



(11) CH 653 697 A5

(51) Int. Cl. 4:	C 09 B	44/02
	D 06 P	3/32
	D 21 H	1/46
	D 21 H	3/80

// D 06 P 1/08, 3/60

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

**(12) PATENTSCHRIFT A5**

(21) Gesuchsnummer: 2041/83

(73) Inhaber:  
Sandoz AG, Basel

(22) Anmeldungsdatum: 15.04.1983

(30) Priorität(en):  
24.04.1982 DE 3215361  
05.02.1983 DE 3303869

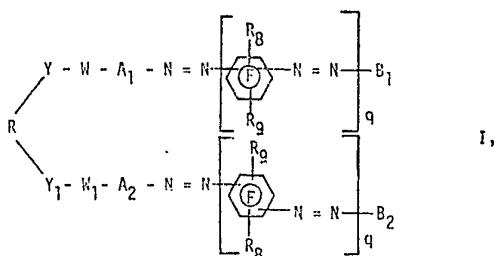
(24) Patent erteilt: 15.01.1986

(45) Patentschrift  
veröffentlicht: 15.01.1986

(72) Erfinder:  
Doré, Jacky, Dr., Basel  
Pedrazzi, Reinhard, Allschwil

**(54) Polykationische Azoverbindung, ihre Herstellung und Verwendung.**

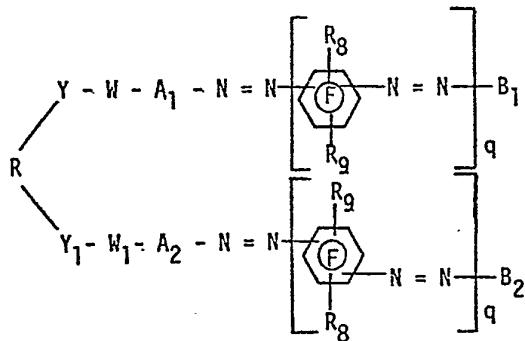
(57) Die neuen Polyazoverbindungen entsprechen der Formel



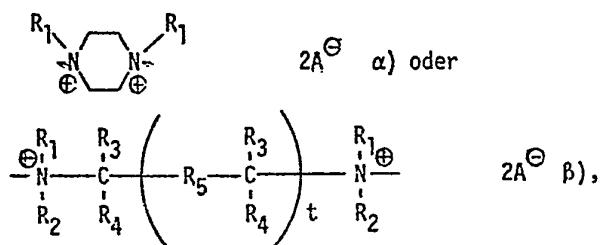
worin die Symbole die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen. Sie eignen sich zum Färben von Papier, Leder und Textilmaterial sowie von Bastfasern.

## PATENTANSPRÜCHE

## 1. Polykationische Polyazoverbindungen der Formel



worin R einen Rest der Formel



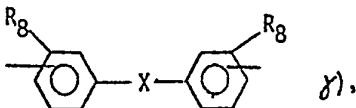
worin W und W<sub>1</sub> unabhängig voneinander -C\*ONH-, -N\*HCO- oder -N\*HSO<sub>2</sub>- wobei das mit \* bezeichnete Atom am Rest Y bzw. Y<sub>1</sub> gebunden ist,

q Null oder 1,

t Null oder 1,

Y und Y<sub>1</sub> unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen oder verzweigten (1-8 C)-Alkylenrest,

A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder substituierten Phenyl-, Naphthylen- oder 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Rest, oder einen Rest der Formel



B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> unabhängig voneinander einen Rest einer Kupplungskomponente oder Diazokomponente,

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder substituierten (1-6 C)-Alkyl- oder (2-6 C)-Alkenylrest,

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, einen unsubstituierten oder substituierten (1-6 C)-Alkyl- oder (2-6 C)-Alkenylrest,

Rs die direkte Bindung oder ein Brückenglied,

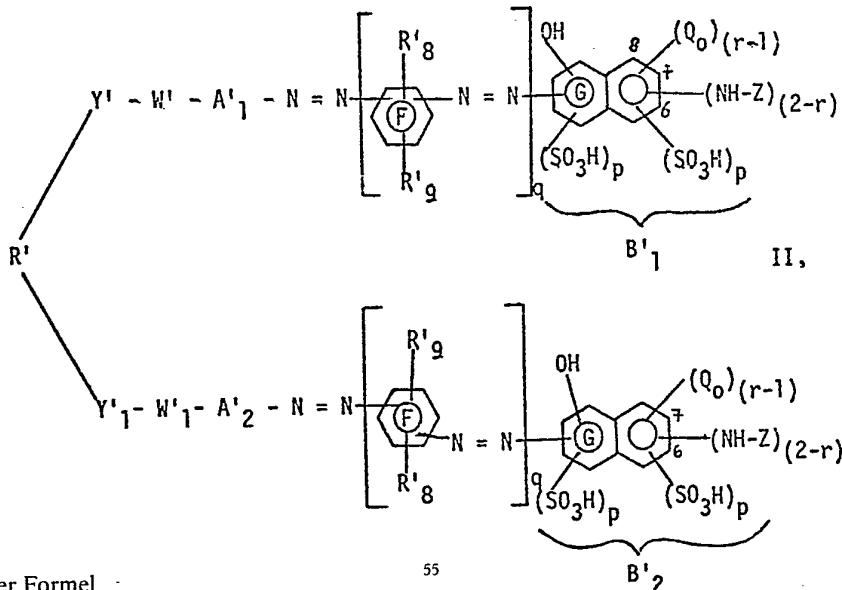
X die direkte Bindung oder ein Brückenglied,

Rs und R<sub>9</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, OH, einen unsubstituierten oder substituierten (1-6 C)-Alkyl- oder Alkoxyrest und

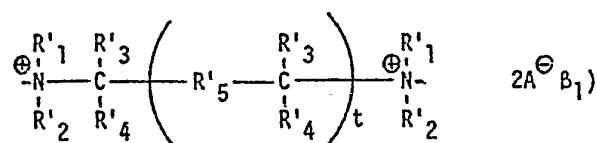
A<sup>⊖</sup> ein Anion bedeuten,

deren Säureadditionssalze oder Salze von Säuren sowie 1:1- und 1:2-Metallkomplexe von Verbindungen der Formel I, mit der Massgabe, dass die Gesamtzahl der im Molekül vorliegenden protonierbaren und/oder kationischen Gruppen die Gesamtzahl an Sulfogruppen plus der eventuell vorhandenen anionischen Gruppen um mindestens 1 übersteigt.

## 2. Polykationische Polyazoverbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel



worin R' einen Rest der Formel



W und W' unabhängig voneinander  $-C^*\text{OH}-$  oder  $-\text{N}^*\text{HCO}-$ , wobei das mit \* bezeichnete Atom am Rest Y' bzw. Y' gebunden ist,

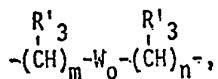
Y' und Y' unabhängig voneinander einen geradkettigen oder verzweigten (1-6 C)-Alkylenrest,

A' und A' unabhängig voneinander einen gegebenenfalls durch Halogen, OH, (1-4 C)-Alkyl, (1-4 C)-Alkoxy, Acylamino, vorzugsweise  $-\text{NHCO}(1-4\text{C})\text{-Alkyl}$  substituierten 1,4- oder 1,3-Phenylenrest, einen unsubstituierten 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,5-, 2,6-, 2,7- oder 2,8-Naphtylenrest,

R' und R' unabhängig voneinander einen gegebenenfalls durch Phenyl substituierten (1-4 C)-Alkylrest oder einen durch OH, CN oder Halogen substituierten (2-4 C)-Alkylrest,

R' und R' unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen unsubstituierten oder einen durch OH, CN oder Halogen substituierten (1-4 C)-Alkylrest,

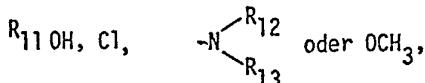
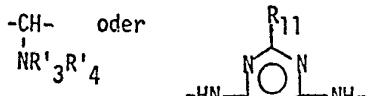
R's die direkte Bindung,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  oder  $-\text{NR}_{10}-$ , einen geradkettigen oder verzweigten (1-10 C)-Alkylenrest, der gegebenenfalls durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  oder  $-\text{NR}_{10}-$  unterbrochen sein kann oder einen (2-10 C)-Alkenylenrest, einen Phenyl- oder Cyclohexylenrest oder eine Gruppe der Formel



R' und R' unabhängig voneinander Wasserstoff, OH, Methyl, Äthyl, Chlor, Brom, Methoxy oder Äthoxy,

R' unabhängig voneinander Wasserstoff, (1-4 C)-Alkyl oder (1-4 C)-Hydroxalkyl, Naphthyl, einen unsubstituierten oder einen durch OH, CN, Halogen, (1-4 C)-Alkyl oder (1-4 C)-Alkoxy substituierten Phenylrest,

m und n unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, W' einen Rest  $-\text{NHCONH}-$ ,  $-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_n\text{CONH}-$ ,



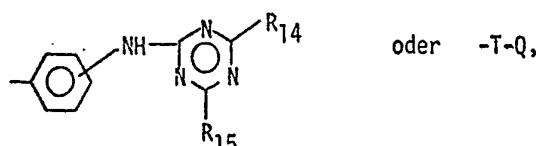
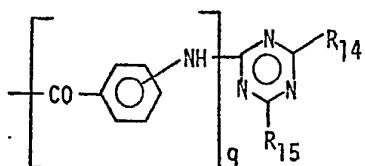
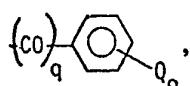
R' und R' unabhängig voneinander Wasserstoff, (1-4 C)-Alkyl oder Phenyl,

p unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei die Reste B' und B' mindestens eine Sulfogruppe aufweisen,

r 1 oder 2,

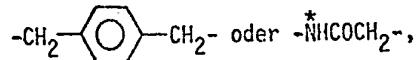
Q' unabhängig voneinander  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $-\text{N}^*(\text{CH}_3)_3\text{A}^\ominus$  oder  $\text{N}^*(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{A}^\ominus$  oder  $-\text{NH-V}_0-$ , wobei Q' in 6-, 7- oder 8-Stellung gebunden ist,

Z unabhängig voneinander



5

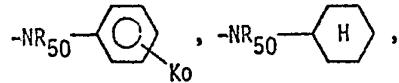
T einen gegebenenfalls durch OH oder (1-4 C)-Alkoxy substituierten (1-6 C)-Alkylenrest,  $-\text{C}^*\text{O}(\text{CH}_2)_m-$ ,



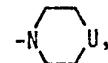
wobei das mit \* bezeichnete Atom am -NH-Atom gebunden ist,

R' Chlor, OH,  $-\text{NH}_2$ ,  $\text{OCH}_3$ ,

10



15 Mono(1-4 C)-alkylamino, Di-(1-2 C)-alkylamino, Mono-hydroxy(2-4 C)-alkylamino, Bis(hydroxy)-(2-4 C)-alkylamino oder R' oder einen Rest der Formel

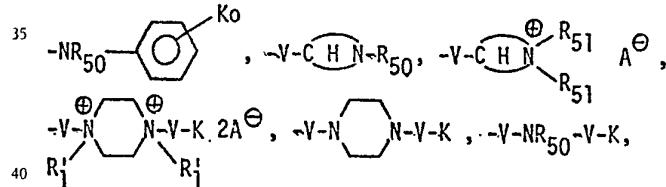
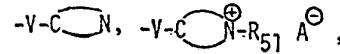


R' einen Rest  $-\text{N}-\text{R}_0$  bedeuten,

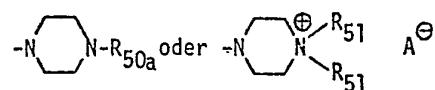


25 R' unabhängig voneinander Wasserstoff; Methyl oder Äthyl,

R' einen durch eine und/oder mehrere Gruppen der Formeln  $-\text{NR}_{50}-$  oder  $\text{N}^*\text{R}_1\text{R}_2-\text{A}^\ominus$  unterbrochen, gegebenenfalls durch OH substituierten (1-12 C)-Alkylrest,  $-\text{NR}_{50}-\text{CO}-$  30  $\text{CH}_2-\text{K}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CONH-V-K}$ ,  $-\text{V-K}$ ,  $-\text{V-Arylen-Ko}$ ,  $-\text{Arylen-Ko}$ ,



40  $-\text{CO-V-K}$ ,  $-\text{NR}_{50}-\text{V-K}$ ,  $-\text{NR}_{50}-\text{V-NR}_{50}-\text{V-K}$  oder R' und R' zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Rest

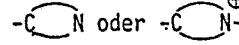


50 bilden können,

R' Wasserstoff oder eine der Bedeutungen von R' hat, Y unabhängig voneinander einen (1-8 C)-Alkylenrest oder einen (3-8 C)-Alkenylenrest,

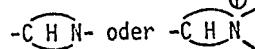
55 K' unabhängig voneinander  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $-\text{N}^*(\text{CH}_3)_3\text{A}^\ominus$ ,  $-\text{N}^*(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{A}^\ominus$  oder einen Rest  $-\text{CONH-V}_0-\text{K}$ ,  $-\text{NH-CO-V}_0-\text{K}$ ,  $-\text{CO-V}_0-\text{K}$ ,  $-\text{SO}_2-\text{NH-V}_0-\text{K}$ ,  $-\text{V}_0-\text{K}$  oder  $-\text{NHNHCOCH}_2-\text{K}$  bedeuten, und der Arylenrest durch Halogen, OH, NO<sub>2</sub>, (1-4 C)-Alkyl oder (1-4 C)-Alkoxy substituiert sein kann,

60 V' für einen (1-8 C)-Alkylenrest steht und die Gruppe der Formel



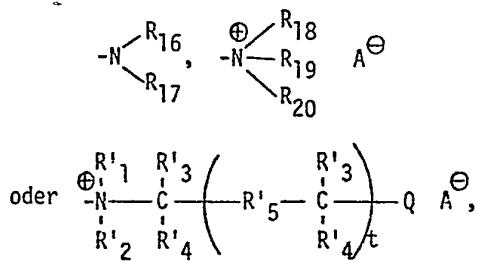
für einen ungesättigten Heterocyclus und die Gruppe

65

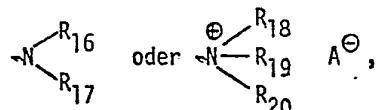


für einen gesättigten Heterocyclus stehen,

worin  $R_{51}$  einen (1-4 C)-Alkylrest,  
K unabhängig voneinander einen Rest der Formel



Q einen Rest der Formel

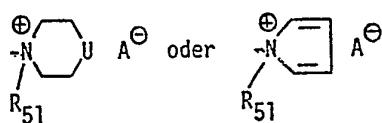


R<sub>16</sub> und R<sub>17</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, einen gegebenenfalls durch COHN<sub>2</sub> substituierten (1-4 C)-Alkylrest, einen durch OH, Halogen oder CN substituierten (2-4 C)-Alkylrest oder einen Cyclohexylrest,

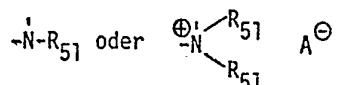
$R_{18}$  und  $R_{19}$  eine der Bedeutungen von  $R_{16}$  und  $R_{17}$  ausgenommen Wasserstoff,

$R_{20}$  einen gegebenenfalls durch Phenyl, CONH<sub>2</sub> oder Cyclohexyl substituierten (1-4 C)-Alkylrest, einen durch OH, Halogen oder CN substituierten (2-4 C)-Alkylrest, -CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub> oder -CH<sub>2</sub>CO-CH<sub>3</sub> bedeuten, die Reste R<sub>16</sub> und R<sub>17</sub> zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Morphin-, Piperidin-, Pyrrolidin-, Pyrrol-, 1-Methyl-piperazin- oder Piperazinring und

**1-Methyl-piperazin- oder Piperazinring und**  
**R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub> und R<sub>20</sub> zusammen mit dem an sie gebundenen**  
**N-Atom einen gegebenenfalls durch eine oder zwei (1-4C)**  
**-Alkyl-Gruppen substituierten Pyridinring oder einen Ring**  
**der Formel**



bilden können,  
worin U die direkte Bindung,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{NH}-$ ,



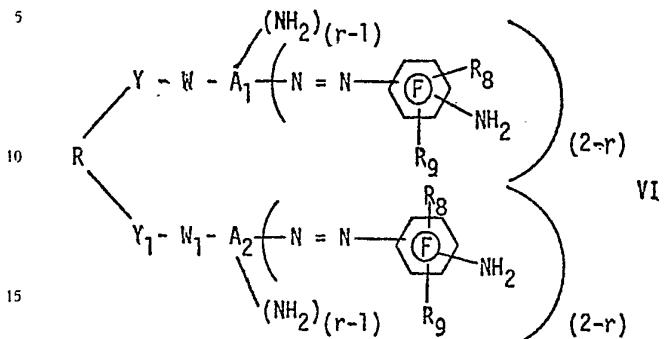
bedeuten,  
worin  $R_{51a}$  die Bedeutung von  $R_{51}$  hat oder einen (2-4 C)-alkylrest steht der durch OH oder NH<sub>2</sub> substituiert sein kann.

Kain, und falls die Verbindungen der Formel II in metallisierbarer Form vorliegen, die OH-Gruppe im Ring G und eine OH oder Alkoxy-Gruppe im Ring A'1 bzw. A'2 oder im Ring F je in ortho-Stellung zur -N=N-N-Gruppe eine Gruppe der Formel  $\text{O}, \text{Me}, \text{O}^-$  bilden.

mei -O-Me-O- bilden,  
worin Me ein Metallatom, das entweder einen 1:1- oder einen 1:2-Metallkomplex oder einen 1:1- und einen 1:2-Metallkomplex bilden kann, bedeutet,

und die Gesamtzahl der in den Verbindungen der Formel II vorliegenden protonierbaren und/oder kationischen Gruppen die Gesamtzahl an Sulfogruppen und der eventuell vorhandenen zusätzlichen anionischen Gruppen um mindestens 1 übersteigt.

3. Verfahren zur Herstellung von Polyazoverbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Tetrazoverbindung aus einem Diamin der Formel



mit einer Verbindung der Formel B<sub>1</sub>-H und B<sub>2</sub>-H kuppelt.

20 4. Lagerstabile, flüssige Farbstoffpräparationen enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 in Form eines wasserlöslichen Säureadditionssalzes oder als quaternäres Ammoniumsalz.

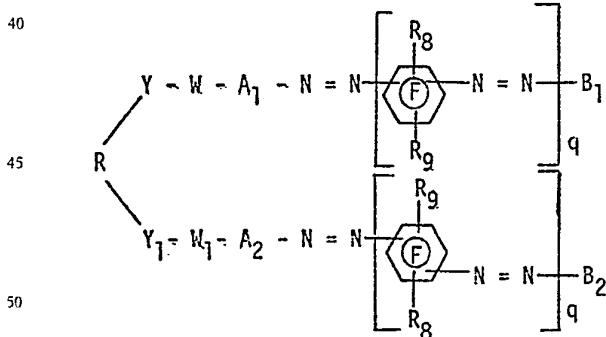
5. Wasserlösliche, feste granulierte Farbstoffpräparationen enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 in Form eines wasserlöslichen Säureadditions-salzes oder als quaternäres Salz.

6. Verwendung der Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, zum Färben oder Bedrucken von Papier und Leder.  
30

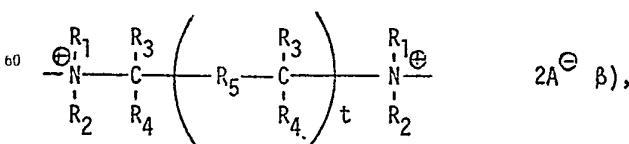
7. Das nach der Verwendung gemäss Anspruch 6 gefärbte oder bedruckte Leder oder Papier.

35

Gegenstand der Erfindung sind polykationische Polyazoverbindungen der Formel



worin R einen Rest der Formel

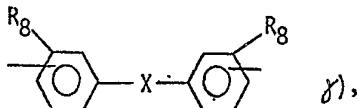


65 worin W und W<sub>1</sub> unabhängig voneinander -C<sup>+</sup>ONH-, -N<sup>+</sup>HCO- oder -N<sup>+</sup>HSO<sub>2</sub>- , wobei das mit \* bezeichnete Atom am Rest Y bzw. Y<sub>1</sub> gebunden ist,  
q Null oder 1.

t Null oder 1,

Y und Y<sub>1</sub> unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder substituierten geradkettigen oder verzweigten (1-8 C)-Alkylenrest,

A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder substituierten Phenyl-, Naphthyl- oder 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Rest, vorzugsweise einen Pyrazolyl- oder Pyrimidylrest, wobei der Pyrazolylrest durch einen Phenylrest substituiert ist oder einen Rest der Formel



),

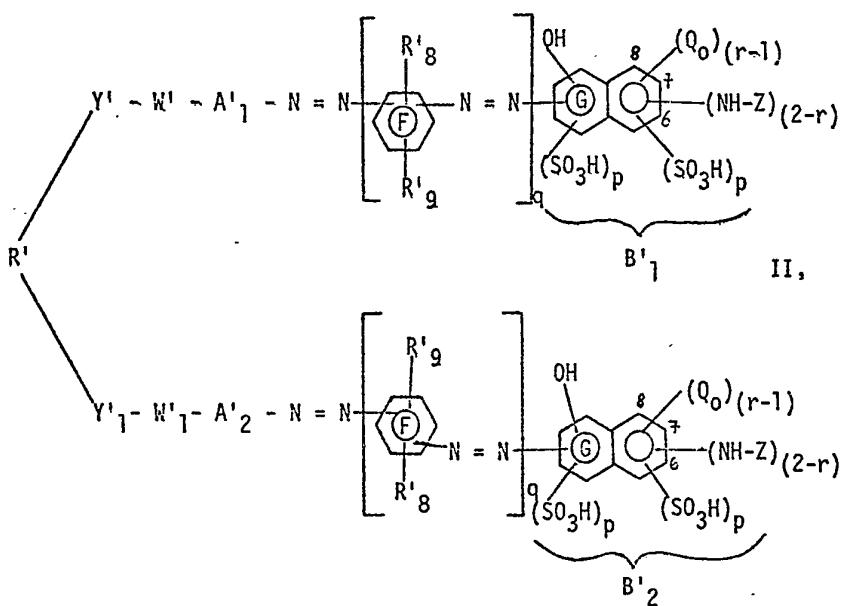
B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> unabhängig voneinander einen gegebenenfalls basischen und/oder anionischen Gruppen, vorzugsweise Sulpho- oder Carboxygruppen, insbesondere Sulfogruppen tragenden Rest einer Kupplungskomponente oder Diazokomponente,

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder substituierten (1-6 C)-Alkyl- oder (2-6 C)-Alkenylrest,  
R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, einen unsubstituierten oder substituierten (1-6 C)-Alkyl- oder (2-6 C)-Alkenylrest,

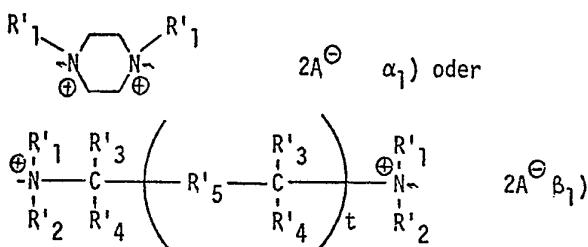
R<sub>5</sub> die direkte Bindung oder ein Brückenglied,  
X die direkte Bindung oder ein Brückenglied,  
R<sub>8</sub> und R<sub>9</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, OH, einen unsubstituierten oder substituierten (1-6 C)-Alkyl- oder Alkoxyrest und

A<sup>⊖</sup> ein Anion bedeuten,  
deren Säureadditionssalze oder Salze von Säuren sowie 1:1- und 1:2-Metallkomplexe von Verbindungen der Formel I, mit der Massgabe, dass die Gesamtzahl der im Molekül vorliegenden protonierbaren und/oder kationischen Gruppen die Gesamtzahl an Sulfogruppen plus der eventuell vorhandenen anionischen Gruppen um mindestens 1 übersteigt. Die Verbindungen der Formel I können auch im Gemisch vorliegen.

Bevorzugte polykationische Polyazoverbindungen entsprechen der Formel



worin R' einen Rest der Formel



W und W<sub>1</sub> unabhängig voneinander -C\*ONH- oder -N\*HCO-, wobei das mit \* bezeichnete Atom am Rest Y' bzw. Y<sub>1</sub> gebunden ist,

Y' und Y<sub>1</sub> unabhängig voneinander einen geradkettigen oder verzweigten (1-6 C)-Alkylenrest,

A'<sub>1</sub> und A'<sub>2</sub> unabhängig voneinander einen gegebenenfalls durch Halogen, OH, (1-4 C)-Alkyl, (1-4 C)-Alkoxy, Acylamino, vorzugsweise -NHCO(1-4 C)-Alkyl substituierten 1,4- oder 1,3-Phenylenrest, einen unsubstituierten 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,5-, 2,6-, 2,7- oder 2,8-Naphthylenrest,

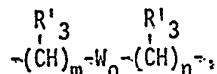
R'<sub>1</sub> und R'<sub>2</sub> unabhängig voneinander einen gegebenenfalls

durch Phenyl substituierten (1-4 C)-Alkylenrest oder einen durch OH, CN oder Halogen substituierten (2-4 C)-Alkylenrest,

R'<sub>3</sub> und R'<sub>4</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen unsubstituierten oder einen durch OH, CN oder Halogen substituierten (1-4 C)-Alkylenrest,

R's die direkte Bindung, -O-, -S- oder -NR<sub>10</sub>-, einen geradkettigen oder verzweigten (1-10 C)-Alkylenrest, der gegebenenfalls durch -O-, -S-, oder -NR<sub>10</sub>- unterbrochen sein kann oder einen (2-10 C)-Alkenylenrest, einen Phenyl- oder Cyclohexylenrest oder eine Gruppe der Formel

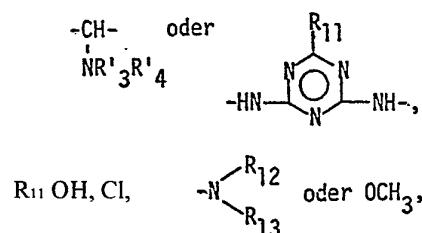
55



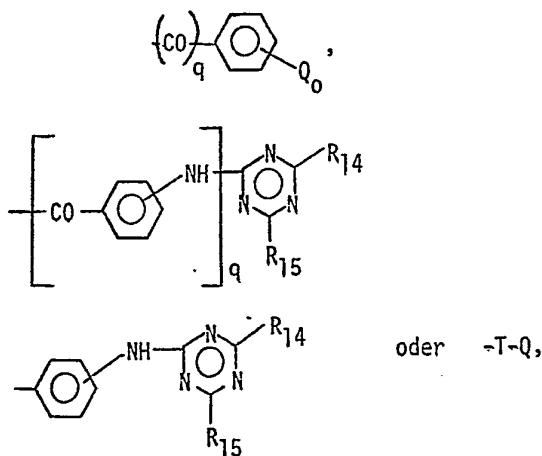
60 R'<sub>8</sub> und R'<sub>9</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, OH, Methyl, Äthyl, Chlor, Brom, Methoxy oder Äthoxy,

R<sub>10</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, (1-4 C)-Alkyl oder (1-4 C)-Hydroxylalkyl, Naphthyl, einen unsubstituierten oder einen durch OH, CN, Halogen, (1-4 C)-Alkyl oder (1-4 C)-Alkoxy substituierten Phenylrest,

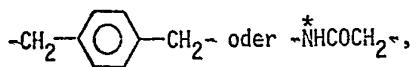
m und n unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, W<sub>0</sub> einen Rest -NHCONH-, -NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CONH-,



$\text{R}_{12}$  und  $\text{R}_{13}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, (1-4 C)-Alkyl oder Phenyl,  
 $\text{p}$  unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei die Reste  $\text{B}'_1$  und  $\text{B}'_2$  mindestens eine Sulfogruppe aufweisen,  
 $\text{r}$  1 oder 2,  
 $\text{Q}_0$  unabhängig voneinander  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  
 $-\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3 \text{ A}^{\ominus}$  oder  $-\text{N}^{\oplus}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{ A}^{\ominus}$  oder  $-\text{NH}_2\text{V}_0\text{Q}$ , wobei  
 $\text{Q}_0$  in 6-, 7- oder 8-Stellung gebunden ist,  
 $\text{Z}$  unabhängig voneinander

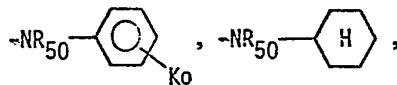


$\text{T}$  einen gegebenenfalls durch OH oder (1-4 C)-Alkoxy substituierten (1-6 C)-Alkylenrest,  $-\text{C}^*\text{O}(\text{CH}_2)_m-$ ,

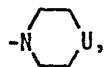


wobei das mit \* bezeichnete Atom am -NH-Atom gebunden ist,

$\text{R}_{14}$  Chlor, OH,  $-\text{NH}_2$ ,  $\text{OCH}_3$ ,



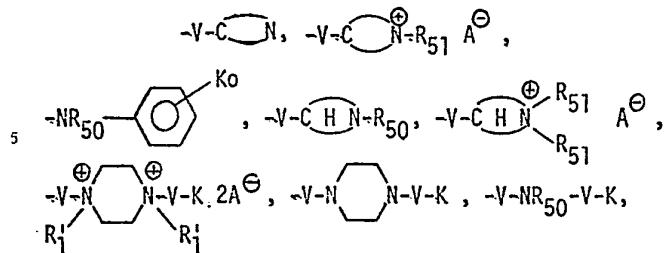
Mono(1-4 C)-alkylamino, Di-(1-2 C)-alkylamino, Mono-hydroxy(2-4 C)-alkylamino, Bis[(hydroxy)-(2-4 C)-alkyl]amino oder  $\text{R}_{15}$  oder einen Rest der Formel



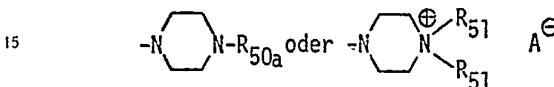
$\text{R}_{15}$  einen Rest  $-\text{N}^{\oplus}\text{R}'_{50}$  bedeuten,

$\text{R}'_{50}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,

$\text{R}'_0$  einen durch eine und/oder mehrere Gruppen der Formeln  $-\text{NR}'_{50}-$  oder  $-\text{N}^{\oplus}\text{R}'_1\text{R}'_2-$   $\text{A}^{\ominus}$  unterbrochenen, gegebenenfalls durch OH substituierten (1-12 C)-Alkylrest,  $-\text{NR}'_{50}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{K}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CONH}-\text{V}-\text{K}$ ,  $-\text{V}-\text{K}$ ,  $-\text{V}-\text{Arylen-Ko}$ ,



$-\text{CO-V-K}$ ,  $-\text{NR}'_{50}-\text{V}-\text{K}$ ,  $-\text{NR}'_{50}-\text{V}-\text{NR}'_{50}-\text{V}-\text{K}$  oder  
 $\text{R}'_0$  und  $\text{R}'_{50}$  zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Rest

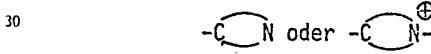


bilden können,

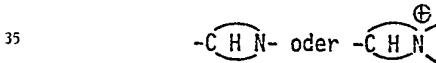
$\text{R}'_{50a}$  Wasserstoff oder eine der Bedeutungen von  $\text{R}'_{51a}$  hat,  
 $\text{V}$  unabhängig voneinander einen (1-8 C)-Alkylenrest oder

einen (3-8 C)-Alkenylenrest,  
 $\text{K}_0$  unabhängig voneinander  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  
 $-\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3 \text{ A}^{\ominus}$ ,  $-\text{N}^{\oplus}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{ A}^{\ominus}$  oder einen Rest  $-\text{CONH}-\text{V}_0-\text{K}$ ,  $\text{NH}-\text{CO}-\text{V}_0-\text{K}$ ,  $-\text{CO}-\text{V}_0-\text{K}$ ,  $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{V}_0-\text{K}$ ,  $-\text{V}_0-\text{K}$   
oder  $-\text{NHNHCOC}_6\text{H}_4-\text{K}$  bedeuten, und der Arylenrest durch Halogen, OH, NO<sub>2</sub>, (1-4 C)-Alkyl oder (1-4 C)-Alkoxy substituiert sein kann,

$\text{V}_0$  für einen (1-8 C)-Alkylenrest steht und die Gruppe der Formel

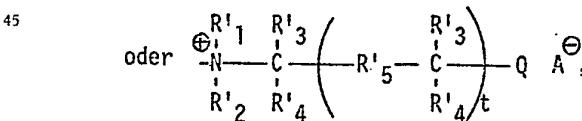
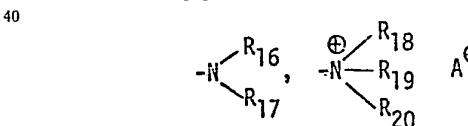


für einen ungesättigten Heterocyclus und die Gruppe

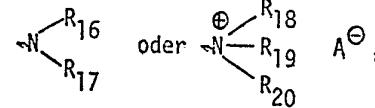


für einen gesättigten Heterocyclus stehen,  
worin  $\text{R}'_{51}$  einen (1-4 C)-Alkylrest,

$\text{K}$  unabhängig voneinander einen Rest der Formel



$\text{Q}$  einen Rest der Formel



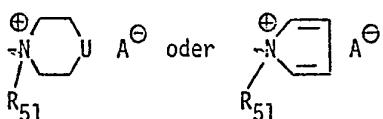
$\text{R}'_{16}$  und  $\text{R}'_{17}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, einen gegebenenfalls durch CONH<sub>2</sub> substituierten (1-4 C)-Alkylrest, einen durch OH, Halogen oder CN substituierten (2-4 C)-Alkylrest oder einen Cyclohexylrest,

$\text{R}'_{18}$  und  $\text{R}'_{19}$  eine der Bedeutungen von  $\text{R}'_{16}$  und  $\text{R}'_{17}$  ausgenommen Wasserstoff,

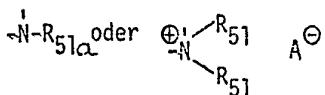
$\text{R}'_{20}$  einen gegebenenfalls durch Phenyl, CONH<sub>2</sub> oder Cyclohexyl substituierten (1-4 C)-Alkylrest, einen durch OH, Halogen oder CN substituierten (2-4 C)-Alkylrest,

$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  oder  $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$  bedeuten,  
die Reste  $\text{R}'_{16}$  und  $\text{R}'_{17}$  zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Morphin-, Piperidin-, Pyrrolidin-, Pyrrol-, 1-Methyl-piperazin- oder Piperazinring und

$R_{18}$ ,  $R_{19}$  und  $R_{20}$  zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen gegebenenfalls durch eine oder zwei (1-4 C)-Alkyl-Gruppen substituierten Pyridinring oder einen Ring der Formel



bilden können, worin U die direkte Bindung,  $-CH_2-$ ,  $-O-$ ,  $-NH-$ ,

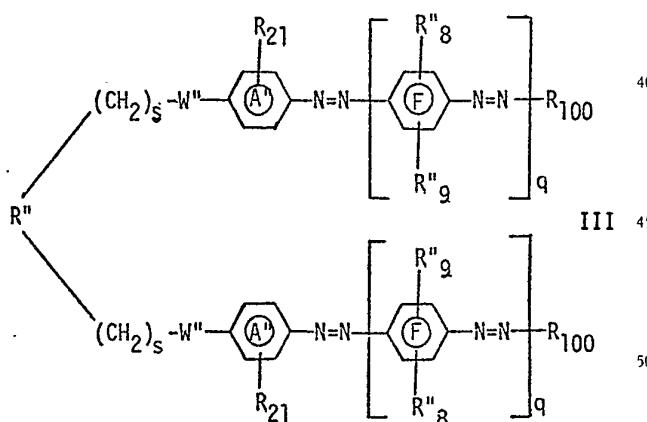


bedeuten, worin  $R_{51a}$  die Bedeutung von  $R_{51}$  hat oder einen (2-4 C)-Alkylrest steht der durch OH oder NH<sub>2</sub> substituiert sein kann, und falls die Verbindungen der Formel II in metallisierbarer Form vorliegen, die OH-Gruppe im Ring G und eine OH oder Alkoxy-Gruppe im Ring A' bzw. A' oder im Ring F je in ortho-Stellung zur  $-N=N$ -Gruppe eine Gruppe der Formel  $-O-Me-O$  bilden,

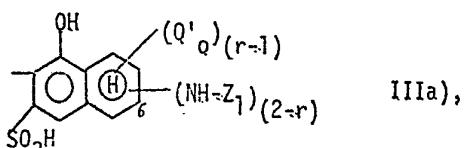
worin Me ein Metallatom, das entweder einen 1:1- oder einen 1:2-Metallkomplex oder einen 1:1- und einen 1:2-Metallkomplex bilden kann, bedeutet,

und die Gesamtzahl der in den Verbindungen der Formel II vorliegenden protonierbaren und/oder kationischen Gruppen die Gesamtzahl an Sulfogruppen und der eventuell vorhandenen zusätzlichen anionischen Gruppen um mindestens 1 übersteigt.

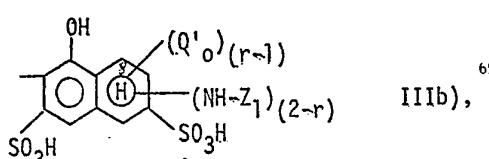
Besonders bevorzugte polykationische Polyzoverbindungen entsprechen der Formel



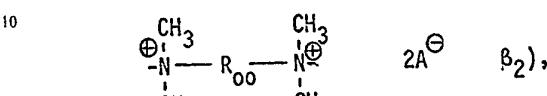
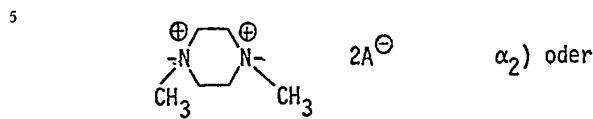
worin  $R_{100}$  gleiche Reste der Formel



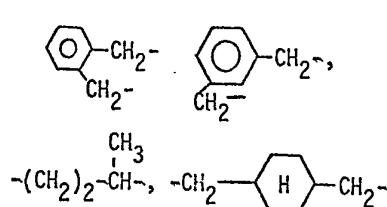
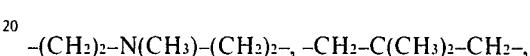
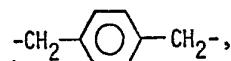
wobei die Reste im Ring H in 6-Stellung gebunden sind, oder



wobei die Reste im Ring H in 8-Stellung gebunden sind,  $W''$  gleiche Reste  $-C^*ONH-$  oder  $-N^*HCO-$ , wobei das mit \* bezeichnete Atom an  $-(CH_2)_s-$  gebunden ist,  $R''$  einen Rest der Formel



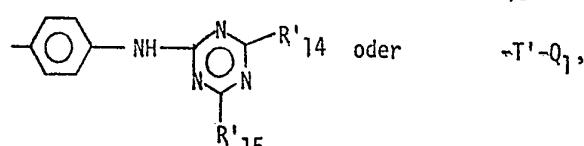
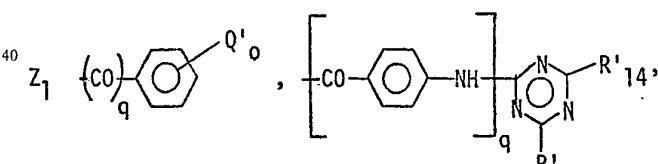
$R_{00}-(CH_2)_x-$ , wobei x für 2 bis 6 steht,



oder  $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ ,  $R_{21}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, OH, Methyl, Äthyl, Methoxy oder Äthoxy, s 1, 2, 3 oder 4,

$R''_8$  und  $R''_9$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, OH, Methyl oder Methoxy,

$Q'_0-N(CH_3)_2$ ,  $-N^0(CH_3)_3 A^\ominus$  oder  $-NH-V'_0-Q_1$ ,



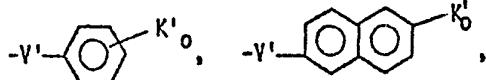
$T'-CO-CH_2-$ ,  $-(CH_2)_{2-3}-$ ,  $R'_{14}$  Chlor, OH,  $-NH_2$ , Mono(1-2 C)-alkylamino, Mono-hydroxy-(2-4 C)-alkylamino, Bis[hydroxy(2-4 C)-alkyl]amino oder  $R'_{15}$  und

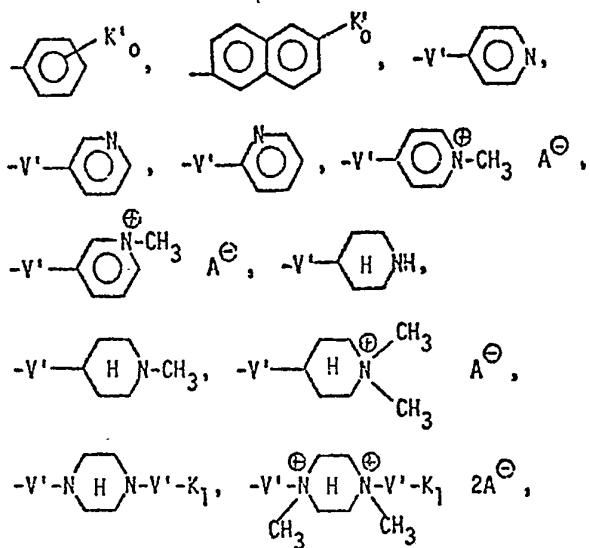
$R'_{15}$  einen Rest  $-N-R'_{10}$  bedeuten,

$R'_{50}$

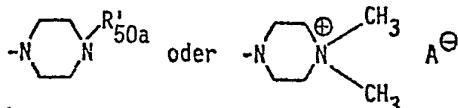
$R'_{10}$  einen Rest der Formel

$-(CH_2)_{2-3}-NR_{50}-(CH_2)_{2-3}-NR_{50}-C_2H_5$ ,  
 $-(CH_2)_{2-3}-N^0(CH_3)_2-(CH_2)_{2-3}-N^0(CH_3)_2-C_2H_5$  2  $A^\ominus$ ,  
 $-(CH_2)_{2-3}-NR_{50}-C_2H_5$ ,  
 $-(CH_2)_{2-3}-N^0(CH_3)_2-C_2H_5$   $A^\ominus$ ,  
 $-NHCOCH_2-K_1$ ,  $-CH_2CONH-V'-K_1$ ,  $-V'-K_1$ ,





$\text{--V}'\text{---NR}_{50}\text{---V}'\text{---K}_1$ ,  $\text{--CO---V}'\text{---K}_1$ ,  
 $\text{--NR}_{50}\text{---V}'\text{---NR}_{50}\text{---V}'\text{---K}_1$ ,  
oder  $\text{R}'_0$  und  $\text{R}_{50}$  zusammen mit dem N-Atom einen Rest



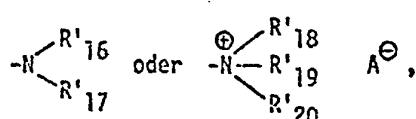
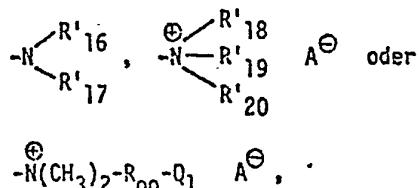
bilden können,

$\text{R}'_{50a}$  Wasserstoff oder  $\text{R}'_{51a}$ ,  
 $\text{V}'$  unabhängig voneinander einen (1-4 C)-Alkylenrest,  
vorteilhaft  $-(\text{CH}_2)_{2-3-}$ ,

$\text{K}'_0$  einen Rest  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  oder  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{ A}^\ominus$  oder einen  
Rest  $-\text{CONH---V}'_0\text{---K}_1$ ,  $-\text{NHCO---V}'_0\text{---K}_1$ ,  $-\text{CO---V}'_0\text{---K}_1$ ,  
 $-\text{SO}_2\text{---NH---V}'_0\text{---K}_1$ ,  $-\text{V}'_0\text{---K}_1$  oder  $-\text{NHNHCO---CH}_2\text{---K}_1$  bedeu-  
ten und

$\text{V}'$  für einen (1-4C)-Alkylenrest, vorteilhaft für  $-(\text{CH}_2)_{2-3-}$   
steht,

$\text{K}_1$  unabhängig voneinander einen Rest der Formel



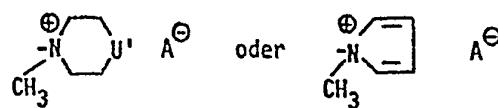
$\text{R}'_{16}$  und  $\text{R}'_{17}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  
Methyl, Äthyl, Cyclohexyl, Cyanäthyl, Hydroxyäthyl oder  
Chloräthyl,

$\text{R}'_{18}$  und  $\text{R}'_{19}$  eine der Bedeutungen von  $\text{R}'_{16}$  und  $\text{R}'_{17}$  aus-  
genommen Wasserstoff,

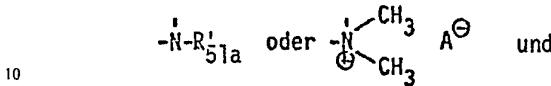
$\text{R}'_{20}$  Methyl, Äthyl, Cyanäthyl, Hydroxyäthyl, Chloräthyl,  
Benzyl,  $-\text{CH}_2\text{---CH=CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{CO---CH}_3$  oder  $-\text{CH}_2\text{CONH}_2$

bedeuten,  
die Reste  $\text{R}'_{16}$  und  $\text{R}'_{17}$  zusammen mit dem an sie gebundenen  
N-Atom einen Morpholin-, Piperidin-, Pyrrolidin-, Pyrrol-,  
N-Methyl-piperazin- oder Piperazinring und

$\text{R}'_{18}$ ,  $\text{R}'_{19}$  und  $\text{R}'_{20}$  zusammen mit dem an sie gebundenen  
N-Atom einen Pyridin-,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Picolinring oder Lütidin-  
ring oder einen Ring der Formel

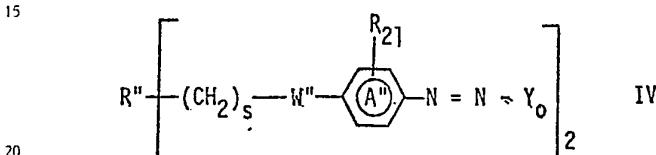


<sup>5</sup> bilden können,  
worin  $\text{U}'$  die direkte Bindung,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{NN}-$ ,

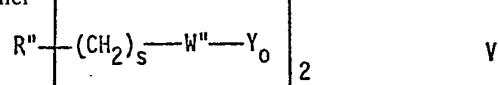


$\text{R}'_{51a}$   $-\text{CH}_3$  oder  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$  bedeuten.

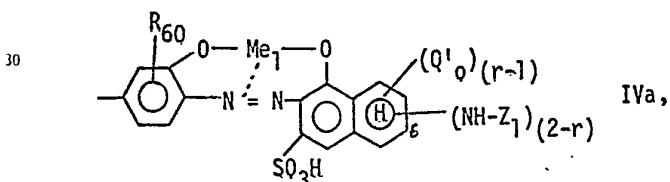
Besonders bevorzugte polykationische metallhaltige  
Polyazoverbindungen entsprechen der Formel



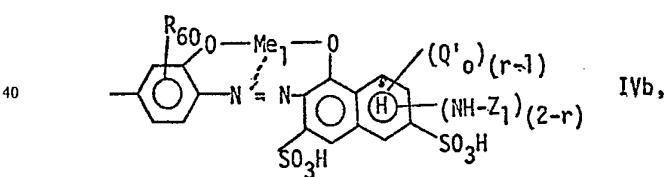
oder der Formel



worin  $\text{Y}_0$  gleiche Reste der Formeln



die Reste im Ring H in 6-Stellung stehen, oder der Formel



<sup>45</sup> die Reste im Ring H in 8-Stellung stehen, bedeuten

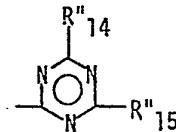
$\text{Me}_1$  in der 1:1-Metallkomplexeform für Kupfer, Chrom,  
Kobalt, Eisen, Nickel oder Mangan und in der 1:2-Metall-  
komplexeform für Chrom, Kobalt, Eisen oder Nickel steht,  
worin  $\text{R}'_{60}$  Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeutet.

Ganz besonders bevorzugte polykationische Verbindun-  
gen entsprechen den Formeln III, IV, und V,

worin  $r=1$  ist, und

worin  $\text{Z}_1$  für  $\text{Z}_2$  steht und

$\text{Z}_2$  einen Rest  $-\text{COCH}_2\text{---K}_2$  oder



<sup>60</sup> bedeutet,

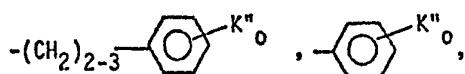
$\text{R}''_{14}$  Chlor, OH,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$  oder  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$

oder  $\text{R}''_{15}$  und

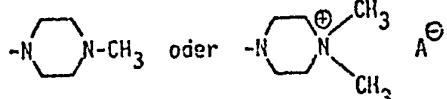
$\text{R}''_{15}$  einen Rest  $-\text{N}^+\text{---R}''_0$  bedeuten,

$\text{R}'_{50}$

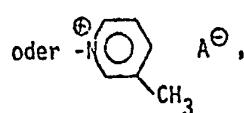
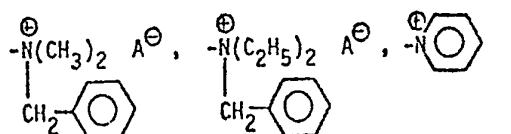
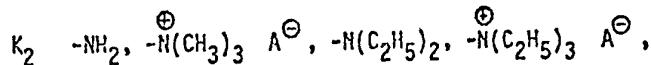
worin  $\text{R}''_0$   $-\text{N}^*\text{---H---COCH}_2\text{---K}_2$ , wobei das mit \* bezeichnete  
Atom am  $-\text{NR}_{50}$ -Rest gebunden ist,  $-(\text{CH}_2)_{2-3-}\text{---K}_2$ ,



R''<sub>0</sub> und R<sub>50</sub> zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Rest



bilden können,



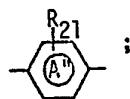
K''<sub>0</sub>  $-N(CH_3)_2$ ,  $-N(CH_3)_3^+$  A<sup>-</sup> oder einen Rest  $-CO-NH-$  (CH<sub>2</sub>)<sub>2-3</sub>-K<sub>2</sub>,  $-NHCO(CH_2)_{2-3}-K_2$ ,  $-CO(CH_2)_{2-3}-K_2$  oder  $-SO_2NH(CH_2)_{2-3}-K_2$  bedeuten.

In den obigen Formeln steht

R in zunehmender Bedeutung für R' und insbesondere für R'':

W und W' für W' und W' bzw. W'';

A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> für A'<sub>1</sub> und A'<sub>2</sub> bzw. für



Y und Y' für Y' und Y' bzw. für  $-(CH_2)_s-$ ;

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> für R'<sub>1</sub> und R'<sub>2</sub> bzw. für CH<sub>3</sub>;

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> für R'<sub>3</sub> und R'<sub>4</sub> bzw. für CH<sub>3</sub>;

B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> für B'<sub>1</sub> und B'<sub>2</sub> bzw. für R<sub>100</sub>;

R<sub>5</sub> für R'<sub>5</sub> bzw. für R<sub>00</sub>;

R<sub>8</sub> und R<sub>9</sub> für R'<sub>8</sub> und R'<sub>9</sub> bzw. für R''<sub>8</sub> und R''<sub>9</sub>;

Q<sub>0</sub> für Q'<sub>0</sub>;

Z für Z<sub>1</sub> bzw. Z<sub>2</sub>;

R<sub>14</sub> und R<sub>15</sub> für R'<sub>14</sub> und R'<sub>15</sub> bzw. R''<sub>14</sub> und R''<sub>15</sub>;

Q für Q<sub>1</sub>;

K<sub>0</sub> für K'<sub>0</sub> bzw. K''<sub>0</sub>;

T für T'<sub>1</sub>

K für K<sub>1</sub>, bzw. für K<sub>2</sub>;

R<sub>0</sub> für R'<sub>0</sub> bzw. für R''<sub>0</sub>;

V für V';

V<sub>0</sub> für V'<sub>0</sub>;

R<sub>16</sub> und R<sub>17</sub> für R'<sub>16</sub> und R'<sub>17</sub>;

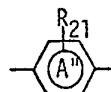
R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub> und R<sub>20</sub> für R'<sub>18</sub>, R'<sub>19</sub> und R'<sub>20</sub>;

U für U'; R<sub>51a</sub> für R<sub>51a</sub>.

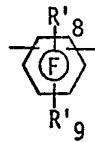
Halogen steht hauptsächlich für Chlor, Brom oder Fluor, insbesondere für Chlor;

Y und Y' in der Bedeutung eines Alkylenrestes stehen hauptsächlich für einen (1-6 C)-Alkylenrest, insbesondere für  $-(CH_2)_s-$ ;

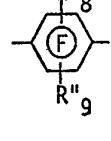
A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> in der Bedeutung eines Phenylrestes stehen hauptsächlich für einen durch Halogen, OH, (1-4 C)-Alkyl oder (1-4 C)-Alkoxy substituierten 1,4- oder 1,3-Phenylrest, insbesondere für



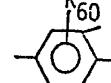
falls q = 1 steht der Rest F besonders für



insbesondere für

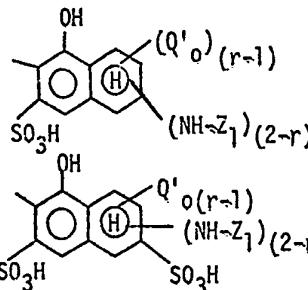


und ganz besonders für

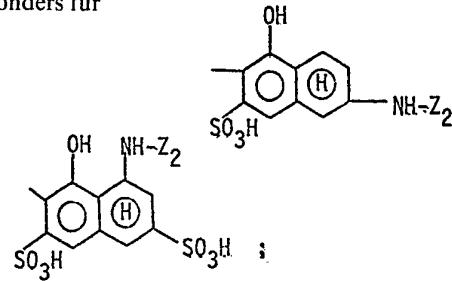


A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> in der Bedeutung eines Naphthylenrestes stehen hauptsächlich für 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,5-, 2,6-, 2,7- oder 2,8-Naphthylen;

B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> in der Bedeutung einer Kupplungskomponente stehen hauptsächlich für B'<sub>1</sub> und B'<sub>2</sub>, insbesondere für



ganz besonders für



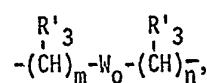
Jeder Phenyl-, Naphthyl- oder Phenylrest kann durch eine Acylaminogruppe, vorzugsweise  $-NHCO(1-4 \text{ C})\text{-Alkyl}$  substituiert sein

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> in der Bedeutung eines unsubstituierten Alkyrestes stehen hauptsächlich für einen (1-4 C)-Alkyrest, besonders für Methyl;

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> in der Bedeutung eines substituierten Alkyrestes stehen hauptsächlich für einen durch Phenyl substituierten (1-4 C)-Alkyrest;

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> in der Bedeutung eines substituierten Alkyrestes stehen hauptsächlich für einen durch OH, CN oder Halogen substituierten (1-4 C)-Alkyrest;

R<sub>5</sub> in der Bedeutung eines Brückengliedes steht hauptsächlich für  $-O-$ ,  $-S-$ , oder  $NR_{10}-$ , einen (1-10)-Alkylenrest, der gegebenenfalls und  $-O-$ ,  $-S-$ , oder  $NR_{10}-$  unterbrochen sein kann oder für einen (2-10 C)-Alkenylenrest, einen Phenyl- oder Cyclohexylenrest oder für



insbesondere für R<sub>00</sub>;

$R_8$  in der Bedeutung eines Alkenylenrestes steht hauptsächlich für  $-\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2$ ;

$R_8$  und  $R_9$  in der Bedeutung eines Alkylrestes stehen hauptsächlich für Methyl oder Äthyl, besonders für Methyl;

$R_8$  und  $R_9$  in der Bedeutung eines Alkoxyrestes stehen hauptsächlich für Methoxy oder Äthoxy, besonders für Methoxy;

$T$  in der Bedeutung eines Alkylenrestes steht hauptsächlich für  $-(\text{CH}_2)_{(2-3)}$ ;

$V$  in der Bedeutung eines (1-8 C)-Alkylenrestes steht hauptsächlich für (1-4 C)-Alkylen und vorteilhaft für  $-(\text{CH}_2)_{(2-3)}^-$ ;

$V_0$  in der Bedeutung eines (1-8 C)-Alkylenrestes steht hauptsächlich für (1-4 C)-Alkylen und vorteilhaft für  $-(\text{CH}_2)_{(2-3)}^-$ ;

$R_{16}, R_{17}, R_{18}$  und  $R_{19}$  in der Bedeutung eines Alkylrestes steht hauptsächlich für Methyl oder Äthyl;

$R_{16}, R_{17}, R_{18}$  und  $R_{19}$  in der Bedeutung eines substituierten Alkylrestes stehen hauptsächlich für Cyanäthyl, Hydroxyäthyl oder Chloräthyl;

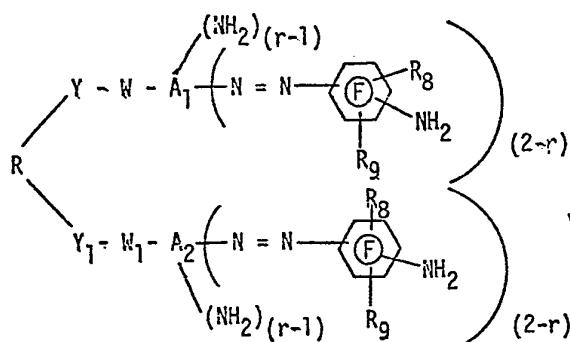
$R_{20}$  in der Bedeutung von Alkyl steht hauptsächlich für Methyl oder Äthyl;

$R_{20}$  in der Bedeutung eines substituierten Alkylrestes steht hauptsächlich für Benzyl, Cyanäthyl, Hydroxyäthyl oder Chloräthyl;

$R_{51}$  in der Bedeutung eines (1-4 C)-Alkylrestes steht hauptsächlich für Methyl.

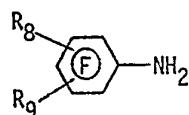
Die Summe der kationischen Gruppen in den Verbindungen der Formel I ist 2 bis 10, vorteilhaft 2 bis 8 und insbesondere 2 bis 5 und die Summe der kationischen und protonierbaren Gruppen ist 3 bis 10, hauptsächlich 3 bis 8 und besonders 3 bis 5.

Das Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Tetrazoverbindung aus einem Diamin der Formel



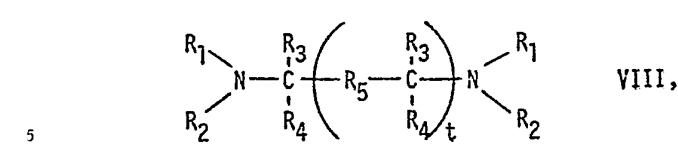
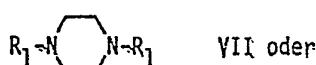
mit einer Verbindung der Formel  $B_1\text{-H}$  und  $B_2\text{-H}$  kuppelt.

Die Verbindungen der Formel VI, worin  $r=1$  ist, kann man vorteilhaft erhalten, wenn man eine Tetrazoverbindung aus einem Diamin der Formel VI, worin  $r=2$  ist, mit einer Verbindung der Formel



nach bekannten Methoden kuppelt.

Die Verbindungen der Formel VI, worin  $r=2$  bedeutet, kann man erhalten, wenn man eine Verbindung der Formel  $\text{NO}_2\text{-A}_1\text{-J-NH-Y-Cl}$  und  $\text{NO}_2\text{-A}_2\text{-J-NH-Y}_1\text{-Cl}$ , worin  $J$   $-\text{CO-}$  oder  $-\text{SO}_2-$  bedeutet mit einer Verbindung der Formel

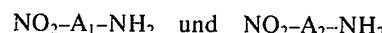


nach bekannten Methoden umsetzt, und die erhaltene Dinitroverbindung der Formel



zur entsprechenden Diaminoverbindung nach an sich bekannten Methoden reduziert.

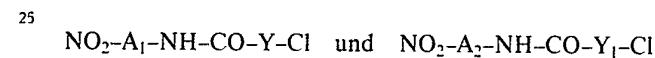
Die Verbindungen der Formeln VI, worin  $r=2$  ist und W<sub>15</sub> für  $-\text{C}^*\text{NH-}$  steht, können hergestellt werden, wenn man eine Verbindung der Formel



20 mit einer Verbindung der Formel



zu Verbindungen der Formel



umsetzt, und die so erhaltenen Verbindungen mit einer Verbindung VII oder VIII weiter zur entsprechenden Dinitroverbindung kondensiert und diese Dinitroverbindung zur Diaminoverbindung reduziert.

Die Kupplung einer Diazoverbindung aus einem Diamin der Formel VI mit einer Verbindung der Formeln  $B_1\text{-H}$  und  $B_2\text{-H}$  kann nach an sich bekannten Methoden durchgeführt werden.

Vorteilhaft kuppelt man in wässrigem saurem, neutralem oder alkalischem Medium bei Temperaturen von etwa  $-10^\circ\text{C}$  bis Raumtemperatur, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kupplungsbeschleunigers, wie Pyridin, Harnstoff usw.

40 In den Verbindungen der Formel I lässt sich das Anion  $A^\ominus$  durch andere Anionen austauschen, z.B. mit Hilfe eines Ionenaustauschers oder durch Umsetzen mit Salzen oder Säuren, gegebenenfalls in mehreren Stufen, z.B. über das Hydroxyd oder über das Bicarbonat oder gemäß den deutschen Offenlegungsschriften 2 001 748 oder 2 001 816.

Als Anion  $A^\ominus$  kommen die in der basischen Farbstoffchemie üblichen in Frage, hauptsächlich eignen sich nicht-chromophore Anionen.

Unter Anion  $A^\ominus$  sind sowohl organische wie anorganische 50 Ionen zu verstehen, wie z.B. Halogen-, wie Chlorid- oder Bromid-, ferner Sulfat-, Bisulfat-, Methylsulfat-, Aminosulfonat-, Perchlorat-, Benzolsulfonat-, Oxalat-, Maleinat-, Acetat-, Propionat-, Lactat-, Succinat-, Tartrat-, Malat-, Methansulfonat- oder Benzoationen oder komplexe Anionen, wie das von 55 Chlorzinkdoppelsalzen, ferner die Anionen der folgenden Säuren: Borsäure, Citronensäure, Glykolsäure, Diglykolsäure oder Adipinsäure oder Additionsprodukte von ortho-Borsäure mit Polyalkoholen bzw. cis-Polyole.

Es können solche Azoverbindungen in die Metallkomplexform übergeführt werden, die in ortho-, ortho'-Stellung zu je einer  $-\text{N}=\text{N-}$  Gruppe eine zur Metallkomplexbildung befähigende Gruppe tragen, beispielsweise eine OH oder Methoxygruppe, d.h. die OH-Gruppe im Ring G des Restes  $B_1$  und eine OH- oder Methoxygruppe in einem der Ringe F<sub>60</sub> oder A<sub>1</sub> bilden zusammen eine Gruppe  $-\text{O-Me-O-}$ , worin Me für ein Metallatom steht, das entweder einen 1:1-Metallkomplex oder einen 1:2-Metallkomplex oder einen 1:1 und einen 1:2-Metallkomplex bilden kann. 1:1-Metallkomplexe bilden

hauptsächlich Kupfer-, Chrom-, Kobalt-, Eisen-, Nickel- oder Mangansalze, hauptsächlich Kupfer-, Chrom- oder Kobalt- und insbesondere Kupfersalze. 1:2-Metallkomplexe bilden Chrom-, Kobalt-, Eisen- oder Nickelsalze, hauptsächlich, Chrom- oder Eisen- und insbesondere Eisensalze. 1:1-Metallkomplexe werden durch Umsetzen von 1 Mol einer Verbindung der Formel I mit einer ein Äquivalent metallabgebender Verbindung nach bekannten Methoden erhalten. 1:2-Metallkomplexe werden durch Umsetzen von 2 Mol einer Verbindung der Formel I mit einer ein Äquivalent metallabgebender Verbindung nach bekannten Methoden erhalten oder durch Umsetzen von 1 Mol einer 1:1-Metallkomplexverbindung der Formel I mit 1 Mol einer metallfreien Verbindung der Formel I oder mit 1 Mol einer beliebigen andern metallisierbaren Azoverbindung.

Man kann 1:2-Metallkomplexe auch durch Umsetzen von 1 Mol einer ein Äquivalent metallabgebender Verbindung mit 1 Mol einer metallfreien Verbindung der Formel I und 1 Mol einer beliebigen andern metallisierbaren Azoverbindung erhalten.

Die erhaltenen neuen Verbindungen können unmittelbar als Farbstoffe verwendet werden oder können in Form von wässrigen, z.B. konzentrierten stabilen Lösungen, in quaternärer Form und/oder der entsprechenden Salze von Mineralsäuren oder organischen Säuren oder teilweise inneren Salzform zum Färben von Fasergut aller Art, von Cellulose, Baumwolle oder Leder, jedoch insbesondere von Papier oder Papierprodukten verwendet werden oder auch von Bastfasern, wie Hanf, Flachs, Sissal, Jute, Kokos oder Stroh.

Die Farbstoffe können auch bei der Herstellung von in der Masse gefärbtem, geleimten und ungeleimtem Papier eingesetzt werden. Sie können ebenfalls zum Färben von Papier nach dem Tauch- oder Streichverfahren verwendet werden. Sie können auch zum Einfärben von Tinte verwendet werden.

Das Färben von Papier, Leder oder Cellulose erfolgt nach bekannten Methoden.

Die neuen Farbstoffe oder ihre Präparation färben das Abwasser bei der Papierherstellung praktisch gar nicht oder nur wenig an, was für die Reinhaltung der Gewässer besonders günstig ist. Sie sind hoch substantiv, melieren auf Papier

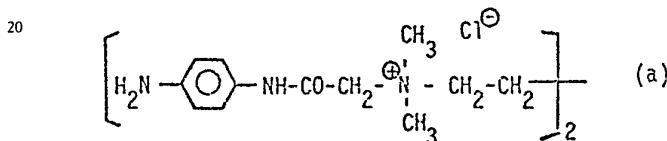
gefärbt nicht und sind weitgehend pH-unempfindlich. Die Färbungen auf Papier zeichnen sich durch gute Lichtechnikseigenschaften aus. Nach längerem Belichten ändert sich die Nuance Ton-in-Ton. Die gefärbten Papiere sind nassecht, nicht nur gegen Wasser, sondern ebenfalls gegen Milch, Seifenwasser, Natriumchloridlösungen, Fruchtsäfte und gesüßte Mineralwasser und wegen ihrer guten Alkoholechtheit, auch gegen alkoholische Getränke beständig; ferner besitzen sie auf Papier gefärbt eine gute Nuancenstabilität.

Mit den neuen Farbstoffen kann man auch durch anionische Gruppen modifizierte Polyamid- oder Polyesterstoffen färben, foulardieren oder bedrucken.

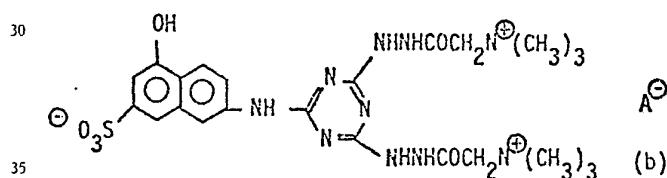
In den folgenden Beispielen bedeutende Teile Gewichtsteile, die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

### Beispiel 1

5,1 Teile ( $\frac{1}{100}$  Mol) des Daimins der Formel

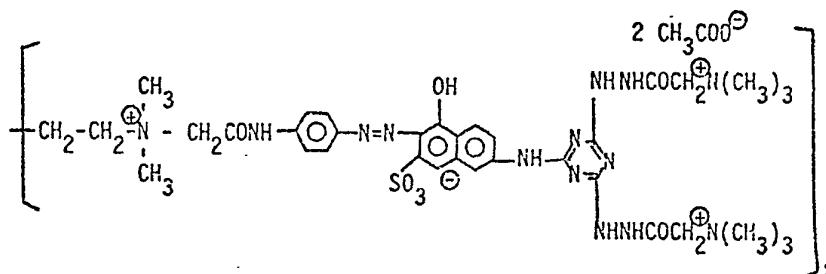


werden nach bekannten Methoden diazotiert und auf 12,2 Teilen ( $\frac{1}{100}$  Mol) einer Verbindung der Formel



bei 15–25° und einem pH-Wert von 3–4 in wässriger Lösung gekuppelt.

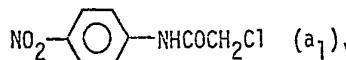
40 Man erhält den wasserlöslichen Farbstoff der Formel



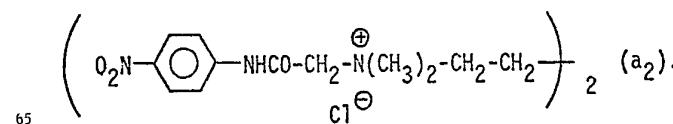
welcher Papier in scharlachroter Nuance mit guten Echtheiten färbt.

Die Herstellung der Tetrazokomponente (a) erfolgt wie folgt:

Zu einer auf 0–2° gekühlten Lösung von 138 Teilen para-Nitroanilin in 150 Teilen Dimethylformamid tropft man innerhalb einer Stunde 119 Teile Chloracetylchlorid zu, wobei die Temperatur nach Erreichen von 20° bei diesem Wert gehalten wird. Die Suspension wird 30 Minuten gerührt und hierauf mit 200 Teilen Eis versetzt. Nach Filtrieren, Waschen des Nutschrückstandes mit 1000 Teilen Eiswasser erhält man die Verbindung



55 21,45 Teile dieser Verbindung (a<sub>1</sub>) werden in 100 Teilen Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 7,2 Teilen 1,4-Bis-(dimethylamino)-butan erwärmt man auf 40°. Nach 10stündigem Rühren bei 40° wird die Suspension mit 200 Teilen Aceton verdünnt und filtriert und der Rückstand mit 800 Teilen Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 60 die Verbindung



15 Teile Eisenpulver werden in 120 Teilen Wasser und 3 Teilen Eisessig während 20 Minuten angezährt. Nach Abkühlen

auf 60° tropft man eine Suspension von 25 Teilen der Dinitroverbindung ( $a_2$ ) in 150 Teile Äthanol und 150 Teile Wasser so schnell zu, dass die Temperatur bei 55–60° gehalten wird. Man röhrt zwei weitere Stunden bei 55–60° und stellt den pH-Wert durch Einwerfen von Natriumcarbonat auf 8. Das Filtrat enthält das Diamin (a).

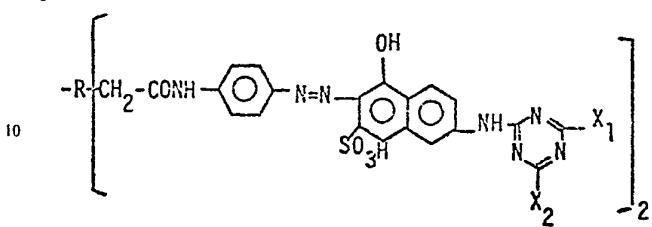
Die Kupplungskomponente (b) kann wie folgt hergestellt werden: 36,8 Teile Cyanurchlorid werden in 30 Teilen Eis und 30 Teilen Wasser während 20 Minuten bei 0–3° suspendiert und homogenisiert. Man tropft nun eine Lösung von 68,4 Teilen Acetylhydrazidtrimethylammoniumchlorid ein (Girard-Reagens) in 50 Teilen Wasser zu, wobei die Temperatur am Ende des Zutropfens auf 22° gestiegen ist.

Während der Zugabe hält man den pH-Wert bei 3–4 durch Zutropfen einer 20%igen Natriumcarbonatlösung.

Der Lösung werden 43 Teile 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure eingetragen. Die Temperatur wird auf 90° erhöht, indem der pH-Wert durch Zutropfen einer 30%igen

Natriumhydroxydlösung bei 3–4 gehalten wird. Nach dem Verbrauch der J-Säure erhält man die Komponente (b).

Nach den Angaben im Beispiel 1 lassen sich die in der folgenden Tabelle I aufgeführten Farbstoffe herstellen. Sie entsprechen der Formel



15 worin die Symbole die in den einzelnen Kolonnen angegebenen Bedeutungen besitzen.

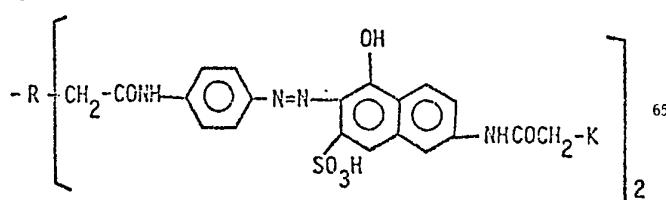
Als Anion  $A^\ominus$  kommen die in der Beschreibung aufgeführten in Frage.

T a b e l l e I

Bsp. No.	R	$X_1$	$X_2$
2		-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	wie $X_1$
3		-NHNHCOCH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> A <sup>⊖</sup>	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
4	do.	do.	wie $X_1$
5	do.	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	wie $X_1$
6		-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	wie $X_1$
7		do.	wie $X_1$
8		do.	wie $X_1$
9	do.	-NHNHCOCH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> A <sup>⊖</sup>	wie $X_1$
10		-NHNHCOCH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> A <sup>⊖</sup>	wie $X_1$
11	do.	do.	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>

Bsp. Nr.	R	$X_1$	$X_2$
12		$-NHNHCOCH_2N(CH_3)_3 A^\ominus$	$-N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$
13	do.	do.	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
14	do.	$-NHNHCOCH_2-\text{N}-\text{H}$	wie $X_1$
15	do.	do.	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
16	do.	do.	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
17	do.	$-NHNHCOCH_2-\text{N}-\text{O}$	do.
18		$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
19	do.	$-NHNHCOCH_2N(CH_3)_3 A^\ominus$	do.
20	do.	do.	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$
21	do.	do.	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$
22	do.	$-NHNHCOCH_2N(CH_3)_3 A^\ominus$	wie $X_1$
23	do.	$-NHNHCOCH_2-\text{N}-\text{H}$	wie $X_1$
24	do.	$-NHNHCOCH_2-\text{N}-\text{O}$	wie $X_1$
25	do.	$-NHNHCOCH_2-\text{N}-\text{CH}_3 A^\ominus$	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
26	dc.	do.	$-N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$
27	do.	$-NHNHCOCH_2-\text{N}-\text{CH}_3 A^\ominus$	wie $X_1$
28	do	$-NHNHCOCH_2-\text{N}-\text{CH}_3$	wie $X_1$

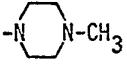
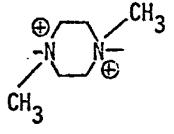
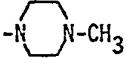
Nach den Angaben im Beispiel 1 lassen sich die in der folgenden Tabelle II aufgeführten Farbstoffe herstellen. Sie entsprechen der Formel



worin die Symbole die in den einzelnen Klassen angegebenen Bedeutungen besitzen. Als Anion  $A^\ominus$  kommen die in der Beschreibung aufgeführten in Frage.

Die Nuance der Farbstoffe der Beispiele 2 bis 47 und 49 bis 65 ist scharlach bis rot oder orange.

T a b e l l e II

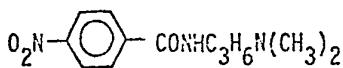
Bsp. No.	R	K
29	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-N}^+(\text{CH}_2)_4-\text{N}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-N}^+(\text{CH}_2)_2-\text{N}^+(\text{CH}_2)_2-\text{N}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $2\text{A}^\ominus$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-N}^+(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{A}^\ominus$
30	do.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-N}^+(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ $\text{A}^\ominus$
31	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-N}^+(\text{CH}_2)_2-\text{N}^+(\text{CH}_2)_2-\text{N}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $2\text{A}^\ominus$	do.
32	do.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{-N}^+(\text{CH}_2)_2-\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{A}^\ominus$
33	do.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-N}^+(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{A}^\ominus$
34	do.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-N}^+(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{A}^\ominus$
35	do.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-N}^+(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{A}^\ominus$
36	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{-N}^+(\text{CH}_2)_2-\text{N}^+(\text{CH}_2)_2-\text{N}^+(\text{CH}_3) \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $2\text{A}^\ominus$	
37	do.	
38	do.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-N}^+(\text{C}_6\text{H}_11)-\text{N}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{A}^\ominus$
39	do.	
40	 $2\text{A}^\ominus$	
41	do.	

Bsp. Nr.	R	K
42	do.	$\begin{array}{c} \text{N}^+ \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{A}^-$
43	do.	$\begin{array}{c} \text{N}^+ \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{A}^-$
44	do.	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
45	do.	$-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_{9-n})_2$

**Beispiel 46**

(Herstellung des Zwischenproduktes)

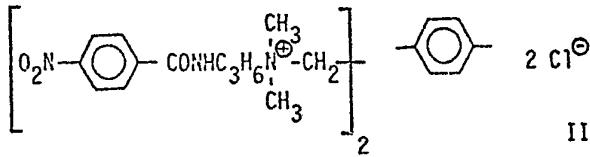
a) 204 Teile N,N-Dimethylaminopropylamin werden in 800 Teilen Wasser gelöst, wobei die Temperatur auf 40° steigt. Hierauf trägt man 185 Teile 4-Nitrobenzoylchlorid ein. Die Temperatur steigt bis 75°. Nach dem Abkühlen auf 5° kristallisiert das Produkt in gelben Nadeln aus, welche abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet werden. Man erhält 155 Teile einer Verbindung der Formel



Ia

die bei 102–103,5° schmilzt.

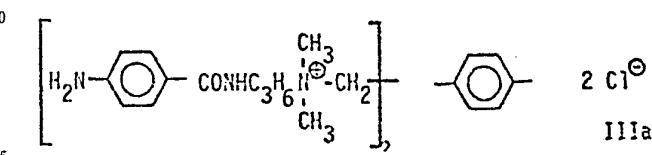
b) 50 Teile der Verbindung der Formel Ia werden in 400 Teilen Wasser suspendiert und auf 75° erwärmt, worauf alles in Lösung geht. Danach trägt man in kleinen Portionen 19,5 Teile  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor-p-xylol ein. Nach der Zugabe wird die Temperatur auf 95° erhöht. Nach dem Abkühlen auf 10° fällt das Produkt in weißen Kristallen aus. Man stellt den pH-Wert der Suspension mit verdünnter Salzsäure auf 2 und versetzt mit 50 Teilen Kochsalz. Die Kristalle werden abgesaugt, mit Sole nachgewaschen und getrocknet. Man erhält 67 Teile der Verbindung der Formel



IIa

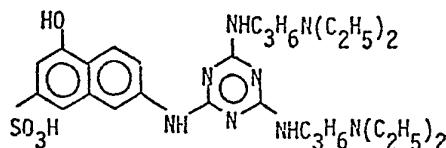
**Beispiel 47**

6 Teile des Diamins der Formel

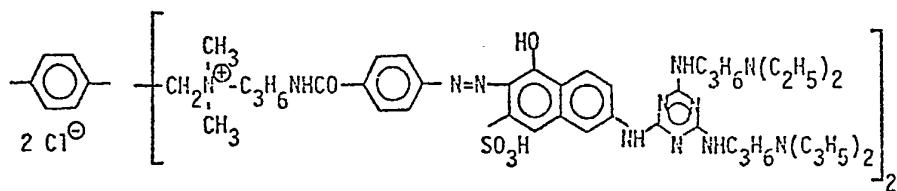


werden nach bekannten Methoden bei 0–5° tetrazotiert und auf 1,5 Teile einer Verbindung der Formel

c) 400 Teile Wasser und 10 Teile Eisessig werden auf 90° erhitzt und mit 45 Teilen Eisenpulver versetzt. Man lässt 30 Minuten röhren und trägt dann 82 Teile der Verbindung der Formel IIa ein. Nach 2 Stunden bei 95° ist die Reduktion beendet. Man setzt soviel Natriumcarbonat zu, bis eine Probe einen pH-Wert von 8–9 anzeigt. Hierauf wird heiß vom Eisenschlamm abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Man erhält so ca. 600 Volumenteile einer Lösung, die 60,4 Teile der Verbindung der Formel



bei  $10\text{--}20^\circ$  und einem pH-Wert von 3–4 in wässriger Lösung gekuppelt. Der entstandene Farbstoff wird durch Zugabe von verdünnter Natronlauge gefällt, abgesaugt und getrocknet. Man erhält 17 Teile des Farbstoffs der Formel



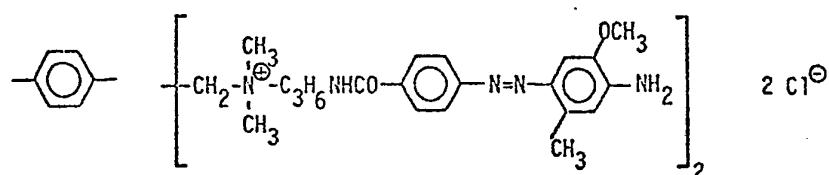
In der Form eines Säureadditionssalzes färbt er Papier in oranger Nuance mit guten Echtheiten.

#### Beispiel 48

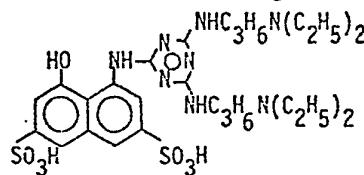
6 Teile des Diamins der Formel IIIa werden tetrazotiert und in die saure Lösung 2,8 Teile 2-Methoxy-5-methylanilin

eingestreut. Danach wird der pH durch Zugabe von Natriumacetat auf einen Wert von 3–4 eingestellt, worauf die Kupplung einsetzt. Nach 3 Stunden ist die Reaktion beendet und der entstandene Farbstoff der Formel

20



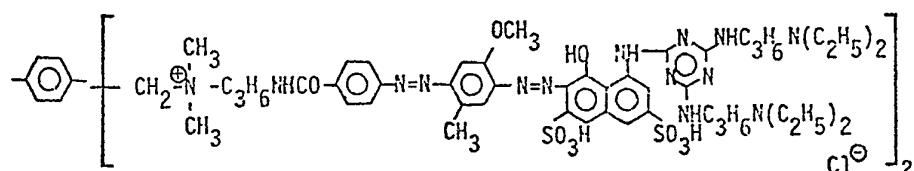
ausgefallen. Er wird abgesaugt, in Wasser suspendiert und mit Salzsäure angesäuert. Danach wird bei  $20^\circ$  wieder tetrazotiert und auf 13 Teile der Verbindung



bei einem pH-Wert von 8–9 gekuppelt. Nach dem Isolieren und Trocknen erhält man ein dunkles Pulver, das den Farbstoff der Formel

35

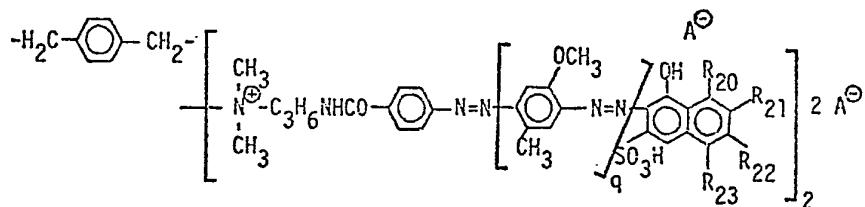
40



enthält. Als Säureadditionssalz färbt er Papier in marineblauen Tönen mit ausgezeichneten Echtheiten.

In der folgenden Tabelle III ist der strukturellen Aufbau

weiterer Farbstoffe angegeben. Sie können nach den Angaben in den Beispielen 46 bis 48 hergestellt werden und entsprechen der Formel



worin die Symbole die in den Kolonnen angegebenen Bedeutungen besitzen.

Als Anion  $A^\ominus$  kommen die in der Beschreibung aufgeführten in Frage.

Tabelle

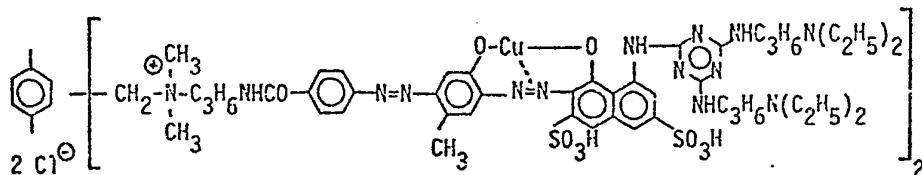
Bsp. No.	q	R <sub>20</sub>	R <sub>21</sub>	R <sub>22</sub>	R <sub>23</sub>
49	0		H	SO <sub>3</sub> H	H
50	0		H	do	H
51	0		H	do	H
52	0	H	H	-NHCO <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	H
53	0	H	H	-NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
54	0	H	H	-NHCOCH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> A <sup>-</sup>	H
55	0	H	H	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> A <sup>-</sup>	H
56	0	H	H	-NHCO- A <sup>-</sup>	H

Bsp. No.	q	R <sub>20</sub>	R <sub>21</sub>	R <sub>22</sub>	R <sub>23</sub>
57	0	H	H		H
58	0	H	-NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	H	H
59	0	H	H	H	
60	0		H	H	H
61	0	H	H		H
62	0	H	H		H

Bsp. No.	q	R <sub>20</sub>	R <sub>21</sub>	R <sub>22</sub>	R <sub>23</sub>
63	0		H	-SO <sub>3</sub> H	H
64	0		H	-SO <sub>3</sub> H	H
65	1	H	H		H

**Beispiel 66**

Der Farbstoff gemäss Beispiel 48 wird nach bekannten Methoden zum Kupferkomplex der Formel



entmethylierend gekupfert.

Als Säureadditionssalz färbt er Papier in graublauen Tönen mit guten Echtheiten.

Die Kupplungskomponenten in den Beispielen 46–66 können nach bekannten Methoden gemäss DOS 29 15 323 oder USP 23 65 345 hergestellt werden.

Die Farbstoffe der Beispiele 49–51, 59, 60, 63 und 64 färben Papier in bordeaux Tönen, diejenigen der Beispiele 52 und 53 in rotstichig orangen Tönen, diejenigen der Beispiele 54, 56, 61 und 62 in orangen Tönen, derjenige des Beispiels 55 in rotstichigen Tönen, derjenige des Beispiels 57 in roten Tönen, derjenige des Beispiels 58 in braunen Tönen, derjenige des Beispiels 65 in blaustrichig roten Tönen mit guten Echtheiten.

**Färbevorschrift A**

In einem Holländer werden 70 Teile chemisch gebleichter Sulfitcellulose (aus Nadelholz) und 30 Teile chemisch gebleichter Sulfitcellulose (aus Birkenholz) in 2000 Teilen Wasser gemahlen. Zu dieser Masse streut man 0,2 Teile des in Beispiel 1 oder 47 beschriebenen Farbstoffs. Nach 20 Minuten Mischzeit wird aus dieser Masse Papier hergestellt. Das auf diese Weise erhaltene, saugfähige Papier ist scharlachrot bzw. orange gefärbt. Das Abwasser ist praktisch farblos.

**Färbevorschrift B**

0,5 Teile des Farbstoffs aus Beispiel 1 oder 47 werden in 100 Teilen heissem Wasser gelöst und auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Lösung gibt man zu 100 Teilen chemisch gebleichter Sulfitcellulose, die mit 2000 Teilen Wasser in einem Holländer gemahlen wurde. Nach 15 Minuten Durchmischung erfolgt die Leimung. Papier, das aus diesem Stoff

hergestellt wird, besitzt eine scharlachrote bzw. orange Nuance von mittlerer Intensität mit guten Nassechtheiten.

**40 Färbevorschrift C**

Eine saugfähige Papierbahn aus ungeleimtem Papier wird bei 40–50° durch eine Farbstofflösung der folgenden Zusammensetzung gezogen: 0,5 Teile des Farbstoffs aus 1 oder 47, 0,5 Teile Stärke und 99,0 Teile Wasser. Die überschüssige Farbstofflösung wird durch zwei Walzen abgepresst. Die getrocknete Papierbahn ist scharlachrot bzw. orange und mit guten Echtheiten gefärbt. Dieselben guten Papierfärbungen erhält man, wenn man in den obigen Färbevorschriften A, B und C äquivalente Mengen einer flüssigen Präparation oder 50 ein Granulatpräparat zugibt.

**Färbevorschrift D**

2 Teile des Farbstoffs gemäss Beispiel 1 oder 47 werden in 4000 Teilen entwässertem Wasser bei 40° gelöst. Man bringt 55 100 Teile vorgenetztes Baumwollgewebe in das Bad ein und erhitzt das Bad 30 Minuten auf Kochtemperatur. Man hält das Bad 1 Stunde bei Kochtemperatur und ersetzt von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser. Hierauf wird die Färbung aus der Flotte herausgenommen, mit Wasser gespült und getrocknet. Der Farbstoff zieht praktisch quantitativ auf die Faser auf; das Färbebad ist praktisch farblos. Man erhält eine scharlachrote bzw. orange Färbung mit guter Lichtechnik und guten Nassechtheiten.

**65 Färbevorschrift E**

100 Teile frisch gegerbtes und neutralisiertes Chromnarbenleder werden in einer Flotte aus 250 Teilen Wasser von 55° und 1 Teil des nach Beispiel 1 oder 47 hergestellten Farb-

stoff (als Säureadditionssalze) während 30 Minuten im Fass gewalkt und im gleichen Bad 2 Teilen eines anionischen Fettlickers auf sulfonierter Tranbasis während weiterer 30 Minuten behandelt. Die Leder werden in der üblichen Art getrocknet und zugerichtet. Man erhält egal gefärbtes Leder in schar-

lachroten bzw. orangen Tönen. Weitere niederaffine, vegetabil nachgegerbte Leder können ebenfalls nach bekannten Methoden gefärbt werden. Auf analoge Weise kann auch mit den Farbstoffen der übrigen Beispiele gefärbt werden.