



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM



⑪ CH 686 000 A5

⑤① Int. Cl.⁶: C 09 B 62/026
C 09 B 62/245

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 3048/93

㉔ Anmeldungsdatum: 11.10.1993

㉔ Priorität(en): 12.10.1992 DE 4234317
02.03.1993 DE 4306380

㉔ Patent erteilt: 30.11.1995

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 30.11.1995

㉔ Inhaber:
Sandoz AG, Basel

㉔ Erfinder:
Doswald, Paul, Dr., Münchenstein
Nusser, Rainer, Dr., Müllheim (DE)
Wald, Roland, Huningue (FR)

⑤④ **Faserreaktive Azofarbstoffe.**

⑤⑦ Faserreaktive Monoazo- und Disazoverbindungen entsprechen der Formel I,

D-N=N-K I

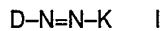
worin die Symbole D und K wie in Anspruch 1 definiert sind, und liegen als freie Säure oder in Salzform vor. Sie finden Verwendung als Reaktivfarbstoffe zum Färben oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten, insbesondere von Leder oder von Fasermaterial, das aus 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.



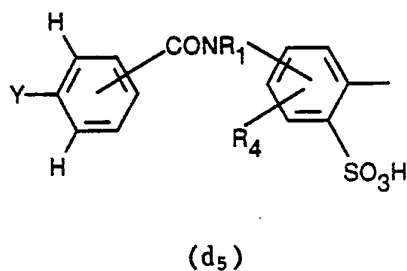
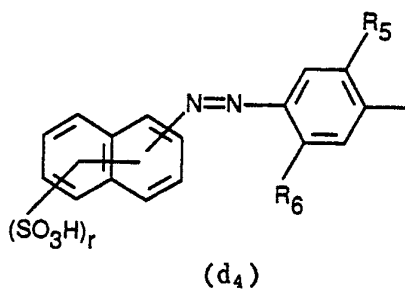
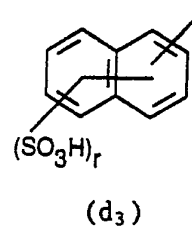
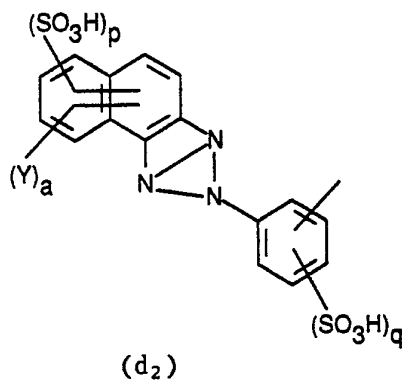
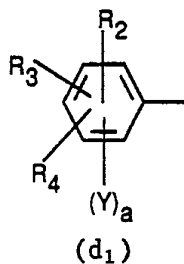
Beschreibung

Die Erfindung betrifft faserreaktive Mono- und Disazoverbindungen und Verfahren zu ihrer Herstellung. Diese Verbindungen finden Verwendung als Reaktivfarbstoffe in herkömmlichen Färbe- und Druckverfahren.

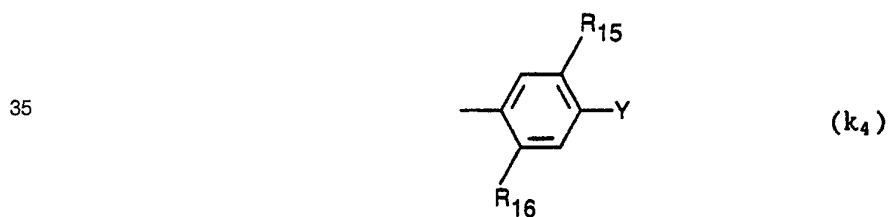
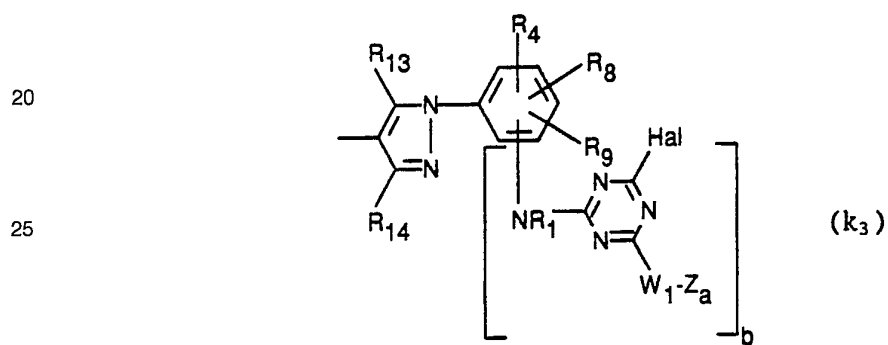
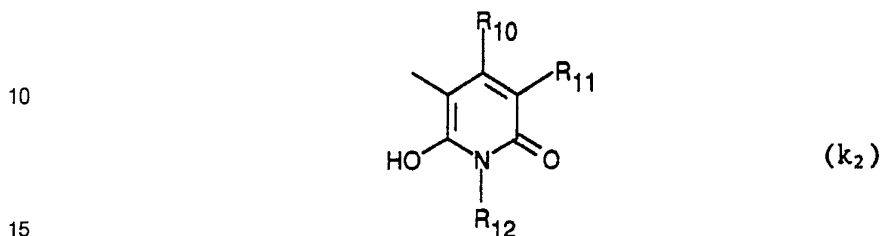
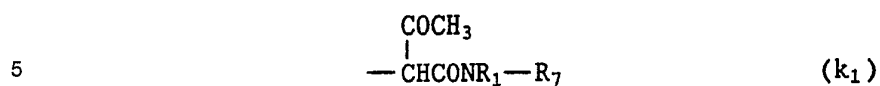
Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel I



und Salze davon, worin
D für einen der Reste (d₁) bis (d₅) steht,



und K für einen der Reste (k₁) bis (k₄) steht,

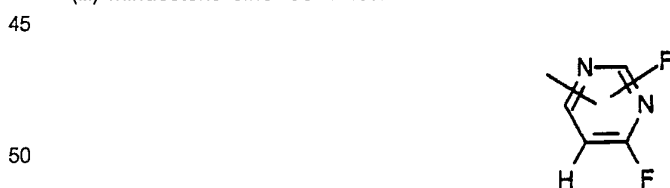


mit der Massgabe, dass in einer Verbindung der Formel I

(i) mindestens eine Sulfogruppe enthalten ist;

(ii) ein oder zwei Reste Y vorliegen;

(iii) mindestens einer der Reste Y den Rest



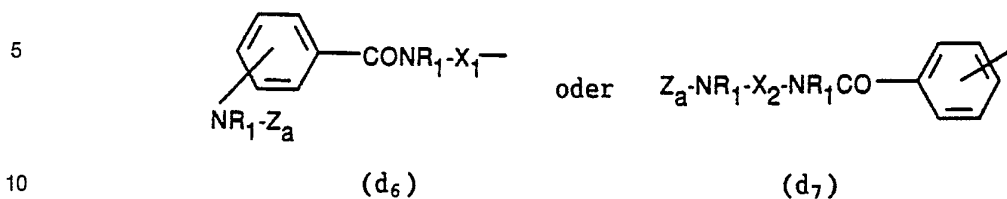
enthält; und

(iv) im Falle dass D den Rest (d₃) und K den Rest (k₄) bedeuten, Y in (k₄) eine andere Bedeutung als

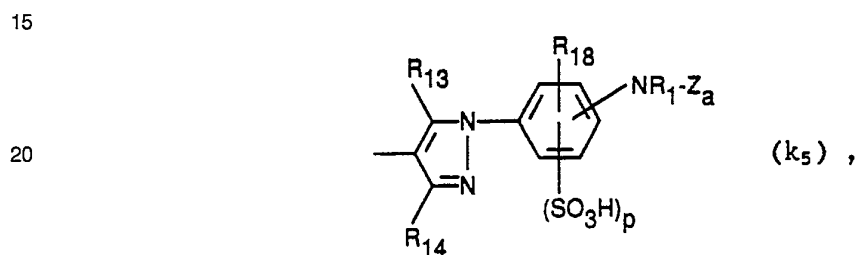


hat;

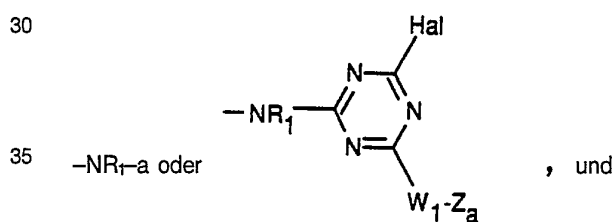
oder D einen der obigen Reste (d₁) bis (d₄) oder (d₆) oder (d₇) der Formel



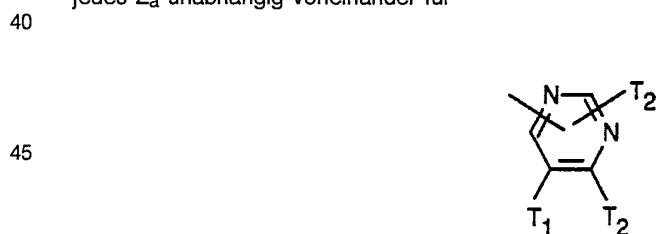
und
K einen Rest (k₅) bedeuten



25 mit der Massgabe, dass
wenn D für (d₁) bis (d₄) steht, dieselben Einschränkungen (i) bis (iv) wie oben angeführt gelten;
worin
jedes Y unabhängig voneinander für



jedes Z_a unabhängig voneinander für

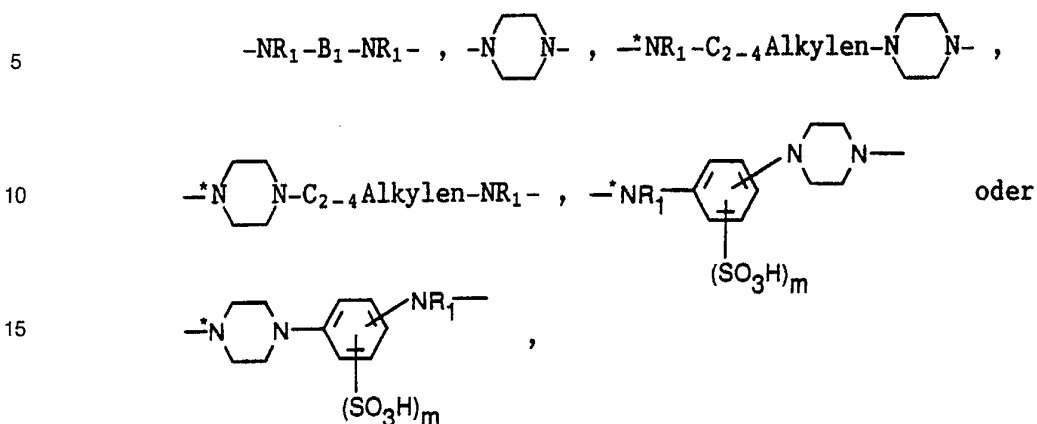


50 stehen, worin T₁ Wasserstoff, Cyan oder Chlor bedeutet, und die zwei Reste T₂ die gleiche Bedeutung
haben und jedes T₂ für Fluor oder Chlor steht; jedes a und b unabhängig voneinander für 0 oder 1,
jedes R₁ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl oder substituiertes C₁₋₄Alkyl,
Hal für Chlor oder Fluor,

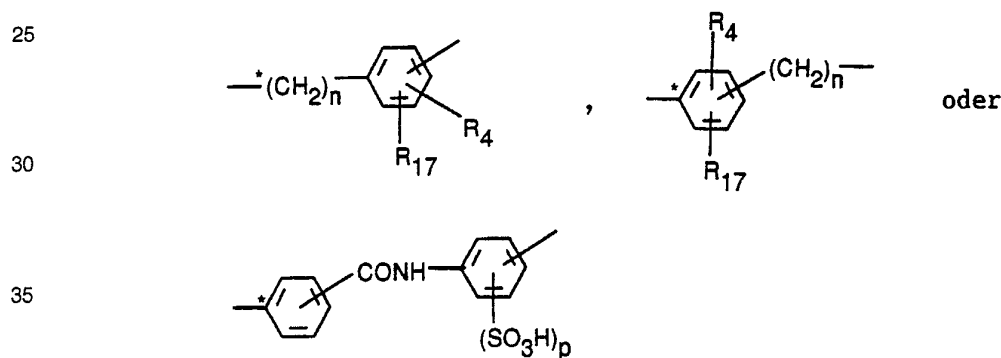
55

60

65

W₁ für

20 worin das mit * markierte N-Atom am C-Atom des Triazinringes gebunden ist, und B₁ für C₂₋₆Alkylen, -C₂₋₃Alkylen-Q-C₂₋₃Alkylen-, worin Q -O- oder -NR₁- bedeutet; durch Hydroxy monosubstituiertes C₃₋₄Alkylen,



40 stehen, worin das mit * markierte C-Atom an die -NR₁-Gruppe gebunden ist, welche mit dem C-Atom des Triazinringes verknüpft ist,

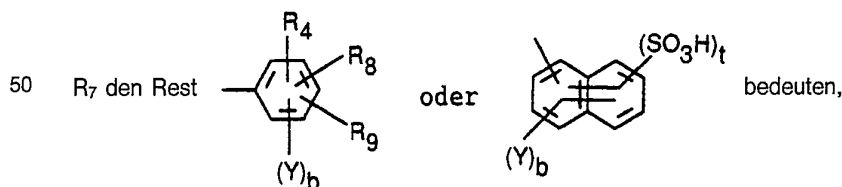
R₂ Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy oder Sulfo,

R₃ Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Halogen oder Carboxy,

jedes R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Sulfo,

45 R₅ Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl oder C₁₋₄Alkoxy,

R₆ Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, -NHCOCH₃ oder -NHCONH₂ und



55 jedes R₈ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Halogen oder Sulfo,

jedes R₉ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Halogen oder Carboxy,

R₁₀ für C₁₋₄Alkyl oder -CH₂SO₃H,

R₁₁ für Wasserstoff, -CONH₂, Sulfo, durch Hydroxy, Halogen, Cyan, C₁₋₄Alkoxy, Sulfo, -OSO₃H oder -NH₂ monosubstituiertes C₁₋₄Alkyl oder -CH₂-Y,

60 R₁₂ für Wasserstoff; C₁₋₆Alkyl, substituiertes C₁₋₆Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder durch 1-3 Substituenten aus der Reihe Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Sulfo und Carboxy substituiertes Phenyl, oder Phenyl (C₁₋₄alkyl), dessen Phenylring unsubstituiert oder durch 1-3 Substituenten aus der Reihe Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Sulfo und Carboxy substituiert ist,

65 R₁₃ für Hydroxy oder -NH₂,

R₁₄ für C₁₋₄Alkyl, Carboxy oder -CONH₂,

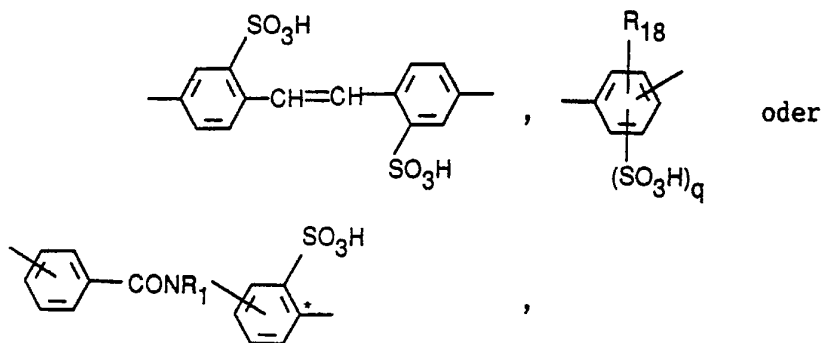
R₁₅ für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl oder C₁₋₄Alkoxy,

R₁₆ für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, -NHCOCH₃ oder -NHCONH₂,

R₁₇ für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Carboxy oder Sulfo, und

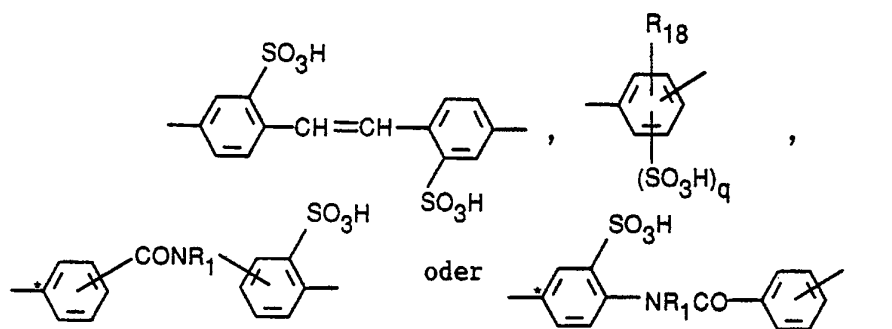
jedes R₁₈ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄Alkyl oder C₁₋₄Alkoxy stehen;

X₁ den Rest



worin das mit * markierte C-Atom an die Azogruppe gebunden ist, und

X₂ den Rest



worin das mit * markierte C-Atom an die Z_a-NR₁-Gruppe gebunden ist, bedeuten;

m für 0 oder 1,

n für 0 oder eine Zahl 1-4,

jedes p unabhängig voneinander für 0, 1 oder 2,

jedes q unabhängig voneinander für 1 oder 2,

jedes r für 2 oder 3 und

t für 1, 2 oder 3 stehen.

Sofern nichts anderes angegeben ist, kann in einer Verbindung der Formel I jedes Alkyl, Alkoxy oder Alkylen linear oder verzweigt sein. In einer hydroxysubstituierten Alkyl- oder Alkylengruppe, die an Stickstoff gebunden ist, befindet sich die Hydroxygruppe vorzugsweise an einem C-Atom, das nicht direkt an dieses Stickstoffatom gebunden ist. In jeder Alkylenkette, die durch -O- oder -NR₁- unterbrochen ist und an ein N-Atom gebunden ist, befindet sich -O- oder -NR₁- bevorzugt an einem C-Atom, das nicht direkt an dieses N-Atom gebunden ist.

R₁ als substituiertes Alkyl ist vorzugsweise durch Hydroxy, Cyan oder Chlor monosubstituiert.

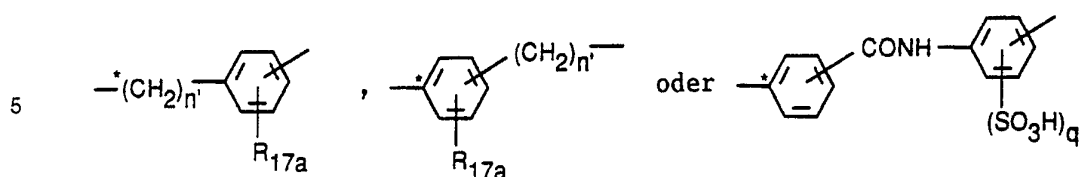
R₁ steht bevorzugt für R_{1a} als Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder 2-Hydroxyäthyl; mehr bevorzugt für R_{1b} als Wasserstoff oder Methyl; insbesondere bedeutet R₁ Wasserstoff.

Halogen als Substituent eines Phenylrestes ist bevorzugt Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Chlor.

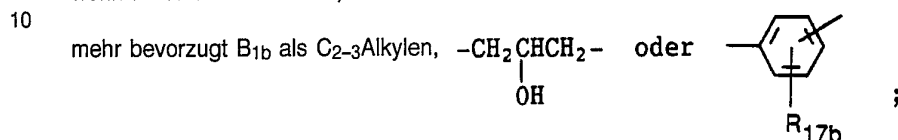
Hal bedeutet vorzugsweise Chlor.

R₁₇ steht bevorzugt für R_{17a} als Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Carboxy oder Sulfo; mehr bevorzugt für R_{17b} als Wasserstoff oder Sulfo.

B₁ bedeutet bevorzugt B_{1a} als C₂₋₃Alkylen, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NR_{1b}-CH₂CH₂-, durch Hydroxy monosubstituiertes C₃₋₄Alkylen,

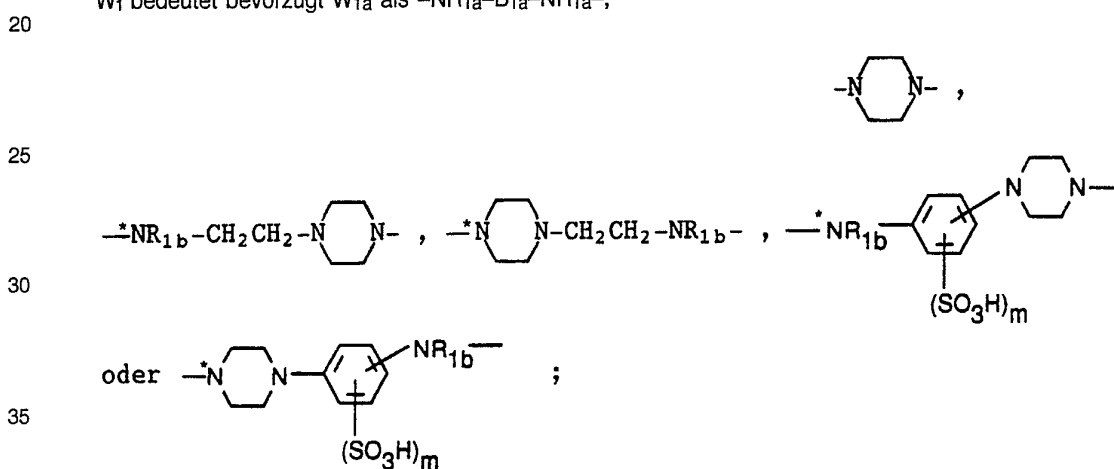


worin n' für 0 oder 1 steht;



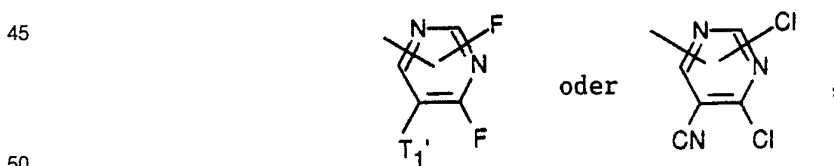
15 insbesondere bevorzugt B_{1c} als $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$,
worin das mit * markierte C-Atom an die $-\text{NR}_1-$ Gruppe gebunden ist, welche an ein C-Atom des Triazinrings gebunden ist.

W_1 bedeutet bevorzugt W_{1a} als $-\text{NR}_{1a}-B_{1a}-\text{NR}_{1a}-$,



40 mehr bevorzugt W_{1b} als $-\text{NR}_{1b}-B_{1b}-\text{NR}_{1b}-$ oder $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{10})-\text{N}-$; insbesondere W_{1c} als $-\text{NH}-B_{1c}-\text{NH}-$.

Z_a steht bevorzugt für $Z_{a'}$ als

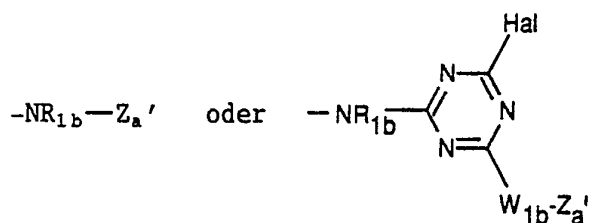


worin T_1' für Wasserstoff oder Chlor steht; meist bevorzugt steht Z_a als

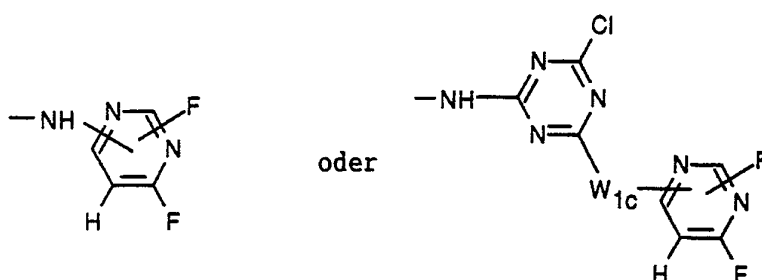


65

Y bedeutet bevorzugt



Mehr bevorzugt bedeutet es Y_b als



R_2 bedeutet bevorzugt R_{2a} als Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo.

R_3 bedeutet bevorzugt R_{3a} als Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor oder Carboxy; mehr bevorzugt R_{3b} als Wasserstoff, Methyl oder Methoxy.

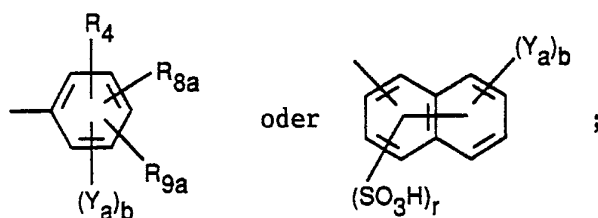
R_5 bedeutet bevorzugt R_{5a} als Wasserstoff, Methyl oder Methoxy; insbesondere bedeutet R_5 Wasserstoff.

R_6 bedeutet bevorzugt R_{6a} als Wasserstoff, Methyl, Methoxy, $-\text{NHCOCH}_3$ oder $-\text{NHCONH}_2$; mehr bevorzugt R_{6b} als Wasserstoff, Methyl, $-\text{NHCOCH}_3$ oder $-\text{NHCONH}_2$.

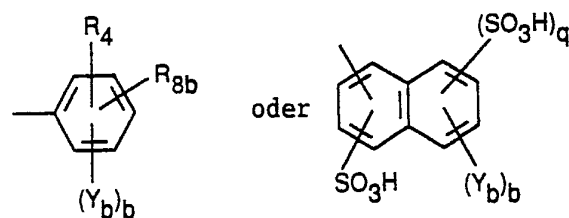
R_8 steht bevorzugt für R_{8a} als Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor oder Sulfo; insbesondere für R_{8b} als Wasserstoff, Chlor oder Sulfo. R_9 steht bevorzugt für

R_{9a} als Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Chlor.

R_7 bedeutet bevorzugt R_{7a} als Rest



mehr bevorzugt R_{7b} als Rest



R_{10} steht bevorzugt für R_{10a} als Methyl oder $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

R_{11} steht bevorzugt für R_{11a} als Wasserstoff, $-\text{CONH}_2$, Sulfo, $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ oder $-\text{CH}_2-\text{Y}_a$; mehr bevorzugt für R_{11b} als Wasserstoff, $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ oder $-\text{CH}_2-\text{Y}_b$.

R₁₂ also substituiertes C₁₋₆Alkyl bedeutet bevorzugt C₁₋₆Alkyl-E, worin E für Carboxy, Sulfo, -OSO₃H, Hydroxy, Cyan, Methoxy, -NR₁₉R₂₀ oder -[⊕]NR₂₁R₂₂R₂₃ An[⊖] steht, worin jedes R₁₉ und R₂₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes C₁₋₄Alkyl, durch Hydroxy, C₁₋₄Alkoxy, Carboxy, Sulfo, -NHC₁₋₄Alkyl oder -N(C₁₋₄Alkyl)₂ monosubstituiertes C₁₋₄Alkyl, Cyclohexyl, das unsubstituiert oder durch eine bis drei Methylgruppen substituiert ist, Phenyl oder durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Halogen, bevorzugt Chlor, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Sulfo und Carboxy substituiertes Phenyl, oder Phenyl(C₁₋₄alkyl), dessen Phenylring unsubstituiert oder durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Halogen, bevorzugt Chlor, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Sulfo und Carboxy substituiert ist, oder -NR₁₉R₂₀ einen Piperidin-, Morpholin- oder Piperazinring bedeuten, wobei letzterer unsubstituiert oder durch bis zu drei Methylgruppen substituiert ist; jedes R₂₁ und R₂₂ unabhängig voneinander eine der Bedeutungen für R₁₉ und R₂₀ hat ausgenommen Wasserstoff und R₂₃ für C₁₋₄Alkyl oder Benzyl steht, oder -[⊕]NR₂₁R₂₂R₂₃ einen Pyridiniumrest, der unsubstituiert oder durch 1-2 Methylgruppen substituiert ist, und An[⊖] ein nicht-chromophores Anion bedeuten.

Bevorzugt steht E für E_a als Carboxy, Sulfo, -OSO₃H, Hydroxy oder -NR_{19a}R_{20a}, worin jedes R_{19a} und R_{20a} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Äthyl, 2-Hydroxyäthyl oder Phenyl(C₁₋₂alkyl), oder -N_{19a}R_{20a} einen Piperidin-, Morpholin- oder Piperazinring bedeuten. Mehr bevorzugt steht E für E_b als Hydroxy, Sulfo oder -NR_{19b}R_{20b}, worin jedes R_{19b} und R_{20b} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Äthyl bedeutet.

Als Anion An[⊖] steht vorzugsweise ein Chlorid- oder Acetation.

R₁₂ steht bevorzugt für R_{12a} als Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Cyclohexyl, Phenyl, Phenyl(C₁₋₂alkyl) oder C₁₋₆Alkyl-E; mehr bevorzugt für R_{12b} als Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Cyclohexyl oder C₁₋₄Alkyl-E_a; noch mehr bevorzugt für R_{12c} als Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder C₁₋₃Alkyl-E_b; insbesondere bevorzugt für R_{12d} als Wasserstoff, Methyl oder Äthyl.

R₁₃ bedeutet vorzugsweise Hydroxy.

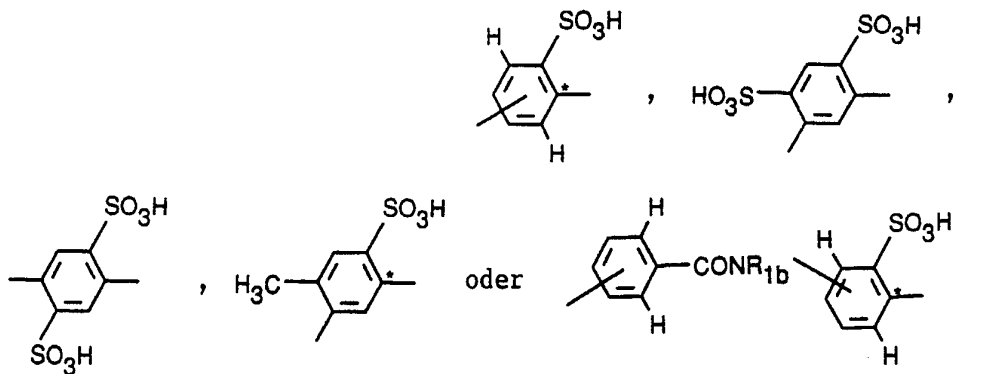
R₁₄ bedeutet vorzugsweise R_{14a} als Methyl oder Carboxy; insbesondere steht R₁₄ für Carboxy.

R₁₅ steht bevorzugt für R_{15a} als Wasserstoff, Methyl oder Methoxy; insbesondere steht R₁₅ für Wasserstoff.

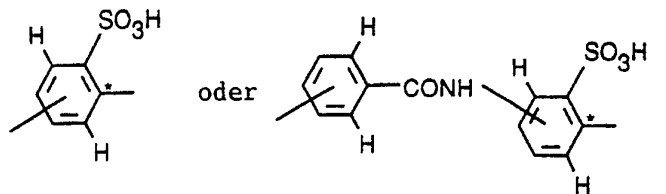
R₁₆ steht bevorzugt für R_{16a} als Wasserstoff, Methyl, Methoxy, -NHCOCH₃ oder -NHCONH₂; mehr bevorzugt für R_{16b} als Wasserstoff, Methyl, -NHCOCH₃ oder -NHCONH₂.

Jedes R₁₈ bedeutet bevorzugt R_{18a}, wobei jedes R_{18a} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy steht. Mehr bevorzugt bedeutet es R_{18b}, wobei jedes R_{18b} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl steht. Insbesondere bevorzugt steht jedes R₁₈ für Wasserstoff.

X₁ steht bevorzugt für X_{1'} als



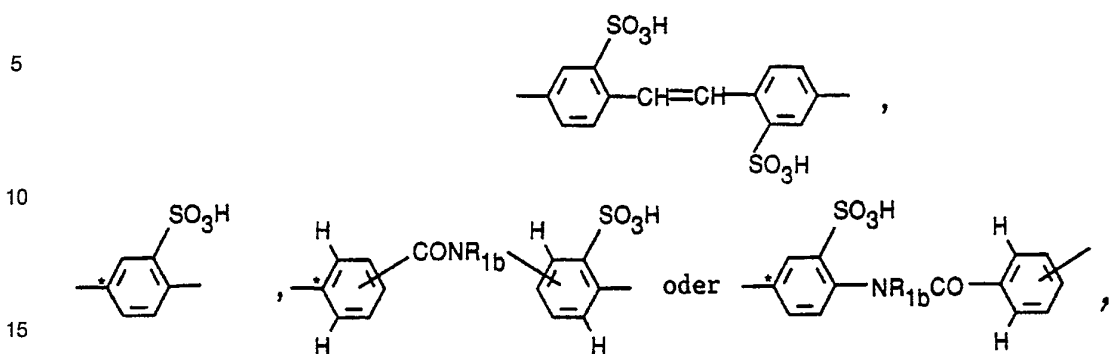
worin das mit * markierte C-Atom an die Azogruppe gebunden ist; mehr bevorzugt für X_{1''} als



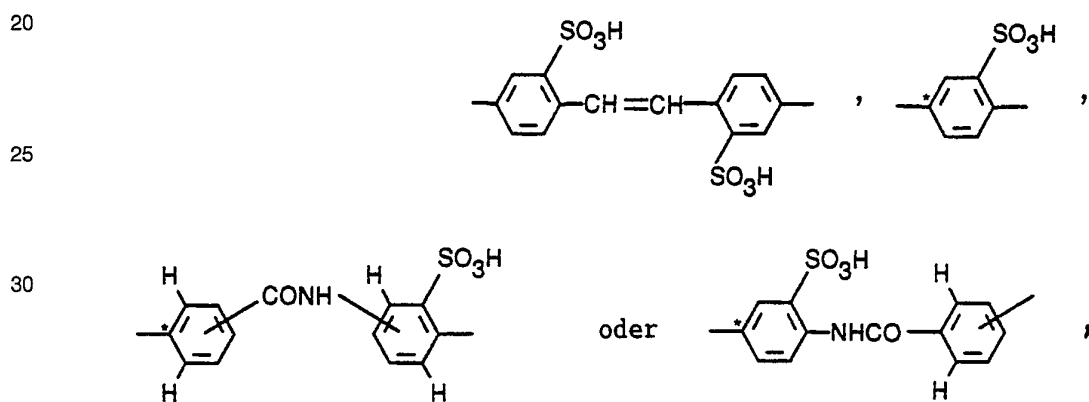
worin das mit * markierte C-Atom an die Azogruppe gebunden ist.

Im Rest X₂ bedeutet q bevorzugt 1.

X₂ steht bevorzugt für X₂' als

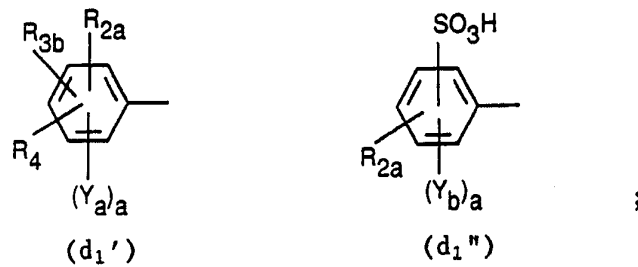


worin das mit * markierte C-Atom an die Z_a-NR₁-Gruppe gebunden ist; mehr bevorzugt für X₂'' als

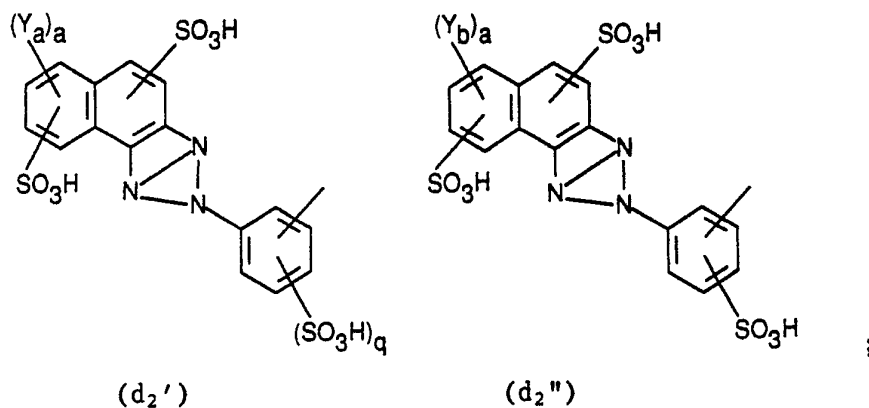


worin das mit * markierte C-Atom an die Z_a-NR₁-Gruppe gebunden ist.

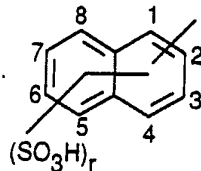
Der Rest (d_1) steht bevorzugt für (d_1') und mehr bevorzugt für (d_1'') entsprechend den Formeln



15 der Rest (d_2) steht bevorzugt für (d_2') und mehr bevorzugt für (d_2'') entsprechend den Formeln



35 der Rest (d_3) steht bevorzugt für (d_3') und insbesondere für (d_3''), mit folgender Anordnung der Substituenten:



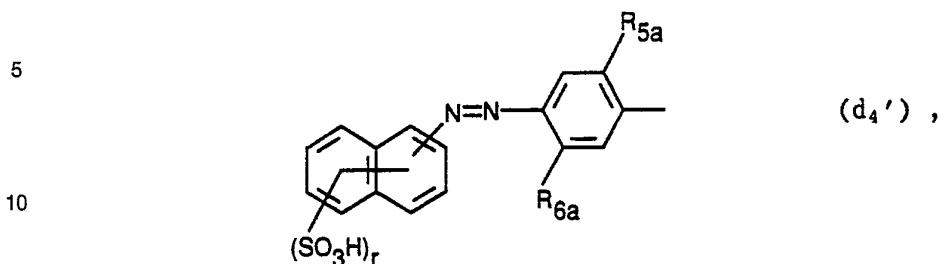
50 a) Azogruppe in Stellung 1 und r für 2: die Sulfogruppen befinden sich in den Stellungen 3,6; 3,8; 4,6 oder 4,8 (d_3'); insbesondere 3,6 (d_3'');

b) Azogruppe in Stellung 1 und r für 3: die Sulfogruppen befinden sich in den Stellungen 3,6,8 (d_3');

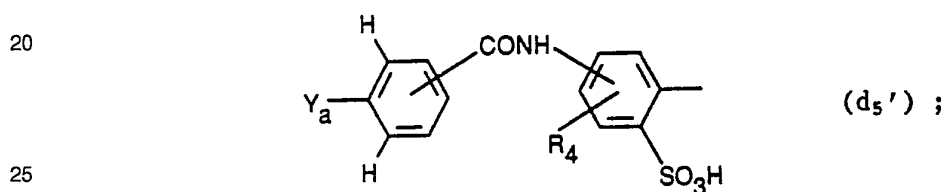
c) Azogruppe in Stellung 2 und r für 2: die Sulfogruppen befinden sich in den Stellungen 1,5; 3,6; 4,8; 5,7 oder 6,8 (d_3'); insbesondere 1,5 oder 4,8 (d_3'');

55 d) Azogruppe in Stellung 2 und r für 3: die Sulfogruppen befinden sich in den Stellungen 3,6,8 oder 4,6,8 (d_3').

Der Rest (d₄) steht bevorzugt für (d₄') entsprechend der Formel

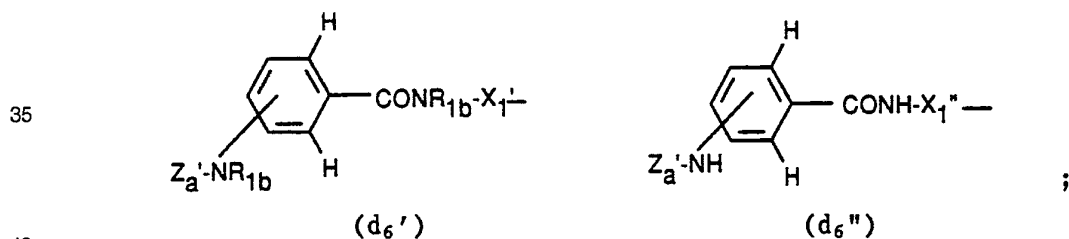


und insbesondere für (d₄'') als Rest (d₄'), worin R_{5a} für Wasserstoff und R_{6a} für R_{6b} stehen; und worin die Sulfogruppen im Naphthylring bezogen auf die Stellung der Azogruppe die für (d₃') bzw. (d₃'') angegebenen Positionen einnehmen;
 15 der Rest (d₅) steht bevorzugt für (d₅') entsprechend der Formel

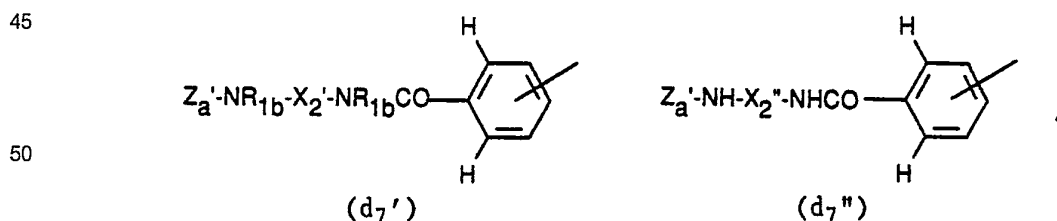


mehr bevorzugt für (d₅'') als Rest (d₅'), worin Y_a für Y_b steht.

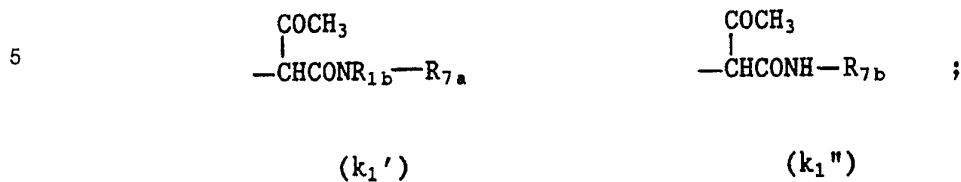
Der Rest (d₆) steht bevorzugt für (d₆') und mehr bevorzugt für (d₆'') entsprechend den Formeln



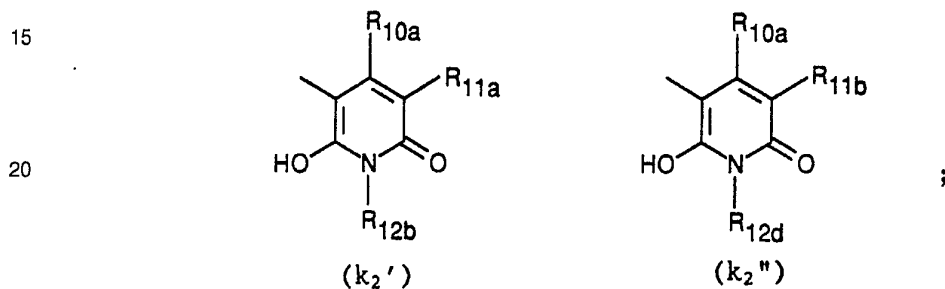
der Rest (d₇) steht bevorzugt für (d₇') und mehr bevorzugt für (d₇'') entsprechend den Formeln



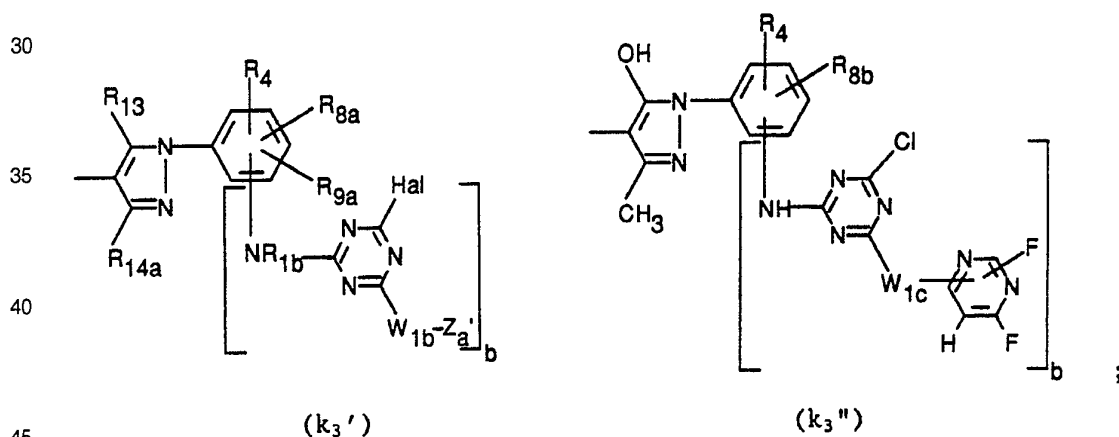
Der Rest (k_1) steht vorzugsweise für (k_1') und mehr bevorzugt für (k_1'') entsprechend den Formeln



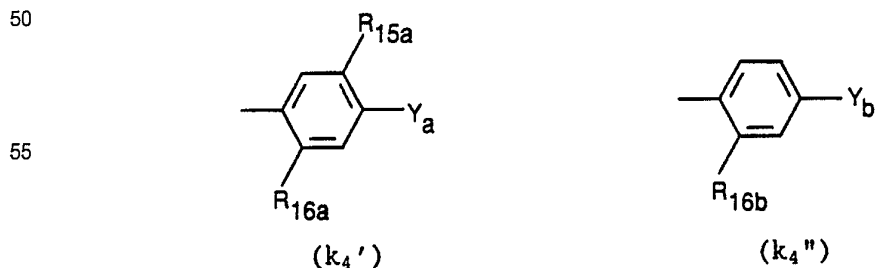
der Rest (k_2) steht bevorzugt für (k_2') und mehr bevorzugt für (k_2'') entsprechend den Formeln



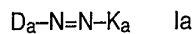
der Rest (k_3) steht bevorzugt für (k_3') und mehr bevorzugt für (k_3'') entsprechend den Formeln



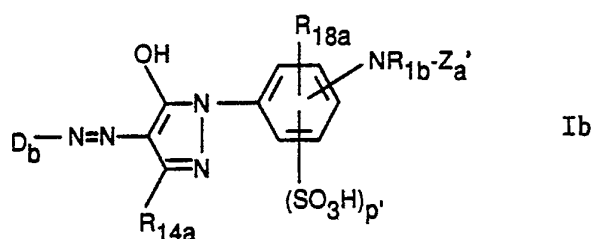
der Rest (k_4) steht bevorzugt für (k_4') und mehr bevorzugt für (k_4'') entsprechend den Formeln



Bevorzugte Verbindungen der Formel I entsprechen der Formel Ia,

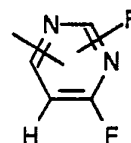


und Salzen davon, worin D_a einen der Reste (d_1') bis (d_5') wie oben definiert und K_a einen der Reste (k_1') bis (k_4') wie oben definiert bedeuten, und die für die Verbindungen der Formel I angeführten Bedingungen (i) bis (iv) entsprechend zutreffen; oder der Formel Ib



und Salzen davon, worin D_b für einen der Reste (d_1) bis (d_4') oder (d_6') oder (d_7') und p' für 1 oder 2 stehen, wobei im Falle dass zwei Reste Z_a' vorliegen, diese identisch sind; mit der Einschränkung, dass

wenn D_b einen der Reste (d_1') bis (d_4') bedeutet, mindestens ein Z_a' für

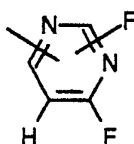


steht.

Mehr bevorzugt als Verbindungen der Formel Ia sind solche, worin D_a für D_a' steht und D_a' einen der Reste (d_1'') bis (d_5'') bedeutet, und K_a für K_a' steht und K_a' einen der Reste (k_1'') bis (k_4'') bedeutet.

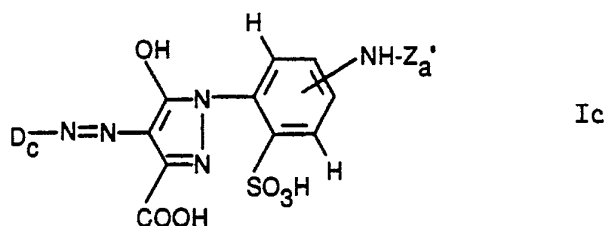
Mehr bevorzugt als Verbindungen der Formel Ib sind solche, worin

- (1) R_{18a} für R_{18b} und insbesondere für Wasserstoff steht;
- (2) R_{14a} für Carboxy steht;
- (3) p' für 1 steht;
- (4) jedes R_{1b} Wasserstoff bedeutet; und
- (5) im Falle dass zwei Gruppen Z_a' vorliegen, diese identisch sind und den Rest



bedeuten.

Meist bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ic



und Salze davon, worin D_c für (d_6'') oder (d_7'') steht und die zwei Reste Z_a' gleich sind.

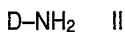
Die Beschaffenheit des Kations der Sulfogruppen und gegebenenfalls zusätzlich vorhandener Carboxygruppen in Verbindungen der Formel I, wenn diese in Salzform vorliegen, stellt keinen kritischen Faktor dar, sondern es kann sich um ein beliebiges, in der Chemie von Reaktivfarbstoffen übliches nicht-chromophores 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.

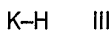
Bevorzugte Kationen sind die Alkalimetallionen und Ammonium, davon besonders bevorzugt ist Natrium.

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.

Bestandteil der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I oder Gemischen davon, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Diazoniumsalz eines Amins der Formel II,



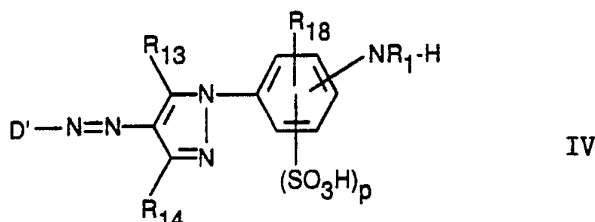
worin D wie oben definiert ist, mit einer Verbindung der Formel III,



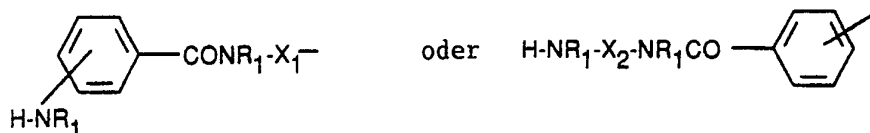
worin K wie oben definiert ist, kuppelt.

Es besteht dabei die Möglichkeit, eine Kupplungskomponente der Formel III einzusetzen, welche anstelle von Z_a noch die freie Aminogruppe $-\text{NR}_1-\text{H}$ enthält. Diese kann nach erfolgter Kupplungsreaktion mit der vorgesehenen Reaktivkomponente Z_a-Hal , worin Hal für Fluor oder Chlor steht, kondensiert werden.

Verbindungen der Formel I, worin D für (d_6) oder (d_7) steht und die zwei Gruppen Z_a gleich sind, können bevorzugt auch dadurch hergestellt werden, dass man 1 Mol einer Verbindung der Formel IV,



worin D' für



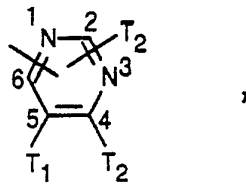
steht und R_1 , R_{13} , R_{14} , R_{18} , p , X_1 und X_2 wie oben definiert sind, mit mindestens 2 Mol einer Verbindung der Formel Z_a-Hal , worin Z_a wie oben definiert ist und Hal Fluor oder Chlor bedeutet, umsetzt.

Diazotierung und Kupplung werden nach an sich üblichen Methoden durchgeführt; die Kupplung erfolgt bei einem der jeweils verwendeten Kupplungskomponente angepassten pH.

Die Kondensation der freien Aminogruppe mit einer Verbindung Z_a-Hal wird zweckmässig bei leicht erhöhter Temperatur im Bereich $20-60^\circ\text{C}$ und bei pH 4-7 durchgeführt; als Reaktionsmedium dient normalerweise Wasser.

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 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.

Jeder Rest Z_a entsprechend der Formel



worin T_1 Wasserstoff, Cyan oder Chlor, und jedes T_2 Fluor oder Chlor bedeuten, kann in zwei isomeren Formen auftreten, wobei der nicht fixierte Fluor- oder Chlorsubstituent entweder in Stellung 2 oder in Stellung 6 gebunden ist.

Im allgemeinen ist es bevorzugt, die resultierenden Farbstoffgemische als solche zu verwenden, ohne dass eine Auftrennung in die einzelnen Isomere vorgenommen wird. Sollte jedoch eine Isomerenauftrennung erwünscht sein, so kann diese nach an sich üblichen Methoden erfolgen.

Die Ausgangsverbindungen der Formeln II, III und IV wie auch die Verbindungen Z_a -Hal sind entweder bekannt oder können analog zu bekannten Methoden aus entsprechenden bekannten Ausgangsverbindungen durch an sich übliche Reaktionen erhalten werden.

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 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, insbesondere bei 50–60°C gefärbt, wobei ein Flottenverhältnis (Substrat zu Flotte) von 1:6 bis 1:30, mehr bevorzugt von 1:10 bis 1:20 angewendet wird.

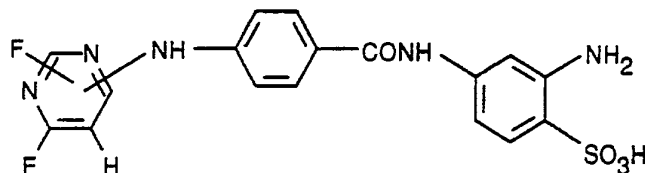
Die Verbindungen gemäss der Erfindung können als Einzelfarbstoff oder wegen ihrer guten Kombinierbarkeit auch als Kombinationselement mit anderen Reaktivfarbstoffen derselben Klasse, die vergleichbare färberische Eigenschaften z.B. betreffend allgemeine Echtheiten, Ausziehwert etc. besitzen, verwendet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

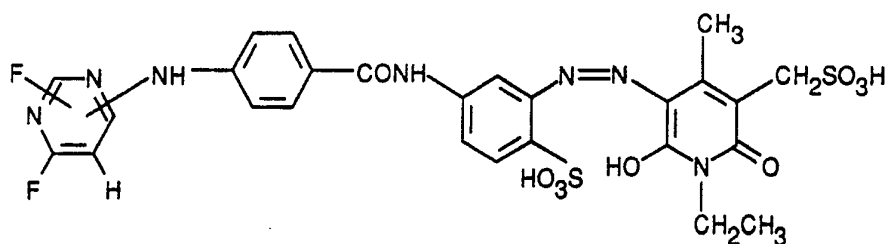
Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung. Sofern nichts anderes angegeben ist, bedeuten in den Beispielen Teile Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

63,1 Teile der Verbindung der Formel



werden in 600 Teilen Wasser angerührt und 38 Volumteile einer wässrigen 4N Natriumnitritlösung zugeetzt. Die erhaltene Suspension wird innerhalb von 50 Minuten bei 0–5° zu einer Mischung aus 45 Volumteilen 30%iger Salzsäure und 300 Teilen Eis getropft. Nach einer weiteren Stunde Rühren bei 0–5° wird das überschüssige Nitrit mit wenig Sulfaminsäure zerstört. Es werden dann 44,5 Teile 1-Äthyl-6-hydroxy-4-methyl-3-sulfomethylpyridon(-2), gelöst in 500 Teilen Wasser zugegeben, anschliessend wird der pH mit 320 Volumteilen 20%iger Natriumcarbonatlösung auf 7,0 eingestellt. Aus der erhaltenen gelben Suspension wird der Farbstoff nach beendeter Kupplungsreaktion mit 450 Teilen Natriumchlorid ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. Der resultierende Farbstoff hat die Formel (gezeigt als freie Säure)



und färbt Baumwolle in grünstichig gelben Tönen. Diese Färbungen zeigen gute Nassechtheiten und sind beständig gegen oxidative Einflüsse.

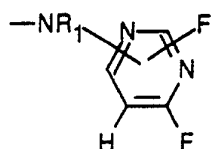
Beispiele 2-124

Analog der in Beispiel 1 beschriebenen Methode können unter Einsatz von entsprechendem Ausgangsmaterial weitere Verbindungen der Formel I hergestellt werden, die in den folgenden Tabellen 1 bis 3 aufgelistet sind. Sie entsprechen der Formel (T),

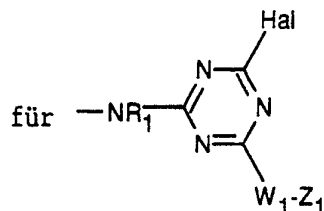
A-N=N-B (T)

für welche die Bedeutungen von A und B in den Tabellen 1 bis 3 angeführt sind.
Zusätzlich werden die folgenden Symbole verwendet:

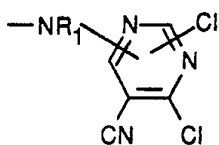
Z₁ für



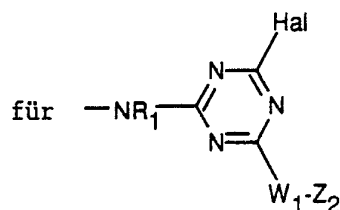
Z₄ für



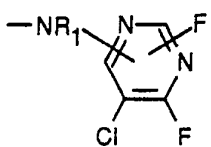
Z₂ für



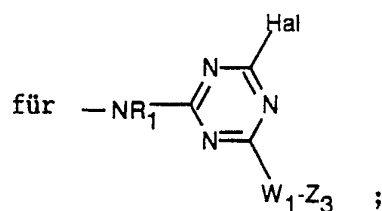
Z₅ für



Z₃ für

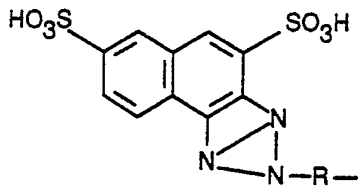


Z₆ für



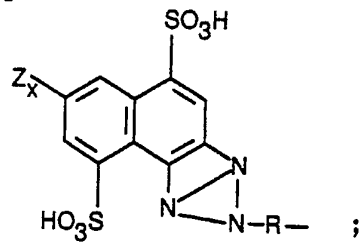
in Tabelle 1, unter Kolonne A:

D₁ für

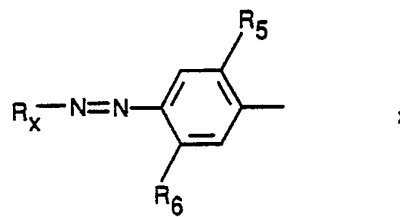


und

D₂ für



und in Tabelle 2, unter Kolonne A:
D₃ für



worin die Symbole wie in Tabelle 1 bzw. 2 definiert sind. Mit den Farbstoffen der Beispiele 2-124 können Substrate, welche aus Cellulosefasern bestehen oder diese enthalten, und insbesondere Textilmaterial aus Baumwolle in gelben Tönen, im Bereich grünstichig gelb bis goldgelb, 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.

Tabelle 1 / Fortsetzung

	Bsp.Nr.	A	-R-	Z _x	R ₁	Hal	-W ₁ -	B
10	12	D ₁		-	H	Cl	-NHCH ₂ CH ₂ NH-	
15	13	Z _x		-	Z ₄	H	-*NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃)-	
20	14	D ₂		do.	H	Cl	-*NHCH ₂ CH(CH ₃)NH-	do.
25	15	do.	do.	do.	H	F	do.	do.
30	16	D ₂		Z ₄	H	Cl	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ NH-	
35	17	do.	do.	do.	H	F	do.	do.
40	18	Z _x		-	Z ₁	H	-	
45	19	D ₂		Z ₁	H	-	-	
50	20		-	-	H	-	-	
55	21		-	-	H	-	-	do.
60								

Tabelle 1 / Fortsetzung

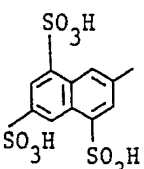
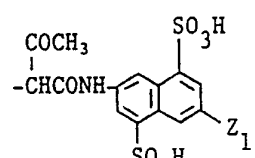
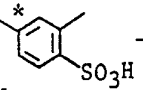
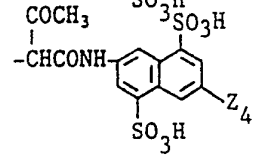
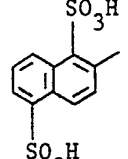
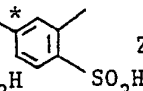
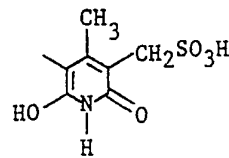
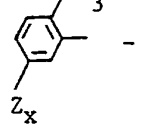
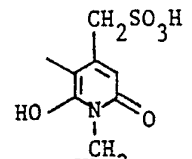
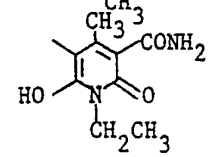
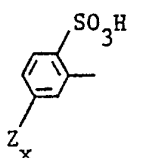
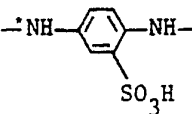
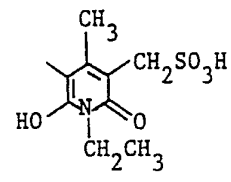
5	Bsp.Nr.	A	-R-	Z _x	R ₁	Hal	-W ₁ -	B
10	22		-	-	CH ₃	-	-	
15	23	D ₁ 	-	H	Cl	-	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-$ CH ₃	
20	24		-	-	H	Cl	do.	do.
25	25	D ₂ 	-	Z ₁	H	-	-	
30	26		-	do.	H	-	-	do.
35	27	do.	-	do.	H	-	-	
40	28	do.	-	do.	H	-	-	
45	29		-	Z ₄	H	Cl	$-\text{NH}-$  $-\text{NH}-$	
50	30	do.	-	do.	H	F	do.	do.
55	31	do.	-	do.	CH ₃	Cl	$-\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}-$	do.

Tabelle 1 / Fortsetzung

5	Bsp.Nr.	A	-R-	Z _x	R ₁	Hal	-W ₁ -	B
10	32		-	Z ₄	H	Cl	$\text{-NHCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CHCH}_2\text{NH-}}$	
15	33	do.	-	do.	CH ₃	Cl	do.	do.
	34	do.	-	do.	H	F	do.	do.
20	35	do.	-	do.	H	Cl	$\text{-}^*\text{NHCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHNH-}}$	do.
25	36	D ₂	-	Z ₄	H	Cl	$\text{-}^*\text{NH-}$	
30	37	do.	do.	do.	CH ₃	Cl	$\text{-}^*\text{NHCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHNH-}}$	do.
35	38	D ₁	-	H	-	-	-	
40	39		-	-	CH ₃	-	-	do.
45	40		-	-	H	-	-	do.
50	41		-	-	H	-	-	do.

Tabelle 1 / Fortsetzung

Bsp.Nr.	A	-R-	Z _x	R ₁	Hal	-W ₁ -	B
42		—	Z ₁	H	—	—	
43		—	do.	H	—	—	do.
44		—	do.	H	—	—	
45	D ₂	—	do.	H	—	—	do.
46		—	do.	H	—	—	
47		—	do.	H	—	—	
48	D ₂	—	Z ₄	H	Cl	—NH—	do.
49		—	do.	H	Cl	—NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH—	
50	D ₂	—	Z ₁	H	—	—	do.

Tabelle 1 / Fortsetzung

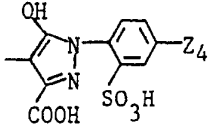
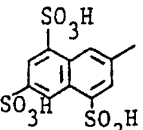
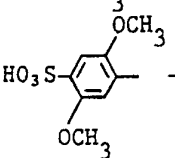
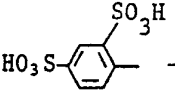
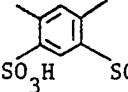
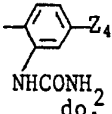
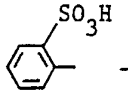
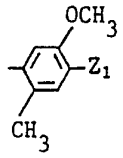
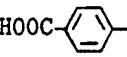
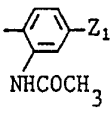
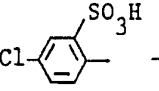
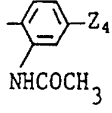
Bsp.Nr.	A	-R-	Z _x	R ₁	Hal	-W ₁ -	B
51	D ₁		-	H	Cl	$\text{-NHCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{NH-}$	
52		-	-	CH ₃	Cl	do.	do.
53		-	-	H	-	-	
54		-	-	H	-	-	do.
55	D ₁		-	H	Cl	$\text{-NHCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)NH-}$	
56	do.	do.	-	H	F	do.	do.
57		-	-	CH ₃	-	-	
58		-	-	H	-	-	do.
59	D ₁		-	H	-	-	do.
60	do.	do.	-	CH ₃	-	-	
61		-	-	H	Cl	$\text{-NHCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)NH-}$	

Tabelle 1 / Fortsetzung

5	Bsp.Nr.	A	-R-	Z _x	R ₁	Hal	-W ₁ -	B
10	62		-	-	H	Cl		
15	63	do.	-	-	H	Cl		do.
20	64	do.	-	-	H	F	do.	do.

Tabelle 2 / Beispiele 65-101

30	Bsp. Nr.	A mit R _x	gegebenenfalls R ₅	R ₆	R ₁	Hal	-W ₁ -	B
35	65		H	-NHCONH ₂	H	-	-	
40	66		H	do.	H	-	-	
45	67	do.	do.	H	-NHCOCH ₃	CH ₃	-	do.
50	68		OCH ₃	CH ₃	H	-	-	

Tabelle 2 / Fortsetzung

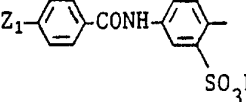
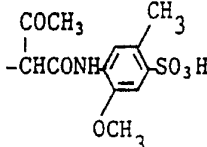
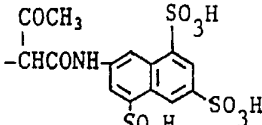
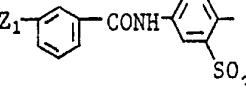
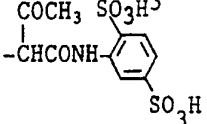
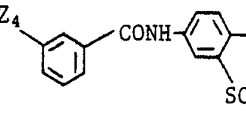
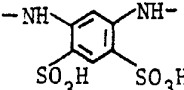
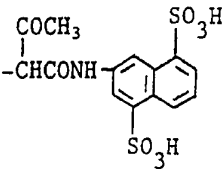
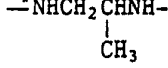
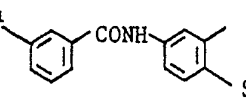
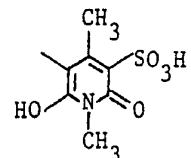
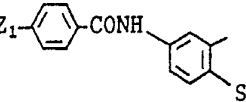
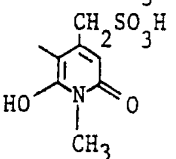
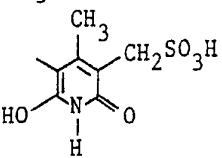
5	Bsp. gegebenfalls Nr. A mit R _x	R ₅	R ₆	R ₁	Hal	-W ₁ -	B
10	69 	-	-	H	-	-	
15	70 do.	-	-	H	-	-	
20	71 	-	-	H	-	-	
25	72 	-	-	H	Cl		
35	73 do.	-	-	H	Cl		do.
	74 do.	-	-	H	F	do.	do.
40	75 	-	-	H	-	-	
45	76 	-	-	H	-	-	
50	77 do.	-	-	H	-	-	
60							
65							

Tabelle 2 / Fortsetzung

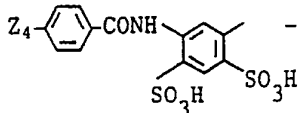
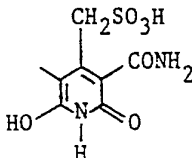
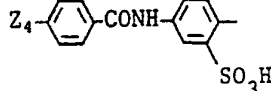
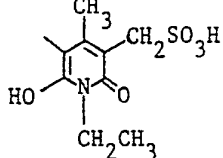
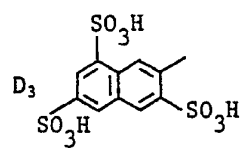
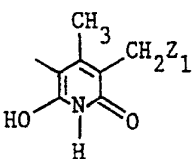
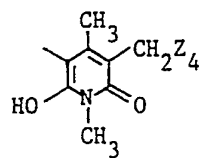
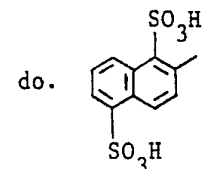
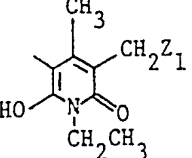
5	Bsp. Nr. A	gegebenenfalls mit R _x	R ₅	R ₆	R ₁	Hal	-W ₁ -	B
10	78		-	-	H	Cl	$\text{--}^*\text{NHCH}_2\text{CHNH--}$ CH_3	
15	79		-	-	H	Cl	$\text{--}^*\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N--}$ CH_3	
25	80	do.	-	-	H	Cl	$\text{--NHCH}_2\text{CHCH}_2\text{NH--}$ OH	do.
30	81	do.	-	-	CH_3	Cl	do.	do.
	82	do.	-	-	H	F	do.	do.
35	83		H	H	H	-	-	
40	84	do. do.	H	--NHCOCH_3	H	Cl	$\text{--NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH--}$	
45	85	do. do.	OCH_3	H	H	Cl	$\text{--}^*\text{NHCH}_2\text{CHNH--}$ CH_3	do.
50	86	do. do.	do.	CH_3	H	F	do.	do.
55	87		H	--NHCONH_2	H	-	-	

Tabelle 2 / Fortsetzung

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

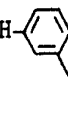
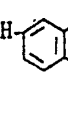
Bsp.	gegebenenfalls							
Nr.	A	mit R _x	R ₅	R ₆	R ₁	Hal	-W ₁ -	B
88	D ₃		H	CH ₃	H	-	-	
89	do.		H	H	CH ₃	-	-	
90	do.		OCH ₃	CH ₃	H	Cl	-*NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ N- CH ₃	
91	do.	do.	do.	do.	H	F	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ NH-	do.
92	do.		H	-NHCOCH ₃	H	Cl	-*NH-  -NH-	
93	do.		H	-NHCONH ₂	H	-	-	
94	Z ₁ -  -CONH- 	-	-	H	-	-		
95	Z ₁ -  -CONH- 	-	-	H	-	-		

Tabelle 2 / Fortsetzung

5	Bsp. Nr. A	gegebenenfalls mit R _x	R ₅	R ₆	R ₁	Hal	-W ₁ -	B
10	96		-	-	H	-	-	
15	97		-	-	H	Cl	-NHCH ₂ CHNHC(CH ₃) ₂ -	
25	98		H	H	H	-	-	
30	99		H	-NHCOCH ₃	H	Cl	-NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH-	
35	100	do.	H	do.	H	F	do.	do.
40	101		CH ₃	CH ₃	H	-	-	

Tabelle 3 / Beispiele 102-124

Bsp.Nr.	A	R ₁	Hal	-W ₁ -	B
102		H	-	-	
103		H	-	-	
104		H	-	-	
105		H	Cl	$-\text{NHCH}_2\text{CHNH}-$ CH ₃	do.
106		H	Cl	do.	
107	do.	H	F	do.	do.
108	do.	H	-	-	
109		H	-	-	do.
110		H	-	-	do.

Tabelle 3 / Fortsetzung

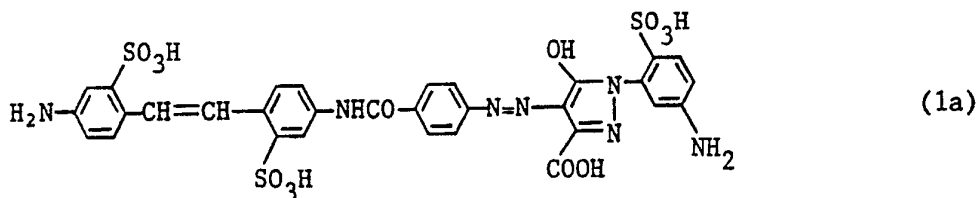
Bsp.Nr.	A	R ₁	Hal	-W ₁ -	B
111		H	Cl	$\text{-NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH-}$	
112		H	Cl	do.	do.
113		H	-	-	do.
114		H	-	-	
115		H	-	-	do.
116		H	Cl	$\text{-NHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH-}$	
117	do.	H	-	-	
118		H	Cl	$\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH-}$	
119		H	Cl	do.	
120	do.	H	F	$\text{-NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH-}$	

Tabelle 3 / Fortsetzung

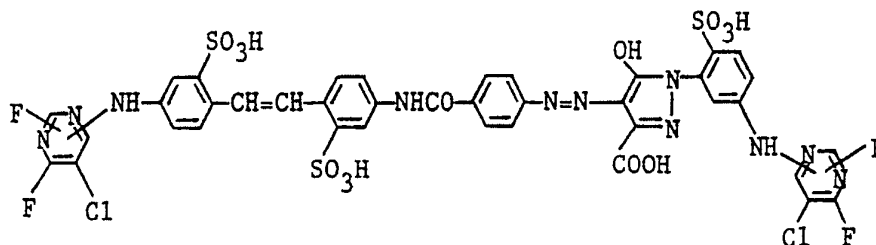
Bsp.Nr.	A	R ₁	Hal	-W ₁ -	B
121		H	-	-	
122	do.	H	-	-	
123		H	-	-	
124		H	Cl		do.

Beispiel 125

160 Teile der auf herkömmliche Weise hergestellten Diaminoazoverbindung der Formel



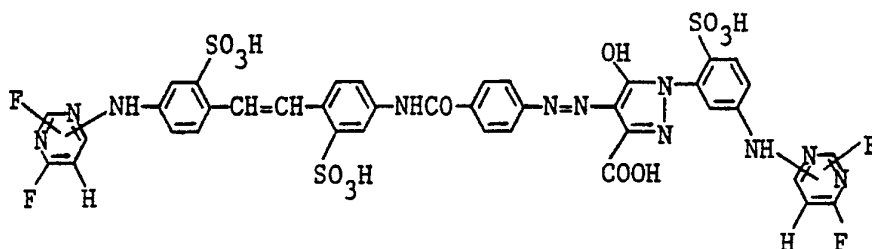
werden in 2000 Teilen Wasser gelöst. Bei 25–30° werden 37,1 Teile 2,4,6-Trifluor-5-chlorpyrimidin zugegeben. Der pH wird dabei unter kontinuierlichem Zusatz von 15%iger Natriumcarbonatlösung zwischen 5,0 und 6,0 gehalten. Nach beendeter Kondensation wird der gebildete Farbstoff mit Natriumchlorid ausgesalzen, abfiltriert und bei 50° im Vakuum getrocknet. Er hat die Formel (gezeigt als freie Säure)



und färbt Cellulosematerial wie insbesondere Baumwolle in Gelbtönen. Diese Färbungen zeigen ein hohes Echtheitsniveau.

Beispiel 126

160 Teile der Diaminoazoverbindung der Formel (1a) aus Beispiel 125 werden in 2000 Teilen Wasser gelöst. Man gibt 29,5 Teile 2,4,6-Trifluorpyrimidin hinzu und rührt bei 40–45°, bis keine freie Amino-



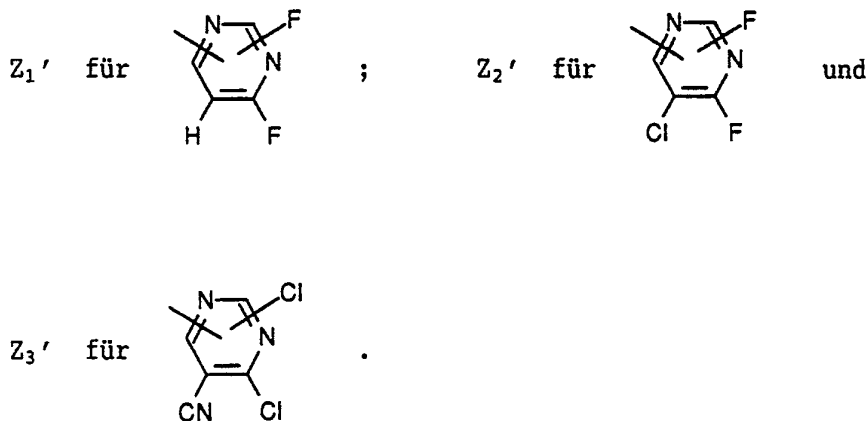
entspricht, wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, abfiltriert und im Vakuum bei 50° getrocknet. Er ergibt auf Baumwolle gelbe Färbungen und Drucke, die beständig gegen oxidative Einflüsse sind und gute Allgemeineigenschaften besitzen.

Beispiele 127–219

Analog der in den Beispielen 125 und 126 beschriebenen Methode können unter Einsatz entsprechender Ausgangsmaterialien weitere Verbindungen der Formel I hergestellt werden, die in den folgenden Tabellen 4 und 5 aufgelistet sind. Die Verbindungen entsprechen der Formel (T4) bzw. (T5), die eingangs der Tabellen 4 und 5, worin die einzelnen Symbole definiert sind, aufgeführt ist.

In Tabelle 4, unter der Kolonne X zeigt das mit * markierte C-Atom die Verknüpfungsstelle zur Z-NH-Gruppe in Formel (T4); und in Tabelle 5, unter der Kolonne X zeigt das mit * markierte C-Atom die Verknüpfungsstelle zur Azogruppe in Formel (T5).

Weiterhin werden in den Tabellen 4 und 5 die folgenden Symbole verwendet:



Mit den Farbstoffen der Beispiele 127 bis 219 werden auf Baumwolle gelbe Färbungen erhalten, die wertvolle Echtheitseigenschaften wie gute Licht- und Nassechtheiten aufweisen.

Tabelle 4 / Beispiele 127–183 Verbindungen der Formel (T4)

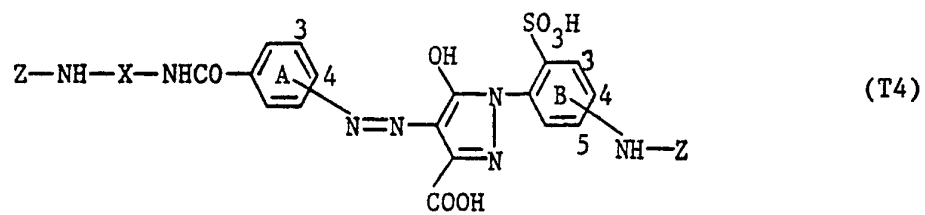


Tabelle 4

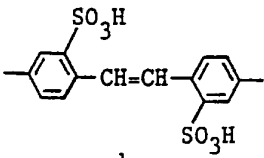
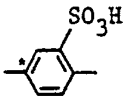
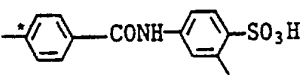
5	Bsp.Nr.	X	Stellung -N=N-	Stellung -NH-	Z
			in Ring A	in Ring B	
10	127		4	4	Z ₁ '
15	128	do.	4	4	Z ₂ '
	129	do.	4	4	Z ₃ '
	130	do.	4	5	Z ₃ '
20	131	do.	3	4	Z ₁ '
	132	do.	3	4	Z ₂ '
	133	do.	3	4	Z ₃ '
25	134	do.	3	5	Z ₂ '
	135	do.	3	5	Z ₁ '
30	136		4	4	Z ₁ '
	137	do.	4	4	Z ₂ '
35	138	do.	4	4	Z ₃ '
	139	do.	3	4	Z ₁ '
	140	do.	3	4	Z ₂ '
40	141	do.	3	5	Z ₁ '
	142	do.	3	5	Z ₂ '
	143	do.	4	5	Z ₁ '
45	144	do.	4	5	Z ₂ '
	145		4	5	Z ₁ '
50	146	do.	4	5	Z ₂ '
	147	do.	4	4	Z ₁ '
	148	do.	4	4	Z ₂ '
55	149	do.	4	4	Z ₃ '
	150	do.	3	4	Z ₁ '
60	151	do.	3	4	Z ₂ '

Tabelle 4 / Fortsetzung

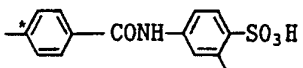
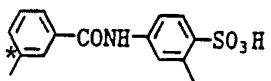
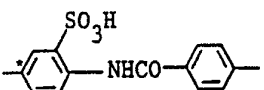
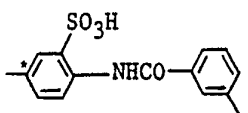
Bsp.Nr.	X	Stellung -N=N- in Ring A	Stellung -NH- in Ring B	Z
152		3	5	Z ₁ '
153	do.	3	5	Z ₂ '
154	do.	3	5	Z ₃ '
155		3	5	Z ₁ '
156	do.	3	5	Z ₂ '
157	do.	4	5	Z ₁ '
158	do.	4	4	Z ₁ '
159	do.	3	4	Z ₁ '
160		4	4	Z ₁ '
161	do.	4	5	Z ₁ '
162	do.	3	4	Z ₁ '
163	do.	3	4	Z ₂ '
164	do.	3	5	Z ₁ '
165		3	5	Z ₁ '
166	do.	3	5	Z ₃ '
167	do.	3	4	Z ₁ '
168	do.	4	4	Z ₁ '
169	do.	4	4	Z ₂ '
170	do.	4	5	Z ₁ '

Tabelle 4 / Fortsetzung

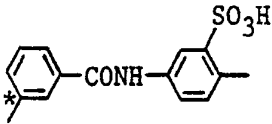
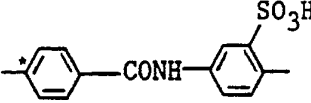
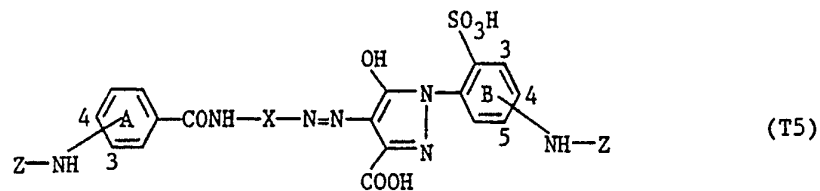
Bsp.Nr.	X	Stellung -N=N- in Ring A	Stellung -NH- in Ring B	Z
171		4	5	Z ₁ '
172	do.	4	5	Z ₂ '
173	do.	4	4	Z ₂ '
174	do.	3	4	Z ₁ '
175	do.	3	4	Z ₂ '
176	do.	3	5	Z ₁ '
177	do.	3	5	Z ₂ '
178		3	5	Z ₁ '
179	do.	3	5	Z ₂ '
180	do.	3	4	Z ₁ '
181	do.	4	4	Z ₁ '
182	do.	4	4	Z ₃ '
183	do.	4	5	Z ₁ '

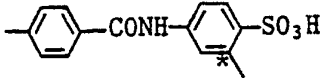
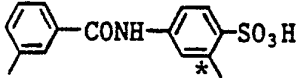
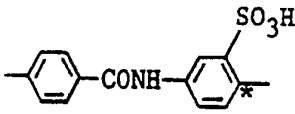
Tabelle 5 / Beispiele 184-219

Verbindungen der Formel (T5)



Bsp.Nr.	X	Stellung -NH- in Ring A	Stellung -NH- in Ring B	Z
184		4	4	Z ₁ '
185	do.	4	4	Z ₂ '
186	do.	4	4	Z ₃ '
187	do.	4	5	Z ₃ '
188	do.	3	4	Z ₁ '
189	do.	3	4	Z ₂ '
190		4	4	Z ₁ '
191	do.	3	4	Z ₂ '
192	do.	3	5	Z ₁ '
193		3	5	Z ₁ '
194	do.	3	5	Z ₂ '
195	do.	3	4	Z ₁ '
196	do.	4	5	Z ₁ '
197	do.	4	4	Z ₁ '
198	do.	4	4	Z ₂ '
199	do.	4	4	Z ₃ '

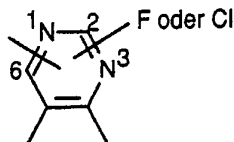
Tabelle 5 / Fortsetzung

Bsp.Nr.	X	Stellung -NH- in Ring A	Stellung -NH- in Ring B	Z
200		4	5	Z ₁ '
201	do.	4	5	Z ₂ '
202	do.	4	4	Z ₁ '
203	do.	4	4	Z ₂ '
204	do.	4	4	Z ₃ '
205	do.	3	4	Z ₁ '
206	do.	3	4	Z ₂ '
207	do.	3	5	Z ₁ '
208	do.	3	5	Z ₂ '
209	do.	3	5	Z ₃ '
210		3	5	Z ₁ '
211	do.	3	5	Z ₂ '
212	do.	4	5	Z ₁ '
213	do.	4	4	Z ₁ '
214	do.	3	4	Z ₁ '
215		4	4	Z ₁ '
216	do.	4	5	Z ₁ '
217	do.	3	4	Z ₁ '
218	do.	3	4	Z ₂ '
219	do.	3	5	Z ₁ '

Gemäss der in Beispiel 1, 125 oder 126 beschriebenen Methode werden die Farbstoffe der Beispiele 1 bis 219 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 wer-

den und dann beispielsweise eines oder mehrere der in der Beschreibung weiter aufgeführten Kationen enthalten.

Wie bereits in der Beschreibungseinleitung erwähnt, stellen die Farbstoffe der vorstehenden Beispiele, die einen Pyrimidinylrest mit nicht fixiertem Fluor- oder Chlorsubstituenten entsprechend der Formel



enthalten, bezüglich dieses Restes Isomerengemische dar; sie enthalten den Verbindungsteil, in welchem der nicht fixierte Fluor- oder Chlorsubstituent im Pyrimidinring sich in 2-Stellung befindet, neben dem entsprechenden Verbindungsteil, worin der Substituent sich in 6-Stellung befindet.

Die erhaltenen Gemische von isomeren Farbstoffen können in allen herkömmlichen Färbe- und Druckverfahren eingesetzt werden. Eine Auftrennung in die einzelnen Isomere ist normalerweise nicht nötig.

Nachstehend sind Anwendungsmöglichkeiten der beschriebenen Farbstoffe illustriert.

Anwendungsvorschrift A

In ein Färbebad, das in 100 Teilen entmineralisiertem Wasser 0,3 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1 oder 125 und 8 Teile Glaubersalz (kalziniert) enthält, werden bei 50° 10 Teile Baumwollgewebe (gebleicht) eingetragen. Nach 30 Minuten bei 50° erfolgt der Zusatz von 0,4 Teilen Soda (kalziniert), wobei die Temperatur bei 50° gehalten wird. Man steigert dann die Temperatur auf 60° und lässt während einer Stunde bei 60° 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 Marseiller Seife 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 grünstichig gelbe (gelbe) Baumwollfärbung von sehr guten Echtheiten, die insbesondere hohe Nassechtheiten zeigt und stabil ist gegenüber oxidativen Einflüssen.

Anwendungsvorschrift B

Einem Färbebad, das 5 Teile Glaubersalz (kalziniert) in 100 Teilen entmineralisiertem Wasser enthält, werden 10 Teile Baumwollmaterial (gebleicht) zugesetzt. Das Bad wird innerhalb von 10 Minuten auf 50° aufgeheizt, sodann werden 0,5 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1 oder 125 zugefügt. Nach weiteren 30 Minuten bei 50° wird 1 Teil Soda (kalziniert) zugegeben, anschliessend wird die Temperatur auf 60° erhöht und dann noch 45 Minuten lang bei 60° 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 grünstichig gelbe (gelbe) Baumwollfärbung erhalten, welche die in Vorschrift A angeführten Eigenschaften besitzt.

Auf analoge Weise, wie in den Vorschriften A und B beschrieben, können auch die Farbstoffe der Beispiele 2–124 und 126–219 oder Farbstoffgemische der beschriebenen Beispiele zum Färben verwendet werden. Die erhaltenen grünstichig gelben bis goldgelben Färbungen besitzen gute Echtheitseigenschaften.

Anwendungsvorschrift C

Eine Druckpaste mit den Bestandteilen

40	Teile des Farbstoffes aus Beispiel 1 oder 125
100	Teile Harnstoff
350	Teile Wasser
500	Teile einer 4%igen Natriumalginatverdickung
10	Teile Natriumbicarbonat
1000	Teile

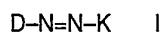
insgesamt wird auf Baumwollmaterial nach den üblichen Druckverfahren aufgebracht.

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 grünstichig gelbe (gelbe) Druck zeigt gute Allgemeinechtheiten.

Analog der Vorschrift C können auch die Farbstoffe der Beispiele 2–124 und 126–219 oder Farbstoffmischungen der beschriebenen Beispiele für das Bedrucken von Baumwolle eingesetzt werden. In allen Fällen werden grünstichig gelbe bis goldgelbe Drucke mit guten Echtheitseigenschaften erhalten.

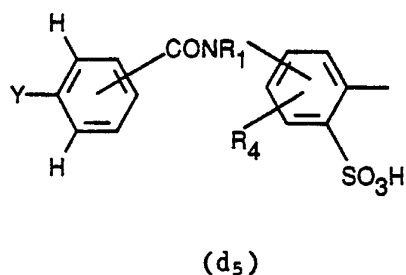
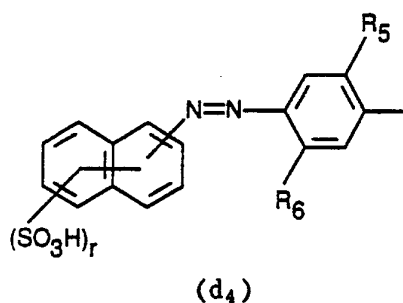
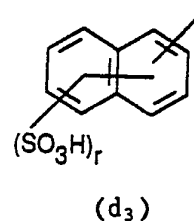
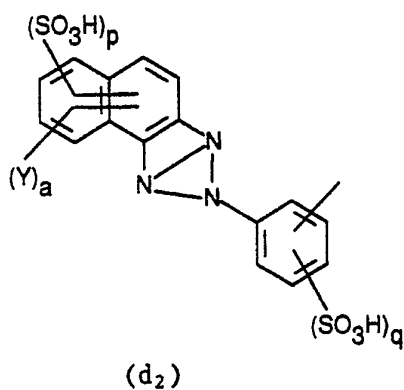
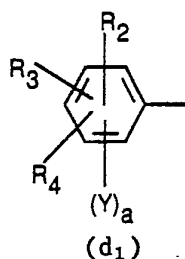
Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I

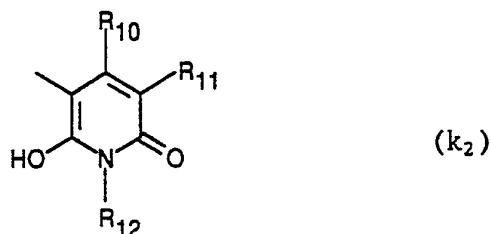


und deren Salze, worin

D für einen der Reste (d₁) bis (d₅) steht,

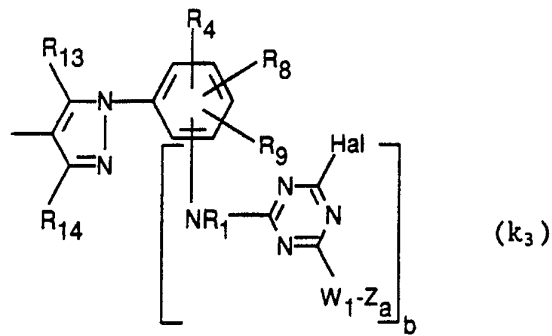


und K für einen der Reste (k₁) bis (k₄) steht,



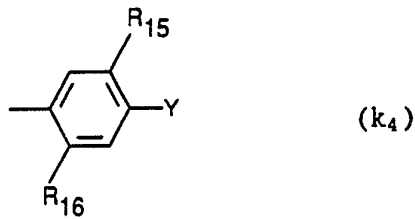
5

10



15

20

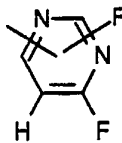


25

mit der Massgabe, dass in einer Verbindung der Formel I
 (i) mindestens eine Sulfogruppe enthalten ist;
 (ii) ein oder zwei Reste Y vorliegen;
 (iii) mindestens einer der Reste Y den Rest

30

35

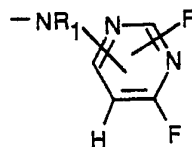


enthält; und

(iv) im Falle, dass D den Rest (d₃) und K den Rest (k₄) bedeuten, Y in (k₄) eine andere Bedeutung als

40

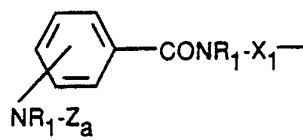
45



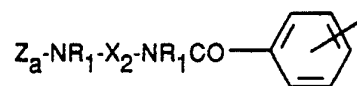
hat; oder D einen der obigen Reste (d₁) bis (d₄) oder (d₆) oder (d₇) der Formel

50

55



oder

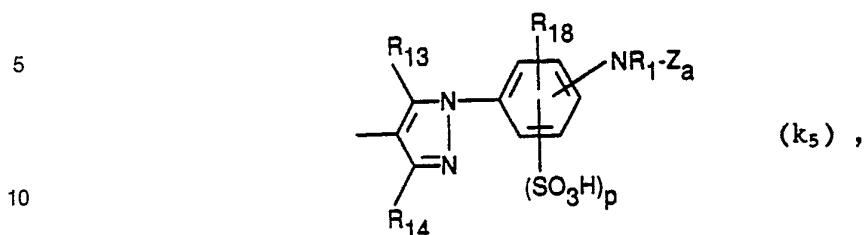


und

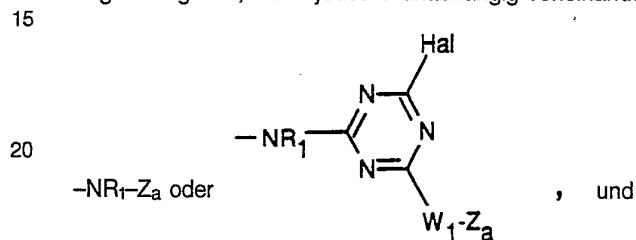
60

65

K einen Rest (k_5) bedeuten



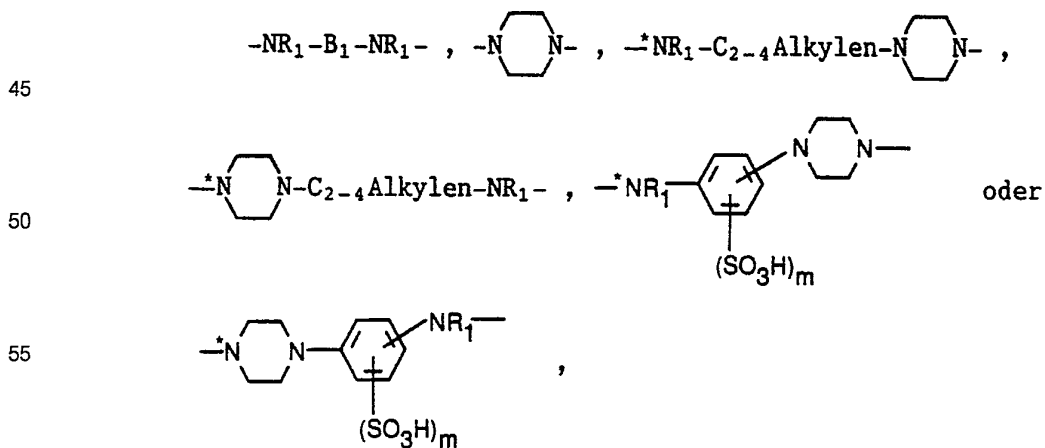
mit der Massgabe, dass wenn D für (d_1) bis (d_4) steht, dieselben Einschränkungen (i) bis (iv) wie oben angeführt gelten; worin jedes Y unabhängig voneinander für



25 jedes Z_a unabhängig voneinander für

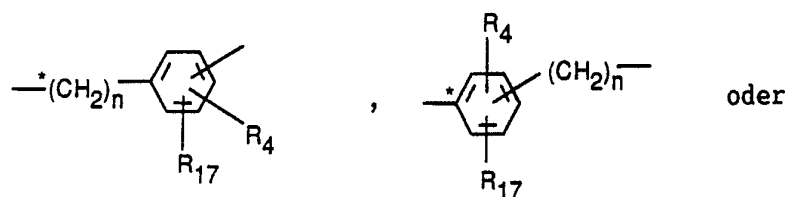


35 stehen, worin T₁ Wasserstoff, Cyan oder Chlor bedeutet, und die zwei Reste T₂ die gleiche Bedeutung haben und jedes T₂ für Fluor oder Chlor steht;
jedes a und b unabhängig voneinander für 0 oder 1,
jedes R₁ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_{1–4}Alkyl oder substituiertes C_{1–4}Alkyl,
40 Hal für Chlor oder Fluor,
W₁ für



60 worin das mit * markierte N-Atom am C-Atom des Triazinringes gebunden ist, und B₁ für C_{2–6}Alkylen, –C_{2–3}Alkylen–Q–C_{2–3}Alkylen–, worin Q –O– oder –NR₁– bedeutet; durch Hydroxy monosubstituiertes C_{3–4}Alkylen,

65



stehen, worin
das mit * markierte C-Atom an die -NR₁-Gruppe gebunden ist, welche mit dem C-Atom des Triazinrin-
ges verknüpft ist,

R₂ Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy oder Sulfo,

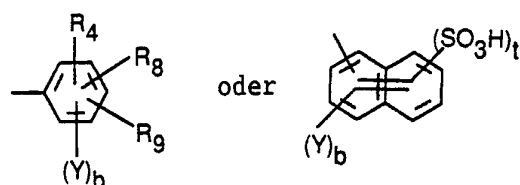
R₃ Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Halogen oder Carboxy,

jedes R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Sulfo,

R₅ Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl oder C₁₋₄Alkoxy,

R₆ Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, -NHCOCH₃ oder -NHCONH₂ und

R₇ den Rest



bedeuten,

jedes R₈ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Halogen oder Sulfo,

jedes R₉ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Halogen oder Carboxy,

R₁₀ für C₁₋₄Alkyl oder -CH₂SO₃H,

R₁₁ für Wasserstoff, -CONH₂, Sulfo, durch Hydroxy, Halogen, Cyan, C₁₋₄Alkoxy, Sulfo, -OSO₃H oder

-NH₂ monosubstituiertes C₁₋₄Alkyl oder -CH₂-Y,

R₁₂ für Wasserstoff; C₁₋₆Alkyl, substituiertes C₁₋₆Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder durch 1-3 Substituen-

ten aus der Reihe Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Sulfo und Carboxy substituiertes Phenyl, oder Phenyl(C₁₋₄alkyl), dessen Phenylring unsubstituiert oder durch 1-3 Substituenten aus der Reihe Halo-

gen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Sulfo und Carboxy substituiert ist,

R₁₃ für Hydroxy oder -NH₂,

R₁₄ für C₁₋₄Alkyl, Carboxy oder -CONH₂,

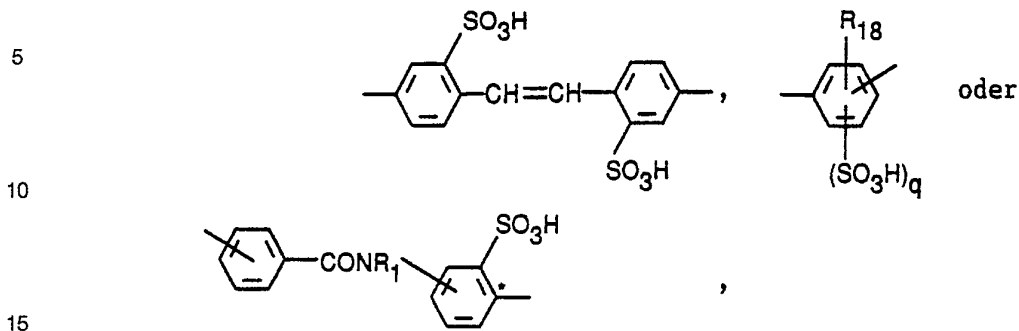
R₁₅ für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl oder C₁₋₄Alkoxy,

R₁₆ für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, -NHCOCH₃ oder -NHCONH₂,

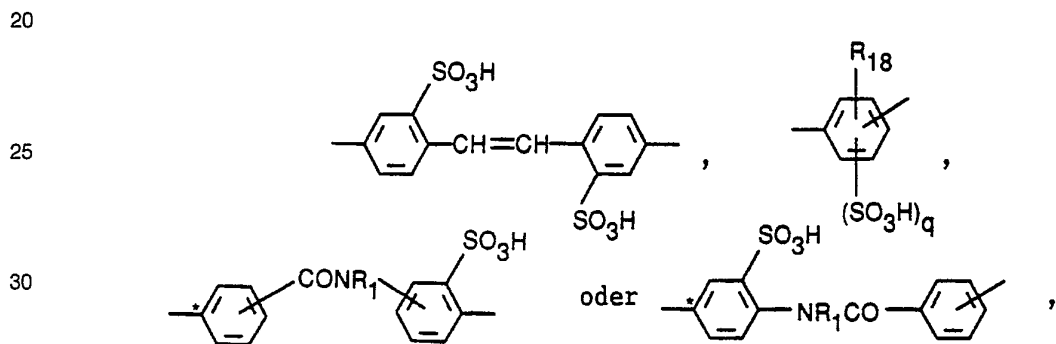
R₁₇ für Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Carboxy oder Sulfo, und

jedes R₁₈ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄Alkyl oder C₁₋₄Alkoxy stehen;

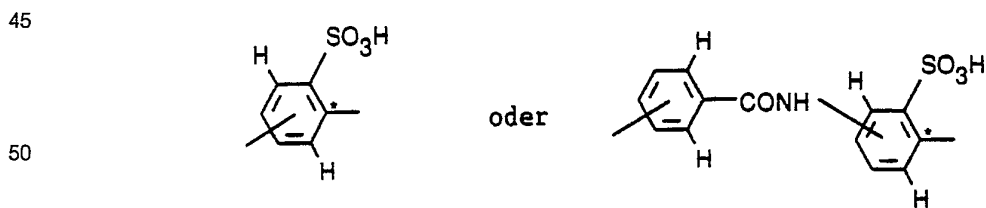
X₁ den Rest



worin das mit * markierte C-Atom an die Azogruppe gebunden ist, und
X₂ den Rest



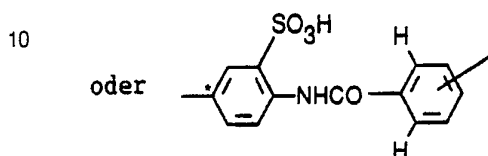
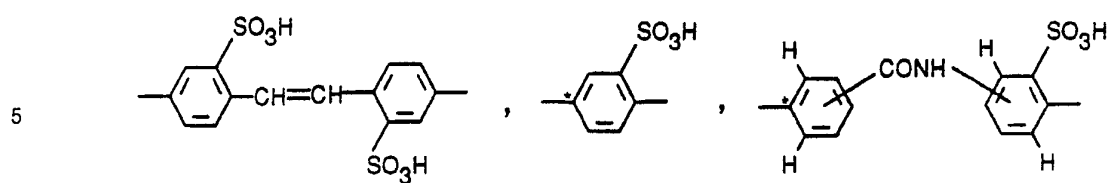
35 worin das mit * markierte C-Atom an die Z_a-NR₁-Gruppe gebunden ist, bedeuten;
m für 0 oder 1,
n für 0 oder eine Zahl 1–4,
jedes p unabhängig voneinander für 0, 1 oder 2,
jedes q unabhängig voneinander für 1 oder 2,
40 jedes r für 2 oder 3 und
t für 1, 2 oder 3 stehen.
2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R₁₈ für Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy steht.
3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, worin X₁



55 bedeutet, worin das mit * markierte C-Atom an die Azogruppe gebunden ist, und X₂

60

65

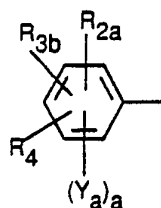


15 bedeutet, worin das mit * markierte C-Atom an die Z_a -NR₁-Gruppe gebunden ist.

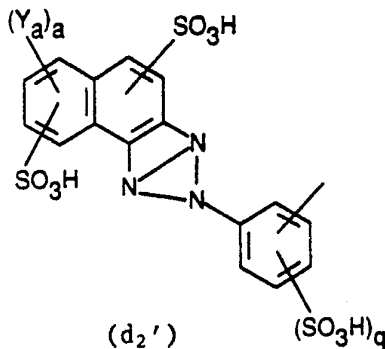
4. Verbindungen nach Anspruch 1, die der Formel Ia

20 D_a -N=N-K_a Ia

entsprechen, und Salze davon, worin
D_a für einen der Reste (d₁') bis (d₅') steht,

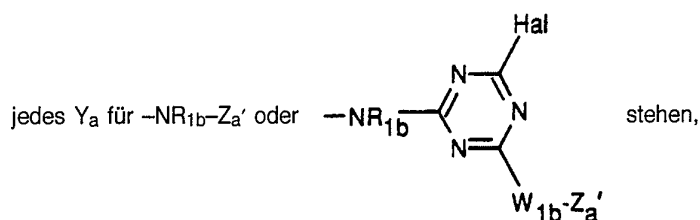


(d₁')

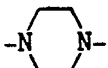


(d₂')

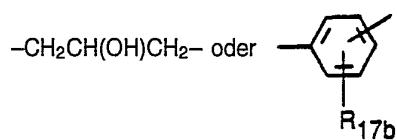
40 worin
R_{2a} für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo,
R_{3b} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy,
R₄ für Wasserstoff oder Sulfo,
q für 1 oder 2,
45 a für 0 oder 1, und



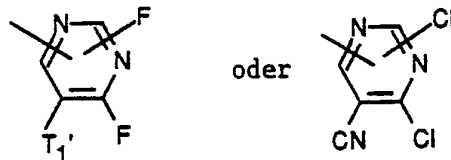
55 worin
jedes R_{1b} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl, und Hal Fluor oder Chlor bedeuten,

60 W_{1b} für -NR_{1b}-B_{1b}-NR_{1b}- oder  steht, worin B_{1b} lineares oder verzweigtes C₂₋₃Alkyl,

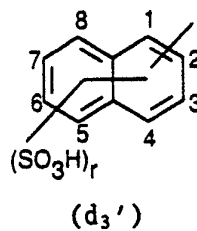
65



und R_{17b} Wasserstoff oder Sulfo bedeuten; und $\text{Z}_{a'}$ für



steht mit T_1' als Wasserstoff oder Chlor;



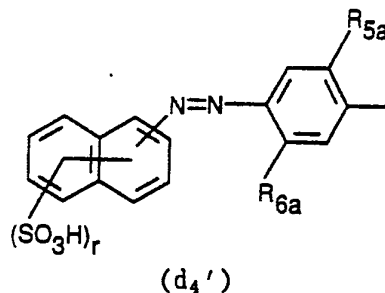
worin r für 2 oder 3 steht und die Substituenten sich in den folgenden Stellungen befinden:

a) wenn die Azogruppe in Stellung 1 ist und r für 2 steht, befinden sich die Sulfogruppen in den Positionen 3,6; 3,8; 4,6 oder 4,8;

b) wenn die Azogruppe in Stellung 1 ist und r für 3 steht, befinden sich die Sulfogruppen in den Stellungen 3,6,8;

c) wenn die Azogruppe in Stellung 2 ist und r für 2 steht, befinden sich die Sulfogruppen in den Stellungen 1,5; 3,6; 4,8; 5,7 oder 6,8;

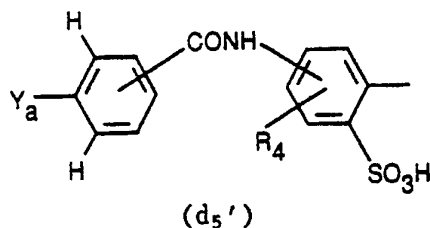
d) wenn die Azogruppe in Stellung 2 ist und r für 3 steht, befinden sich die Sulfogruppen in den Stellungen 3,6,8 oder 4,6,8;



worin r für 2 oder 3 steht und die Sulfogruppen im Naphthylring sich in den gleichen Positionen wie oben für (d_3') gezeigt befinden,

R_{5a} Wasserstoff, Methyl oder Methoxy, und

R_{6a} Wasserstoff, Methyl, Methoxy, $-\text{NHCOCH}_3$ oder $-\text{NHCONH}_2$ bedeuten;



worin Y_a wie oben definiert ist und R_4 für Wasserstoff oder Sulfo steht;
 K_a einen der Reste (k_1') bis (k_4') bedeutet,

5

10

15

20

25

30

35

40

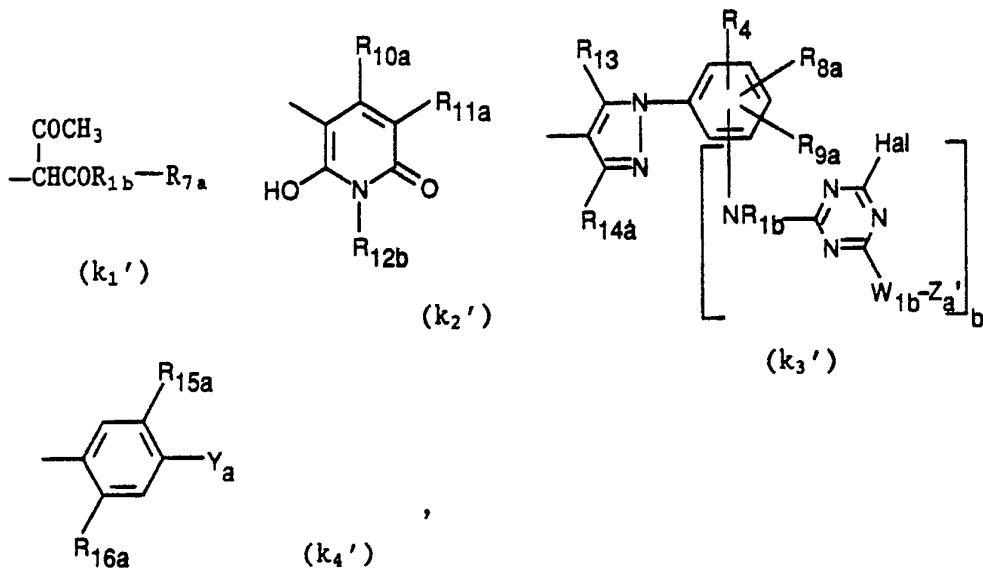
45

50

55

60

65



worin R_{1b} , R_4 , Y_a , Hal , W_{1b} und $\text{Z}_{a'}$ wie oben definiert sind,
 b für 0 oder 1; und R_{7a} für

30

35

40

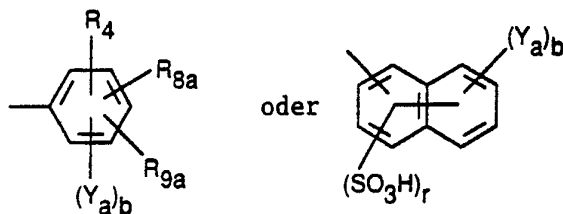
45

50

55

60

65



stehen, worin

R_4 , Y_a , b und r wie oben definiert sind,

R_{8a} für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor oder Sulfo, und

R_{9a} für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Chlor stehen;

R_{10a} für Methyl oder $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$,

R_{11a} für Wasserstoff, $-\text{CONH}_2$, Sulfo, $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ oder $-\text{CH}_2-Y_a$,

worin Y_a wie oben definiert ist, und

R_{12b} für Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Cyclohexyl oder $-\text{C}_{1-4}\text{Alkylen}-E_a$ stehen, worin E_a Carboxy, Sulfo, $-\text{OSO}_3\text{H}$, Hydroxy oder $-\text{NR}_{19a}\text{R}_{20a}$ bedeutet, worin jeder der Reste R_{19a} und R_{20a} unabhängig vonein-

ander Wasserstoff, Methyl, Äthyl, 2-Hydroxyäthyl oder Phenyl ($\text{C}_{1-2}\text{alkyl}$), oder

$-\text{NR}_{19a}\text{R}_{20a}$ Piperidino, Morpholino oder Piperazino bedeutet,

R_{8a} und R_{9a} wie oben definiert sind,

R_{13} für Hydroxy oder $-\text{NH}_2$,

R_{14a} für Methyl oder Carboxy;

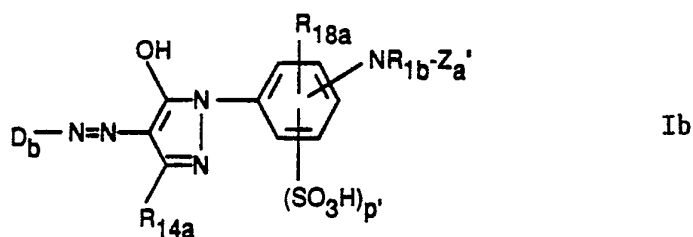
R_{15a} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy, und

R_{16a} für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, $-\text{NHCOCH}_3$ oder $-\text{NHCONH}_2$ stehen; für welche Verbindungen

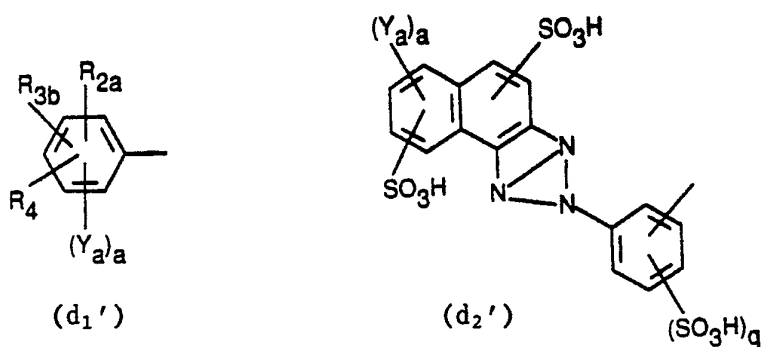
der Formel Ia die gleichen Beschränkungen (i) bis (iv) wie in Anspruch 1 für Verbindungen der Formel I

angeführt entsprechend zutreffen.

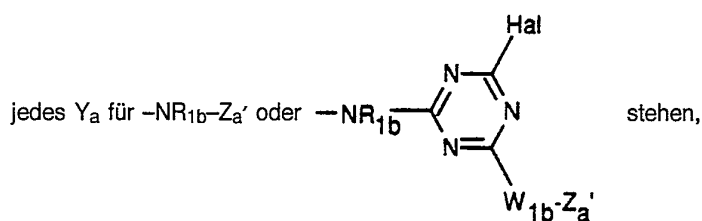
5. Verbindungen nach Anspruch 1, die der Formel Ib



10 entsprechen, und Salze davon, worin
D_b für einen der Reste (d₁') bis (d₄') oder (d₆') oder (d₇') steht,



30 worin
R_{2a} für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo,
R_{3b} für Wasserstoff, Methyl oder Methoxy,
R₄ für Wasserstoff oder Sulfo,
q für 1 oder 2,
35 a für 0 oder 1, und



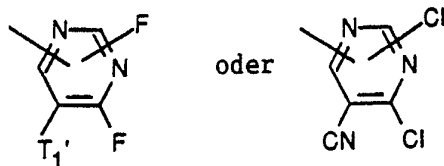
worin
jedes R_{1b} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl, und Hal Fluor oder Chlor bedeuten,

50 W_{1b} für -NR_{1b}-B_{1b}-NR_{1b}- oder steht, worin B_{1b} lineares oder verzweigtes C₂₋₃Alkylen,

55 -CH₂CH(OH)CH₂- oder und R_{17b} Wasserstoff oder Sulfo bedeuten; und

Z_a' für

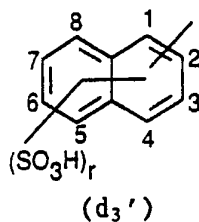
5



10

steht mit
T₁' als Wasserstoff oder Chlor;

15



20

worin r für 2 oder 3 steht und die Substituenten sich in den folgenden Stellungen befinden:

25

a) wenn die Azogruppe in Stellung 1 ist und r für 2 steht, befinden sich die Sulfogruppen in den Positionen 3,6; 3,8; 4,6 oder 4,8;

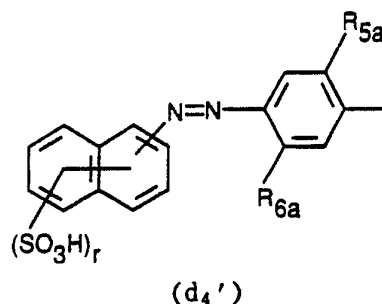
b) wenn die Azogruppe in Stellung 1 ist und r für 3 steht, befinden sich die Sulfogruppen in den Stellungen 3,6,8;

30

c) wenn die Azogruppe in Stellung 2 ist und r für 2 steht, befinden sich die Sulfogruppen in den Stellungen 1,5; 3,6; 4,8; 5,7 oder 6,8;

d) wenn die Azogruppe in Stellung 2 ist und r für 3 steht, befinden sich die Sulfogruppen in den Stellungen 3,6,8 oder 4,6,8;

35



40

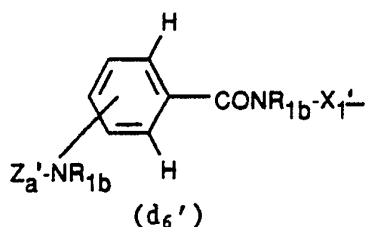
45

worin r für 2 oder 3 steht und die Sulfogruppen im Naphthylring sich in den gleichen Positionen wie oben für (d₃') gezeigt befinden,

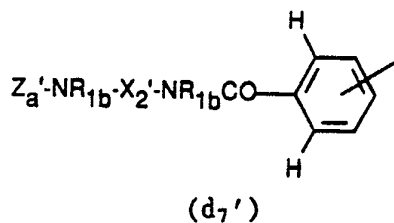
R_{5a} Wasserstoff, Methyl oder Methoxy, und

R_{6a} Wasserstoff, Methyl, Methoxy, -NHCOCH₃ oder -NHCONH₂ bedeuten;

50



55

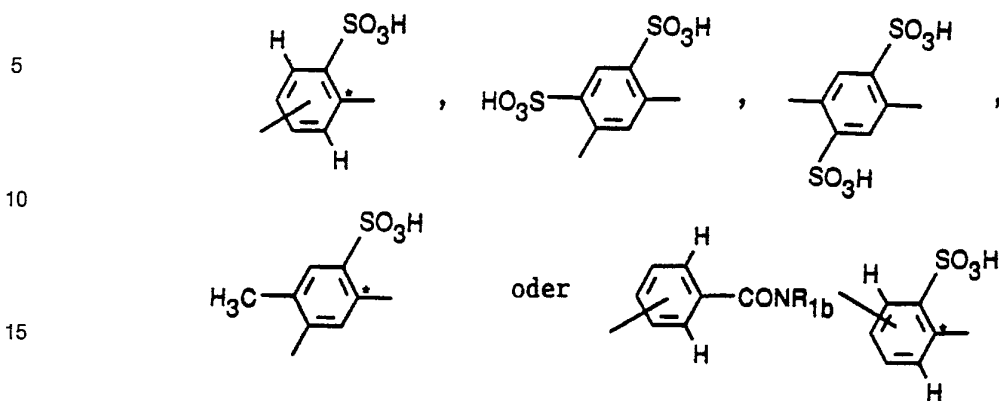


60

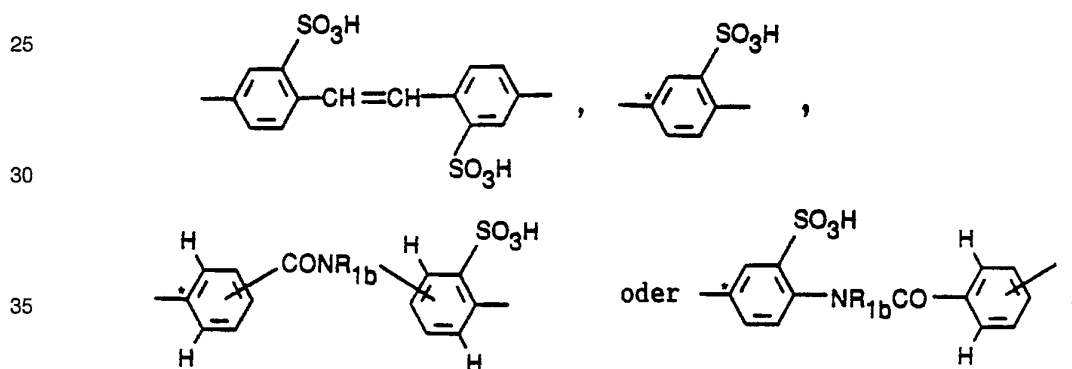
worin
jedes R_{1b} und Z_a' wie oben definiert ist,

65

X₁' für



steht, worin R_{1b} wie oben definiert ist und das mit * markierte C-Atom an die Azogruppe gebunden ist;
und
X₂' für



worin R_{1b} wie oben definiert ist und das mit * markierte C-Atom an die Z_a'-NR_{1b}-Gruppe gebunden ist;
R_{14a} für Methyl oder Carboxy,
R_{18a} für Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy, und
p' für 1 oder 2 stehen, und
R_{1b} und Z_a' wie oben definiert sind;
mit der Massgabe, dass
i) wenn D_b einen der Reste (d₁') bis (d₄') bedeutet, mindestens einer der Reste Z_a' für

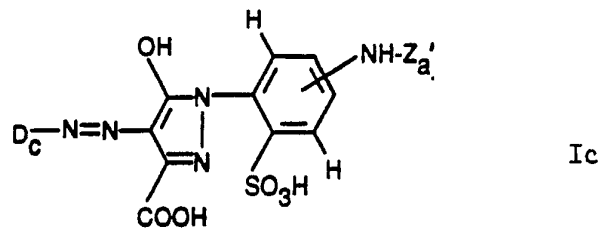


steht; und

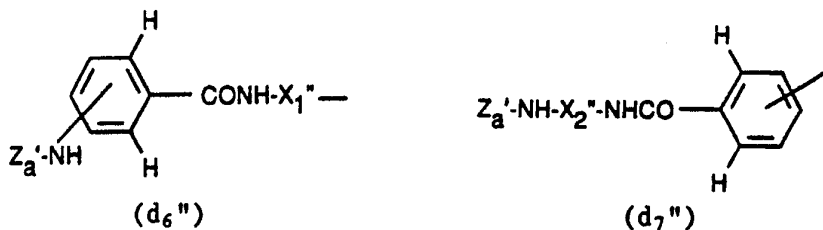
ii) wenn zwei Reste Z_a' vorliegen, diese identisch sind.

6. Verbindungen nach Anspruch 5, worin R_{14a} für Carboxy, R_{18a} für Wasserstoff, p' für 1, und jedes R_{1b} für Wasserstoff stehen.

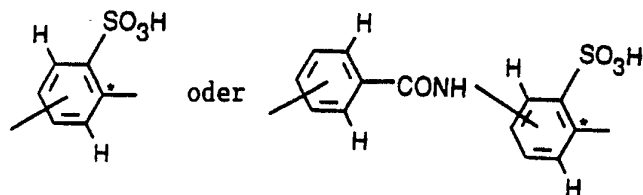
7. Verbindungen nach Anspruch 5, die der Formel Ic



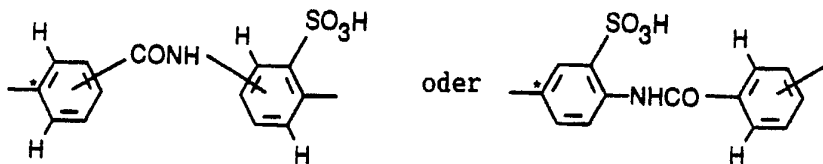
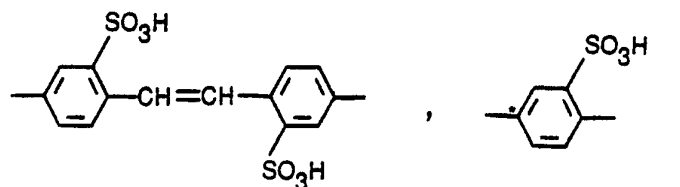
entsprechen, und Salze davon, worin
D_c einen der Reste (d₆'') und (d₇'') bedeutet,



worin
X₁'' für



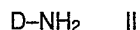
steht, in welchem das mit * markierte C-Atom an die Azogruppe gebunden ist;
X₂'' für



steht, in welchem das mit * markierte C-Atom an die Z_a'-NH-Gruppe gebunden ist;
jedes Z_a' wie in Anspruch 5 definiert ist und die zwei Reste Z_a' die gleiche Bedeutung haben.

8. Gemische von Verbindungen der Formel I, nach Anspruch 1, und deren Salzen.

9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, definiert in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Diazoniumsalz eines Amins der Formel II,

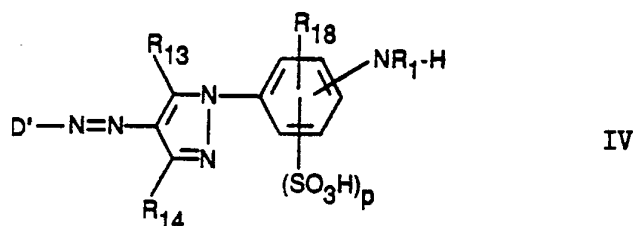


worin D wie in Anspruch 1 definiert ist, mit einer Verbindung der Formel III,



worin K wie in Anspruch 1 definiert ist, umsetzt.

10. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, definiert in Anspruch 1, worin D für (d₆) oder (d₇) steht und beide Z_a, die gleiche Bedeutung haben, wobei (d₆), (d₇) und Z_a wie in Anspruch 1 definiert sind, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der Formel IV,



worin D' für



steht und R₁, R₁₃, R₁₄, R₁₈, p, X₁ und X₂ wie in Anspruch 1 definiert sind, mit mindestens 2 Mol einer Verbindung Z_a-Hal, worin Hal für Fluor oder Chlor steht und Z_a wie oben definiert ist, umsetzt.