SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 653 696 A

61) Int. Cl.4: C 09 B 31/043

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

PATENTSCHRIFT A5

②1) Gesuchsnummer:

512/83

(73) Inhaber:

Research Association of Synthetic Dyestuffs, Minato-ku/Tokyo (JP)

(2) Anmeldungsdatum:

28.01.1983

30 Priorität(en):

28.01.1982 JP 57-12083

(24) Patent erteilt:

15.01.1986

(72) Erfinder:

Niwa, Toshio, Yokohama-shi/Kanagawa (JP) Himeno, Kiyoshi, Yokohama-shi/Kanagawa (JP) Maeda, Shuichi, Iruma-gun/Saitama (JP) Shimizu, Yukiharu, Yokohama-shi/Kanagawa (JP)

45 Patentschrift veröffentlicht:

15.01.1986

(74) Vertreter: Boyard AG, Bern 25

64 Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen.

Es werden Disazofarbstoffe der Formel I, worin die Substituenten die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben, hergestellt. Hierfür wird ein Amin der Formel II diazotiert und das erhaltene Produkt mit einem Bis-(N,N-disubstituierten Anilino)methan der Formel (III) gekuppelt. Die erhaltenen, einen Heteroring enthaltenden Disazofarbstoffe sind Dispersionsfarbstoffe, die sich besonders eignen für die Färbung von Chemiefasern, insbesondere Polyesterfasern. Sie zeigen einen hohen molaren Absorptionscoefficienten und ergeben tiefe Färbungen in marineblauen Farbtönen mit hervorragender Lichtechtheit. Das neue Verfahren ermöglicht die Herstellung der Farbstoffe mit hoher Reinheit in hoher Ausbeute.

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^1 \\
\mathbb{R}^2 \\
\mathbb{R}^2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\mathbb{R}^1 \\
\mathbb{R}^2
\end{array}$$

$$\mathbb{R}^2 \\
\mathbb{R}^2 \\$$

$$R^3$$
 N CH_2 N R^3 III

2

20

40

II

1. Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen der Formel

worin R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Trifluormethyl, Nieder-alkoxycarbonyl oder -alkylsulfonyl, R³ gegebenenfalls substituiertes Niederalkyl oder Allyl, und R⁴ gegebenenfalls substituiertes Niederalkyl oder substituiertes Allyl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der Formel

diazotiert und das erhaltene Produkt mit einem Bis(N,N-disubstituierten Anilino)methan der Formel

$$R^3$$
 N CH_2 N R^3 R^4

kuppelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Substituenten R³ und R⁴ in den Formeln substituiertes Niederalkyl bedeuten, das mit Hydroxy, Niederalkoxy, Phenoxy, Nieder-alkanoyloxy, -alkoxycarbonyloxy, -alkoxycarbamoyl, Cyano, Phenyl oder Tetrahydrofuryl substituiert ist.

Einen Heteroring aufweisende Disazofarbstoffe zeigen hervorragende Lichtechtheit und insbesondere einen hohen molaren Absorptionskoeffizienten und einen weiten Farbbereich, so dass sie als Dispersionsfarbstoffe für Marineblaufärbung von Polyesterfasern Beachtung finden.

Es gibt bereits viele Berichte über Verfahren zur Herstellung von einen Heteroring enthaltenden Disazofarbstoffen, beispielsweise die JP-OS 41734/76 und 33225/78, jedoch sind nach konventionellen Verfahren nur schwierig Farbstoffe in befriedigend hoher Ausbeute und insbesondere hoher Reinheit erhältlich.

Als Resultat intensiver Forschung nach einem Verfahren zur Herstellung der vorstehend erwähnten, einen Heteroring aufweisenden Disazofarbstoffen in hoher Reinheit in hoher Ausbeute wurde gefunden, dass Disazofarbstoffe hoher Reinheit in extrem hoher Ausbeute erhältlich sind durch Kuppeln eines Diazoniumsalzes einer Diazokomponente, eines Heteroring enthaltenden Amins mit einem Amin vom Diphenylmethantyp, da diese Reaktion unter Unterdrückung von Nebenreaktionen verläuft, wobei die vorliegende Erfindung geschaffen wurde.

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein neues Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen der Formel I zu schaffen:

$$\begin{array}{c|c}
 & CN \\
 & N=N \\
 & N=N \\
 & R^{4}
\end{array}$$

worin R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro, Trifluormethyl, Niederalkoxycarbonyl oder Nie-10 deralkylsulfonyl bedeuten.

Diese Aufgabe kann leicht erfüllt werden durch Diazotierung eines Amins der Formel

und Kupplung des erhaltenen Produktes mit einem Amin vom Diphenylamintyp der Formel

$$R^3$$
 R^4 N CH_2 CH_2 R^3 R^4 R^3

Im nachstehenden sind spezifische Beispiele von Aminen der Formel II, die als Diazokomponente im erfindungsgemässen Verfahren verwendbar sind, dargestellt.

$$0_2N$$
 $N=N$ S NH_2

Spezifische Beispiele von Aminen vom Diphenylmethantyp der Formel III, die als Kupplungskomponente im erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden können, sind in Tabelle 1 dargestellt.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren sind wünschte Disazofarbstoffe hoher Reinheit in hoher Auseute erhältlich durch Diazotierung eines Amins der Formel I auf konventionelle Art, Zugabe der erhaltenen Diazolöung zu einer Lösung eines Amins vom Diphenylmethantyp er Formel III als Kupplungskomponente in Wasser oder inem Gemisch davon mit einem mit Wasser mischbaren rganischen Lösungsmittel, z.B. einem Alkohol wie Methanol der Ethanol; einem N-Alkylformamid, wie Dimethylformmid; einem N-Alkylpyrrolidon, wie N-Methylpyrrolidon; inem Keton, wie Aceton oder Methylethylketon und dergleihen, unter Einstellung, falls gewünscht oder notwendig, des H-Wertes des erhaltenen Lösungsmittelgemischs zur irleichterung der Kupplungsreaktion, und Isolierung des solherart gebildeten Disazofarbstoffs.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältlichen Disazofarbstoffe der Formel I eignen sich zum Färben von ynthetischen Fasern aus synthetischen oder halbsynthetichen Hochpolymeren, wie Polyester-, Polyacrylnitril-, Polyrethan-, Triacetat-, Diacetat-Fasern und dergleichen, in narineblauen Farbtönen mit guten Echtheiten.

Im nachstehenden wird die Erfindung anhand von bevorugten Ausführungsformen beispielsweise erläutert. Wenn ichts anderes angegeben ist, sind alle Teil(T)-Verhältnis-, nd prozentualen Konzentrationsangaben gewichtsmässig.

3eispiel 1

Zu 28,8 ml 98%iger Schwefelsäure wurden 2,0 g Natriumitrit gegeben und das Gemisch wurde auf 55 °C erwärmt, um las Natriumnitrit in der Schwefelsäure unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure zu lösen. Die erhaltene Lösung wurde ekühlt und bei 5–10 °C mit 9,12 g Essigsäure versetzt und lanach bei 0–5 °C 40%ige Schwefelsäure eingetropft.

Dann wurden 4,56 g einer Verbindung der Formel

zugegeben und nach Rühren des Gemischs bei -2 bis 0 °C während 2 h wurde zur Bildung einer Diazolösung 1,0 g Harnstoff zugegeben.

Getrennt davon wurden in einer Lösung von 89,1 g
98%iger Schwefelsäure in 200 ml Wasser 174 g N-Ethyl-Ncyanoethylanilin durch Rühren bei Zimmertemperatur gelöst.
Die erhaltene Lösung wurde mit 60,9 g einer 37%igen wässerigen Formalinlösung versetzt und das Gemisch wurde während 7 h bei 60 °C zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlung
des Reaktionsgemischs auf Zimmertemperatur wurde dieses
mit Natriumacetat neutralisiert und mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels aus dem Extrakt
wurde ein öliges Produkt der Formel

25 erhalten.

Die vorstehend beschriebene chemische Struktur wurde durch NMR-Analyse bestätigt, die ein die zentrale Methylengruppe anzeigendes Protonenpeak bei 3,76 ppm zeigte und durch Massenspektralanalyse mit einem Ausgangspeak bei 30 360 M+/e.

5,94 g der erhaltenen Verbindung der vorstehenden Strukturformel wurden zur Herstellung einer Kupplungslösung in 500 ml Methanol gelöst.

Der erhaltenen Kupplungslösung wurde die wie vorste-35 hend beschrieben hergestellte Diazolösung bei 0-5 °C über einen Zeitraum von 30 min zugesetzt und das erhaltene Gemisch wurde während weiteren 5 h gerührt. Die ausgefällten Kristalle wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei 7,90 g einer Disazoverbindung der Formel

erhalten wurden.

Die erhaltene Disazoverbindung zeigte, gelöst in einer wässrigen Lösung von 80 Vol.-% Aceton, maximale Absorption bei einer Wellenlänge von 605 nm und die Analyse auf Reinheit mittels Hochgeschwindigkeits-Flüssigchromatographie erwies hohe Reinheit der Verbindung.

Hochtemperaturfärbung von Polyesterfasern bei 130 °C mit dem wie beschrieben erhaltenen Farbstoff ergab eine Marineblaufärbung guter Lichtechtheit.

Beispiel 2

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde eine Diazolösung aus der Monoazoverbindung der in Beispiel 1 dargestellten Strukturformel hergestellt.

Getrennt davon wurden zur Herstellung einer Kupplungslösung 7,16 g der Verbindung der Formel

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ &$$

in 500 ml 3%iger Schwefelsäure gelöst.

Die erhaltene Diazolösung und die erhaltene Kupplungslösung wurden bei 0-5 °C in einem Zeitraum von 30 min miteinander vermischt und das erhaltene Gemisch wurde während weiteren 8 h gerührt.

Die ausgefällten Kristalle wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei 8,58 g der Disazoverbindung der Formel

$$\begin{array}{c|c}
 & CN \\
 & C_2H_5 \\
 & CH_2
\end{array}$$

erhalten wurden.

Die erhaltene Disazoverbindung zeigte, gelöst in einer wässrigen Lösung von 80 Vol.-% Aceton, maximale Absorption bei einer Wellenlänge von 620 nm und die Analyse auf Reinheit mittels Hochgeschwindigkeit-Flüssigchromatographie erwies hohe Reinheit der Verbindung.

Bei Hochtemperaturfärbung von Polyesterfasern bei 130 °C mit dem wie beschrieben hergestellten Farbstoff, wurde eine Marineblaufärbung guter Lichtechtheit erhalten.

Beispiel 3

Es wurde eine gleiche Diazolösung wie in den vorstehenden Beispielen hergestellt.

Getrennt davon wurden zur Herstellung einer Kupplungslösung 5,64 g der Verbindung der Formel

$$\begin{array}{c} {}^{\mathrm{H}_{5}\mathrm{C}_{2}} \\ {}^{\mathrm{HOH}_{4}\mathrm{C}_{2}} \end{array} \text{N} \\ \begin{array}{c} {}^{\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{5}} \\ {}^{\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4}\mathrm{OH}} \end{array}$$

300 ml 3%iger Schwefelsäure gelöst.

Die erhaltene Kupplungslösung wurde über einen Zeitraum von 20 min in die erhaltene Diazolösung von 0-5 °C eingetropft und das Gemisch dann während weiteren 8 h gerührt. Die ausgefällten Kristalle wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei 7,67 g der Disazoverbindung der Formel

$$\begin{array}{c|c}
 & CN \\
 & C_2^{\text{H}_5}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & C_2^{\text{H}_4} \text{ OH} \\
\end{array}$$

erhalten wurden.

Die erhaltene Disazoverbindung zeigte, gelöst in einer wässrigen Lösung von 80 Vol.-% Aceton maximale Absorption bei einer Wellenlänge von 638 nm und Analyse auf Reinheit mittels Hochgeschwindigkeit-Flüssigchromatographie erwies hohe Reinheit der Verbindung.

Bei Hochtemperaturfärbung von Polyesterfasern bei 130 °C mit dem erhaltenen Farbstoff wurde eine Marineblaufärbung guter Lichtechtheit erhalten.

Beispiel 4

Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass als Kupplungskomponente 8,94 g der Verbindung der Formel

verwendet wurden, wobei 9,57 g des Farbstoffs der Formel

in Form von schwarzen Kristallen erhalten wurden.

Die erhaltene Disazoverbindung zeigte, gelöst in einer wässrigen Lösung von 80 Vol.-% Aceton, maximale Absorption bei einer Wellenlänge von 605 nm und Analyse auf Reinheit mittels Hochgeschwindigkeit-Flüssigchromatographie erwies hohe Reinheit der Verbindung.

Bei Hochtemperaturfärbung von Polyesterfasern mit dem erhaltenen Farbstoff wurde eine Marineblaufärbung guter Lichtechtheit erhalten.

Die als Kupplungskomponente verwendete Verbindung der angegebenen Strukturformel wurde folgendermassen her-20 gestellt:

Zu 108,6 g der Verbindung der Formel

wurden 128,5 g Essigsäureanhydrid gegeben und das Gemisch wurde während 2 h bei 100 °C zur Reaktion gebracht. Danach wurden 80,3 g einer 37%igen wässrigen Formalinlösung zugegeben und das erhaltene Gemisch wurde während 7 h bei 80 °C zur Reaktion gebracht, wobei eine essigsaure Lösung der als Kupplungskomponente verwendeten Verbindung der vorstehend angegebenen Strukturformel erhalten wurde, die im nachfolgenden Verfahrensschritt 35 direkt verwendet wurde.

Beispiel 5

25

Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass als Diazokomponente 5,46 g der Verbindung der Formel

$$\mathsf{o_{2^N}} \underbrace{\hspace{1cm}}^{\mathsf{CN}} \mathsf{N=N} \underbrace{\hspace{1cm}}^{\mathsf{CN}} \mathsf{NH_2}$$

verwendet wurden, wobei 8,66 g des Farbstoffs der Formel

in Form von schwarzen Kristallen erhalten wurden.

Der erhaltene Disazofarbstoff zeigte, gelöst in einer wässrigen Lösung von 80 Vol.-% Aceton, maximale Absorption be einer Wellenlänge von 630 nm und Analyse auf Reinheit erwies hohe Reinheit der Verbindung.

Bei Hochtemperaturfärbung von Polyesterfasern mit dem erhaltenen Farbstoff, wurde eine Marineblaufärbung guter Lichtechtheit erhalten.

Beispiel 6

Beispiel 1 wurde mehrfach mit den Ausnahmen wiederholt, dass Diazo- und Kupplungskomponenten zur Herstellung von Disazofarbstoffen, die alle in Tabelle 2 angeführt sind, eingesetzt wurden. Die beim Färben von Polyesterfaseri mit dem jeweils erhaltenen Farbstoff erzielten Farbtöne sind ebenfalls in Tabelle 2 angegeben.

| Diazokomponente N=N S NH2 | |
|----------------------------|--|
| Kupplungskomponente | |
| R^3 N CH_2 N R^3 | |

| Nr. | -R ³ | $-R^4$ λ_{max} | Farbton auf |
|-----|-----------------|------------------------|-------------|
| | | | Polyester- |
| | | | fasern |

Beispiel 7

Beispiel 1 wurde mehrfach mit den Ausnahmen wiederholt, dass Diazo- und Kupplungskomponenten zur Herstellung von Disazofarbstoffen, die alle in Tabelle 3 angeführt sind, eingesetzt wurden. Die beim Färben von Polyesterfasern mit dem jeweils erhaltenen Farbstoff erzielten Farbtöne sind ebenfalls in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Kupplungskomponente

Disazofarbstoff

$$R^2$$
 $N=N$
 S
 $N=N$
 C_2
 C_3
 C_4
 C_3
 C_4
 C_5
 C_4
 C_5
 C_4
 C_5
 C_4
 C_5
 C_5
 C_4
 C_5
 C_5
 C_5
 C_4
 C_5
 C_5

| Nr. | -R | -R¹ | -R ² | λ_{max} | Farbton auf Polyester- fasern |
|--|--|---|---|---|--|
| 5 7-1 7-2 7-3 7-4 7-5 10 7-6 7-7 7-8 7-9 | -CF ₃ -CI H H H H H | -H -H -H -H -H -Cl -Cl -Cl | H H COOCH ₃ COOC ₂ H ₅ SO ₂ CC ₂ H ₅ Cl NO ₂ SO ₂ CCH ₃ | 618 615 623 623 628 628 618 638 631 | marineblau marineblau marineblau marineblau marineblau marineblau marineblau marineblau |

Beispiel 8

15

Beispiel 1 wurde mehrfach mit den Ausnahmen wiederholt, dass Diazo- und Kupplungskomponenten zur Herstellung von Disazofarbstoffen, die alle in Tabelle 4 angeführt sind, eingesetzt wurden. Die beim Färben von Polyesterfasern mit dem jeweils erhaltenen Farbstoff erzielten Farbtöne sind ebenfalls in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

Kupplungskomponente

$$\mathbb{R}^{3}$$
 \mathbb{CH}_{2} \mathbb{R}^{3}

Disazofarbstoff

$$R^{1}$$
 $N=N$
 $N=N$
 $N=N$
 $N=N$

8-1 -Cl -C2H5 -C2H4OCOCH3 625 marineblau 8-2 -SO₂CH₃ -C2H5 -C2H4OCOCH3 640 marineblau 8-3 -NO₂ -C₂H₃ -C2H4OCOCH3 651 marineblau 8-4 -COOCH3-C2H5 -C2H4COOCH3 639 marineblau 8-5 -COOCH3-C2H4COOCH3 -C2H4COOCH3 631 marineblau 8-6 -NO₂ $-C_4H_9(n)$ -C2H4CN 638 marineblau 8-7 -NO₂ -C2H4OCH3 -C2H4OCOCH3 642 marineblau 8-8 -NO2 -C2H4OCOCH3 -C2H4OCOCH3 635 marineblau

Beispiel 9 und Vergleichsversuch A

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurden Disazofarbstoffe mit den Ausnahmen hergestellt, dass als Diazokomponente 20 mmol 2-Amino-3-cyano-5-phenylazothiophen und als Kupplungskomponente 30 mmol eines Anlins bzw. 15 mmol eines Dianilinomethans, wie in Tabelle 5 angegeben, eingesetzt wurden.

Die Rohausbeute an Farbstoff und die prozentuale Reinheit des jeweils erhaltnen Farbstoffs sind ebenfalls in Tabelle 5 angegeben.

^{*} Referenzbeispiel

Tabelle 5

| | Kupplungskompon | $\frac{R^3}{R^4}$ N CH_2 $N \stackrel{R^3}{\sim}$ N | | | | $N <_{R}^{R^3}$ | |
|-----|-----------------|---|--------------|--------------|--------------|-----------------|--|
| Nr. | -R ³ | -R ⁴ | Reinheit (%) | Ausbeute (%) | Reinheit (%) | Ausbeute (%) | |
| 1 | -C2H4OCOCH3 | -C2H4OCOCH3 | 85,4 | 86,0 | 67,5 | 61,2 | |
| 2 | $-C_4H_9(n)$ | -C ₂ H ₄ CN | 78,5 | 88,4 | 68,0 | 75,5 | |
| 3 | −C2H4ÔH | -C2H4CN | 77,3 | 79,3 | 56,7 | 48,7 | |
| 4 | -C2H5 | -C ₂ H ₄ CN | 75,4 | 80,6 | 60,0 | 63,0 | |
| 5 | -C2H5 | -C2H4OCOCH3 | 68,5 | 61,5 | 56,0 | 45,8 | |
| 6 | CH3 | -CH ₃ | 38,1 | 33,1 | 33,5 | 27,4 | |

Vergleichsversuch B

Beispiel 9 bzw. Vergleichsversuch A wurden mit den Ausnahmen wiederholt, dass die in Tabelle 6 angegebenen Kupp-

lungskomponenten zum Einsatz gelangten.

Die Rohausbeute und die Reinheit des jeweils erhaltenen Farbstoffs sind ebenfalls in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

| | $ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$ | | | | | | | |
|-----|---|------------------|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--|
| Nr. | -X | -R ³ | -R ⁴ | Reinheit (%) | Ausbeute (%) | Reinheit (%) | Ausbeute (%) | |
| 1 | -СН3 | -C2H4OCOCH3 | -C2H4OCOCH3 | 81,1 | 81,7 | 77,5 | 75,3 | |
| 2 | -CH ₃ | $-C_2H_5$ | -C ₂ H ₄ CN | 67,5 | 68,2 | 68,6 | 66,7 | |
| 3 | -CH ₃ | -C2H5 | -C ₂ H ₄ OCOCH ₃ | 65,9 | 58,6 | 66,3 | 58,8 | |
| 4 | -CH ₃ | -CH3 | -CH ₃ | 37,8 | 31,5 | 36,8 | 29,7 | |
| 5 | -OH | -CH ₃ | -CH ₃ | 32,3 | 37,0 | 51,5 | 49,6 | |
| 6 | -NHCOCH3 | $-C_2H_5$ | -C ₂ H ₅ | 29,6 | 19,7 | 51,7 | 41,9 | |
| 7 | -NHCHO | -C2H5 | -C2H5 | 28,0 | 20,4 | 42,7 | 33,5 | |

Beispiel 10 und Vergleichsversuch C

Beispiel 9 bzw. Vergleichsversuch A wurden mit den Ausnahmen wiederholt, dass als Diazokomponente 20 mmol 2-Amino-3-cyano-5-(p-nitrophenylazo)thiophen und jeweils eine der in Tabelle 7 angegebenen Kupplungskomponenten eingesetzt wurden.

Die Rohausbeute an Farbstoff und die Reinheit des jeweils erhaltenen Farbstoffs sind ebenfalls in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7

| | | | R^3 $N \leftarrow CH_2 \leftarrow N < R^3$ $N \leftarrow N < N < N < N < N < N < N < N < N < $ | | | $-N < \frac{R^3}{R^4}$ |
|-----|---|--|--|--------------|--------------|------------------------|
| Nr. | Kupplungskompon -R ³ | ente -R ⁴ | Reinheit (%) | Ausbeute (%) | Reinheit (%) | Ausbeute (%) |
| 1 2 | -C ₂ H ₅ -C ₂ H ₄ OCOCH ₃ | -C ₂ H ₄ CN -C ₂ H ₄ OCOCH ₃ | 75,0 84,6 | 80,2 85,4 | 60,2 66,7 | 62,5 60,8 |

Für den Fachmann ist es offensichtlich, dass die vorstehend detaillierten Ausführungsformen im Rahmen der Erfindung weitgehend variiert und modifiziert werden können.