere durch gute Nassechtheiten und gute Lichtechtheiten. Auch das Neutralziehvermögen und das Kombinationsverhalten mit anderen geeigneten Farbstoffen für dieses Material ist in der Regel gut. Die Farbstoffe der Formel (I) werden normalerweise entweder in Form der freien Säure oder als Alkali- oder als Ammoniumsalz zum Färben eingesetzt.



Bundesamt für geistiges Eigentum
Office fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellettuale

RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

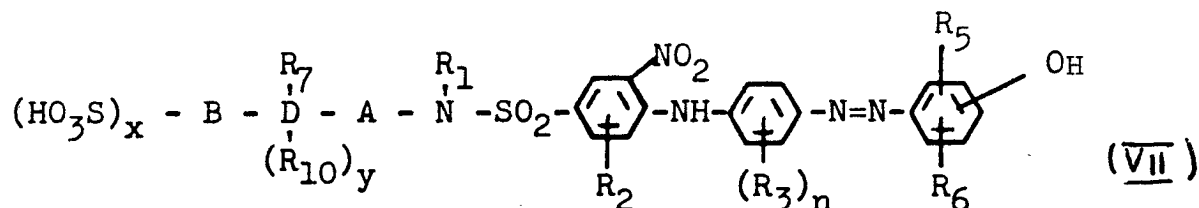
10 284/76

I.I.B. Nr.:
HO 12 190

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
P	FR - A - 2 156 170 (SANDOZ) * Seite 1; Seite 2, Zeile 19-28; Seite 3, Zeile 12-35; Seite 4, Zeile 1-24; Tabelle 1; Beispielen 23-26 * ---	1,5-8
	FR - A - 2 228 091 (I.C.I.) * Seite 1, Zeile 1-15; Seite 3, Zeile 5-12, 26-27; Seite 4, Zeile 1-17; Beispiel 16 * ---	1,5-8
	JP - A - 41-13 591 (SUMITOMO) * Seite 2, Formel 1 * ---	1
	JP - A - 41-18 716 (SUMITOMO) * Formeln 9-19 * ---	1
	FR - A - 2 270 300 (BAYER) * Seite 1, Zeile 1-24; Seite 2, Zeile 1-3, 25- 30; Seite 5, Zeile 15 bis Seite 8, Zeile 14; Seite 14, Zeile 6-12 * ---	1,5-8
Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.2) C 09 B 29/12 C 09 B 51/00 C 09 B 29/00 C 09 B 43/00		
Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente: X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument &: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument		
Etendue de la recherche/Umfang der Recherche		
Revendications ayant fait l'objet de recherches Recherchierte Patentansprüche: 1 - 8 Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches Nicht recherchierte Patentansprüche: Raison: Grund:		
Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche		Examineur I.I.B./I.I.B. Prüfer
29. April 1977		

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Azofarbstoffen, die in Form der freien Säure der Formel VII



entsprechen, worin

R₁ H, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Aralkyl,

R₂ H, Halogen, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Aryl,

R₃ H, Halogen, $-\text{SO}_2\text{N} \begin{matrix} \text{R}_8 \\ \text{R}_9 \end{matrix}$,

gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Aryl,

R₅ H, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Aryl,

R₆ H oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

R₇ H, Halogen, Nitro, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy oder Acylamino,

R₈ und

R₉ H, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Aralkyl oder einen Heterocyclus bedeuten oder zusammen unter Einschluss des N-Atoms den Rest eines Heterocyclus bilden können,

R₁₀ H, Halogen, Nitro oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

A und

B Alkylen oder eine direkte Bindung,

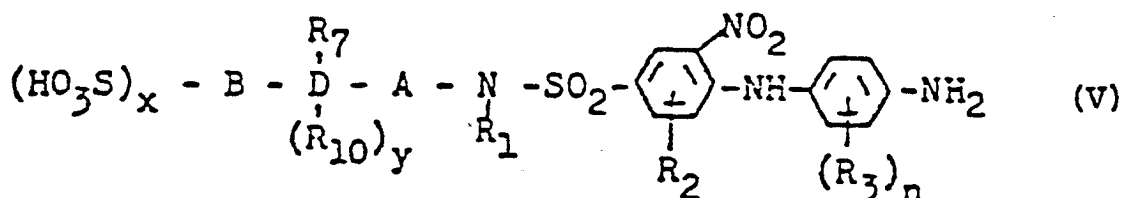
D Phenylen oder Naphthylen

n, x

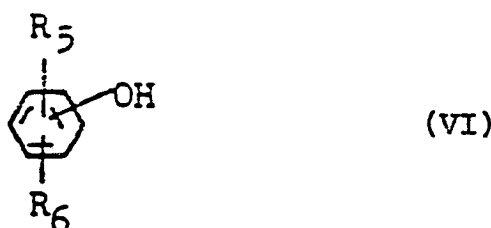
und y 1 oder 2 bedeuten und der Rest

OH ortho- oder paraständig zur Azogruppe steht,

dadurch gekennzeichnet, dass man diazotierte Amine der Formel V

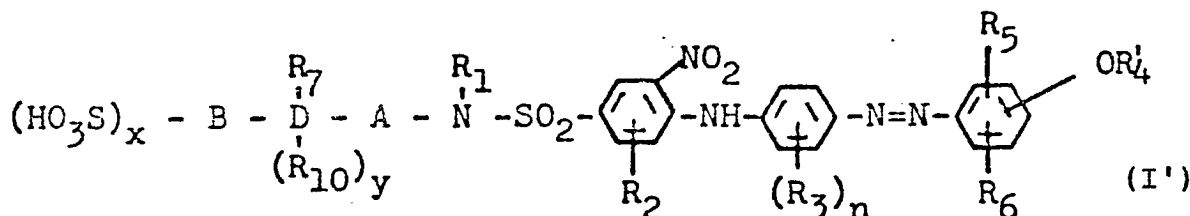


worin A, B, D, R₁, R₂, R₃, R₇, R₁₀, n, x und y die oben angegebene Bedeutung besitzen, mit Kupplungskomponenten der Formel VI



worin R₅ und R₆ die oben genannte Bedeutung besitzen, umgesetzt.

2. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Azofarbstoffen, die in Form der freien Säure der Formel I'



entsprechen, worin

R₁ H, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Aralkyl,

R₂ H, Halogen, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Aryl,

R₃ H, Halogen, $-\text{SO}_2\text{N} \begin{matrix} \text{R}_8 \\ \text{R}_9 \end{matrix}$,

gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Aryl,

R₄' gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

R₅ H, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Aryl,

R₆ H oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

R₇ H, Halogen, Nitro, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy oder Acylamino,

R₈ und

R₉ H, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Aralkyl oder einen Heterocyclus bedeuten oder zusammen unter Einschluss des N-Atoms den Rest eines Heterocyclus bilden können,

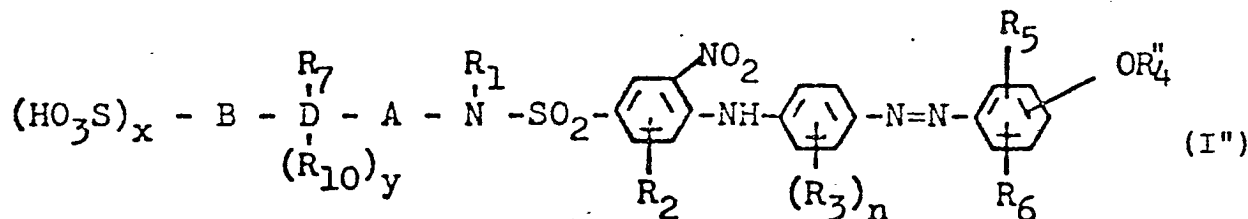
R₁₀ H, Halogen, Nitro oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

A und

B Alkylen oder eine direkte Bindung,

D Phenylen oder Naphthylen,
n, x und
y 1 oder 2 bedeuten und der Rest

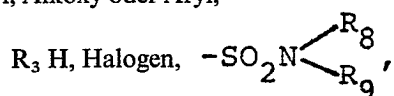
OR₄' ortho- oder paraständig zur Azogruppe steht, dadurch gekennzeichnet, dass man gemäss dem Verfahren nach Anspruch 1 wasserlösliche Azofarbstoffe der Formel



entsprechen, worin

R₁ H, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Aralkyl,

R₂ H, Halogen, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Aryl,



gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Aryl,

R₄' gegebenenfalls substituiertes Arylsulfonyl,

R₅ H, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Aryl

R₆ H oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

R₇ H, Halogen, Nitro, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy oder Acylamino,

R₈ und

R₉ H, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Aralkyl

VII herstellt und die erhaltenen Verbindungen anschliessend mit alkylierenden Mitteln, die den Rest R₄' abgeben, behandelt.

3. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Azofarbstoffen, die in Form der freien Säure der Formel I'

oder einen Heterocyclus bedeuten oder zusammen unter Einschluss des N-Atoms den Rest eines Heterocyclus bilden können,

R₁₀ H, Halogen, Nitro oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

A und

B Alkylen oder eine direkte Bindung,

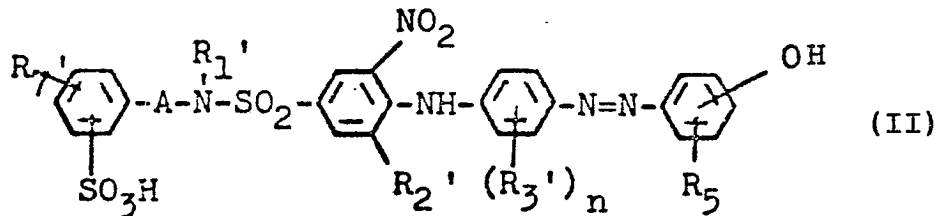
D Phenylen oder Naphthylen,

n, x und

y 1 oder 2 bedeuten und der Rest

OR₄' ortho- oder paraständig zur Azogruppe steht, dadurch gekennzeichnet, dass man gemäss dem Verfahren nach Anspruch 1 wasserlösliche Azofarbstoffe der Formel VII herstellt und die erhaltenen Verbindungen anschliessend mit einem Arylsulfohalogenid reagieren lässt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man wasserlösliche Azofarbstoffe herstellt, die in Form der freien Säure der Formel II

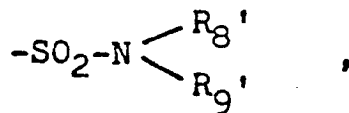


entsprechen, worin

R₁' für H oder C₁-C₄-Alkyl,

R₂' für H oder Nitro,

R₃' für H, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder für den Rest



R₇' für Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,

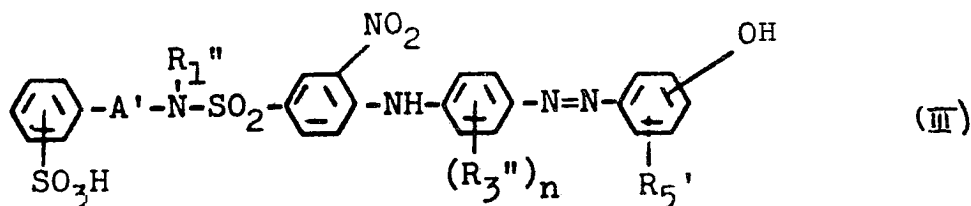
R₈' und

R₉' für H, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder Benzyl oder zusammen mit dem N-Atom für Morpholinyl, Piperidinyl oder Pyrrolidinyl stehen,

R₅, A und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und der Rest

OH in o- oder p-Stellung zur Azogruppe steht.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man wasserlösliche Azofarbstoffe herstellt, die in Form der freien Säure der Formel III



entsprechen, worin

R₁'' für H, Methyl oder Äthyl,

R₃'' für H, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy oder Chlor,

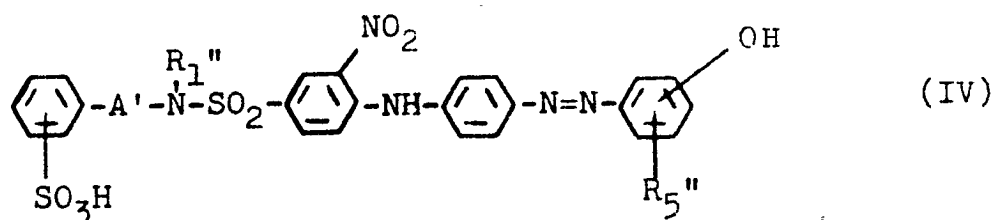
R₅' für H, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl,

A' für Methylen, Äthylen oder eine direkte Bindung stehen,

n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und der Rest

-OH in o- oder p-Stellung zur Azogruppe steht.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man wasserlösliche Azofarbstoffe herstellt, die in Form der freien Säure der Formel IV

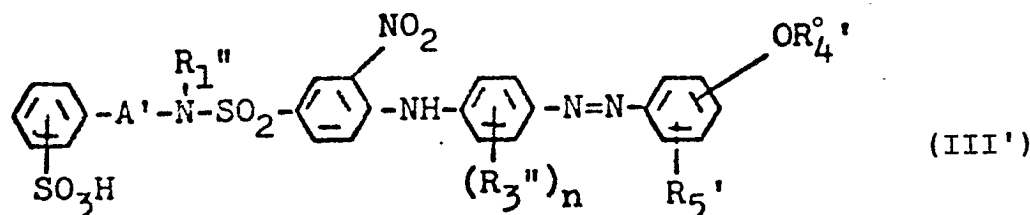


entsprechen, worin

R_5'' für H, Methyl, Ethyl, tertiäres Butyl oder Phenyl
und
 R_1'' und
 A' die in Anspruch 5 angegebene Bedeutung haben und
die

10 $-\text{OH}$ -Gruppe sich in o- oder p-Stellung zur Azobrücke befindet.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man wasserlösliche Azofarbstoffe herstellt, die in Form der freien Säure der Formel III'



entsprechen, worin

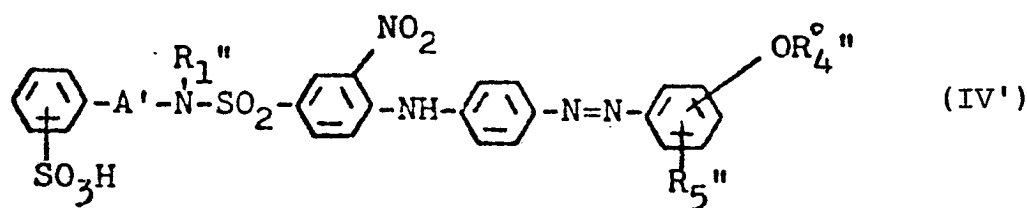
R_1'' für H, Methyl oder Ethyl,
 R_3'' für H, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder Chlor,
 R_4'' für Methyl, Ethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl,
2-Hydroxybutyl, 1-Methyl-2-hydroxypropyl, 2-Hydroxy-
3-chlor-propyl, 2-Hydroxy-2-phenylethyl, 2,3-Di-hydroxy-
propyl,
 R_5' für H, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl,

25 A' für Methylen, Ethylen oder eine direkte Bindung stehen,

n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und der Rest

$-\text{OR}_4''$ in o- oder p-Stellung zur Azogruppe steht.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man wasserlösliche Azofarbstoffe herstellt, die in Form der freien Säure der Formel IV'

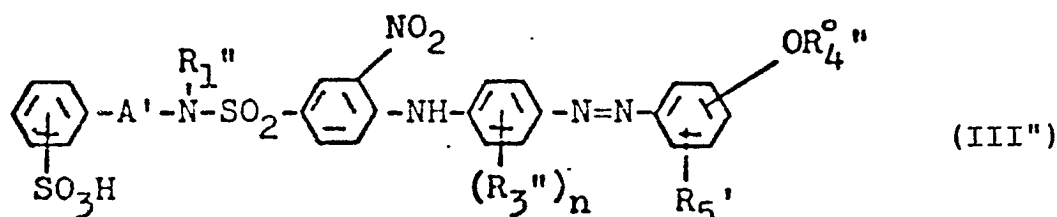


entsprechen, worin

R_4''' für Methyl, Ethyl, Propyl, 2-Hydroxyethyl,
2-Hydroxypropyl oder 2-Hydroxybutyl,
 R_5'' für H, Methyl, Ethyl, tertiäres Butyl oder Phenyl
und
 R_1'' und
 A' die in Anspruch 5 angegebene Bedeutung haben und
die

40 $-\text{OR}_4'''$ -Gruppe sich in o- oder p-Stellung zur Azobrücke befindet.

9. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man wasserlösliche Azofarbstoffe herstellt, die in Form der freien Säure der Formel III''



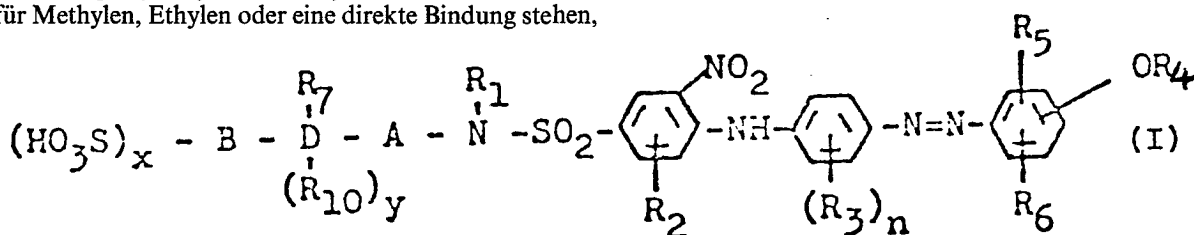
entsprechen, worin

R_1'' für H, Methyl oder Ethyl,
 R_3'' für H, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder Chlor,
 R_4''' für Phenylsulfonyl, o-Tolylsulfonyl, m-Tolylsulfo-
nyl oder p-Tolylsulfonyl,
 R_5' für H, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl,
 A' für Methylen, Ethylen oder eine direkte Bindung stehen,

55 n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und der Rest

$-\text{OR}_4'''$ in o- oder p-Stellung zur Azogruppe steht.

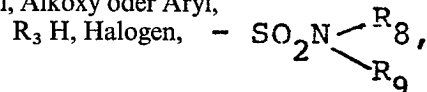
10. Verwendung der wasserlöslichen Azofarbstoffe, die in Form der freien Säure der Formel I



entsprechen, worin

R_1 H, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Aralkyl,

R_2 H, Halogen, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Aryl,



gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Aryl,

R_4 H, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Arylsulfonyl,

R_5 H, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Aryl,

R_6 H oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

R_7 H, Halogen, Nitro, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy oder Acylamino,

R_8 und

R_9 H, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Aralkyl oder einen Heterocyclus bedeuten oder zusammen unter Einschluss des N-Atoms den Rest eines Heterocyclus bilden können,

R_{10} H, Halogen, Nitro oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

A und

B Alkylen oder eine direkte Bindung,

D Phenylen oder Naphthylen

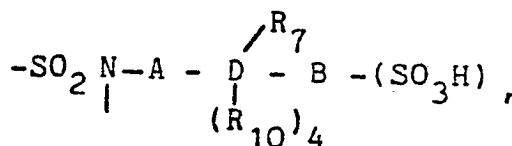
n, x

und y 1 oder 2 bedeuten und der Rest

OR_4 ortho- oder paraständig zur Azogruppe steht, zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen amidgruppenhaltigen Fasermaterialien.

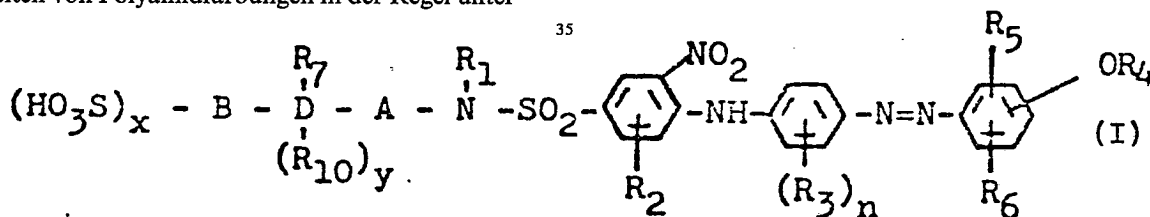
Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von neuen wasserlöslichen Azofarbstoffen. Der nächstliegende Stand der Technik ist durch die US-PS 3 883 503

(entspricht FR 2 156 170) gegeben, worin ebenfalls Nitrodi-phenylaminazofarbstoffe beschrieben sind, die jedoch anstelle der Sulfimidgruppe



worin R_7 , R_{10} , A, B und D weiter unten definiert sind, ganz schlicht eine Sulfogruppe « SO_3H » aufweisen und den erfindungsgemäss herstellbaren Farbstoffen hinsichtlich der Nassechtheiten von Polyamidfärbungen in der Regel unterlegen sind.

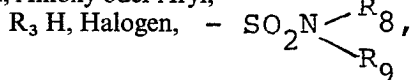
Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Azofarbstoffen, die in Form der freien Säure der Formel I



entsprechen, worin

R_1 H, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Aralkyl,

R_2 H, Halogen, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Aryl,



gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Aryl,

R_4 H, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Arylsulfonyl,

R_5 H, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Aryl,

R_6 H oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

R_7 H, Halogen, Nitro, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Acylamino,

R_8 und

R_9 H, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Aralkyl oder einen Heterocyclus bedeuten oder zusammen unter Einschluss des N-Atoms den Rest eines Heterocyclus bilden können,

R_{10} H, Halogen, Nitro oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

A und

B Alkylen oder eine direkte Bindung,

D Phenylen oder Naphthylen

n, x

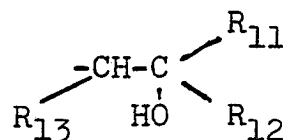
und y 1 oder 2 bedeuten und der Rest

OR_4 ortho- oder paraständig zur Azogruppe steht.

Geeignete Alkylreste R_1 , R_2 , R_7 und R_{10} sind insbesondere solche mit 1–4 C-Atomen, die gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyan oder C_1 – C_4 -Alkoxy weiter substituiert sein können, beispielsweise Methyl, Äthyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert. Butyl, Cyanäthyl, Hydroxyäthyl, 2-Hydroxypropyl oder 2-Methoxyäthyl.

Geeignete Alkylreste R_3 , R_5 , R_6 , R_8 und R_9 sind insbesondere solche mit 1–4 C-Atomen, die gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyan, Halogen wie Chlor, Brom oder Fluor oder C_1 – C_4 -Alkoxy weiter substituiert sein können, beispielsweise Methyl, Äthyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert. Butyl, Cyanäthyl, Hydroxyäthyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Chloräthyl oder 2-Methoxyäthyl.

Geeignete Alkylreste R_4 sind besonders solche mit 1–5 C-Atomen, die durch Hydroxy, Phenyl, C_1 – C_4 -Alkoxy, C_1 – C_4 -Alkylcarbonyloxy oder C_2 – C_4 -Alkenylcarbonyloxy substituiert sein können, insbesondere Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Hydroxyäthyl sowie Reste der Formel



wobei

R_{11} und R_{13} für Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Phenyl, Hydroxymethyl, Chlormethyl, C_1 - C_4 -Alkoxymethyl, Benzoyloxymethyl, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyloxymethyl oder C_2 - C_4 -Alkenylcarbonyloxymethyl stehen, wobei R_{11} oder R_{13} Wasserstoff sein muss,

R_{12} für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt Wasserstoff oder Methyl steht.

Geeignete Arylreste R_1 , R_2 , R_3 , R_5 , R_7 , R_8 und R_9 sind insbesondere Phenylreste, die weitere Substituenten enthalten können, beispielsweise Halogen wie Chlor, Brom und Fluor, C_1 - C_4 -Alkyl und C_1 - C_4 -Alkoxy.

Geeignete Alkoxyreste R_2 , R_3 , R_5 und R_7 sind insbesondere C_1 - C_4 -Alkoxy wie Methoxy, Äthoxy, Butoxy.

Geeignete Halogenatome R_2 , R_3 , R_5 , R_7 und R_{10} sind Chlor, Brom, Fluor, vorzugsweise aber Chlor.

Geeignete Aralkylreste R_1 , R_8 und R_9 sind beispielsweise gegebenenfalls durch nichtionogene Substituenten weitersubstituierte Benzyl- oder Phenäthylreste, insbesondere aber Benzyl oder 2-Phenäthyl.

Ein geeigneter heterocyclischer Rest R_8 oder R_9 ist beispielsweise der 3-Sulfolanylrest.

Geeignete Heterocyclen, die R_8 und R_9 zusammen unter Einschluss des N-Atoms der Sulfonamidgruppe bilden können, sind Piperidiny, Pyrrolidiny und Morpholiny.

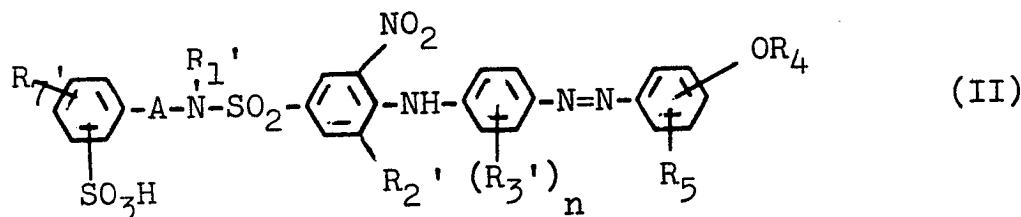
Geeignetes Aryloxy R_7 ist insbesondere Phenoxy.

Geeignetes Arylsulfonyl R_4 ist beispielsweise gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, Chlor, Brom oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenylsulfonyl.

Geeignete Acylaminoreste R_7 sind beispielsweise Acetyl- amino und Benzoyl- amino.

Geeignete Alkylrenreste A und B sind insbesondere solche mit 1-4 C-Atomen. Sie können geradkettig oder verzweigt sein, beispielsweise $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ oder $-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$.

Bevorzugte erfindungsgemäss herstellbare Farbstoffe sind solche, die in Form der freien Säure der Formel II

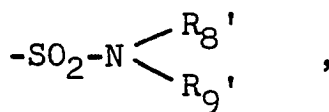


entsprechen, worin

R_1' für H oder C_1 - C_4 -Alkyl,

R_2' für H oder Nitro,

R_3' für H, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder für den Rest

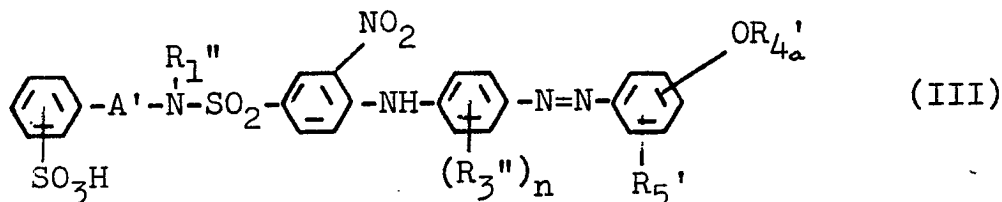


R_7' für Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy, R_8' und

R_9' für H, C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl oder Benzyl oder zusammen mit dem N-Atom für Morpholiny, Piperidiny oder Pyrrolidiny stehen,

R_4 , R_5 , A und n die oben angegebene Bedeutung haben und der Rest

OR_4 in o- oder p-Stellung zur Azogruppe steht, besonders solche, die in Form der freien Säure der Formel III



entsprechen, worin

R_1'' für H, Methyl oder Äthyl,

R_3'' für H, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy oder Chlor,

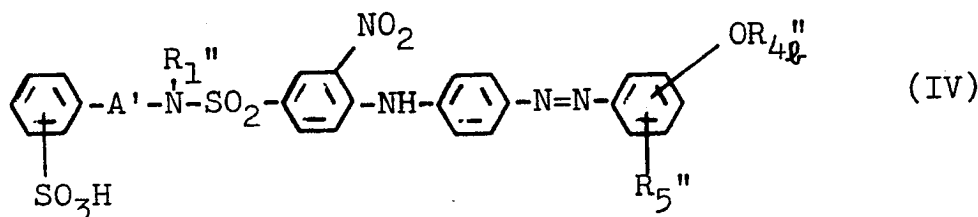
R_{4a}' für H, Methyl, Äthyl, 2-Hydroxyäthyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl, 1-Methyl-2-hydroxypropyl, 2-Hydroxy-3-chlor-propyl, 2-Hydroxy-2-phenyläthyl, 2,3-Dihydroxypropyl oder Phenylsulfonyl, o-Tolylsulfonyl, m-Tolylsulfonyl oder p-Tolylsulfonyl,

R_5' für H, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl,

A' für Methylen, Äthylen oder eine direkte Bindung ste-

hen, n die oben genannte Bedeutung hat und der Rest $-OR_{4a}'$ in o- oder p-Stellung zur Azogruppe steht.

Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäss herstellbare Farbstoffe sind solche, die in Form der freien Säure der Formel IV



entsprechen, worin

R_{4b}'' für H, Methyl, Äthyl, Propyl, 2-Hydroxyäthyl, 2-Hydroxypropyl oder 2-Hydroxybutyl,

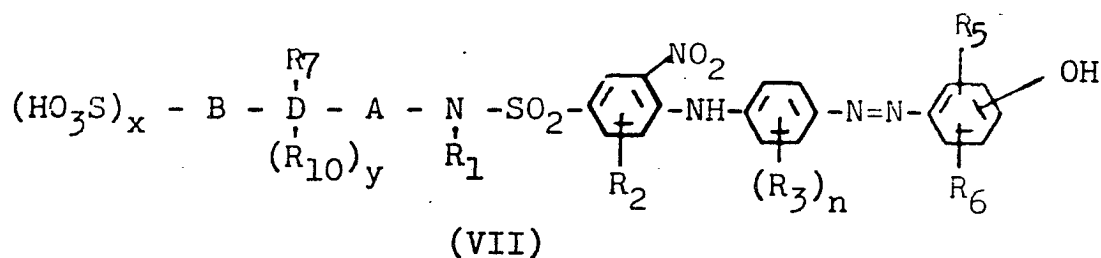
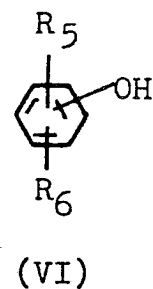
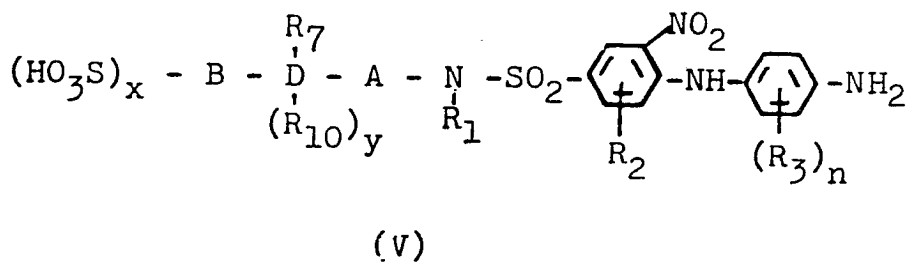
R_5'' für H, Methyl, Äthyl, tert. Butyl oder Phenyl und

R_1'' und

A' die oben angegebene Bedeutung haben und die $-OR_{4b}''$ -Gruppe sich in o- oder p-Stellung zur Azobridge befindet.

Die Farbstoffe lassen sich im allgemeinen nach verschiedenen Verfahren herstellen. Die erfindungsgemässen Verfahren zur Darstellung der Farbstoffe der Formel (I) bestehen in der Diazotierung eines Amins der Formel (V), Kupplung auf eine phenolische Komponente der Formel

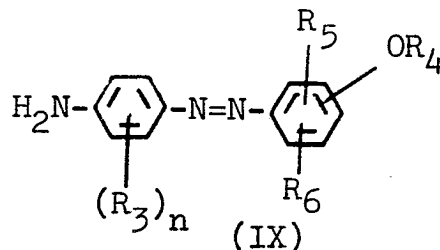
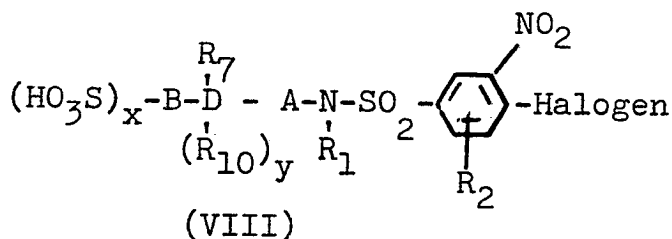
(VI) zu einem Farbstoff der Formel (VII) und nachfolgender Alkylierung mit beispielsweise einem Alkylhalogenid, Dialkylsulfat, Arylsulfosäurealkylester, Alkylenoxid oder Epichlorhydrin bzw. nachfolgender Acylierung mit einem Arylsulfohalogenid, vorzugsweise einem Arylsulfochlorid.



In den Formeln (V), (VI) und (VII) haben R_1 , R_2 , R_3 , R_5 , R_6 , R_7 , R_{10} , A, B, D, n, x und y die obengenannte Bedeutung.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe

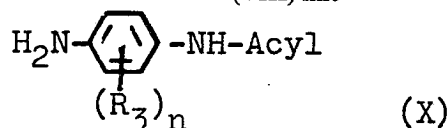
der Formel (I) kann in der Kondensation eines Aminoazofarbstoffes der Formel (IX) mit einem o-Nitro-halogenbenzol der Formel (VIII) bestehen



wobei

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_{10} , A, B, D, n, x und y die obengenannte Bedeutung haben.

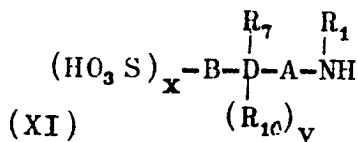
Verbindungen der Formel (V) lassen sich beispielsweise durch Kondensation eines o-Nitro-halogenbenzols der Formel (VIII) mit



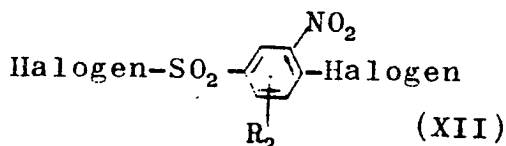
und nachfolgender Verseifung des Acylrestes oder durch Kondensation von Verbindungen der Formel (VIII) mit einem p-Phenylendiamin herstellen.

Verbindungen der Formel (VIII) erhält man im allge-

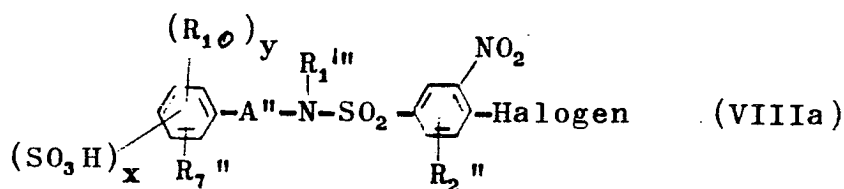
meinen entweder durch Umsetzung von o-Nitro-halogenbenzol-sulfonsäurehalogeniden (XII) mit Verbindungen der Formel (XI)



+



oder im Falle von speziellen Verbindungen der Formel (VIIIa):

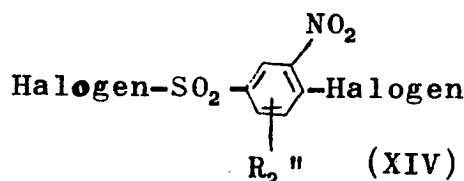
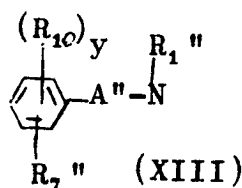


worin

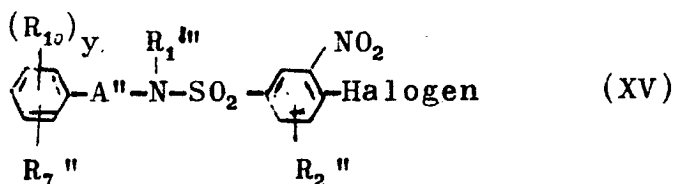
R_1''' H, Alkyl
 R_2'' H, Halogen, Nitro, Alkyl, Alkoxy
 R_7'' H, Halogen, Nitro, Alkyl, Alkoxy, Aryloxy oder
 Acylamino und

A'' Alkylen
 bedeuten sowie

R_{10} , x und y die obengenannte Bedeutung haben, durch
 Kondensation von o-Nitro-halogenbenzol-sulfonsäureha-
 5 logeniden (XIV) mit Aminen der Formel (XIII)



und anschließender Sulfurierung der so erhaltenen Sulfonamide (XV) beispielsweise mit Oleum.



In den Formeln (X) bis (XV) haben R_1 , R_2 , R_3 , R_7 , R_{10} ,
 A, B, D, n, x, y sowie R_1'' , R_2'' , R_7'' und A'' die obenge-
 nannte Bedeutung.

Geeignete Diazokomponenten der Formel (V) sind bei-
 spielsweise

2-Nitro-4-[N-(X-sulfobenzyl)-sulfamoyl]-4'-aminodi-
 phenylamin,
 2-Nitro-4-[N-[2-(X-sulfophenyl)-äthyl]-N-äthyl-sulf-
 amoyl]-3'-methoxy-4'-aminodiphenylamin,
 2,6-Dinitro-4-[N-[2-(X-sulfophenyl)-propyl]-N-methyl-
 sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin,
 2,6-Dinitro-4-[N-[4-(X-sulfophenyl)-butyl]-sulfamoyl]-
 2',5'-dimethyl-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(X-sulfobenzyl)-N-methyl-sulfamoyl]-3'-
 methylsulfonyl-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-[2-(X-sulfophenyl)-äthyl]-sulfamoyl]-3'-
 (N-methyl-N-benzyl-sulfamoyl)-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-[2-(X-chlor-Y-sulfophenyl)-äthyl-sulf-
 amoyl]-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(X,Y-disulfobenzyl)-sulfamoyl]-2'-methyl-
 4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2-sulfophenyl)-sulfamoyl]-6-methyl-4'-
 aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2-sulfo-5-chlorphenyl)-sulfamoyl]-3'-
 chlor-4'-aminodiphenylamin,
 2,6-Dinitro-4-[N-(2-sulfo-4-chlorphenyl)-N-methyl-sulf-
 amoyl]-2',5'-diäthyl-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2-sulfo-4,6-dichlorphenyl)-N-(2-methoxy-
 äthyl)-sulfamoyl]-6-methoxy-2',5'-dimethoxy-4'-
 aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2-sulfo-4,5-dichlorphenyl)-sulfamoyl]-
 3'-phenyl-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2-sulfo-4-nitrophenyl)-sulfamoyl]-3'-
 (N,N-dimethyl-sulfamoyl)-4'-aminodiphenylamin,
 2,6-Dinitro-4-[N-(2-sulfo-4,6-dinitrophenyl)-sulf-
 amoyl]-3'-[morpholinyl-(1)-sulfonyl]-4'-amino-
 diphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(3-sulfophenyl)-N-benzyl-sulfamoyl]-3'-
 (3-sulfolanyl)-sulfoamoyl]-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2-chlor-5-sulfophenyl)-N-phenyl-sulf-
 amoyl]-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(3-sulfo-4-chlorphenyl)-N-(4-tolyl)-sulf-
 amoyl]-2'-methyl-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2,5,6-trichlor-3-sulfophenyl)-sulfamoyl]-
 4'-aminodiphenylamin,

2-Nitro-4-[N-(4-sulfo-phenyl)-N-(2-cyanäthyl)-sulf-
 amoyl]-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2-chlor-4-sulfo-phenyl)-N-(2-hydroxy-
 äthyl)-sulfamoyl]-3'-methyl-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2,5-dichlor-4-sulfophenyl)-N-methyl-sulf-
 amoyl]-2',5'-dimethoxy-4'-aminodiphenylamin,
 2,6-Dinitro-4-[N-(2,6-dinitro-4-sulfophenyl)-sulf-
 amoyl]-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(3-sulfo-4-methylphenyl)-N-butyl-sulf-
 amoyl]-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2-sulfo-4-chlor-6-methylphenyl)-N-propyl-
 sulfamoyl]-2'-äthyl-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2-methyl-4-sulfophenyl)-sulfamoyl]-4'-
 aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(4-sulfomethylenphenyl)-N-methyl-sulf-
 amoyl]-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2,4-dimethyl-5-sulfophenyl)-sulfamoyl]-
 2',5'-diäthyl-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2,4-disulfophenyl)-sulfamoyl]-4'-amino-
 diphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2-methyl-4,5-disulfophenyl)-sulfamoyl]-
 4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(3-sulfo-4-hydroxyphenyl)-sulfamoyl]-2'-
 äthoxy-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(3-sulfo-4-methoxyphenyl)-N-methyl-sulf-
 amoyl]-2',5'-dichlor-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(3-sulfo-4-äthoxyphenyl)-N-butyl-sulf-
 amoyl]-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(3-sulfo-4-phenoxyphenyl)-sulfamoyl]-4'-
 aminodiphenylamin,
 2,6-Dinitro-4-[N-(3-hydroxy-4-sulfophenyl)-sulfamoyl]-
 3'-sulfamoyl-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2-hydroxy-3-sulfo-5-chlorphenyl)-sulf-
 amoyl]-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2-hydroxy-3-sulfo-5-acetylaminophenyl)-
 sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2-sulfo-4-äthoxyphenyl)-N-äthyl-sulf-
 amoyl]-3'-(N-butylsulfamoyl)-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2-hydroxy-4-sulfo-5-chlorphenyl)-sulf-
 amoyl]-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2-hydroxy-5-sulfophenyl)-sulfamoyl]-3'-
 [N,N-bis-(2-hydroxyäthyl)-sulfamoyl]-4'-amino-
 diphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(2-hydroxyäthyl)-sulfamoyl]-4'-amino-
 diphenylamin,

2-Nitro-4-N-[5-hydroxy-6-sulfonaphthyl-(1)]-sulfamoyl-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-{N-[5-hydroxy-7-sulfonaphthyl-(2)]-N-methyl-sulfamoyl}-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-{N-[6-sulfo-8-hydroxynaphthyl-(2)]-sulfamoyl}-2',5'-dimethoxy-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-{N-[6-sulfo-8-hydroxynaphthyl-(2)]-sulfamoyl}-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-[N-(X-sulfobenzyl)-N-butyl-sulfamoyl]-3'-äthyl-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-{[2-(X-sulfophenyl)-äthyl]-N-methyl-sulfamoyl}-2'-methoxy-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-{N-[2-(X-sulfophenyl)-äthyl]-sulfamoyl}-4'-aminodiphenylamin,
 2-Nitro-4-{N-[2-(X-sulfophenyl)-propyl]-sulfamoyl}-4'-aminodiphenylamin.

Als geeignete phenolische Kupplungskomponenten VI seien beispielsweise genannt:

Phenol, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, 1-Hydroxy-4-äthyl-benzol, 1-Hydroxy-4-tertiärbutyl-benzol, 1-Hydroxy-2-äthyl-benzol, 1-Hydroxy-2-isopropyl-benzol, 1-Hydroxy-2-sek.-butyl-benzol, 3-Hydroxy-1,2-dimethyl-benzol, p-Chlorphenol, 2-Hydroxy-1,4-dimethyl-benzol, 4-Hydroxy-1,2-dimethyl-benzol, 2-Hydroxy-1,3-diäthyl-benzol, 1-Hydroxy-2-methoxy-benzol, 1-Hydroxy-3-methoxy-benzol, 1-Hydroxy-3-äthoxy-benzol, 1-Hydroxy-4-butoxy-benzol, 1-Hydroxy-3-butoxy-benzol, 2-Hydroxy-diphenyl, o-Chlorphenol, 6-Chlor-3-methylphenol, 4-Hydroxy-diphenyl.

Als geeignete Alkylreste R_4 einführende Alkylierungsmittel seien beispielsweise genannt:

Dimethylsulfat, Diäthylsulfat, Methylchlorid, Methyljodid, Äthylchlorid, Äthylbromid, Propylchlorid, Isopropylchlorid, Butylchlorid, Benzylchlorid, p-Toluolsulfonsäuremethylester, Benzolsulfonsäureäthylester, p-Toluolsulfonsäurebenzylester.

Zur Alkylierung geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Propylenoxid-(1,2), 1,2- und 2,3-Butylenoxid, Styrol-oxid, Glycid, Glycidylmethylether, Glycidylacetat, Glycidylpropionat, Glycidylmethacrylat, Glycidylbenzyläther, Epichlorhydrin und Isobutylenoxid und Äthylenoxid.

Als geeignete $-SO_2$ -Arylreste einführende Acylierungsmittel seien beispielsweise genannt:

Benzol-sulfonsäure-chlorid, o-, m-, p-Chlor-benzol-sulfonsäurechlorid, 3,4-Dichlor-benzol-sulfonsäure-chlorid, 2,5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-chlorid, o-, m-, p-Toluol-sulfonsäure-chlorid, o-, m-, p-Nitro-benzol-sulfonsäure-chlorid, 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-chlorid, 2-Chlor-5-nitro-benzol-sulfonsäure-chlorid, 4-Chlor-2-toluol-sulfonsäure-chlorid, 2-Chlor-4-toluol-sulfonsäure-chlorid, 1,3-Dimethyl-4-benzol-sulfonsäure-chlorid, 1,2,3,4-Tetrahydro-naphthalin-6-sulfonsäure-chlorid, 1- bzw. 2-Naphthalinsulfonsäure-chlorid, o-, m-, p-Methoxy-benzol-sulfonsäure-chlorid, o-, m-, p-Äthoxy-benzol-sulfonsäure-chlorid bzw. die entsprechenden Arylsulfonsäure-bromide.

Die Kondensation der o-Nitro-halogenbenzole (VIII) mit den Aminoazofarbstoffen (IX) zu den Farbstoffen der Formel (I) oder mit p-Phenylendiaminen bzw. mit den Acyldiaminen (X) zu den Diazokomponenten (V) bzw. deren Acylderivaten werden üblicherweise in an sich bekannter Weise, beispielsweise in wässrigem Medium eventuell unter Zusatz von organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen oder Glykolen, in Gegenwart von säurebindenden Mitteln wie Magnesiumoxid, Calciumcarbonat, Alkalicarbonaten oder Alkalibicarbonaten durchgeführt. Man kann die Kondensationen auch wasserfrei, z.B. in Glykol oder Glykolmonomethyläther, in Gegenwart von beispielsweise Natriumacetat durchführen. Zu den Kondensationen wen-

det man gewöhnlich Temperaturen zwischen 50 und 200 °C, vorzugsweise zwischen 80 und 150 °C an.

Die Umsetzung der Sulfohalogenide (XII) bzw. (XIV) mit Aminen der Formel (XI) bzw. (XIII) kann in wässrigem, wässrig-organischem oder organischem Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 0 und 100 °C, vorzugsweise zwischen 40 und 60 °C erfolgen.

Die Herstellung der o-Nitrohalogenbenzole (VIIIa) kann durch Eintragen der Sulfonamide (XV) in Schwefelsäuremonohydrat, bis zu 30%iges Oleum oder Chlorsulfonsäure bei Temperaturen zwischen -10 und +60 °C, vorzugsweise zwischen 0 und 30 °C, mehrstündiges Nachrühren in diesem Temperaturbereich und anschließendes Austragen auf Eis erfolgen. Die so erhaltene Suspension wird normalerweise unter Kühlung neutralisiert und die Zwischenprodukte (X) durch Filtration isoliert.

Durch diese Operation können in den aromatischen Ring der Sulfonamidgruppe 1 bis maximal 2 Sulfonsäuregruppen eingeführt werden.

Die Diazotierung der Diazokomponenten (V) erfolgt normalerweise in an sich bekannter Weise, beispielsweise in saurer wässriger Lösung oder Suspension mit Natriumnitritlösung. Die Diazotierung der Amine (V) kann des weiteren auch indirekt erfolgen, indem man sie alkalisch löst, mit Natriumnitritlösung versetzt und in wässrige Salzsäure eingießt oder mit Salzsäure versetzt.

Die Kupplung der diazotierten Amine (V) mit den Phenolen der Formel (VI) zu den Azofarbstoffen (VII) erfolgt ebenfalls in üblicher Weise, bevorzugt in wässrig-alkalischem Medium.

Die Azofarbstoffe der Formel (VII) können durch einfaches Abfiltrieren, gegebenenfalls nach Zugabe von Kochsalz, isoliert werden. Fallen die Farbstoffe verunreinigt an, so können sie in bekannter Weise aus heissem Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz von Alkali, umgelöst werden.

Die Umsetzung der Azofarbstoffe (VII) mit den Alkylierungsmitteln zu den Farbstoffen (I), bei denen R_4 = Alkyl ist, erfolgt gewöhnlich in an sich bekannter Weise, beispielsweise in wässrig-alkalischem Medium oder in alkalischem, wässrig-organischem Medium.

Man arbeitet am günstigsten bei Temperaturen von 30 bis 120 °C, vorzugsweise von 70 bis 90 °C, wobei gegebenenfalls bei niedrig siedenden Alkylierungsmitteln (z.B. Propylenoxid, Methyl- oder Äthylchlorid) im Autoklav gearbeitet wird.

Die Umsetzung der Azofarbstoffe (VII) mit den Arylsulfonsäurehalogeniden zu den Farbstoffen (I), bei denen R_4 gleich SO_2 -Aryl ist, erfolgt gewöhnlich ebenfalls in üblicher Weise, beispielsweise in wässrig-alkalischem Medium.

Die schwerer löslichen Farbstoffe (I) können dadurch gut wasserlöslich gemacht werden, dass man sie mit Salzen aus starken Basen und schwachen Säuren, beispielsweise Trinatriumphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtetraborat, Natriummetaphosphat, Natriummetasilikat oder Natriumcarbonat vermischt.

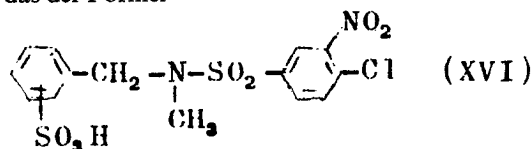
Die neuen Farbstoffe der Formel (I) können in Form der freien Säure oder als Alkalimetall- oder Ammoniumsalze isoliert werden und so der weiteren Verwendung zugeführt werden. Geeignete Alkalimetallsalze sind beispielsweise die Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalze.

Die neuen Farbstoffe eignen sich im allgemeinen besonders zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen amidgruppenhaltigen Fasermaterialien, beispielsweise solchen aus Wolle, Seide und Polyamid, wie Poly-ε-caprolactam oder dem Umsetzungsprodukt von Hexamethylendiamin mit Adipinsäure. Die erhaltenen Färbungen, insbesondere solche auf Polyamidmaterialien, zeichnen sich beispielsweise durch gute Echtheitseigenschaften aus;

insbesondere durch gute Nassechtheiten und gute Lichtechtheiten. Auch das Neutralziehvermögen und das Kombinationsverhalten mit anderen geeigneten Farbstoffen für dieses Material ist in der Regel gut. Die Farbstoffe der Formel (I) werden normalerweise entweder in Form der freien Säure oder als Alkali- oder als Ammoniumsalz zum Färben eingesetzt.

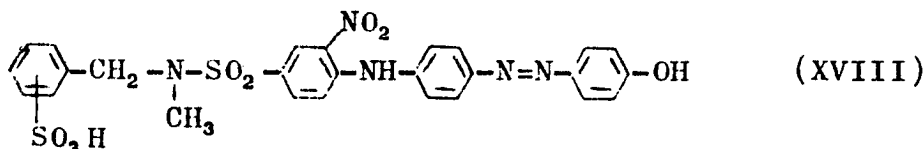
Beispiel 1

340 g 4-Chlor-3-nitro-benzol-N-methyl-N-benzylsulfonamid werden bei 20 °C in 800 ml 27%iges Oleum eingetragen. Es wird 8 Stunden bei 20 °C nachgerührt. Anschließend trägt man das Reaktionsgemisch auf 8 kg Eis aus und neutralisiert unter Kühlung mit 10%iger Natronlauge. Das Produkt, das der Formel



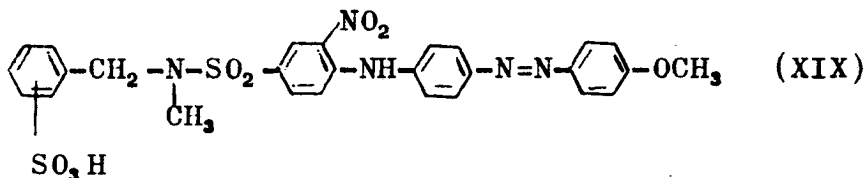
entspricht, wird nach Aussalzen mit etwa 1,2 kg Kochsalz abfiltriert, mit 10%iger Kochsalzlösung überspült und im Vakuum getrocknet.

420 g der Verbindung (XVI) werden zusammen mit 115 g p-Phenylendiamin und 80 g Soda 10 Stunden lang bei 95 °C



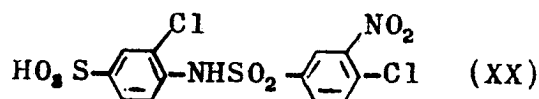
entspricht, wird abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und bei 50 °C getrocknet.

60 g des Farbstoffes (XVIII) werden in 500 ml Wasser unter Zugabe von konzentrierter Natronlauge bei pH 10,5 gelöst und bei 70 °C 50 ml Dimethylsulfat eingetropft. Den pH-Wert hält man durch gleichzeitiges Zutropfen von



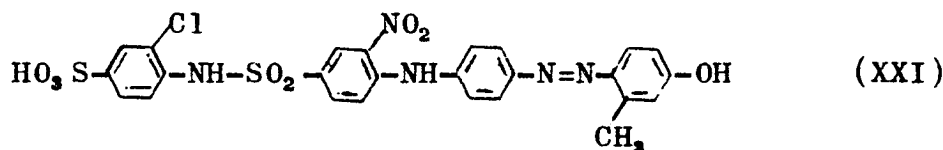
Beispiel 2

230 g 3-Chlor-4-amino-benzolsulfonsäure werden bei pH 5 und 50 °C in 3 l Wasser gelöst. Bei dieser Temperatur werden portionsweise im Laufe von 45 Minuten 256 g 4-Chlor-3-nitro-benzolsulfonsäurechlorid eingetragen. Der pH-Wert wird im Laufe der Reaktion durch Zutropfen von 10%iger Natronlauge bei 5 gehalten. Nach 3stündigem Nachrühren bei 50 °C und pH 5 lässt man erkalten, saugt den Niederschlag, der in Form der freien Säure der Formel



entspricht, ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei Raumtemperatur im Vakuum. Der Niederschlag der Verbindung (XX) wird analog zu Beispiel 1 mit p-Phenylendiamin kondensiert und auf m-Kresol gekuppelt.

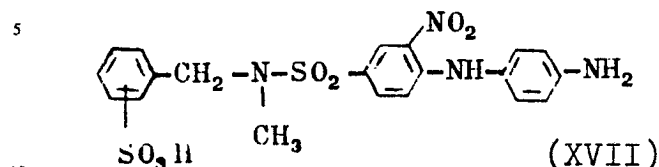
60 g des dadurch erhaltenen Farbstoffes, der in Form der freien Säure der Formel



entspricht, werden in 500 ml Wasser bei 90 °C unter Zugabe von konzentrierter Natronlauge bei pH 8–10 gelöst. Bei 90 °C werden 20 g 1,2-Butylenoxid eingetropft. Man rührt 8 Stunden bei 90 °C nach, lässt abkühlen, saugt den ausgefal-

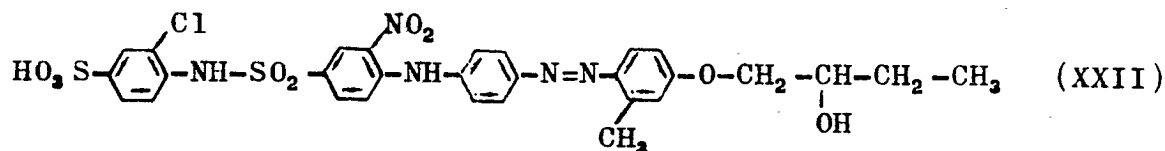
lenen Farbstoff ab, wäscht mit Kochsalzlösung und trocknet bei 50 °C im Vakuum. Der Farbstoff entspricht in Form der freien Säure der Formel

in 3 l Wasser gerührt. Daraufhin lässt man erkalten und setzt 150 ml einer 37%igen wässrigen Salzsäurelösung zu. Der Niederschlag, der in Form der freien Säure der Formel



entspricht, wird abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

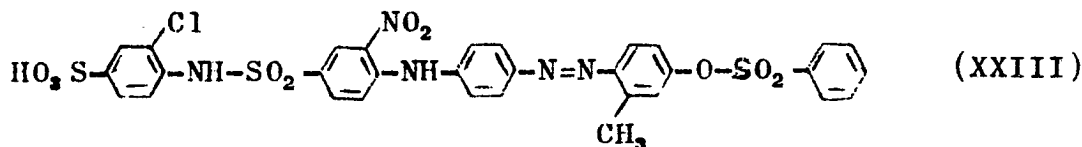
270 g der Verbindung (XVII) werden in 1,5 l Wasser unter Zusatz von 150 ml 10%iger Natronlauge und 36 g Natriumnitrit heiss gelöst. Diese Lösung lässt man im Laufe von 30 Minuten bei 10–15 °C langsam zu einer solchen aus 1,5 l Wasser und 200 ml 37%iger Salzsäure zulaufen. Man rührt 30 Minuten nach, zerstört den Nitritüberschuss mit Amidosulfonsäure und kuppelt bei 0–5 °C und pH 9 auf 49 g Phenol, gelöst in 1,5 l Wasser und 25 g Natronlauge. Durch Zugabe von Natronlauge hält man pH 9, bis die Kupplung beendet ist. Anschliessend werden der Lösung zum vollständigen Ausfällen des Farbstoffes 500 g Kochsalz zugesetzt. Der Farbstoff, der in Form der freien Säure der Formel



Beispiel 3

60 g des Farbstoffes (XXI) werden in 600 ml Wasser unter Zugabe von konzentrierter Natronlauge bei pH 9–10 gelöst und bei 80 °C 30 g Benzolsulfochlorid eingetropft. Den

zentrierter Natronlauge bei 9–10. Man rührt 2 Stunden nach, lässt erkalten, saugt den ausgefallenen Farbstoff ab, wäscht mit Kochsalzlösung und trocknet bei 50 °C im Vakuum. Der Farbstoff entspricht in Form der freien Säure der Formel



Färbebeispiel

Zu 0,1 g des Farbstoffes des Beispiels 1, in 100 ml Wasser heiss gelöst, werden 5 ml 10%ige Ammoniumacetatlösung zugesetzt. Dann wird die Lösung mit Wasser auf 500 ml verdünnt. Man gibt 10 g Polyamidfaser in das Färbebad, bringt das Färbebad innerhalb von 20 Minuten zum Kochen, setzt 4 ml 10%ige Essigsäure zu und hält eine Stunde auf Kochtemperatur. Danach wird gespült und bei 70–80 °C getrocknet. Man erhält eine gelbe Färbung mit guten Echtheiten, insbesondere Licht- und Nassechtheiten.

Zu ähnlichen Farbstoffen, die ähnliche Eigenschaften aufweisen wie die nach Beispiel 1 bis 3 erhaltenen, gelangt man, wenn man die folgenden Diphenylamin-diazokomponenten diazotiert und auf die folgenden Kupplungskomponenten kuppelt und gegebenenfalls die phenolische Hydroxylgruppe mit den angegebenen Alkylierungs- bzw. Acylierungsmitteln alkyliert oder acyliert. Die Farbstoffe färben synthetische Polyamide in gelben bis orangeroten Tönen mit guten Echtheiten, beispielsweise guten Licht- und Nassechtheiten.

Beispiel	Diazokomponente	Kupplungskomponente	Alkylierungs- bzw. Acylierungsmittel
4	2-Nitro-4-[N-(X-sulfobenzyl)-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	p-Kresol	–
5	2-Nitro-4-[N-[2-(X-sulfophenyl)-äthyl]-N-äthyl-sulfamoyl]-3'-methoxy-4'-aminodiphenylamin	o-Chlorphenol	Äthylenoxid
6	2,6-Dinitro-4-[N-[2-(X-sulfophenyl)-propyl]-N-Methyl-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	2-Hydroxydiphenyl	Methyljodid
7	2,6-Dinitro-4-[N-[4-(X-sulfophenyl)-butyl]-sulfamoyl]-2',5'-dimethyl-4'-aminodiphenylamin	Phenol	2,5-Dichlorbenzolsulfonsäurechlorid
8	2-Nitro-4-(N-(X-sulfobenzyl)-N-methyl-sulfamoyl)-3'-methylsulfonyl-4'-aminodiphenylamin	1-Hydroxy-4-tertiärbutylbenzol	Propylenoxid
9	2-Nitro-4-[N-[2-(X-sulfophenyl)-äthyl]-sulfamoyl]-3'-(N-methyl-N-benzyl-sulfamoyl)-4'-aminodiphenylamin	1-Hydroxy-3-äthoxy-benzol	Epichlorhydrin
10	2-Nitro-4-N-[2-(X-chlor-Y-sulfophenyl)-äthyl-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	3-Hydroxy-1,2-dimethyl-benzol	Äthylbromid
11	2-Nitro-4-[N-(X,Y-disulfobenzyl)-sulfamoyl]-2'-methyl-4'-aminodiphenylamin	1-Hydroxy-2-äthylbenzol	Styrol oxyd
12	2-Nitro-4-[N-(2-sulfophenyl)-sulfamoyl]-6-methyl-4'-aminodiphenylamin	p-Chlorphenol	Benzylchlorid
13	2-Nitro-4-[N-(2-sulfo-5-chlorphenyl)-sulfamoyl]-3'-chlor-4'-aminodiphenylamin	m-Kresol	2-Naphthalinsulfonsäurechlorid
14	2,6-Dinitro-4-[N-(2-sulfo-4-chlorphenyl)-N-methyl-sulfamoyl]-2',5'-diäthyl-4'-aminodiphenylamin	1-Hydroxy-2-methoxy-benzol	Diäthylsulfat
15	2-Nitro-4-[N-(2-sulfo-4,6-dichlorphenyl)-N-(2-methoxy-äthyl)-sulfamoyl]-6-methoxy-2',5'-dimethoxy-4'-aminodiphenylamin	1-Hydroxy-2-isopropylbenzol	Glycid
16	2-Nitro-4-[N-(2-sulfo-4,5-dichlorphenyl)-sulfamoyl]-3'-phenyl-4'-aminodiphenylamin	o-Kresol	2,3-Butylenoxid
17	2-Nitro-4-[N-(2-sulfo-4-nitrophenyl)-sulfamoyl]-3'-(N,N-dimethyl-sulfamoyl)-4'-aminodiphenylamin	1-Hydroxy-4-äthyl-benzol	p-Toluolsulfonsäuremethylester
18	2,6-Dinitro-4-[N-(2-sulfo-4,6-dinitrophenyl)-sulfamoyl]-3'-[morpholinyl-(1)-sulfonyl]-4'-aminodiphenylamin	1-Hydroxy-2-sek.-butyl-benzol	Glycidylacetat
19	2-Nitro-4-[N-(3-sulfophenyl)-N-benzyl-sulfamoyl]-3'-(3-sulfolanyl)-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	Phenol	–
20	2-Nitro-4-[N-(2-chlor-5-sulfophenyl)-N-phenyl-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	2-Hydroxy-1,4-dimethyl-benzol	Isobutylenoxid

Bei- spiel	Diazokomponente	Kupplungskomponente	Alkylierungs- bzw. Acylierungsmittel
21	2-Nitro-4-[N-(3-sulfo-4-chlorphenyl)-N-(4-tolyl)-sulfamoyl]-2'-methyl-4'-aminodiphenylamin	2-Hydroxy-1,3-diäthyl-benzol	o-Toluolsulfon-säurechlorid
22	2-Nitro-4-[N-(2,5,6-trichlor-3-sulfophenyl)-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	o-Kresol	Butylchlorid
23	2-Nitro-4-[N-(4-sulfo-phenyl)-N-(2-cyanäthyl)-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	Phenol	p-Methoxy-benzol-sulfonsäurechlorid
24	2-Nitro-4-[N-(2-chlor-4-sulfo-phenyl)-N-(2-hydroxy-äthyl)-sulfamoyl]-3'-methyl-4'-aminodiphenylamin	1-Hydroxy-4-butoxy-benzol	–
25	2-Nitro-4-[N-(2,5-dichlor-4-sulfophenyl)-N-methyl-sulfamoyl]-2',5'-dimethoxy-4'-aminodiphenylamin	m-Kresol	Dimethylsulfat
26	2,6-Dinitro-4-[N-(2,6-dinitro-4-sulfophenyl)-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	6-Chlor-3-methyl-phenol	–
27	2-Nitro-4-[N-(3-sulfo-4-methylphenyl)-N-butyl-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	p-Kresol	Benzylchlorid
28	2-Nitro-4-[N-(2-sulfo-4-chlor-6-methylphenyl)-N-propyl-sulfamoyl]-2'-äthyl-4'-aminodiphenylamin	1-Hydroxy-3-butoxy-benzol	Äthylenoxid
29	2-Nitro-4-[N-(2-methyl-4-sulfophenyl)-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	1-Hydroxy-4-äthyl-benzol	Methylchlorid
30	2-Nitro-4-[N-(4-sulfomethylenphenyl)-N-methyl-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	o-Kresol	–
31	2-Nitro-4-[N-(2,4-dimethyl-5-sulfophenyl)-sulfamoyl]-2',5'-diäthyl-4'-aminodiphenylamin	1-Hydroxy-3-methoxy-benzol	1,2-Butylenoxid
32	2-Nitro-4-[N-(2,4-disulfophenyl)-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	Phenol	Diäthylsulfat
33	2-Nitro-4-[N-(2-methyl-4,5-disulfophenyl)-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	p-Chlorphenol	Äthylenoxid
34	2-Nitro-4-[N-(3-sulfo-4-hydroxyphenyl)-sulfamoyl]-2'-äthoxy-4'-aminodiphenylamin	o-Kresol	–
35	2-Nitro-4-[N-(3-sulfo-4-methoxyphenyl)-N-methyl-sulfamoyl]-2',5'-dichlor-4'-aminodiphenylamin	4-Hydroxy-1,2-dimethyl-benzol	Dimethylsulfat
36	2-Nitro-4-[N-(3-sulfo-4-äthoxyphenyl)-N-butyl-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	Phenol	p-Nitro-benzol-sulfonsäurebromid
37	2-Nitro-4-[N-(3-sulfo-4-phenoxyphenyl)-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	1-Hydroxy-3-butoxy-benzol	Propylenoxid
38	2,6-Dinitro-4-[N-(3-hydroxy-4-sulfophenyl)-sulfamoyl]-3'-sulfamoyl-4'-aminodiphenylamin	p-Kresol	–
39	2-Nitro-4-[N-(2-hydroxy-3-sulfo-5-chlorphenyl)-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	m-Kresol	–
40	2-Nitro-4-[N-(2-hydroxy-3-sulfo-5-acetylaminophenyl)-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	2-Hydroxy-1,4-dimethyl-benzol	–
41	2-Nitro-4-[N-(2-sulfo-4-äthoxyphenyl)-N-äthyl-sulfamoyl]-3'-(N-butylsulfamoyl)-4'-aminodiphenylamin	Phenol	1,2-Butylenoxid
42	2-Nitro-4-[N-(2-hydroxy-4-sulfo-5-chlorphenyl)-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	1-Hydroxy-2-äthyl-benzol	–
43	2-Nitro-4-[N-(2-hydroxy-5-sulfophenyl)-sulfamoyl]-3'-[N,N-bis-(2-hydroxyäthyl)-sulfamoyl]-4'-amino-diphenylamin	p-Kresol	–
44	2-Nitro-4-[N-(3-sulfonaphthyl-(1))-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	o-Kresol	–
45	2-Nitro-4-[N-[5-hydroxy-6-sulfonaphthyl-(1))-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	Phenol	–
46	2-Nitro-4-[N-[5-hydroxy-7-sulfonaphthyl-(2))-N-methyl-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	4-Hydroxy-2,3-dimethyl-benzol	–
47	2-Nitro-4-[N-[6-sulfo-8-hydroxynaphthyl-(2))-sulfamoyl]-2',5'-dimethoxy-4'-aminodiphenylamin	o-Chlorphenol	–
48	2-Nitro-4-[N-[6-sulfo-8-hydroxynaphthyl-(2))-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	p-Kresol	–
49	2-Nitro-4-[N-(X-sulfobenzyl)-N-butyl-sulfamoyl]-3'-äthyl-4'-aminodiphenylamin	Phenol	Diäthylsulfat
50	2-Nitro-4-[N-[2-(X-sulfophenyl)-äthyl]-N-methyl-sulfamoyl]-2'-methoxy-4'-aminodiphenylamin	p-Chlorphenol	Äthylenoxid
51	2-Nitro-4-[N-[2-(X-sulfophenyl)-äthyl]-sulfamoyl]-4'-aminodiphenylamin	o-Kresol	–

Bei- spiel	Diazokomponente	Kupplungskomponente	Alkylierungs- bzw. Acylierungsmittel
52	2-Nitro-4-{N-[2-(X-sulfophenyl)-propyl]-sulfamoyl}-4'-aminodiphenylamin	m-Kresol	Propylenoxid
53	2,6-Dinitro-4-{N-[2-(X-sulfophenyl)-propyl]-N-methyl-sulfamoyl}-4'-aminodiphenylamin	Phenol	p-Nitro-benzol-sulfonsäurebromid
54	2-Nitro-4-[N-(X-sulfobenzyl)-sulfamoyl]-4'-amino-diphenylamin	p-Kresol	1,2-Butylenoxid
55	2-Nitro-4-{N-[2-(X-sulfophenyl)-äthyl]-N-äthyl-sulfamoyl}-3'-methoxy-4'-aminodiphenylamin	o-Kresol	Methylchlorid