CH 634 088 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 09 B 1/40
C 09 B 1/44

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

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11) 634 088

(21) Gesuchsnummer: 3774/78

(22) Anmeldungsdatum: 07.04.1978

(24) Patent erteilt: 14.01.1983

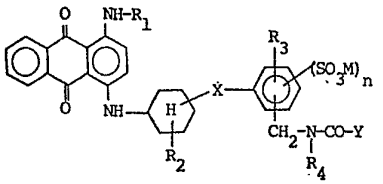
(45) Patentschrift veröffentlicht: 14.01.1983

(73) Inhaber:
Sandoz AG, Basel

(72) Erfinder:
Roland Wald, Huningue (FR)

(54) Anthrachinonverbindungen und deren Herstellung.

(57) Verbindungen der Formel

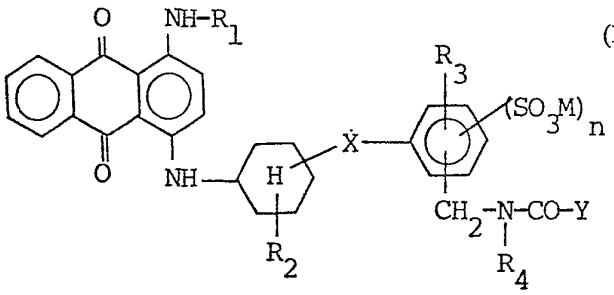


(I),

worin R_1 Alkyl oder Cycloalkyl,
R_2 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,
R_3 Wasserstoff oder Methyl,
R_4 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,
Y-CO- den Rest einer organischen Carbonsäure mit insgesamt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen
oder R_4 zusammen mit Y-CO- und dem benachbarten Stickstoffatom den N-gebundenen Rest des cyclischen Imids einer Dicarbonsäure mit insgesamt 4 bis 8 Kohlenstoffatomen,
X die direkte Bindung, $-CH_2-$, $-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H-$ oder $-CH_2-CH_2-$,
n 0 oder 1
und M Wasserstoff oder ein Äquivalent eines Kations bedeuten, deren Herstellung und deren Verwendung als Farbstoffe, insbesondere die Verwendung der Verbindungen, worin n = 1 ist, als Farbstoffe für natürliche und synthetische Polyamide.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der Formel



(I),

worin R_1 Alkyl oder Cycloalkyl,

R_2 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,

R_3 Wasserstoff oder Methyl,

R_4 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,

Y–CO– den Rest einer organischen Carbonsäure mit insgesamt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen

oder

R_4 zusammen mit Y–CO– und dem benachbarten Stickstoffatom den N-gebundenen Rest des cyclischen Imids einer Dicarbonsäure mit insgesamt 4 bis 8 Kohlenstoffatomen,

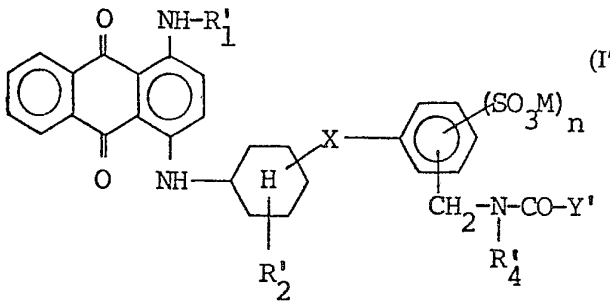
X die direkte Bindung,

$-CH_2-$, $-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H-$ oder $-CH_2-CH_2-$,

n 0 oder 1 und

M Wasserstoff oder ein Äquivalent eines Kations bedeuten.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1 der Formel

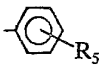


(I'),

worin

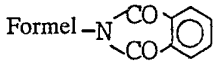
R'_1 primäres C_{1-9}-Alkyl, sekundäres C_{3-9}-Alkyl oder gegebenenfalls eine bis drei Methylgruppen tragendes Cyclohexyl,

R'_2 Wasserstoff oder zur NH-Gruppe para-ständiges Methyl,

Y' Cyclohexyl, gegebenenfalls halogensubstituiertes C_{1-7}-Alkyl oder C_{2-5}-Alkenyl oder einen Rest der Formel 

R'_4 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl

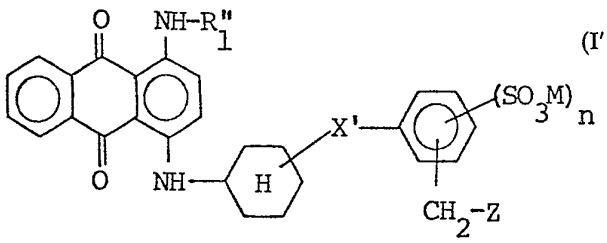
oder

R'_4 zusammen mit $-\underset{\displaystyle |}{N}-CO-Y'$ einen Rest der Formel 

und

R_5 Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom bedeuten.

3. Verbindungen gemäss Anspruch 2 der Formel



(I''),

worin

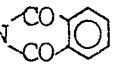
R''_1 sekundäres C_{3-9}-Alkyl oder gegebenenfalls eine bis drei Methylgruppen tragendes Cyclohexyl,

X' $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder $-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H-$,

Z einen Rest der Formel $-NH-CO-$,

$-NH-CO-CH=CH_2$, $-NH-CO-CH_2Hal$, $-NH-CO-\underset{\displaystyle Hal}{\overset{|}{C}}=CH_2$,

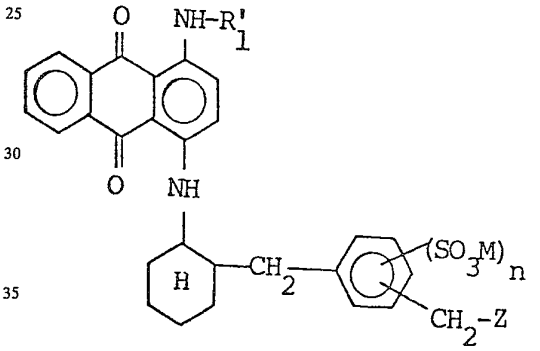
$-NH-CO-\underset{\displaystyle Hal}{\overset{|}{C}}=CH-CH_3$, $-NH-CO-\underset{\displaystyle Hal}{\overset{|}{C}}H-\underset{\displaystyle Hal}{\overset{|}{C}}H_2$,

oder $-N$

und

Hal Chlor oder Brom bedeuten.

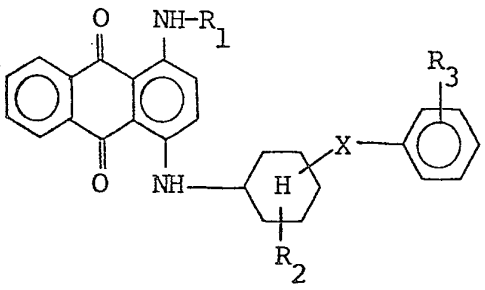
4. Verbindungen gemäss Anspruch 3 der Formel



(I'').

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäss Anspruch 1, worin n = 1 ist, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäss Anspruch 1, worin n = 0 ist, sulfoniert.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäss Anspruch 1, worin n = 0 ist, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



(II)

mit einer den Rest der Formel

$-CH_2-\underset{\displaystyle R_4}{\overset{|}{N}}-CO-Y$ (III)

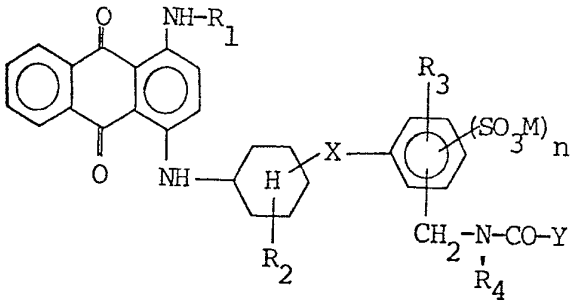
abgebenden Verbindung umsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als den Rest der Formel (III) abgebende Verbindung eine Verbindung der Formel



einsetzt.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel



(I),

worin

R_1 Alkyl oder Cycloalkyl,

R_2 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,

R_3 Wasserstoff oder Methyl,

R_4 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,

Y–CO– den Rest einer organischen Carbonsäure mit insgesamt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen

oder

R_4 zusammen mi Y–CO– und dem benachbarten Stickstoffatom den N-gebundenen Rest des cyclischen Imids einer Dicarbonsäure mit insgesamt 4 bis 8 Kohlenstoffatomen,

X die direkte Bindung,

$-CH_2-$, $-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-$ oder $-CH_2-CH_2-$,

n 0 oder 1

und

M Wasserstoff oder ein Äquivalent eines Kations bedeuten.

Der aliphatische Rest R_1 kann primär, sekundär oder tertiär sein und enthält vorteilhaft bis zu 12 Kohlenstoffatome. Steht R_1 für einen primären Alkylrest, so kann dieser linear oder vorzugsweise verzweigt sein und enthält vorteilhaft 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 9 Kohlenstoffatome; steht R_1 für sekundäres Alkyl, so enthält dieses vorteilhaft 3 bis 12, vorzugsweise 3 bis 9 Kohlenstoffatome; steht R_1 für einen tertiären Alkylrest, so enthält er vorteilhaft 4 bis 12 Kohlenstoffatome; steht R_1 für Cycloalkyl, so ist dieses vorteilhaft ein Cyclohexyl, das gegebenenfalls niedrige Alkylreste als Substituenten tragen kann und insgesamt vorzugsweise bis zu 9 Kohlenstoffatomen enthält, vorzugsweise steht Cycloalkyl für Cyclohexyl, das gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Methylreste als Substituenten trägt; unter den Cycloalkylresten sind insbesondere unsubstituiertes Cyclohexyl, 2-, 3-, oder 4-Methylcyclohexyl, 2,3-Dimethylcyclohexyl und 3,3,5-Trimethylcyclohexyl bevorzugt, wovon vor allem das unsubstituierte Cyclohexyl hervorzuheben ist. Vorteilhaft bedeutet R_1 primäres C_{1-9}- oder sekundäres C_{3-9}-Alkyl oder gegebenenfalls eine bis drei Methylgruppen tragendes Cyclohexyl, wovon sekundäres C_{3-9}-Alkyl und gegebenenfalls eine bis drei Methylgruppen tragendes Cyclohexyl bevorzugt sind.

Das Symbol R_2 steht vorteilhaft für Wasserstoff oder Methyl, wobei, wenn R_2 Methyl bedeutet; dieses sich vorzugsweise in para-Stellung zur NH-Gruppe befindet; besonders bevorzugt steht aber R_2 für Wasserstoff.

Der Substituent R_3 steht vorzugsweise für Wasserstoff.

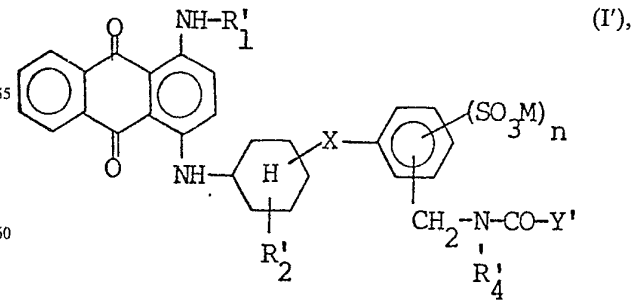
Ist der Rest R_4 nicht mit dem Rest Y zur Imidringbildung verbunden, so bedeutet R_4 vorzugsweise Wasserstoff. Bedeutet R_4 zusammen mit Y–CO– und mit dem benachbarten Stickstoffatom einen Imidrig, so ist dieser vorzugsweise ein Phthalimidring.

Der Rest Y kann alipahtisch, araliphatisch oder aromatisch sein und gegebenenfalls Heteroatome (Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel) enthalten und kann gegebenenfalls durch als Anione abspaltbare Substituenten substituiert sein; gegebenenfalls kann der Rest Y auch weitere nicht-ionogene Substituenten enthalten. Vorzugsweise enthält der Rest Y keine Heteroatome und keine weiteren Substituenten als gegebenenfalls als Anione abspaltbare Substituenten. Ist Y ein aromatischer Rest, so steht er vorteilhaft für Phenyl, Methylphenyl, Chlorphenyl oder Bromphenyl, wovon das unsubstituierte Phenyl besonders bevorzugt ist. Als aliphatische Reste Y kommen cycloaliphatische Reste in Betracht oder vorzugsweise offenkettige aliphatische Reste, welche gesättigt oder auch äthylenisch ungesättigt sein können. Ist Y ein Alkylrest, so enthält er vorteilhaft 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome und ist gegebenenfalls durch Chlor oder Brom substituiert; ist Y ein Alkenylrest, so enthält dieser vorteilhaft 2 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3 Kohlenstoffatome, ist gegebenenfalls durch Chlor oder Brom substituiert und enthält vorzugsweise die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen α und β. Ist der Alkyl- oder Alkenylrest durch Halogen substituiert, so befindet sich das Halogen vorzugsweise am α-Kohlenstoffatom des Restes, wobei dieses α-Kohlenstoffatom vorzugsweise nicht mehr als ein Halogen als Substituent trägt; gegebenenfalls kann ein zweites Halogenatom vorhanden sein, wenn der Alkyl- oder Alkenylrest Y 2 oder mehr Kohlenstoffatome enthält; Halogen steht hier für Chlor oder Brom, vorzugsweise für Chlor. Besonders bevorzugte Bedeutungen von Y sind Phenyl, Vinyl, Chlor- oder Brommethyl. α-Chlor- oder -Bromvinyl, α-Chlor- oder -Bromallyl und α,β-Dichlor- oder -Dibromäthyl. Ist Y ein cycloaliphatischer Rest, so ist er vorteilhaft Cyclohexyl.

Bedeutet X die direkte Bindung, so befindet sich diese vorzugsweise in para-Stellung zur –NH-Gruppe; vorteilhaft steht aber X für Methylen, Äthylen oder Äthyliden, wovon Methylen besonders bevorzugt ist; X kann an den Cyclohexylkern in ortho-, metha- oder para-Stellung zur Iminogruppe gebunden sein, wobei die ortho-Stellung bevorzugt ist, besonders wenn X Methylen bedeutet.

M steht für Wasserstoff oder für ein Äquivalent eines beliebigen bei anionischen Farbstoffen üblichen Kations, vorteilhaft für ein Alkalimetallkation oder ein Ammoniumkation, vorzugsweise Natrium, Lithium, Kalium, unsubstituiertes Ammonium oder Mono-, Di- oder Triäthanolammonium oder Mono-, Di- oder Triisopropanolammonium. In den erfindungsgemässen Farbstoffen steht M vorzugsweise für ein Kation, insbesondere für ein Alkalimetallkation.

Bevorzugte erfindungsgemässe Verbindungen entsprechen der Formel

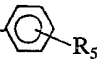


(I'),

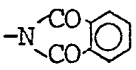
worin

R'_1 pirmäres C_{1-9}-Alkyl, sekundäres C_{3-9}-Alkyl oder gegebenenfalls eine bis drei Methylgruppen tragendes Cyclohexyl,

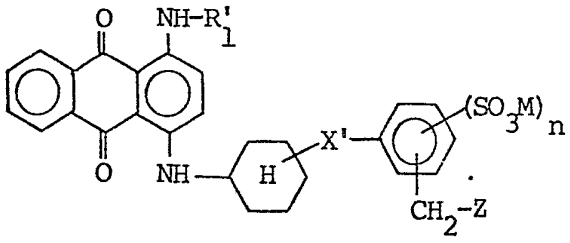
R'_2 Wasserstoff oder zur NH-Gruppe para-ständiges Methyl,

Y' Cyclohexyl, gegebenenfalls halogensubstituiertes C_{1-7}-Alkyl oder
C_{2-5}-Alkenyl oder einen Rest der Formel 

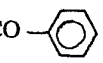
R'_4 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl
oder
R'_4 zusammen mit –N(–CO–Y')– einen Rest der

Formel 

und
R_5 Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom bedeuten, insbesondere der Formel

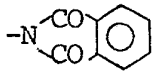
 (I''),

worin
R''_1 sekundäres C_{3-9}-Alkyl oder gegebenenfalls eine bis drei Methylgruppen tragendes Cyclohexyl,
X' $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ oder $-CH(CH_3)-$

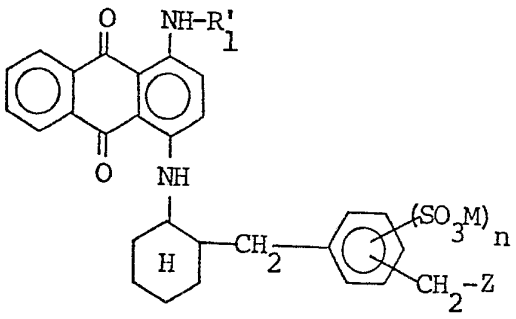
Z einen Rest der Formel ,

$-NH-CO-CH=CH_2$, $-NH-CO-CH_2Hal$,

$-NH-CO-C(Hal)=CH_2$, $-NH-CO-C(Hal)=CH-CH_3$,

$-NH-CO-CH(Hal)-CH_2(Hal)$ oder 

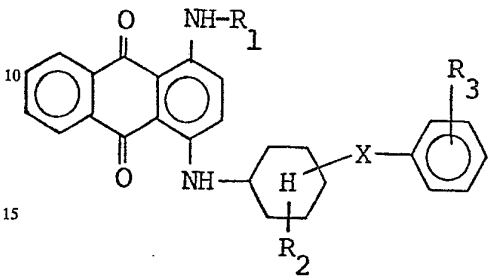
und
Hal Chlor oder Brom bedeuten, und vor allem der Formel

 (I'').

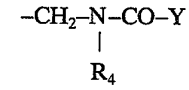
Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I), worin n = 1 ist, ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I), worin n = 0 ist, sulfoniert.

Die Sulfonierung erfolgt auf an sich bekannte Weise, vorteilhaft unter Verwendung von Oleum; das Oleum weist vorteilhaft eine Konzentration von 10 bis 65%, vorzugsweise 20 bis 50% auf; die Sulfonierungstemperatur beträgt vorteilhaft 0 bis 25 °C, vorzugsweise 0 bis 5 °C. Das Sulfonierungsprodukt kann auf an sich bekannte Weise vom Sulfonierungsmedium isoliert werden, vorteilhaft durch Giessen auf Eis, gewünschtenfalls anschliessende Neutralisation mit einer dem Rest M entsprechenden Base. Der hergestellte Farbstoff kann auf an sich bekannte Weise vom wässrigen Medium isoliert werden.

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I), worin n = 0 ist, ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

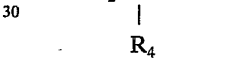
 (II)

mit einer den Rest der Formel

 (III)

abgebenden Verbindung umsetzt.

Als den Rest der Formel (III) abgebende Verbindungen kommen vorzugsweise die N-Methylolamide der Formel

 (IV)

in Betracht. Es können auch Verbindungen eingesetzt werden, die unter den Reaktionsbedingungen in Verbindungen der Formel (IV) übergeführt werden, wie z.B. die entsprechenden N-(Chlormethyl oder Brommethyl)amide, in denen das Chlor- oder Bromatom der N-gebundenen Chlor- oder Brommethylgruppe unter den Reaktionsbedingungen durch dei Hydroxygruppe ersetzt wird. Vorzugsweise werden aber direkt die N-Methylolverbindungen der Formel (IV) eingesetzt.

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel (II) mit den Rest der Formel (III) abgebenden Verbindungen erfolgt auf an sich bekannte Weise, vorteilhaft in 90 bis 100%iger, vorzugsweise 92 bis 98%iger Schwefelsäure, bei Temperaturen von 0 bis 30, vorzugsweise 15 bis 25 °C. Das Reaktionsprodukt der Formel (I), worin n = 0 ist, kann entweder vom Reaktionsgemisch auf an sich bekannte Weise, z.B. durch Giessen auf Eis, Filtrieren und gewünschtenfalls Neutralwaschen und Trocknen, isoliert werden oder kann im Reaktionsgemisch selbst durch Hinzufügen von Oleum in geeigneter Menge und Konzentration zu Verbindungen der Formel (I), worin n = 1 ist, wie oben beschrieben sulfoniert werden. Vorzugsweise wird aber das Reaktionsprodukt nach der Einführung des Restes der Formel (III) von der Mutterlauge isoliert und erst dann gewünschtenfalls weiter umgesetzt.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (I) haben Farbstoffcharakter und dienen zum Färben entsprechender Substrate. Die Verbindungen der Formel (I), worin n = 0 ist, können zum Färben von hydrophoben Substraten eingesetzt werden, z.B. Polyester, Viscose oder Polyolefinen oder noch von synthetischen Polyamiden; die Verbindungen der Formel (I), worin n = 1 ist, dienen zum Färben von mit anionischen Farbstoffen anfärbbaren Substraten, z.B. natürliche oder regenerierte Cellulose, natürlichen oder synthetischen Polyamiden, Polyurethanen oder basisch modifizierten Polyolefinen. Vorzugsweise wird natürliches oder synthetisches Polyamid mit den Verbindungen der Formel (I), worin n = 1 ist, gefärbt. Die zu färbenden Substrate können in einer beliebigen geeigneten Be-

arbeitungsform vorliegen, z.B. als Fasern oder faserbildende Polymeren; die Fasern können in einer beliebigen Barbeitungsform vorliegen, z.B. als lose Fasern, Filamente, Fäden, Gewebe, Gewirke, Teppiche, Filze, Vliese oder auch Halbfertig- oder Fertigware. Das Färben kann nach einer beliebigen geeigneten dem zu färbenden Substrat und dem gewünschten Effekt entsprechenden Methode durchgeführt werden, z.B. nach Ausziehverfahren, Klotzverfahren oder Druckverfahren, wovon Druckverfahren und insbesondere Ausziehverfahren bevorzugt sind.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe der Formel (I), worin n = 1 ist, sind vor allem in Form der entsprechenden Salze gut wasserlöslich, salzbeständig und hartwasserbeständig. Sie haben auch neutralziehenden Charakter, d.h. sie ziehen aus neutralem bis schwach saurem Färbeband auf synthetisches Polyamid gut auf.

Die erhaltenen Auszieh-, Klotz- und Druckfärbungen sind egal und brillant und zeichnen sich durch gute Allgemeinechtheiten, insbesondere Licht- und Nassechtheiten aus. Die erfindungsgemässen Farbstoffe geben Färbungen blauer Nuancen und können alleine oder auch im Gemisch mit Farbstoffen anderer Nuancen und vergleichbarer färberischer Eigenschaften verwendet werden.

In den oben erwähnten Färbeverfahren können die erfindungsgemässen Farbstoffe in einer beliebigen Konzentration eingesetzt werden, die z.B. bis zur Sättigungsgrenze des Substrates geht; so können z.B. die erfindungsgemässen Farbstoffe in sehr geringen Konzentrationen eingesetzt werden, wie sie z.B. zum Nuancieren von optischen Aufhellungen oder von sehr hellen Färbungen anderer Nuancen für blaue Farbstoffe üblich sind. Vorteilhaft werden Konzentrationen von 0,001 Gew.-%, bezogen auf das Substrat, bis zur Sättigungsgrenze eingesetzt; vorzugsweise werden Färbungen von 1/25 bis 7/1 Richttyptiefe erzeugt.

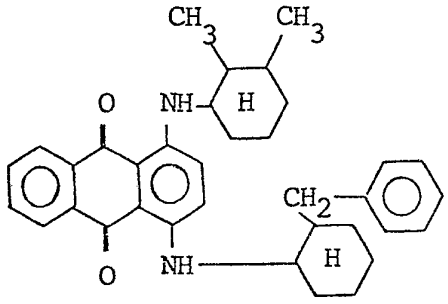
Die erfindungsgemässen Farbstoffe können in Form von Färbemitteln erwähnten Substrate eingesetzt werden; bevorzugt sind Färbemittel, die durch einen Gehalt an Verbindungen der Formel (I), worin n = 1 ist, gekennzeichnet sind, welche zum Färben von mit anionischen Farbstoffen anfärbbaren Substraten geeignet sind. Solche Mittel können neben dem Farbstoff der Formel (I) weitere übliche Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Coupagemittel, wobei bei den erfindungsgemässen Farbstoffen, worin n = 1 ist, nicht-salzartige Coupagemittel bevorzugt sind, wobei insbesondere Dextrin zu erwähnen ist.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (I), worin n = 0 ist, haben auch, wie bereits oben erwähnt, Farbstoffcharakter, werden aber vorzugsweise als Vorprodukte zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), worin n = 1 ist, eingesetzt.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die % Gew.-%; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

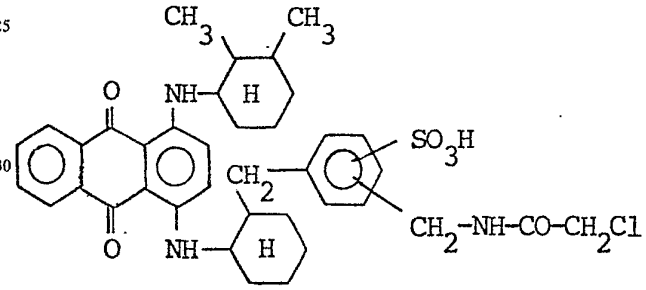
Beispiel 1

Man rührt ein Gemisch von 40 g 1-Methoxy-4-(2'-benzylcyclohexylamino)-anthrachinon und 120 ml 2,3-Dimethylcyclohexylamin während 10 Stunden bei einer Temperatur von 135°. Hierauf lässt man die Temperatur auf 50° sinken und gibt 100 ml Methanol zu. Man lässt das Gemisch erkalten, wobei das Reaktionsprodukt ausfällt. Nach dem Abfiltrieren und dem Waschen mit Methanol erhält man die Verbindung der Formel



10,4 g dieser Verbindung werden mit 3 g N-Methylol-chloracetamid gut vermischt und portionenweise in 50 g 95%ige Schwefelsäure bei einer Temperatur von 12 bis 14 °C eingetragen. Man rührt während 3 Stunden bei dieser Temperatur, dann werden 50 g 65%iges Oleum bei einer Temperatur von 0 bis 3° zugetropft und noch während 4 Stunden gerührt. Das Gemisch wird anschliessend auf Eis ausgeladen, der ausgefallene Farbstoff abfiltriert und mit einr 8%igen Kaliumchloridlösung gewaschen.

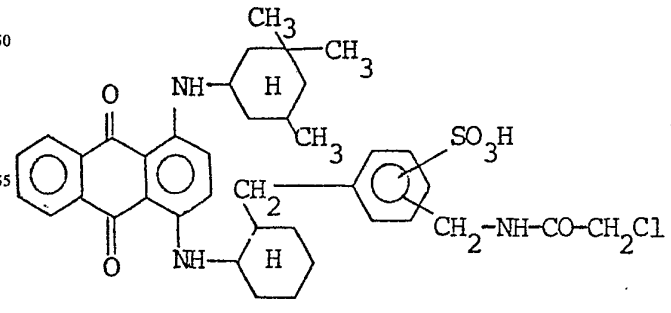
Der Farbstoff der Formel



wird mit wenig Wasser angeteigt und mit Kaliumhydroxyd auf einen pH-Wert von 7 gestellt und bei 50° im Vakuum getrocknet. Der Farbstoff ist sehr gut wasserlöslich und färbt Wolle und synthetische Polyamide in sehr brillanten blauen Farbtönen. Die Färbungen sind gut licht- und nassecht.

Beispiel 2

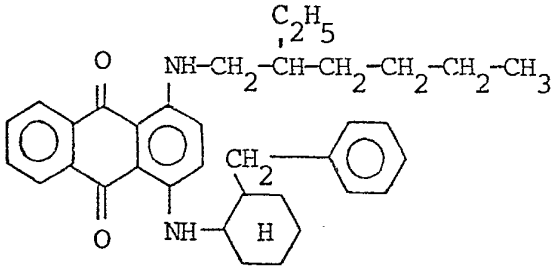
Verwendet man anstelle des im Beispiel 1 genannten 2,3-Dimethylcyclohexylamins die gleiche Menge 3,3,5-Trimethylcyclohexylamin, so erhält man nach den Angaben im Beispiel 1 den Farbstoff der Formel



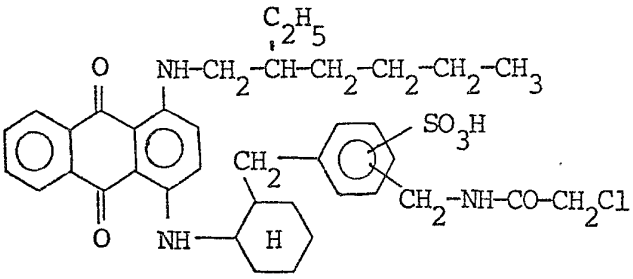
der als Kaliumsalz sehr gut wasserlöslich ist und Wolle und synthetische Polyamide in brillanten blauen Tönen färbt. Die Färbungen sind gut licht- und nassecht.

Beispiel 3

Man trägt eine homogene Mischung von 10,5 g der Verbindung der Formel



und 3 g N-Methylol-chloracetamid bei einer Temperatur von 18 bis 22° in 50 g 92%ige Schwefelsäure ein. Die Reaktionsmasse wird 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, dann auf Eis gegossen. Man filtriert die gebildete Fällung des Kondensationsproduktes ab und wäscht das Nutschgut mit Wasser, bis das Filtrat einen pH-Wert von 6,5 bis 7 aufweist. Das Produkt wird im Vakuum bei 60° getrocknet, dann in 50 g 25%igem Oleum bei 0 bis 5° gelöst. Man rührt noch 2 Stunden bei dieser Temperatur, dann wird die Sulfonierungsmasse auf Eis ausgeladen, dann filtriert man die gebildete Farbstoffällung ab und wäscht den Nutschkuchen mit einer 10%igen Natriumchloridlösung. Der Farbstoff der Formel



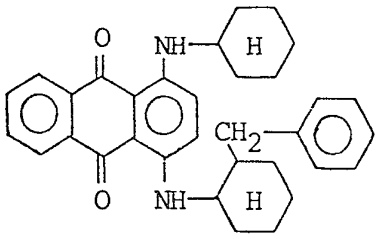
wird mit Wasser aufgenommen und mit Lithiumhydroxyd auf einen pH-Wert von 7 gestellt. Die Farbstofflösung wird in Vakuum bei 60° eingedampft.

Man erhält ein blaues Pulver, das auf Wolle und Nylon brillante blaue Färbungen von guten Nassechtheiten gibt. Der Farbstoff ist sehr leicht löslich in Wasser und ist weder salz- noch kalkempfindlich.

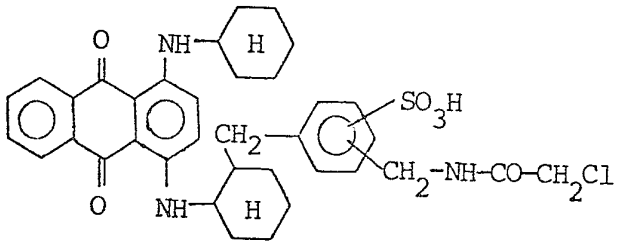
Auf analoge Weise wie im obigen Beispiel 3 beschrieben lässt sich das entsprechende Natriumsalz herstellen.

Beispiel 4

Ein Gemisch von 19 g Chinizarin, 5 g Leuko-chinizarin, 20 ml 2-Benzylcyclohexylamin und 80 ml Chlorbenzol wird unter einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 130° 10 Stunden gerührt. Hierauf gibt man 50 ml Cyclohexylamin zu und rührt das Ganze bei einer Temperatur von 125° während 12 Stunden. Dann lässt man die Temperatur auf 65° sinken und gibt 40 ml Äthylalkohol zu, wobei das Reaktionsprodukt ausfällt. Dieses wird abfiltriert und mit Äthylalkohol gewaschen. Nach der Umkristallisation in iso-Propanol erhält man das Produkt der Formel

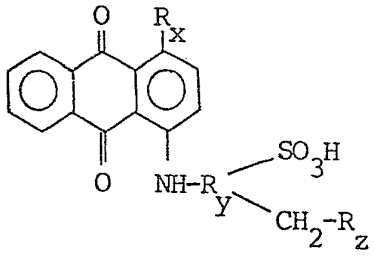


wovon 10 g homogen mit 3 g N-Methylol-chloracetamid vermischt werden und nach den Angaben im Beispiel 3 zu dem Farbstoff der Formel



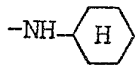
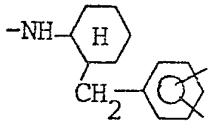
umgesetzt werden. Der Farbstoff ist sehr gut wasserlöslich, färbt Wolle und Textilgut aus synthetischen Polyamiden aus neutralem bis schwach saurem Bade sehr gleichmässig, gut licht- und nassecht, wie z.B. wasser-, wasch- und schweissecht sowie hervorragend walkecht.

In der folgenden Tabelle sind weitere Anthrachinonfarbstoffe mit ähnlichen Eigenschaften genannt, die analog den Angaben des Beispiels 3 hergestellt werden können und in Form der freien Säuren der Formel

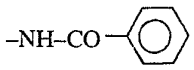
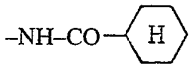
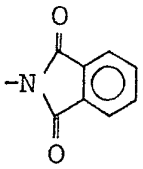
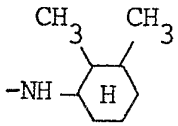
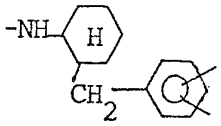
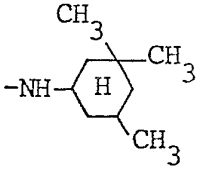
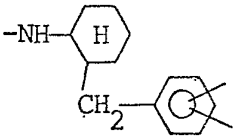
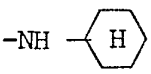
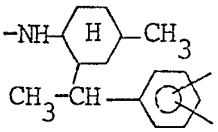
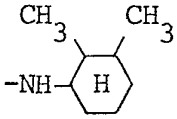
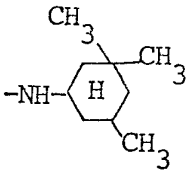
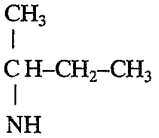
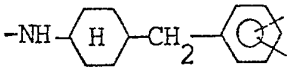
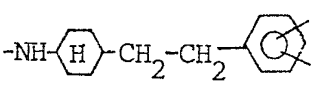
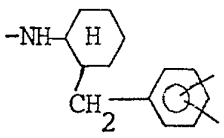


entsprechen. Sie färben Wolle und Nylon in brillanten blauen Farbtönen.

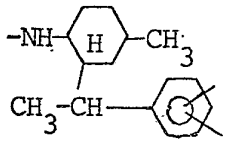
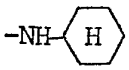
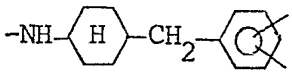
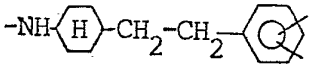
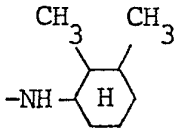
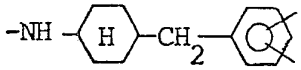
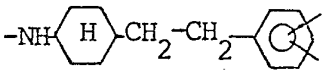
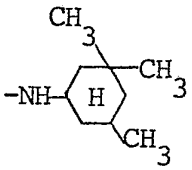
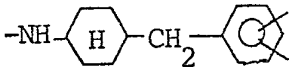
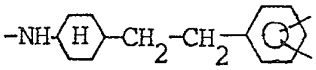
Tabelle

Bsp. Nr.	$-R_x$	$-NH-R_y$	$-R_z$
5			$-NH-CO-CH_2Br$
6	do.	do.	$-NH-CO-CH=CH_2$
7	do.	do.	$-NH-CO-C(Cl)=CH_2$

(Fortsetzung)

Bsp. Nr.	$-R_x$	$-NH-R_y<$	$-R_z$
8	do.	do.	$-NH-CO-C(Br)=CH_2$
9	do.	do.	$-NH-CO-CH(Cl)-CH_2-Cl$
10	do.	do.	$-NH-CO-CH_2-CH_3$
11	do.	do.	$-NH-CO-CH_2CH_2CH_3$
12	do.	do.	
13	do.	do.	
14	do.	do.	
15 bis 24			wie Beispiele 5 bis 14
25 bis 34			wie Beispiele 5 bis 14
35			$-NH-CO-CH_2Cl$
36		do.	$-NH-CO-CH_2Cl$
37		do.	$-NH-COCH_2Cl$
38			$-NH-CO-CH_2Cl$
39	do.		$-NH-CO-CH_2Cl$
40	do.		$-NH-CO-CH_2Cl$

(Fortsetzung) *Tabelle*

Bsp. Nr.	$-R_x$	$-NH-R_y<$	$-R_z$
41	do.		$-NH-CO-CH_2Cl$
42			$-NH-CO-CH_2Cl$
43	do.		$-NH-CO-CH_2Cl$
44			$-NH-CO-CH_2Cl$
45	do.		$-NH-COCH_2Cl$
46			$-NH-COCH_2Cl$
47	do.		$-NH-COCH_2Cl$

In der folgenden Färbevorschrift werden die Farbstoffe in mit Dextrin zu 50% Aktivsubstanzgehalt coupierte Form eingesetzt; die angegebene Farbstoffmenge bezieht sich auf die Aktivsubstanz (Farbstoff).

Färbevorschrift

In 6000 Teilen Wasser von 40° löst man 1 Teil des nach Beispiel 1 hergestellten Farbstoffes und gibt 4 Teile Ammoniumsulfat hinzu. In dieses Färbebad gibt man 100 Teile Garn aus synthetischem Polyamid (Nylon 66), erhitzt innerhalb von 30 Minuten zum Sieden und hält eine Stunde bei Kochtemperatur. Schliesslich wird das Garn gespült und getrocknet. Die Fasern sind brillant blau und echt gefärbt.

Färbt man Wolle nach dem obigen Verfahren, so erhält man auch eine gute Färbung.

Auf analoge Weise wie der Farbstoff von Beispiel 1 können die Farbstoffe der Beispiele 2 bis 47 eingesetzt werden.