



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 B 62/032
C 09 B 45/24



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

629 525

②① Gesuchsnummer: 9232/77

②② Anmeldungsdatum: 26.07.1977

③③ Priorität(en): 31.07.1976 DE 2634497

②④ Patent erteilt: 30.04.1982

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.04.1982

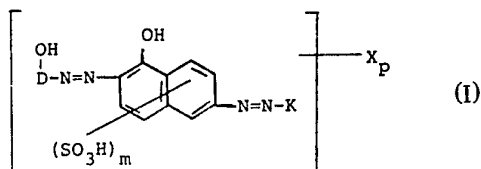
⑦③ Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

⑦② Erfinder:
Dr. Horst Jäger, Leverkusen 1 (DE)

⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Verfahren zur Herstellung neuer Reaktivfarbstoffe.**

⑤⑦ Es werden neue Kupfer-, Kobalt- und Chromkomplexe von Disazofarbstoffen der Formel

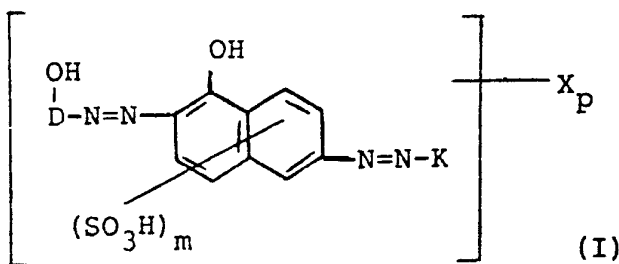


worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind, hergestellt. Diese Metallkomplexe werden erhalten, indem man die Disazofarbstoffe der Formel I mit Kupfer-, Kobalt- oder Chrom- abgebenden Mitteln behandelt.

Die erhaltenen Farbstoffe können zum Färben und Bedrucken von Hydroxyl- oder Amidgruppen enthaltenden Materialien verwendet werden.

PATENTANRPÜCHE

Verfahren zur Herstellung von neuen Kupfer-, Kobalt- und Chromkomplexen von Disazofarbstoffen der Formel



worin

D = Phenylen, Naphthylen, gegebenenfalls substituiert durch Halogen, Methyl-, Methoxy-, Carbonsäure-, Nitro-, Acetylaminogruppen und Sulfonsäuregruppen

m = 1 oder 2

K = Rest einer Kupplungskomponente

X = -B-N-Z

|
R

B = direkte Bindung oder zweiwertiges Brückenglied

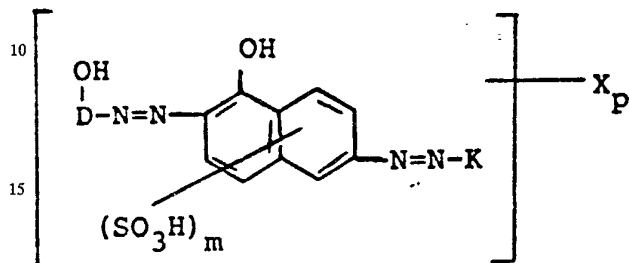
R = Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl

Z = Rest einer heterocyclischen Reaktivkomponente

p = 1 oder 2

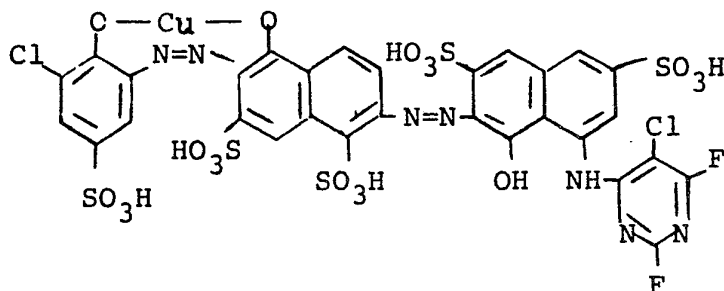
bedeutet,

5 wobei X an K und/oder D gebunden ist und die OH-Gruppe in D in o-Stellung zur Azobrücke steht, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe der Formel



20 worin D, K, X, p und m die oben angegebene Bedeutung haben mit Kupfer-, Kobalt- oder Chrom-abgebenden Mitteln behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Kupferkomplex des Farbstoffes, der in Form der freien Säure die folgende Formel



aufweist, herstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Kupferkomplex eines Farbstoffs herstellt, dessen Diazokomponente 2-Amino-1-Oxy-4-nitro-6-sulfobenzol, dessen Mittelkomponente 1-Oxy-6-amino-3,5-disulfo-naphthalin und dessen Endkomponente 1-Oxy-8-(2', 4'-difluor-5'-chlorpyrimidinyl-6'-amino)-3,6-disulfo-naphthalin sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Kupferkomplex eines Farbstoffs herstellt, dessen Diazokomponente 2-Amino-1-Oxy-4,6-disulfobenzol, dessen Mittelkomponente 1-Oxy-6-amino-3-sulfo-naphthalin und dessen Endkomponente 1-Oxy-8-(2', 4'-difluor-5'-chlor-pyrimidinyl-6'-amino)-3,6-disulfo-naphthalin sind.

D = Phenylen, Naphthylen, gegebenenfalls substituiert durch Halogen, Methyl-, Methoxy-, Carbonsäure-, Nitro-, Acetylaminogruppen und Sulfonsäuregruppen

m = 1 oder 2

K = Rest einer Kupplungskomponente

X = -B-N-Z

|
R

B = direkte Bindung oder zweiwertiges Brückenglied

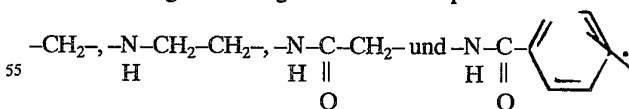
R = Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl

Z = Rest einer heterocyclischen Reaktivkomponente

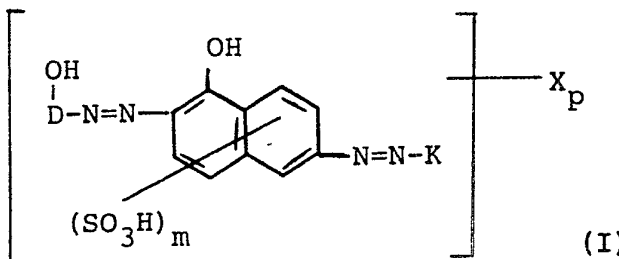
p = 1 oder 2

50 bedeutet, wobei X an K und/oder D gebunden ist und die OH-Gruppe in D in o-Stellung zur Azobrücke steht.

Zweiwertige Brückenglieder B sind beispielsweise

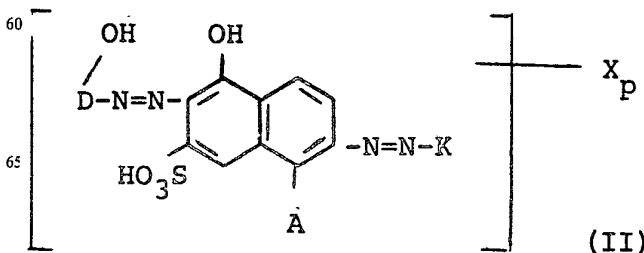


Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung neuer Kupfer-, Kobalt- und Chromkomplexe von Disazofarbstoffen der Formel



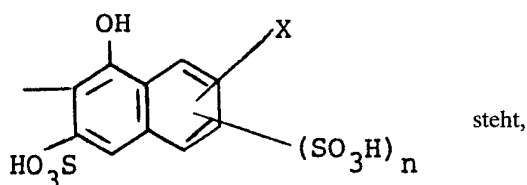
worin

Bevorzugte Farbstoffe sind die Kupfer-, Kobalt- und Chromkomplexe der Farbstoffe der Formel



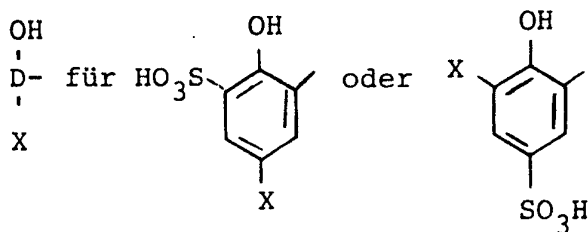
worin D, K, X und p die oben angegebene Bedeutung haben und A für Wasserstoff oder eine Sulfonsäuregruppe steht; besonders bevorzugt sind solche, in denen A für eine Sulfonsäuregruppe steht. Weitere bevorzugte Farbstoffe sind solche der Formel I oder II, in denen X für einen Halogenpyrimidinyl-, insbesondere 2,4-Difluor-5-chlor-pyrimidinyl-6-Rest, einen Halogentriazinyl-, insbesondere Chlor- bzw. Fluor-triazinylrest oder einen 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonylrest steht.

Weitere bevorzugte Farbstoffe sind solche der Formeln I oder II, in denen D für einen gegebenenfalls durch Chlor oder Nitrogruppen substituierten Sulfophenyl-, einen Disulfophenyl-, einen gegebenenfalls durch Nitrogruppen substituierten Sulfonaphthyl-, einen Disulfonaphthyl- oder Trisulfonaphthylrest steht und -K-X für



worin X die angegebene Bedeutung hat und n für 0 oder 1 steht.

Weitere bevorzugte Farbstoffe sind solche der Formeln I oder II, in denen K für den Rest einer gegebenenfalls durch Acetyl- oder Benzoylaminogruppe substituierten Hydroxynaphthalinmono-, di- oder trisulfonsäure steht und



steht, worin X die angegebene Bedeutung hat.

Bevorzugte Farbstoffe sind im übrigen die Kupferkomplexe.

Unter Reaktivgruppen Z werden solche Gruppierungen verstanden, die eine oder mehrere reaktive Gruppen oder abspaltbare Substituenten aufweisen, welche beim Aufbringen der Farbstoffe auf Cellulosematerialien in Gegenwart säurebindender Mittel und gegebenenfalls unter Einwirkung von Temperatur mit den Hydroxylgruppen oder Cellulose oder bei Aufbringen auf Wolle mit den Amidgruppen der Wolle unter Ausbildung kovalenter Bindungen zu reagieren vermögen. Derartige Reaktivgruppen sind aus der Literatur in grosser Zahl bekannt. Die im folgenden angegebenen Gruppierungen stellen daher nur eine Auswahl der möglichen Reaktivgruppen in den neuen Farbstoffen dar. Geeignete Reaktivgruppen sind u. a. solche, die mindestens einen reaktiven Substituenten an einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring gebunden enthalten, wie an einen Monazin-, Diazin-, Triazin-, z.B. Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Thiazin-, Oxazin oder asym. oder sym. Triazin-Ring, oder an ein derartiges Ringsystem, welches einen oder mehrere ankondensierte aromatische Ringe aufweist, wie ein Chinolin-, Phthalazin-, Cinnolin-, Chinazolin-, Chinoxalin-, Acridin-, Phenazin- und Phenanthridin-Ringsystem; die 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringe, welche mindestens einen reaktiven Substituenten aufweisen, sind demnach bevorzugt solche, die ein oder mehrere Stickstoffatome enthalten und 5- oder bevorzugt 6-gliedrige carbocyclische Ringe ankondensiert enthalten können. Unter den reaktiven Substituenten am Heterocyclus sind beispielsweise zu erwähnen Halogen (Cl, Br oder F), Ammonium, einschliesslich Hydrazinium, Sul-

fonium, Sulfonyl, Azido-(N₃), Cyan, Rhodanido, Thio, Thioäther, Oxyäther, Sulfinsäure und Sulfonsäure sowie



5 Dialkylphosphonsäurereste ((RO)₂P-) und Benzthiazolyl-(2)-mercapto-reste.

Im einzelnen sind beispielsweise zu nennen Mono- oder Di-halogen-sym.-triazinylreste, insbesondere die Mono- oder Dichlor- und die Monofluor-sym.-triazinylreste z.B. 2, 4-Dichlor-triazinyl-6, 2,4-Dibromtriazinyl-6, 2-Amino-4-chlortriazinyl-6, 2-Alkyl-amino-4-chlortriazinyl-6, wie 2-Methylamino-4-chlortriazinyl-6, 2-Methylamino-4-fluortriazinyl-6, 2-Äthylamino- oder 2-Propylamino-4-chlortriazinyl-6, 2-β-Oxäthylamino-4-chlortriazinyl-6, 2-Di-β-oxäthylamino-4-chlortriazinyl-6 und die entsprechenden Schwefelsäurehalbester, 2-Diäthylamino-4-chlortriazinyl-6, 2-Morpholino- oder 2-Piperidino-4-chlortriazinyl-6, 2-Cyclohexylamino-4-chlortriazinyl-6, 2-Arylamino- und subst. Arylamino-4-chlortriazinyl-6, wie 2-Phenylamino-4-chlortriazinyl-6, 2-(o-, m- oder p-Sulfophenyl)-amino-4-chlortriazinyl-6, 2-(2', 5'-Disulfophenyl)-amino-4-chlortriazinyl-6, 2-Alkoxy-4-chlortriazinyl-6, wie 2-Methoxy-, -Äthoxy- oder -Methoxyäthoxy-4-chlortriazinyl-6, 2-(Phenylsulfonylmethoxy)-4-chlortriazinyl-6, 2-Aryloxy- und subst. Aryloxy-4-chlortriazinyl-6, wie 2-Phenoxy-4-chlortriazinyl-6, 2-(p-Sulfophenyl)-oxy-4-chlortriazinyl-6, 2-(o-, m- oder p-Methyl- oder Methoxyphenyl)-oxy-4-chlortriazinyl-6, 2-Alkylmercapto- oder 2-Arylmercapto- oder 2-(subst. Aryl)-mercapto-4-chlortriazinyl-6, wie 2-(β-Hydroxyäthyl)-mercapto-4-chlortriazinyl-6, 2-Phenylmercapto-4-chlortriazinyl-6, 2-(4'-Methylphenyl)-mercapto-4-chlortriazinyl-6, 2-(2', 4'-Dinitro)-phenylmercapto-4-chlortriazinyl-6, 2-Amino-4-sulfotriazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Sulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(o-, m-, p-Methylphenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Methylamino-4-fluor-triazinyl-6, 2-(2', 5'-Disulfophenyl)-amino-4-fluor-triazinyl-6, 2-Phenylamino-4-fluor-triazinyl-6.

Mono-, Di- oder Trihalogenpyrimidylreste, wie 2,4-Dichlor-pyrimidyl-6, 2,4,5-Trichlorpyrimidyl-6, 2,4-Dichlor-5-nitro- oder -5-methyl- oder -5-carboxymethyl- oder -5-carboxy- oder -5-cyano- oder -5-vinyl- oder -5-sulfo- oder -5-mono-, -di- oder -trichlormethyl- oder -5-carboalkoxy-pyrimidyl-6, 2,6-Dichlorpyrimidin-4-carbonyl, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonyl, 2-Chlor-4-methylpyrimidin-5-carbonyl, 2-Methyl-4-chlorpyrimidin-5-carbonyl, 2-Methylthio-4-fluorpyrimidin-5-carbonyl, 6-Methyl-2,4-dichlorpyrimidin-5-carbonyl, 2,4,6-Trichlorpyrimidin-5-carbonyl, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-sulfonyl, 2-Fluor-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-chlor-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5,6-dichlor-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-methyl-4-pyrimidinyl, 2,5-Difluor-6-methyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-methyl-6-chlor-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-nitro-6-chlor-4-pyrimidinyl, 5-Brom-2-fluor-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-cyan-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-methyl-4-pyrimidinyl, 2,5,6-Trifluor-4-pyrimidinyl, 5-Chlor-6-chlormethyl-2-fluor-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-brom-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-brom-6-methyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-brom-6-chlormethyl-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-chlormethyl-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-nitro-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-methyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-chlor-6-methyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-chlor-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-chlor-4-pyrimidinyl, 6-Trifluormethyl-5-chlor-2-fluor-4-pyrimidinyl, 6-Trifluormethyl-2-fluor-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-nitro-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-trifluormethyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-methylsulfonyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-phenyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-carbonamido-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-carbomethoxy-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-brom-6-trifluormethyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-carbonamido-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-carbomethoxy-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-phenyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-cyan-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-methylsulfonyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-sulfonamido-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-chlor-6-carbomethoxy-4-pyri-

midinyl, 2,6-Difluor-5-trifluormethyl-4-pyrimidinyl,

2-Chlorchinoxalin-3-carbonyl, 2- oder 3-Monochlorchinoxalin-6-carbonyl, 2- oder 3-Monochlorchinoxalin-6-sulfonyl, 2,3-Dichlor-chinoxalin-6-carbonyl, 2,3-Dichlorchinoxalin-6-sulfonyl, 1,4-Dichlorphthalazin-6-sulfonyl oder -6-carbonyl, 2,4-Dichlorchinazolin-7- oder -6-sulfonyl oder -carbonyl, 2- oder 3- oder 4-(4', 5'-Dichlorpyridazon-6'-yl-1')-phenylsulfonyl oder -carbonyl, β -(4', 5'-Dichlorpyridazon-6'-yl-1')-äthyl-carbonyl, N-Methyl-N-(2,4-dichlortriazinyl-6)-carbamyl, N-Methyl-N-(2-methylamino-4-chlortriazinyl-6)-carbamyl, N-Methyl-N-(2-dimethylamino-4-chlortriazinyl-6)-carbamyl, N-Methyl- oder N-Äthyl-N-(2,4-dichlortriazinyl-6)-aminoacetyl, N-Methyl-N-(2,3-dichlorchinoxalin-6-sulfonyl)-aminoacetyl, N-Methyl-N-(2,3-dichlorchinoxalin-6-carbonyl)-aminoacetyl,

sowie die entsprechenden Brom- und Fluor-Derivate der vorerwähnten chloresubstituierten heterocyclischen Reste;

sulfonylgruppenhaltige Triazinreste, wie 2,4-Bis-(phenylsulfonyl)-triazinyl-6, 2-(3'-Carboxyphenyl)-sulfonyl-4-chlortriazinyl-6, 2-(3'-Sulfoxyphenyl)-sulfonyl-4-chlortriazinyl-6, 2,4-Bis-(3'-carboxyphenylsulfonyl-1')-triazinyl-6;

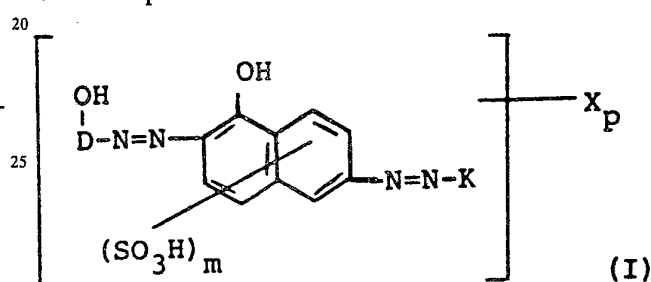
sulfonylgruppenhaltige Pyrimidinringe, wie 2-Carboxymethyl-sulfonyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-6-methyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-6-äthyl-pyrimidinyl-4, 2-Phenylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4, 2,6-Bis-methylsulfonyl-pyrimidinyl-4, 2,6-Bis-methylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4, 2,4-Bis-methylsulfonyl-pyrimidin-5-sulfonyl, 2-Methylsulfonyl-pyrimidinyl-4, 2-Phenylsulfonyl-pyrimidinyl-4, 2-Trichlor-methylsulfonyl-6-methyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-brom-6-methyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-äthyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-chlormethyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-4-chlor-6-methylpyrimidin-5-sulfonyl, 2-Methylsulfonyl-5-nitro-6-methyl-pyrimidinyl-4, 2,5,6-Tris-methyl-sulfonyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5,6-dimethyl-pyrimidinyl-4, 2-Äthylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-6-chlor-pyrimidinyl-4, 2,6-Bis-methylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-6-carboxy-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-sulfo-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-6-carbomethoxy-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-carboxy-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-cyan-6-methoxy-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4, 2-Sulfoäthylsulfonyl-6-methyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-5-brom-pyrimidinyl-4, 2-Phenylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4, 2-Carboxymethylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4, 2-Methylsulfonyl-6-chlorpyrimidin-4- und -5-carbonyl, 2,6-Bis-(methylsulfonyl)-pyrimidin-4- oder -5-carbonyl, 2-Äthylsulfonyl-6-chlorpyrimidin-5-carbonyl, 2,4-Bis-(methylsulfonyl)-pyrimidin-5-sulfonyl, 2-Methylsulfonyl-4-chlor-6-methylpyrimidin-5-sulfonyl oder -carbonyl;

ammoniumgruppenhaltige Triazinringe, wie 2-Trimethylammonium-4-phenylamino- oder -4-(o-, m- oder p-sulfoxyphenyl)-amino-triazinyl-6, 2-(N,N-Dimethylhydrazinium)-4-phenylamino- oder -4-(o-, m- oder p-sulfoxyphenyl)-amino-triazinyl-6, 2-(N'-Isopropyliden-N,N-dimethyl)-hydrazinium-4-phenylamino- oder -4-(o-, m- oder p-sulfoxyphenyl)-amino-triazinyl-5, 2-N-Aminopyrrolidinium- oder 2-N-Aminopiperidinium-4-phenylamino- oder -4-(o-, m- oder p-sulfoxyphenyl)-amino-triazinyl-6,

ferner 4-Phenylamino- oder 4-(Sulfonylamino)-triazinyl-6-Reste, die in 2-Stellung über eine Stickstoffbindung das 1,4-Bis-aza-bicyclo-[2,2,2]-octan oder das 1,2-Bis-aza-bicyclo-[0,3,3]-octan quartär gebunden enthalten, 2-Pyridinium-4-phenylamino- oder -4-(o-, m- oder p-sulfoxyphenyl)-amino-triazinyl-6- sowie entsprechende 2-Onium-triazinyl-6-Reste, die in 4-Stellung durch Alkylamino-, wie Methylamino-, Äthylamino- oder β -Hydroxyäthylamino-, oder Alkoxy-, wie Methoxy- oder

Äthoxy-, oder Aroxy-, wie Phenoxy- oder Sulfoxyphenoxy-Gruppen substituiert sind;

2-Chlorbenzthiazol-5- oder -6-carbonyl oder -5- oder -6-sulfonyl, 2-Arylsulfonyl- oder -Alkylsulfonylbenzthiazol-5- oder -6-carbonyl oder -5- oder -6-sulfonyl, wie 2-Methylsulfonyl- oder 2-Äthylsulfonyl-benzthiazol-5 oder -6-sulfonyl oder -carbonyl, 2-Phenylsulfonyl-benzthiazol-5- oder -6-sulfonyl oder -carbonyl und die entsprechenden im ankondensierten Benzolring Sulfoxygruppen enthaltenden 2-Sulfonyl-benzthiazol-5- oder -6-carbonyl oder -sulfonyl-Derivate, 2-Chlor-benzoxazol-5- oder -6-carbonyl oder -sulfonyl, 2-Chlor-benzimidazol-5- oder -6-carbonyl oder -sulfonyl, 2-Chlor-1-methyl-benzimidazol-5- oder -6-carbonyl oder -sulfonyl, 2-Chlor-4-methylthiazol-(1,3)-5-carbonyl oder -4- oder -5-sulfonyl, N-Oxyd des 4-Chlor- oder 4-Nitro-chinolin-5-carbonyl, 3,5-Dichlor-isothiazol-(1,2)-4-carbonyl, 3,5-Bis-methylsulfonyl-isothiazol-(1,2)-4-carbonyl, Benzthiophen-S-dioxid-5- oder -6-sulfonyl, Das Verfahren zur Herstellung von Kupfer-, Kobalt- und Chromkomplexe von Disazofarbstoffen der Formel



worin

D = Phenylen, Naphthylen, gegebenenfalls substituiert durch Halogen, Methyl-, Methoxy-, Carbonsäure-, Nitro-, Acetyl-amino- und Sulfonsäuregruppen

m = 1 oder 2

K = Rest einer Kupplungskomponente

R

X = -B-N-Z

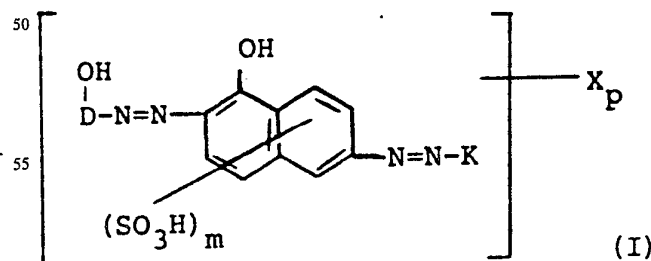
B = direkte Bindung oder zweiwertiges Brückenglied

R = Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl

Z = Rest einer heterocyclischen Reaktivkomponente

p = 1 oder 2

bedeutet, wobei X an K und/oder D gebunden ist und wobei die OH-Gruppe in D in o-Stellung zur Azobridge steht, ist dadurch gekennzeichnet, dass man die metallfreien Farbstoffe der Formel

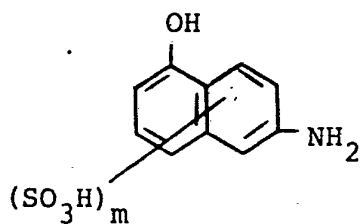


worin D, m, K, X und p die oben angegebene Bedeutung haben, mit Kupfer-, Kobalt- oder Chrom- abgebenden Mitteln behandelt.

Die metallfreien Farbstoffe I können so hergestellt werden, dass man zunächst Diazoverbindungen der Amine

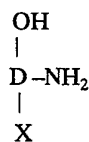


mit Kupplungskomponenten

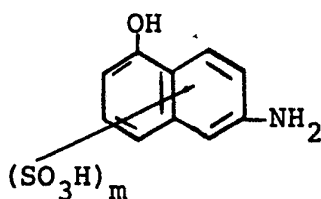


vereinigt, den Aminoazofarbstoff diazotiert und auf Kupplungskomponenten der Formel H-K-X kuppelt.

Zu metallfreien Farbstoffen I kann man auch gelangen, wenn man zunächst Diazoverbindungen der Amine



auf Kupplungskomponenten

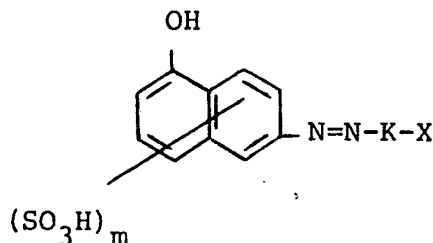


kuppelt, den Aminoazofarbstoff diazotiert und mit Kupplungskomponenten H-K vereinigt.

Metallfreie Farbstoffe der Formel I lassen sich auch gewinnen, wenn man Diazoverbindungen der Amine



mit Kupplungskomponenten der Formel

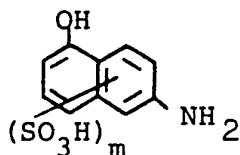


umsetzt.



Geeignete Diazokomponenten D-NH₂ sind beispielsweise: 2-Amino-1-oxy-4-sulfo-benzol, 2-Amino-1-oxy-4,6-disulfo-benzol, 2-Amino-1-oxy-5-sulfo-benzol, 2-Amino-1-oxy-4-nitro-6-sulfo-benzol, 2-Amino-1-oxy-4-sulfo-6-nitro-benzol, 2-Amino-1-oxy-4-chlor-6-sulfo-benzol, 2-Amino-1-oxy-4-sulfo-6-chlor-benzol, 2-Amino-1-oxy-4-chlor-5-sulfo-benzol, 2-Amino-1-oxy-4-methyl-6-sulfo-benzol, 1-Amino-2-oxy-4-sulfonaphthalin, 1-Amino-2-oxy-4,6-disulfo-naphthalin und 1-Amino-2-oxy-4-sulfo-6-nitro-naphthalin.

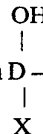
Geeignete Kupplungskomponenten



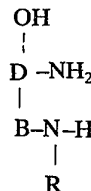
sind beispielsweise:

- 1-oxy-6-amino-3-sulfonaphthalin
- 1-oxy-6-amino-3,5-disulfonaphthalin
- 1-oxy-6-amino-4,8-disulfonaphthalin
- 1-oxy-6-amino-3-sulfo-5-chlornaphthalin

Geeignete Diazokomponenten D-NH₂ sind beispielsweise



die Umsetzungsprodukte folgender Verbindungen



mit den entsprechenden Reaktivkomponenten Y-Z:

- 2-Amino-1-oxy-4-N-methylamino-acetylamino-6-sulfo-benzol,
- 2-Amino-1-oxy-4-N-methylamino-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-oxy-6-sulfo-benzol.

Geeignete Kupplungskomponenten H-K sind beispielsweise:

- 1-Oxy-3,6-disulfo-naphthalin,
- 1-Oxy-3,8-disulfo-naphthalin,
- 1-Oxy-4,7-disulfo-naphthalin,
- 1-Oxy-4,8-disulfo-naphthalin,
- 1-Oxy-5-sulfo-naphthalin,
- 1-Oxy-8-acetylamino-3,6-disulfo-naphthalin,
- 1-Oxy-8-acetylamino-3,5-disulfo-naphthalin,
- 1-Oxy-8-benzoylamino-3,6-disulfo-naphthalin,
- 1-Oxy-7-acetylamino-3-sulfo-naphthalin,
- 1-Oxy-6-acetylamino-3-sulfo-naphthalin,
- 1-Oxy-7-acetylamino-3,6-disulfo-naphthalin,
- 1-Oxy-6-acetylamino-3,5-disulfo-naphthalin,
- 2-Oxy-3,6-disulfo-naphthalin,
- 2-Oxy-3,7-disulfo-naphthalin,
- 1-(3' oder 4'-Sulfo-phenyl)-3-methyl-pyrazolon-5,
- 1-(2'-Chlor-5'-sulfo-phenyl)-3-methyl-pyrazolon-5,
- 1-(2'-Methyl-4-sulfo-phenyl)-3-carboxy-pyrazolon-5,
- 1-(3'-Sulfo-phenyl)-3-methyl-5-amino-pyrazol.

Die neuen Farbstoffe eignen sich zum Färben und Bedrucken von Hydroxyl- oder Amingruppen enthaltenden Materialien, wie Textilfasern-, Fäden und Geweben aus Wolle, Seide, synthetischen Poyamid-, und Polyurethanfasern und zum waschechten Färben und Bedrucken von nativer oder regenerierter Cellulose, wobei die Behandlung von Cellulosematerialien zweckmässigerweise in Gegenwart säurebindender Mittel und gegebenenfalls durch Hitzeeinwirkung nach den für Reaktivfarbstoffe bekanntgewordenen Verfahren erfolgt.

Die angegebenen Formeln der Farbstoffe sind die der entsprechenden freien Säuren. Die Farbstoffe wurden im allgemeinen in Form der Alkalisalze, insbesondere der Na-Salze isoliert und zum Färben eingesetzt.

Beispiel

22,4 g 2-Amino-1-oxy-4-sulfo-6-chlor-benzol werden mit Natronlauge in 400 ml Wasser neutral gelöst. Die Lösung versetzt man mit 7 g Natriumnitrit und lässt sie dann in eine Vorlage aus 400 ml Eiswasser und 28 ml konzentrierter Salzsäure einlaufen. Nach beendeter Diazotierung gibt man die erhaltene Anschlammung der Diazoverbindung zu einer Mischung von 31,9 g 1-Ox-6-amino-3,5-disulfo-naphthalin, 28 g Natriumhy-

drogencarbonat, 200 ml Wasser und 1 Spatelspitze Calciumoxid. Zur Beschleunigung der Kupplung erwärmt man auf 40 °C. Der Farbstoff wird durch Absaugen bei Raumtemperatur isoliert. Die feuchte Paste wird in 1 l Wasser mit Natronlauge bei pH 12 gelöst, mit 7 g Natriumnitrit versetzt und dann in eine Vorlage aus Eis und 40 ml konzentrierter Salzsäure getropft.

Man rührt bei 5° 1 bis 2 Stunden nach und gibt dann die Diazotierung anteilweise in eine Lösung von 46,75 g 1-Oxy-8-(2', 4'-difluor-5'-chlor-pyrimidinyl-6'-amino)-3,6-disulfo-naphthalin und 40 g Natriumhydrogencarbonat in 300 ml Wasser. Nach beendeter Kupplung fügt man 28 g krist. Kupfersulfat hinzu, reguliert den pH-Wert mit Hilfe einer Glaselektrode auf 5 bis 6 ein und rührt einige Zeit bei Raumtemperatur. Der Farbstoff wird durch Aussalzen isoliert. Getrocknet und gemahlen stellt er ein schwarzes Pulver dar, das sich leicht mit blauer Farbe in Wasser löst.

Anwendungs-Färbebeispiel

Druckvorschrift

Wenn man Baumwollnessel mit einer Druckpaste bedruckt, die im Kilogramm 20 g des nach Beispiel 1 dargestellten Farbstoffs, 100 g Harnstoff, 300 ml Wasser, 500 g Alginatverdickung (60 g Natriumalginat/kg Verdickung) und 10 g Soda enthält, und die mit Wasser auf 1 kg aufgefüllt wurde, trocknet, 1 Minute bei 103 °C dämpft, mit heissem Wasser spült und kochend seift, so erhält man einen kräftigen, marineblauen Druck von guter Nass- und Lichtechtheit.

Klotzvorschrift

30 Teile des nach Beispiel 1 dargestellten Farbstoffs werden in 1000 Teilen Wasser gelöst. Mit dieser Lösung wird ein Baumwollgewebe fouladiert und bis zu einer Gewichtsabnahme von 90% abgepresst. Die noch feuchte Baumwolle wird bei 70° wäh-

rend 30 Minuten in einem Band, welches in 1000 Teile Wasser 300 Teile kalziniertes Natriumsulfat und 10 Teile kalziniertes Natriumcarbonat gelöst enthält, behandelt. Anschliessend wird die Färbung in üblicher Weise fertiggestellt. Man erhält eine kräftige, marineblaue Färbung mit vorzüglicher Nass- und Lichtechtheiten.

Färbevorschrift

In einem Färbebecher von 300 ml Inhalt, der sich in einem beheizbaren Wasserbad befindet, werden 168 ml Wasser von 20–25° vorgelegt. Man teigt 0,3 g des nach Beispiel 1 erhaltenen Farbstoffs mit 2 ml kaltem Wasser gut an und fügt 30 ml heisses Wasser (70°) zu; dabei löst sich der Farbstoff auf. Die Farbstofflösung wird dem vorgelegten Wasser zugegeben und 10 g Baumwollgarn in dieser Färbeflotte ständig in Bewegung gehalten. Innerhalb von 10 Minuten erhöht man die Temperatur der Färbeflotte auf 70–80°, setzt 10 g wasserfreies Natriumsulfat zu und färbt 30 Minuten weiter. Dann fügt man der Färbeflotte 4 g wasserfreies Natriumcarbonat zu und färbt 60 Minuten bei 40–50°. Man entnimmt dann das gefärbte Material der Färbeflotte, entfernt die anhaftende Flotte durch Auswringen oder Abpressen und spült das Material zunächst mit kaltem Wasser und dann mit heissem Wasser so lange, bis die Spülflotte nicht mehr angeblutet wird. Anschliessend wird das gefärbte Material in 200 ml einer Flotte, die 0,2 g Natriumalkylsulfat enthält, während 20 Minuten bei Siedetemperatur geseift, erneut gespült und bei 60–70° in einem Trockenschrank getrocknet. Man erhält eine kräftige marineblaue Färbung von hervorragenden Wasch- und Lichtechtheiten.

Gleichfalls wertvolle Farbstoffe werden erhalten, wenn man nach den Angaben von Beispiel 1 verfährt, jedoch die nachfolgend aufgeführten Diazo-, Mittel- und Endkomponenten verwendet.

Beispiel	Diazokomponente	Mittelkomponente	Endkomponente	Metall	Farbton auf Baumwolle
2	2-Amino-1-oxy-4-sulfo-benzol	1-Oxy-6-amino-3,5-disulfo-naphthalin	1-Oxy-8-(2', 4'-difluor-5'-chlor-pyrimidinyl-6'-amino)-3,6-disulfo-naphthalin	Cu	Marineblau
3	2-Amino-1-oxy-4-sulfo-6-nitro-benzol	do.	do.	do.	grünstichiges Marineblau
4	2-Amino-1-oxy-4-nitro-6-sulfo-benzol	do.	do.	do.	do.
5	2-Amino-1-oxy-4,6-disulfo-benzol	1-Oxy-6-amino-3-sulfo-naphthalin	do.	do.	do.
6	2-Amino-1-oxy-4-sulfo-6-chlor-benzol	1-Oxy-6-amino-4,8-disulfo-naphthalin	do.	do.	grünstichiges Blau
7	2-Amino-1-oxy-4,6-disulfo-benzol	1-Oxy-6-amino-3,5-disulfo-naphthalin	1-Oxy-6-(2', 4'-difluor-5'-chlor-pyrimidinyl-6'-amino)-3-sulfo-naphthalin	do.	violett
8	do.	do.	1-Oxy-7-(2', 4'-difluor-5'-chlor-pyrimidinyl-6'-amino)-3-sulfo-naphthalin	do.	rotstichiges Blau
9	2-Amino-1-oxy-4-sulfo-6-chlor-benzol	do.	1-Oxy-8-(2', 4'-difluor-5'-chlor-pyrimidinyl-6'-N-methylamino-acetyl-amino)-3,6-disulfo-naphthalin	do.	Marineblau

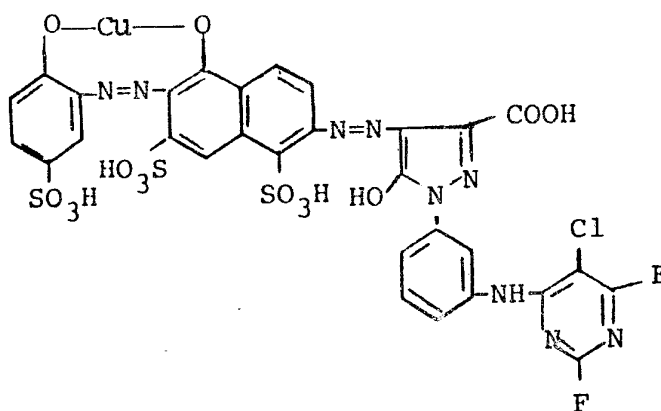
Bei- spiel	Diazokomponente	Mittelkomponente	Endkomponente	Metall	Farbton auf Baumwolle
10	2-Amino-1-oxy-4-sulfo-6-chlor-benzol	1-Oxy-6-amino-3,5-disulfo-naphthalin	1-Oxy-8-(2', 4'-dichlor-triazinyl-6'-amino)-3,6-disulfo-naphthalin	Cu	Marineblau
11	do.	do.	1-Oxy-8-(2'-chlor-4'-amino-triazinyl-6'-amino)-3,5-disulfo-naphthalin	do.	do.
12	1-Amino-2-oxy-4,6-disulfo-naphthalin	1-Oxy-6-amino-3,5-disulfo-naphthalin	1-Oxy-8-(2', 4-difluor-5'-chlor-pyrimidinyl-6'-amino)-3,5-disulfo-naphthalin	do.	grünstichiges Marineblau
13	2-Amino-1-oxy-4,8-disulfo-naphthalin	do.	do.	do.	do.
14	2-Amino-1-oxy-5,7-disulfo-naphthalin	do.	do.	do.	do.
15	2-Amino-1-oxy-6,8-disulfo-naphthalin	do.	do.	do.	do.
16	1-Amino-2-oxy-4-sulfo-benzol	do.	1-Oxy-8-[2'-fluor-4'(3''-sulfo-phenylamino)-triazinyl-6'-amino]-3,6-disulfo-naphthalin	do.	Marineblau

Beispiel 17

18,9 g 2-Amino-1-oxy-4-sulfo-benzol werden mit Natronlauge in 200 ml Wasser gelöst, dann werden 7 g Natriumnitrit hinzugefügt und die Lösung in eine Vorlage aus 28 ml konzentrierter Salzsäure und 400 ml Eiswasser gegeben. Nach beendeter Diazotierung wird die Suspension der Diazoverbindung anteilsweise in eine Mischung von 31,9 g 1-Oxy-6-amino-3,5-disulfo-naphthalin, 28 g Natriumhydrogencarbonat und 400 ml Wasser eingetragen. Der Aminoazofarbstoff wird durch Aussalzen isoliert. Die Paste wird in Wasser angerührt, bei pH 12 durch Zugabe von Natronlauge gelöst und mit 7 g Natriumnitrit 40 versetzt. Die erhaltene Lösung wird zu einer Mischung von 40 ml konzentrierter Salzsäure und 400 ml Eiswasser getropft und zwei bis drei Stunden bei 5° nachgerührt. Der Überschuss an Natriumnitrit wird mit Amidosulfonsäure entfernt und die Anschlammung der Diazoverbindung in ein Gemisch von 21,9 g 45 1-(3'-Aminophenyl)-3-carboxy-pyrazolon-5 und 40 g Natrium-

hydrogencarbonat in 200 ml Wasser eingetragen. Nach beendeter Kupplung fügt man 28 g kristallisiertes Kupfersulfat hinzu und rührt unter Einhaltung eines pH-Wertes von 5–6,5 einige Stunden bei Raumtemperatur. Der Kupferkomplex des Aminodiazofarbstoffs wird durch Aussalzen isoliert. Zur Acylierung wird er erneut in Wasser gelöst bei 15–20° mit 17 g 2,4,6-Trifluor-5-chlor-pyrimidin versetzt, wobei durch gleichzeitige Zugabe von 10%iger Sodalösung ein pH zwischen 6 und 7 eingehalten wird. Nach beendeter Acylierung wird der Farbstoff durch Aussalzen abgeschieden und isoliert. Im getrockneten und gemahlenden Zustand stellt er ein dunkelbraunes Pulver dar, das sich leicht in Wasser mit violetter Farbe löst. Nach einem der im Anschluss an Beispiel 1 aufgeführten Farbbeispiele erhält man damit auf Baumwolle kräftige, braunstichig violette Färbungen bzw. Drucke.

In Form der freien Säure entspricht der Farbstoff der folgenden Formel



Wenn man nach den Angaben dieses Beispiels verfährt, jedoch unter Verwendung der nachfolgenden Diazo-, Mittel-, End- und Reaktivkomponenten, so erhält man gleichfalls wert-

65 volle Reaktivfarbstoffe, deren Farbtöne auf Baumwolle in der letzten Spalte verzeichnet sind.

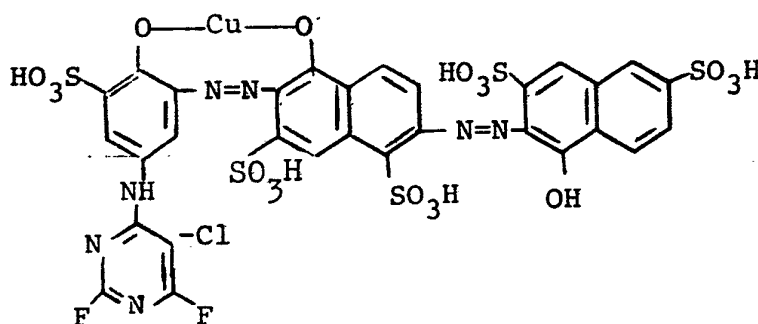
Bei- spiel	Diazokomponente	Mittelkomponente	Endkomponente	Reaktivkomponente	Metall	Farbton auf Baumwolle
18	2-Amino-1-oxy-4,6-disulfo-benzol	1-Oxy-6-amino-3,5-disulfo-naphthalin	1-(3'-Aminophenyl)-3-carboxy-pyrazolon-5	2,4,6-Trifluor-5-chlor-pyrimidin	Cu	braunstichig Violett
19	do.	do.	do.	2,3-Dichlorchinoxa- lin-6-carbonsäure- chlorid	do.	do.
20	do.	1-Oxy-6-amino-3-sulfo-naphthalin	do.	2,4,6-Trifluor-5-chlor-pyrimidin	do.	Rotbraun
21	do.	do.	do.	2,4-Difluor-6-(3'-sulfonphenylamino)- triazin	do.	do.
22	do.	1-Oxy-6-amino-4,8-disulfo-naphthalin	do.	do.	do.	do.
23	do.	1-Oxy-6-amino-3,5-disulfo-naphthalin	1-Oxy-7-acetylamino-3-sulfo-naphthalin (anschliessend ver- seift)	do.	do.	rotstichiges Blau

Beispiel 24

24,6 g 2-Amino-1-oxy-4-acetylamino-6-sulfo-benzol werden in 400 ml Wasser neutral gelöst, dann mit 7 g Natriumnitrit versetzt und die erhaltene Lösung in eine Vorlage aus 28 ml konzentrierter Salzsäure und 400 ml Eiswasser eingetropft. Nach beendeter Diazotierung wird der Überschuss an Natriumnitrit mit Amidosulfonsäure entfernt. Die Lösung gibt man dann zu einer Anschlammung von 1-Oxy-6-amino-3,5-disulfo-naphthalin in 400 ml Wasser, stellt mit Kalkmilch einen pH von 9 ein und erwärmt auf höhere Temperaturen, um die Kupplung zu Ende zu bringen. Während der Kupplung wird der pH laufend kontrolliert und zwischen 9 und 10 mit Kalkmilch gehalten. Nach beendeter Kupplung wird der Monoazofarbstoff durch Aussalzen isoliert. Die feuchte Paste wird in ~ 800 ml Wasser gelöst, mit 7 g Natriumnitrit versetzt und zu einer Mischung von 28 ml konzentrierter Salzsäure und 500 ml Eiswasser gegeben. Während der Diazotierung hält man die Temperatur bei 5° gegebenfalls durch Einwerfen von Eis. Die fertige Diazotierung wird dann in eine Lösung von 30,4 g 1-Oxy-3,6-disulfonaphthalin, 28 g Natriumhydrogencarbonat in 400 ml Wasser eingetra-

gen. Zur Metallisierung werden 28 g kristallisiertes Kupfersulfat zugesetzt und bei Raumtemperatur einige Stunden gerührt, wobei der pH zwischen 5 und 6 liegen soll. Der Kupferkomplex wird durch Aussalzen isoliert. Zur Verseifung wird er in einer Lösung von 80 g Natriumhydroxid in 1,5 l Wasser mehrere Stunden bei 95–100° gerührt. Nach der Abspaltung der Acetyl-Gruppe wird mit Salzsäure ein neutrales Medium eingestellt und der Farbstoff erneut ausgesalzen. Die feuchte Paste wird in 1 l Wasser von 12–15° angerührt und 16 g Trifluor-5-chlor-pyrimidin versetzt. Während der Acylierung wird der pH durch gleichzeitige Zugabe von 10%iger Sodalösung zwischen 6 und 7 gehalten. Wenn die Acylierung beendet ist, wird der Farbstoff durch Zugabe von Kochsalz ausgesalzen und isoliert. Im trockenem und gemahlenem Zustand handelt es sich um ein dunkles Pulver, das sich leicht in Wasser mit violetter Farbe löst. Nach einem der im Anschluss an Beispiel 1 aufgeführten Färbepispiele erhält man damit auf Baumwolle kräftige, stark blaustichig violette Färbungen mit sehr guten Echtheiten.

In Form der freien Säure entspricht der Farbstoff nachfolgender Formel



Wenn man nach den Angaben von Beispiel 24 verfährt, jedoch unter Verwendung der nachfolgend aufgeführten Diazo-, Mittel-, End- und Reaktivkomponenten, so erhält man

gleichfalls wertvolle Reaktivfarbstoffe, deren Farbtöne in der letzten Spalte verzeichnet sind.

Bei- spiel	Diazokomponente	Mittelkomponente	Endkomponente	Reaktivkomponente	Metall	Farbton auf Baumwolle
25	2-Amino-1-oxy-4-acetylamino-6-sulfo-benzol	1-Oxy-6-amino-3,5-disulfo-naphthalin	1-Oxy-4,7-disulfo-naphthalin	2,4,6-Trifluor-5-chlor-pyrimidin	Cn	blaustichiges Violett
26	do.	do.	1-Oxy-3,5-disulfo-naphthalin	do.	do.	Violett
27	do.	do.	1-Oxy-8-benzoylamino-3,6-disulfo-naphthalin	do.	do.	blaustichiges Violett
28	do.	do.	do.	2-Amino-4,6-dichlortriazin	do.	do.
29	do.	do.	do.	2-Phenylamino-2,4-difluortriazin	do.	do.
30	do.	do.	do.	2,3-Dichlortrinoxalin-6-carbonsäurechlorid	do.	do.