CH 661518 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 661518 A5

(51) Int. Cl.[4]: C 09 B 29/01

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

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 6055/84

(22) Anmeldungsdatum: 20.12.1984

(24) Patent erteilt: 31.07.1987

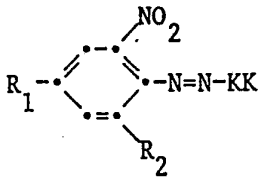
(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.07.1987

(73) Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

(72) Erfinder:
Liechti, Peter, Dr., Arisdorf

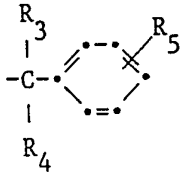
(54) Monoazoverbindungen.

(57) Es werden neue Monoazoverbindungen der Formel



(1)

worin einer der beiden Substituenten R_1 oder R_2 oder beide Substituenten C_1-C_8-Alkyl oder eine Gruppe der Formel

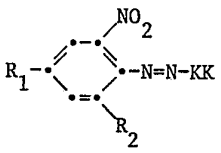


(1a)

worin R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl und R_5 für Wasserstoff, Halogen oder C_1-C_4-Alkyl stehen, und der andere der beiden Substituenten R_1 oder R_2, wenn nicht beide C_1-C_8-Alkyl oder eine Gruppe der Formel (1a) bedeuten, Wasserstoff, Halogen oder C_1-C_4-Alkyl und KK den Rest einer von Sulfo- und Carboxylgruppen freien Kupplungskomponente bedeuten, beschrieben. Diese Verbindungen können als Farbstoffe zum Färben oder Bedrucken von z.B. Polyesterfasermaterialien verwendet werden.

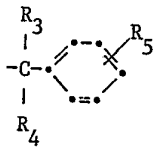
PATENTANSPRÜCHE

1. Monoazoverbindungen der Formel



(1)

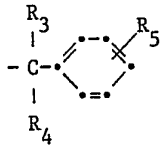
worin einer der beiden Substituenten R_1 oder R_2 oder beide Substituenten C_1–C_8-Alkyl oder eine Gruppe der Formel



(1a)

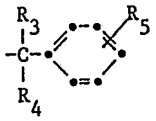
worin R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1–C_4-Alkyl und R_5 für Wasserstoff, Halogen oder C_1–C_4-Alkyl stehen, und der andere der beiden Substituenten R_1 oder R_2, wenn nicht beide C_1–C_8-Alkyl oder eine Gruppe der Formel (1a) bedeuten, Wasserstoff, Halogen oder C_1–C_4-Alkyl und KK den Rest einer von Sulfo- und Carboxylgruppen freien Kupplungskomponente bedeuten.

2. Monoazoverbindungen nach Anspruch 1, worin nur einer der beiden Substituenten R_1 oder R_2 C_1–C_8-Alkyl, vorzugsweise C_3–C_8-Alkyl, oder eine Gruppe der Formel



bedeutet, vorzugsweise der Substituent R_1.

3. Monoazoverbindungen nach Anspruch 1, worin eine der beiden Gruppen R_1 oder R_2 für die Gruppe



steht.

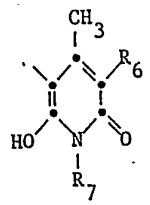
4. Monoazoverbindungen nach Anspruch 2 oder 3, worin R_2 für Wasserstoff steht.

5. Monoazoverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin die Kupplungskomponente KK einen Rest aus der Reihe der Acylacetarylamide, Phenole, Pyridone, Chinolone, Pyrazolone, Aminopyrazole, Indole, Diphenylamine, Aniline, Aminopyridine, Naphthole, Naphtholcarbonsäureanilide, Naphthylamine, Aminothiazole, Thiophene oder Hydroxypyridine bedeutet.

6. Monoazoverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin KK den Rest einer heterocyclischen Kupplungskomponente bedeutet.

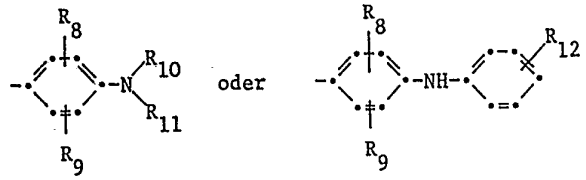
7. Monoazoverbindungen nach Anspruch 6, worin KK der Rest einer Kupplungskomponente aus der Reihe der Pyridone, Pyrazolone oder 2,6-Diaminopyridine, vorzugsweise der Pyridone, ist.

8. Monoazoverbindungen nach Anspruch 7, worin KK ein Pyridonrest der Formel



ist, worin R_6 CN, $CONH_2$ oder SO_2NH_2 und R_7 gegebenenfalls substituiertes C_1–C_8-Alkyl oder Wasserstoff bedeuten.

9. Monoazoverbindungen nach Anspruch 5, worin KK ein Rest der Formel



ist, worin

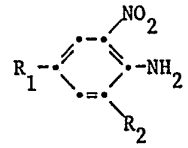
R_8 Wasserstoff, C_1–C_4-Alkyl, OH, C_1–C_4-Alkoxy, Halogen oder Acylamino,

R_9 Wasserstoff, C_1–C_4-Alkyl, Halogen, OH, C_1–C_4-Alkoxy oder Amino, oder R_8 und R_9 zusammen die Ergänzung zu einem ankondensierten Benzo- oder Tetrahydrobenzorest,

R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1–C_8-Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Benzyl, Phenäthyl, C_1–C_4-Hydroxyalkyl, C_1–C_5-Cyanoalkyl oder C_1–C_4-Halogenalkyl, oder R_8 oder R_9 zusammen mit R_{10} oder R_{11} die Ergänzung zu einem Morpholino-oder Piperidinrest und

R_{12} Wasserstoff, C_1–C_4-Alkyl, Halogen, Nitro oder C_1–C_4-Alkoxy bedeuten.

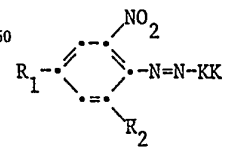
10. Verfahren zur Herstellung von Monoazoverbindungen der Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass man ein o-Nitroanilin der Formel



diazotiert und auf eine Kupplungskomponente der Formel HKK kuppelt, wobei R_1, R_2 und KK wie in Anspruch 1 definiert sind.

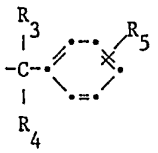
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Monoazoverbindungen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Die neuen Monoazoverbindungen entsprechen der Formel



(1)

worin einer der beiden Substituenten R_1 oder R_2 oder beide Substituenten C_1–C_8-Alkyl oder eine Gruppe der Formel



(1a)

worin R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1–C_4-Alkyl und R_5 für Wasserstoff, Halogen oder C_1–C_4-Alkyl stehen, und der andere der beiden Substituenten R_1 und R_2, wenn nicht beide C_1–C_8-Alkyl oder eine Gruppe der Formel (1a) bedeuten, Wasserstoff, Halogen oder C_1–C_4-Alkyl und KK den Rest einer von Sulfo- und Carboxylgruppen freien Kupplungskomponente bedeuten.

Von den Substituenten R_1 und R_2 kann einer oder beide C_1–C_8-Alkyl oder eine Gruppe der Formel 1a bedeuten. Bevorzugt steht jedoch nur einer der beiden Substituenten R_1 und R_2 für C_1–C_8-Alkyl oder eine Gruppe der Formel (1a). In diesem Fall bedeutet der andere Substituent Wasserstoff Halogen oder C_1–C_4-Alkyl.

Der Alkylrest R_1 bzw. R_2 mit mehr als 3 C-Atomen kann geradkettig oder verzweigt sein, wobei die verzweigten Reste bevorzugt sind. Er hat vorzugsweise 3–8 C-Atome. Als Beispiele seien genannt: t-Butyl und Isopropyl.

Halogen bedeutet in der genannten Beschreibung vorzugsweise Chlor, Fluor oder Brom, insbesondere Chlor, sofern nichts anderes angegeben ist.

In praktisch wichtigen Verbindungen der Formel 1 bedeutet R_1 C_3–C_8-Alkyl oder eine Gruppe der Formel (1a) und R_2 Wasserstoff, Halogen oder C_1–C_4-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff.

R_1 und/oder R_2 bedeuten insbesondere eine Gruppe der Formel 1a, vorzugsweise jedoch nur eine der beiden Gruppen. R_1 in der Bedeutung einer Gruppe der Formel (1a) ist bevorzugt. In diesem Fall steht R_2 für Wasserstoff, Halogen oder C_1–C_4-Alkyl, vorzugsweise für Wasserstoff.

In bevorzugten Verbindungen der Formel (1) ist mindestens einer der beiden Substituenten R_3 und R_4 von Wasserstoff verschieden. Insbesondere sind jene Verbindungen zu erwähnen, in denen R_3 oder R_4 oder R_3 und R_4 Methyl bedeuten.

R_5 steht vorzugsweise für Wasserstoff, Chlor oder Methyl, insbesondere für Wasserstoff.

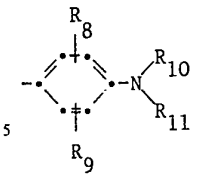
Als Kupplungskomponente KK kommen alle in der Azochemie üblichen und aus der einschlägigen Literatur bekannten Kupplungskomponenten in Frage, sofern sie keine Sulfo- und Carboxylgruppen enthalten.

Aus der Vielzahl der Möglichkeiten seien beispielsweise erwähnt: Kupplungskomponenten der Benzolreihe, der Naphthalinreihe, der offenkettigen methylenaktiven Verbindungen sowie der heterocyclischen Reihe. Die heterocyclischen Kupplungskomponenten sind bevorzugt.

Beispiele für die genannten Reste von Kupplungskomponenten KK sind Reste aus der Reihe der Acylacetarylamide, Phenole, Pyridone, Chinolone, Pyrazolone, Aminopyrazole, Indole, Diphenylamine, Aniline, Aminopyridine, Naphthole, Naphtholcarbonsäureanilide, Naphthylamine, Aminothiazole, Thiophene oder Hydroxypyridine.

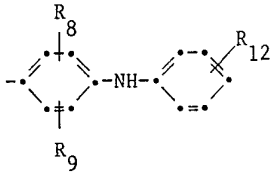
Besonders zu erwähnende Reste KK sind solche aus der Reihe der Aniline, Diphenylamine, Pyridone, Pyrazolone oder 2,6-Diaminopyridine, wobei die genannten heterocyclischen KK bevorzugt sind, insbesondere jene aus der Reihe der Pyridone.

Beispiele für Reste KK aus der Anilin- und Diphenylaminreihe sind solche der Formeln



(2)

oder



(3)

worin

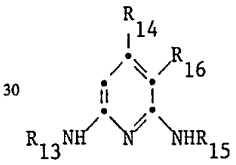
R_8 Wasserstoff C_1–C_4-Alkyl, OH, C_1–C_4-Alkoxy, Halogen oder Acylamino,

R_9 Wasserstoff, C_1–C_4-Alkyl, Halogen, OH, C_1–C_4-Alkoxy oder Amino, oder R_8 und R_9 zusammen die Ergänzung zu einem ankondensierten Benzo- oder Tetrahydrobenzorest,

R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1–C_8-Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Benzyl, Phenäthyl, C_1–C_4-Hydroxyalkyl, C_1–C_5-Cyanoalkyl oder C_1–C_4-Halogenalkyl, oder R_8 oder R_9 zusammen mit R_{10} oder R_{11} die Ergänzung zu einem Morpholin- oder Piperidinrest und

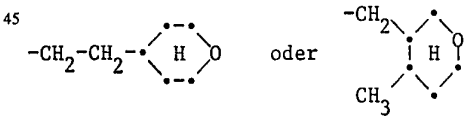
R_{12} Wasserstoff, C_1–C_4-Alkyl, Halogen, Nitro oder C_1–C_4-Alkoxy bedeuten.

Beispiele für Reste KK aus der 2,6-Diaminopyridinreihe sind solche der Formel



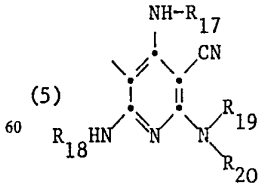
(4)

worin bedeuten: R_{16}: CN, C_1–C_4-Alkyl, NO_2, Halogen; R_{13} und R_{15}: H, C_1–C_4-Alkyl, Alkenyl, Cyclohexyl, Aryl, Benzyl, Phenäthyl oder einer der Reste von R_{13} und R_{15}: gegebenenfalls durch Cl, CH_3, C_2H_5, tert.-Butyl, Phenoxy, Methoxy, Äthoxy, Propoxy oder Butoxy ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl und der andere der Reste R_{13} und R_{15}: gegebenenfalls durch C_1–C_4-Alkoxy oder Phenyl substituiertes C_2–C_8-Alkyl Allyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl,



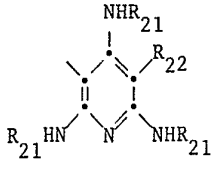
und R_{14}: Wasserstoff, CH_3, C_2H_5 oder C_3H_7.

oder solche der Formeln



(5)

bzw.



(6)

worin bedeuten:

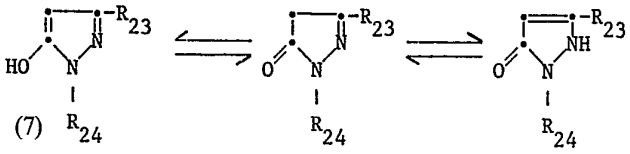
R_{17} und R_{18} eine gegebenenfalls durch C_1–C_8-Alkoxy substituierte C_1–C_8-Alkylgruppe.

R_{19} und R_{20} ein Wasserstoffatom, eine C_1–C_8-Alkylgruppe, die durch Hydroxy, Amino, C_1–C_8-Alkoxy oder NT_1T_2 substituiert sein kann, eine gegebenenfalls durch Methylreste substituierte Cycloalkylgruppe, eine gegebenenfalls durch 1 bis 3 Chlor, C_1–C_4-Alkyl oder C_1–C_4-Alkoxy substituierte Benzylgruppe oder zusammen die Reste $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_3$, $-(CH_2)_3-O(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_3-NCH_3-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_3-S-(CH_2)-$ oder $-NH-(CH_2)_3-$ und T_1 und T_2 eine C_1–C_8-Alkylgruppe,

R_{21} H, C_1–C_4-Alkyl, Alkenyl, Cyclohexyl, Aryl, Benzyl und

R_{22} CN, COOH, COOAlkyl, COOCyclohexyl, COO Aryl, COOBenzyl, Alkyl(C_1–C_4), NO_2, Halogen, SO_2-Alkyl (C_1–C_4).

Beispiele für Reste KK aus der Pyrazolonreihe sind solche der Formel



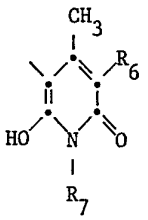
(7)

worin bedeuten:

R_{24} H, C_1–C_4-Alkyl, Alkenyl, Cyclohexyl, Aryl, Benzyl oder Phenyläthyl, und

R_{23} = R_{24} oder $COOR_{24}$ oder $CONR_{24}$.

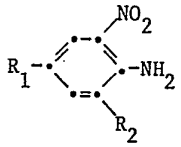
Beispiele für Reste KK aus der Pyridonreihe sind solche der Formel



(8),

worin R_6 CN, $CONH_2$ oder SO_2NH_2 und R_7 gegebenenfalls substituiertes C_1–C_8-Alkyl oder Wasserstoff bedeuten.

Die Herstellung der neuen Azoverbindungen der Formel (1) kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, beispielsweise indem man ein o-Nitroanilin der Formel



(9)

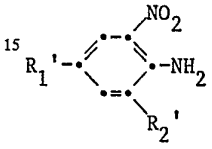
diazotiert und auf eine Kupplungskomponente der Formel HKK kuppelt, wobei R_1, R_2 und KK wie in Formel (1) definiert sind.

Die Diazotierungs- und Kupplungsreaktion kann nach üblichen Methoden durchgeführt werden, wie z.B. beschrieben in Ullmann's Enzyclopädie der technischen Chemie, Bd. 5 (1954), Seite 783 ff. Beispielsweise wird nach Diazotierung des Amins der Formel (9) das erhaltene Diazoniumsalz auf die Kupplungskomponente HKK vorteilhaft bei Temperaturen unter 10 °C, z.B. in Eisessig, gekuppelt.

Die Kupplungskomponenten HKK sind aus der Literatur bekannt (siehe auch obenstehende Aufzeichnung von bevorzugten Klassen von Kupplungskomponenten).

Die als Diazokomponente verwendeten o-Nitroaniline der Formel (9) können z.B. durch an sich bekannte Alkylierungs- bzw. Aralkylierungsreaktionen hergestellt werden. Beispielsweise wird ein o-Nitroanilin bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart eines wässrigen sauren Katalysators mit einem Alkylierungs- oder Aralkylierungsreagens umgesetzt, das ein oder zwei C_1–C_8-Alkylgruppen bzw. ein oder zwei Gruppen der Formel 1a in das Molekül einführt.

Beispielsweise werden Verbindungen der Formel (9), worin nur einer der beiden Reste R_1 oder R_2 C_1–C_8-Alkyl oder eine Gruppe der Formel (1a) bedeutet, hergestellt, indem man ein o-Nitroanilin der Formel



(10),

worin entweder R_1' oder R_2' Wasserstoff bedeuten oder eines davon Wasserstoff und das andere C_1–C_4-Alkyl oder Halogen bedeuten, mit bis zu 1 Mol eines Alkylierungs- oder Aralkylierungsmittels umsetzt.

Wenn R_1 und R_2 C_1–C_8-Alkyl oder eine Gruppe der Formel (1a) bedeuten sollen, geht man von einem Mol eines o-Nitroanilins der Formel (10) aus, worin R_1' und R_2' Wasserstoff bedeuten und setzt letzteres mit mindestens 2 Mol des Alkylierungs- bzw. Aralkylierungsmittels um. Dieses Verfahren kann auch zweistufig geführt werden, indem in einer ersten Stufe zunächst mit einem Alkylierungs- bzw. Aralkylierungsmittel und in einer zweiten Stufe mit dem gleichen oder mit einem vom ersten verschiedenen Alkylierungs- bzw. Aralkylierungsmittel umgesetzt wird.

Die Reaktion wird bei erhöhter Temperatur in einem wässrigen sauren Medium durchgeführt. Bevorzugt wird in Gegenwart eines Metallsalzes als Katalysator gearbeitet. Es kann auch ein organisches Lösungsmittel mitverwendet werden.

Die verwendeten Alkylierungs- bzw. Aralkylierungsreagenzien enthalten als reaktives Zentrum beispielsweise eine olefinische, Hydroxy-, Amino-, Halogen-, Acetoxy- oder Äther-Gruppe, die während der Reaktion eliminiert, umgewandelt oder angelagert wird.

Die Reaktionstemperatur liegt beispielsweise im Bereich von 50–200 °C, vorzugsweise 100–150 °C. Als Säure kann beispielsweise verwendet werden: Salzsäure, Schwefelsäure, und Orthophosphorsäure; alkyl-, aryl- und aralkylsubstituierte anorganische Säuren, z.B. Methan- oder Äthansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methanphosphorsäure, Dichlor-, Trichlor- und Trifluoressigsäure. Die Menge an Säure beträgt z.B. 0,25–2 Mol pro Mol Nitroanilin der Formel 10.

Als Katalysatoren kommen z.B. Salze, Oxide, Hydroxide oder Carbonate von Metallen der Gruppen IIA, IIB, IIIA, IIIB oder VIII des Periodensystems in Betracht. Bevorzugte Metalle sind Mg, Cd, Zn, Al, Fe, Co oder Ni. Ein besonders bevorzugter Katalysator ist $ZnCl_2$.

Beispiele für o-Nitroaniline der Formel (10) sind: 2-Nitroanilin, 4-Methyl-2- nitro-anilin, 6-Methyl-2- nitro-anilin, 4-Äthyl-2- nitro-anilin,4-n-Propyl-2- nitro-anilin, 4-iso-Propyl-2-nitro- anilin, 4-n-Butyl-2-nitro- anilin, 4-sec-Butyl-2- nitro-anilin, 4-t-Butyl-2- nitro-anilin, 4-n-Octyl-2 -nitro-anilin, 4-(1,1,3,3-Tetramethyl- butyl)-2-nitro-anilin, 4-Chlor-2- nitro-anilin, 6-Chlor-2-nitro- anilin.

Alkylierungs- bzw. Aralkylierungsmittel sind z.B. Olefine, Alkohole, Äther, Alkyl- oder Aralkylamine, Alkyl- oder Aralkylhalogenide, Alkyl- oder Aralkylacetate. Beispiele

hierfür sind: Benzylalkohol, Benzylmethyläther, Benzylchlorid, Benzylacetat, Benzylamin, 2-Chlorbenzylalkohol, 3-Chlorbenzylalkohol, 4-Chlorbenzylalkohol, 2-Methylbenzylalkohol, 3-Methylbenzylalkohol, 4-Methylbenzylalkohol, α-Methylbenzylalkohol, α-Methylbenzylamin, Styrol, 2-Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Methylstyrol, 2-Chlorstyrol, 3-Chlorstyrol, 4-Chlorstyrol, α-Methylstyrol, Cumylalkohol, Cumylacetat, β-Methylstyrol, Allylbenzol, 4-Chlor-α-methylstyrol, 4-Chlor-cumylalkohol, 4-iso-Propyl-α-methylstyrol, tert.- Butylchlorid, iso-Propylchlorid oder Mischungen dieser Verbindungen.

Als Beispiele für die Diazokomponente der Formel (9) seien die folgenden Verbindungen genannt:

4-Benzyl-2-nitro -anilin, 6-Benzyl-2- nitro-anilin, 4-(α-Methylbenzyl)-2-nitro- anilin, 6-(α-Methylbenzyl)-2- nitroanilin, 4-(α-Äthylbenzyl)-2-nitro-anilin, 6-(α-Äthylbenzyl) 2-nitro-anilin, 4-Cumyl-2- nitro-anilin, 4-(4-Methyl-α- methylbenzyl)-2-nitro- anilin, 6-(4-Methyl-α-methylbenzyl)-2-nitro-anilin, 4-(4-iso-Propyl-α,α- dimethylbenzyl)-2-nitroanilin, 4-(2-Chlor-α - methylbenzyl)-2-nitro- anilin, 6-(2-Chlor-α-methylbenzyl)-2- nitro-anilin, 4-(3-Chlor-α- methylbenzyl)-2- nitro-anilin, 6-(3-Chlor-α -methylbenzyl)-2-nitroanilin, 4-(4-Chlor-α - methylbenzyl)-2- nitro-anilin, 6-(4-Chlor-α- methylbenzyl)-2- nitro-anilin, 4-(4-Chlor-α,α- dimethylbenzyl)-2- nitro-anilin, 6-Benzyl-4- methyl-2- nitroanilin, 6-Methyl-4-(α- methylbenzyl)-2- nitro-anilin, 4-Methyl-6-(α-methylbenzyl) -2-nitro-anilin, 6(α-Äthylbenzyl)-4-methyl-2-nitro-anilin, 4-Cumyl-6- methyl-6-methyl- 2-nitro-anilin, 4-Methyl-6- (4-methyl-α- methylbenzyl-2- nitroanilin, 6-Methyl-4- (4-isopropyl)-α,α-dimethylbenzyl)- 2-nitro-anilin, 6-(2-Chlor-α - methylbenzyl)-4- methyl-2-nitroanilin, 6-(3-Chlor-α- methylbenzyl)-4- methyl-2- nitro-anilin, 6-(4-Chlor-α- methylbenzyl) -4- methyl-2-nitro-anilin, 4-(4-Chlor-α,α-dimethylbenzyl)-6-methyl-2 -nitro-anilin, 6-Benzyl-4-t -butyl-2-nitro-anilin, 4-t-Butyl-6-(α- methylbenzyl)-2-nitro-anilin, 4-t-Butyl-6-äthylbenzyl)-2-nitro- anilin, 4-t-Butyl-6- (4-methyl-α-methylbenzyl) -2-nitro-anilin, 4-t-Butyl-6-(2- chlor-α-methylbenzyl)-2- nitro-anilin, 4-t-Butyl-6-(3-chlor- α-methylbenzyl)-2-nitro- anilin, 4-t-Butyl-6-(4-chlor-α- methylbenzyl)-2-nitro- anilin, 6-(α-Methylbenzyl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) -2-nitro-anilin, 6-(4-Methyl-α -methylbenzyl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbenzyl)-2- nitro-anilin, 6-(4-Chlor-α-methylbenzyl)-4-(1,1,3,3- tetramethylbutyl)-2-nitro-anilin, 4-Chlor-6-benzyl-2- nitro-anilin, 4-Chlor-6-(α-methylbenzyl)-2- nitro-anilin, 4-Chlor-6-(α - äthylbenzyl)-2-nitro-anilin, 4-Chlor-6- (4-methyl-α-methylbenzyl)-2- nitroanilin, 4-Chlor-6-(4 -chlor-α-methylbenzyl)-2-nitro-anilin, 4,6-Dibenzyl-2- nitro-anilin, 4,6-Bis-(α- methylbenzyl)-2-nitro-anilin, 4,6-Bis-(α-äthylbenzyl)-2 -nitro-anilin, 4,6-Bis-(4-methyl-α-methylbenzyl)- 2-nitro-anilin, 4,6-Bis-(4-chlor- α-methylbenzyl)-2- nitro-anilin, 4-Cumyl-6-(α- methylbenzyl)-2-nitro-anilin,4-(4-Chlor-α-methylbenzyl) -4-(4-methyl-α-methylbenzyl)-2-nitro-anilin, 4-t-Butyl-2- nitro-anilin, 4-iso-Propyl-2- nitro-anilin, 4-t-Butyl-6-äthyl-2- nitro-anilin, 4-(α,α-Dimethylbenzyl) -6-methyl-2-nitro-anilin, 4-(α,α-Dimethylbenzyl)- 2-nitro-anilin, 4-(α,α-Dimethylbenzyl-6-n -butyl-2-nitro-anilin.

Die Verbindungen der Formel (9), in denen R_1 oder/und R_2 C_1–C_8-Alkyl bedeuten, sind auch aus der Literatur bekannt oder können nach den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (1) können als Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von halbsynthetischen und, insbesondere synthetischen hydrophoben Fasermaterialien, vor allem Textilmaterialien, verwendet werden. Textilmaterialien aus Mischgeweben, die derartige halbsynthetische bzw. synthetische hydrophobe Textilmaterialien enthalten, können ebenfalls mit Hilfe der erfindungsgemässen Verbindungen gefärbt oder bedruckt werden.

Als halbsynthetische Textilmaterialien kommen vor allem Cellulose $2^1/_2$-Acetat und Cellulosetriacetat in Frage.

Synthetische hydrophobe Textilmaterialien bestehen vor allem aus linearen, aromatischen Polyestern, beispielsweise solchen aus Terephthalsäure und Glykolen, besonders Äthylenglykol oder Kondensationsprodukten aus Terephthalsäure und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-hexahydrobenzol; aus Polycarbonaten, z.B. solchen aus α,α-Dimethyl-4,4′ -dihydroxydiphenylmethan und Phosgen, aus Fasern auf Polyvinylchlorid- sowie Polyamid-Basis.

Die Applikation der erfindungsgemässen Verbindungen auf die Textilmaterialien erfolgt nach bekannten Färbeverfahren. Beispielsweise färbt man Polyesterfasermaterialien im Ausziehverfahren aus wässriger Dispersion in Gegenwart von üblichen anionischen oder nichtionischen Dispergiermitteln und gegebenenfalls üblichen Quellmitteln (Carrier) bei Temperaturen zwischen 80 und 140 °C. Cellulose-$2^1/_2$-acetat färbt man vorzugsweise zwischen ungefähr 65 bis 85 °C und Cellulosetriacetat bei Temperaturen bis zu 115 °C.

Die neuen Farbstoffe färben im Färbebad gleichzeitig anwesende Wolle und Baumwolle nicht oder nur wenig an (sehr gute Reserve), so dass sie auch gut zum Färben von Polyester/Wolle- und Polyester /Cellulosefaser-Mischgeweben verwendet werden können.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe eignen sich ferner zum Färben nach dem Thermosol-Verfahren.

Das genannte Textilmaterial kann dabei in den verschiedensten Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Faden oder Vlies, als Gewebe oder Gewirke.

Es ist vorteilhaft, die erfindungsgemässen Farbstoffe vor ihrer Verwendung in ein Farbstoffpräparat überzuführen. Hierzu wird der Farbstoff vermahlen, so dass seine Teilchengrösse im Mittel zwischen 0,01 und 10 Mikron beträgt. Das Vermahlen kann in Gegenwart von Dispergiermitteln erfolgen. Beispielsweise wird der getrocknete Farbstoff mit einem Dispergiermittel gemahlen oder in Pastenform mit einem Dispergiermittel geknetet und hierauf im Vakuum oder durch Zerstäuben getrocknet. Mit den so erhaltenen Präparaten kann man nach Zugabe von Wasser färben und bedrucken.

Beim Bedrucken wird man die üblichen Verdickungsmittel verwenden, z.B. modifizierte oder nichtmodifizierte natürliche Produkte, beispielsweise Alginate, Britishgummi, Gummi arabicum, Kristallgummi, Johannisbrotkernmehl, Tragant, Carboxymethylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Stärke oder synthetische Produkte, beispielsweise Polyacrylamide, Polyacrylsäure oder deren Copolymere oder Polyvinylalkohole.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe sind praktisch unempfindlich gegen Carrier und verleihen den genannten Materialien, vor allem dem Polyestermaterial, egale Farbtöne von sehr guten Gebrauchs-Echtheiten, wie vor allem guter Lichtechtheit, guter Sublimierechtheit, Thermofixier-, Plissier-, Chlor- und Nassechtheit wie Wasser-, Schweiss- und Waschechtheit, die Ausfärbungen sind ferner gekennzeichnet durch eine gute pH-Stabilität und sehr gute Reibechtheit. Es werden ausserdem sehr farbstarke Färbungen erzielt, die kein «catalytic fading» zeigen. Viele der erfindungsgemässen Farbstoffe sind auch sublimierecht.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe können auch gut verwendet werden zur Herstellung von Mischnuancen zusammen mit anderen Farbstoffen. Selbstverständlich können auch Mischungen der erfindungsgemässen Farbstoffe untereinander verwendet werden.

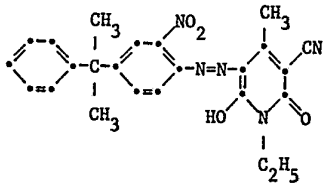
Die vorstehend genannte Verwendung der erfindungsgemässen Azoverbindungen der Formel 1 stellt ebenso einen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar wie ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von halbsynthetischem oder synthetischem hydrophobem Fasermaterial, insbesondere Textilmaterial, das darin besteht, eine oder mehrere Verbindungen der Formel 1 auf das genannte Material aufzubringen oder es diesem einzuverleiben. Das genannte hydrophobe Fasermaterial ist vorzugsweise textiles Polyestermaterial. Weitere Substrate, die durch das erfindungsgemässe Verfahren behandelt werden können sowie bevorzugte Verfahrensbedingungen sind vorstehend bei der näheren Erläuterung der Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen zu finden.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung weiter, ohne sie darauf zu beschränken. Teile und Prozente beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht. Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Beispiel 1

12,8 g (0,05 Mol) 4-(α,α-Dimethylbenzyl-2-nitroanilin werden in 85 ml Eisessig und 15 ml Propionsäure gelöst. Die Lösung wird mit 12, 5 ml 32%iger Salzsäure versetzt, auf 0 °C gekühlt und innerhalb von 10 Minuten bei 0 bis 5 °C unter Eiskühlung mit 12, 5 ml 4 m Natriumnitritlösung diazotiert und danach 45 Minuten lang bei 0 bis 5 °C nachgerührt. Die Diazoniumsalzlösung wird dann innerhalb von etwa 20 Minuten in eine Lösung von 9,4 g (0,053 Mol) 1-Äthyl-3-cyano-4-methyl-6-hydroxy-pyridon(2) in 200 ml Wasser und 5 ml 30%iger Natriumhydroxidlösung unter Kühlung bei 0 bis 10 °C eingetropft, wobei der pH-Wert mit verdünntem wässrigem Ammoniak bei 4 gehalten wird. Nach einstündigem Rühren bei maximal 10 °C wird der entstandene Niederschlag abgenutscht, mit verdünntem Ammoniak und anschliessend mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 80 °C getrocknet Man erhält 20,7 g der Azoverbindung der Formel



(101)

als orangegelbes Pulver, das nach Sintern bei 180 °C bei 213–216 °C schmilzt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthylacetat ist der Schmelzpunkt bei 221–222 °C (Sintern bei 216 °C).

Beispiel 2

Arbeitet man nach der in Beispiel 1 angegebenen Vorschrift und setzt als Ausgangsprodukte in 4-Stellung entsprechend substituierte o-Nitroaniline bzw. entsprechend N-substituierte Pyridone ein, so erhält man die in der Tabelle 1 angegebenen Azoverbindungen der Formel

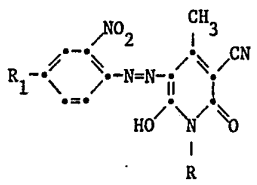
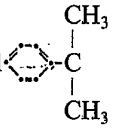
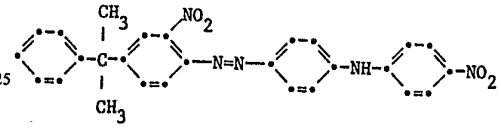


Tabelle 1

Verbindung No.	R_1	R	Schmelzpunkt (°C)
201		H	308–310
202	do.	CH_3	254–258
203	do.	n-C_4H_9	170–172
204	t-C_4H_9	C_2H_5	248–249
205	t-C_4H_9	H	310–312

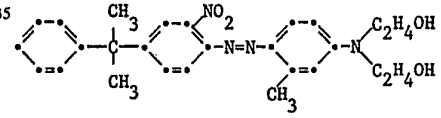
Beispiel 3

Wiederholt man Beispiel 1, setzt jedoch an Stelle der Pyridon-Kupplungskomponente 4-Nitrodiphenylamin bzw. 3-Methyl-N,N-di-(2-hydroxyäthyl)-anilin ein, so erhält man die beiden Verbindungen der Formeln



(301)

Schmelzpunkt: 196–199 °C (Sintern bei 191 °C) bzw.



(302)

amorph. Farbton: orange

Beispiel 4

Das als Ausgangsprodukt zur Herstellung der Verbindungen der Formeln 101 und 201–203 benötigte (4-(α, α-Dimethylbenzyl)-2-nitroanilin kann folgendermassen erhalten werden:

Zu einer Lösung von 13,4 Teilen wasserfreiem $ZnCl_2$ in 20,4 Teilen 36%iger Salzsäure werden 27,6 Teile o-Nitroanilin zugegeben. Zu der auf Rückflusstemperatur erhitzten Mischung werden während 1 Stunde unter Rühren 23,6 Teile α-Methylstyrol zugetropft. Nach zweistündigem Nachrühren bei Rückflusstemperatur wird die heisse Reaktionsmischung in eine Lösung von 50 Teilen Natriumhydroxid in 100 Teilen Wasser gegossen. Nach 15-minütigem Rühren wird die Mischung abkühlen gelassen, worauf sich die organische Phase verfestigt. Nach Filtrieren, Waschen mit Wasser, Trocknen und Umkristallisieren derselben aus Äthanol erhält man 4-(α,α-Dimethylbenzyl)-2-nitroanilin als orangefarbene Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 92–94 °C.

Auf analoge Weise können die in der nachstehenden Tabelle 2 angeführten o-Nitroaniline hergestellt werden, die als Ausgangsverbindungen der Formel 9 zur Herstellung von erfindungsgemässen Farbstoffen der Formel 1 eingesetzt werden können.

Tabelle 2

Verbindung	Schmelzpunkt (°C)
4-Benzyl-2-nitroanilin	80– 83
6-Benzyl-2-nitroanilin	90– 93
4-(α-Methylbenzyl)-2-nitroanilin	96– 98
6-(α-Methylbenzyl)-2-nitroanilin	70– 73
4,6-bis-(α-Methylbenzyl)-2-nitroanilin	*)
4-(α-Äthylbenzyl)-2-nitroanilin	83– 85
4-(4-Methyl-α-methylbenzyl)-2-nitroanilin	92– 95
4-(4-Isopropyl-α, α-dimethylbenzyl-2-nitroanilin	109–111
4-(2-Chlor-α-methylbenzyl)-2-nitroanilin	97–100
4-(4-Chlor-α-methylbenzyl)-2-nitroanilin	122–125
4-(4-Chlor-α,α-dimethylbenzyl)-2-nitroanilin	83– 85
4-Methyl-6-(4-methyl-α-methylbenzyl)-2-nitroanilin	107–109
6-(α -Äthylbenzyl)-4-methyl-2-nitroanilin	107–110
6-Methyl-4-(α,α-dimethylbenzyl)-2-nitroanilin	119–121
4-Methyl-6-(4-methyl-α-methylbenzyl)-2-nitroanilin	150–153
6-(4-Chlor-α-methylbenzyl)-4-methyl-2-nitroanilin	120–123
4-Chlor-6-(α-methylbenzyl)-2-nitroanilin	93– 95
6-(2-Chlor-α-methylbenzyl)-4-methyl-2-nitroanilin	100–103

*) Siedepunkt 220 °C bei 0,4 mb.

Das für die Herstellung der Verbindungen der Formeln 204 und 205 benötigte 4-t-Butyl-2-nitroanilin (Schmelzpunkt: 102,5–105,5) ist bekannt, z.B. aus C.A. Vol. 46(1952) 1493i.

Beispiel 5

1 Teil der Azoverbindung der Formel 101, 202 oder 203 wird mit jeweils 2 Teilen einer 50%igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes der Dinaphthylmethandisulfonsäure nass vermahlen und getrocknet.

0,012 Teile dieses Farbstoffpräparates werden mit 0,1 Teilen Oleylmethyltaurid-Natriumsalz, 0,1 Teilen Dinaphthylmethandisulfonsäure-Natriumsalz und 0,5 Teilen Ammonsulfat verrührt. Durch Verdünnen mit Wasser wird daraus ein Färbebad von 200 Teilen bereitet und dessen pH-Wert mit 85%iger wässriger Ameisensäure auf 5 gestellt. Diesem Bad gibt man bei 50 °C 10 Teile eines Diolen-Gewebes (Polyester) zu, steigert die Temperatur innerhalb 30 Minuten in geschlossenem Gefäss auf 120 °C und dann innerhalb weiterer 10 Minuten auf 130 °C. Anschliessend wird gut gespült. Man erhält jeweils eine kräftige gelbe Färbung, wobei der Farbstoff sehr gut aus dem Färbebad ausgezogen ist. Diese Färbung ist stabil, zeigt kein catalytic fading und ist gut sublimierecht.

Beispiel 6

In 360 ml eines auf 60 °C vorgeheizten wässrigen Färbebades enthaltend 0,1 g der Azoverbindung der Formel 101, 202 oder 203, 0,2 g eines Wollegalisiermittels, 0,72 g Ammonsulfat, 1,08 g eines Carriers (auf Basis Trichlorbenzol) und mit 85%iger wässriger Ameisensäure auf pH 5,5 gestellt, geht man mit 40 g eines Stoffwickels aus einem Polyester-Woll-Mischgewebe (55% Polyesteranteil, 45% Wollanteil, vorgewaschen, bei 140 °C getrocknet und 30 Sekunden bei 180 °C thermofixiert) ein. (Pretema-Multicolor-Apparat). Man steigert die Temperatur dieses Färbebades während 30 Minuten auf 105 °C und färbt 45 Minuten bei dieser Temperatur. Anschliessend lässt man das Färbebad auf 80 °C abkühlen und spült das Färbegut zweimal 5 Minuten bei 70 °C und einmal während 5 Minuten mit kaltem Wasser. Man erhält jeweils ein egal gelb gefärbtes Polyester-Woll-Mischgewebe, wobei die Färbung eine sehr gute Reibechtheit und Sublimierechtheit aufweist.