



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.²: C 09 B 29/06
C 09 B 29/36

(12) PATENTSCHRIFT A5



615 937

(21) Gesuchsnummer: 4798/73

(73) Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

(22) Anmeldungsdatum: 04.04.1973

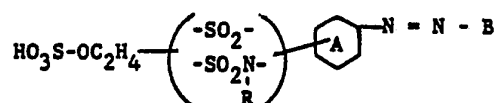
(24) Patent erteilt: 29.02.1980

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 29.02.1980

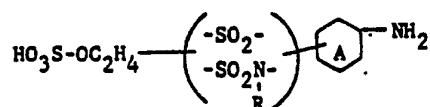
(72) Erfinder:
Dr. Stefan Koller, Ramllinsburg
Peter Aeschlimann, Allschwil

(54) Verfahren zur Herstellung neuer Farbstoffe für synthetisches Textilmaterial.

(57) Die Farbstoffe der Formel



worin B eine Kupplungskomponente der Dispersionsreihe ist, welche in o-Stellung zur Azobrücke eine nicht acylierte oder acylierte primäre oder sekundäre Aminogruppe enthält und von wasserlöslichemachenden Gruppen frei ist, R ein Wasserstoffatom, eine Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe ist, und der Benzolrest A gegebenenfalls weitere Substituenten enthält, werden hergestellt, indem man die Diazoniumverbindung eines Anilins der Formel

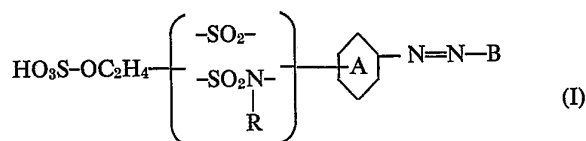


mit einer Kupplungskomponente der Dispersionsreihe der Formel H-B kuppelt.

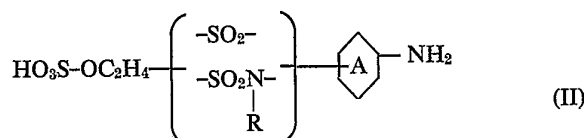
Die Farbstoffe eignen sich vor allem zum Färben und Bedrucken von vollsynthetischen Textilmaterialien. Man färbt unter Bedingungen, bei denen die Farbstoffe durch Abspaltung der HOSO_3^- -Gruppe in wasserunlösliche Dispersionsfarbstoffe umgewandelt werden, die dann als solche auf das zu färbende Material aufziehen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Formel



worin B eine Kupplungskomponente der Dispersionsreihe ist, welche in o-Stellung zur Azobridge eine nicht acylierte oder acylierte primäre oder sekundäre Aminogruppe enthält und von wasserlöslichmachenden Gruppen frei ist, R ein Wasserstoffatom, eine Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe ist, und der Benzolrest A gegebenenfalls weitere Substituenten enthält, dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazoniumverbindung eines Anilins der Formel

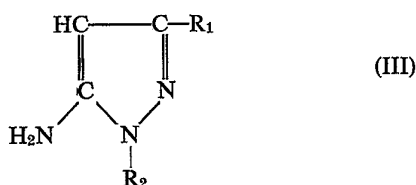


worin R und A das gleiche wie oben bedeuten, mit einer Kupplungskomponente der Dispersionsreihe der Formel H-B kuppelt, worin B das gleiche wie oben ist.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine heterocyclische Kupplungskomponente verwendet.

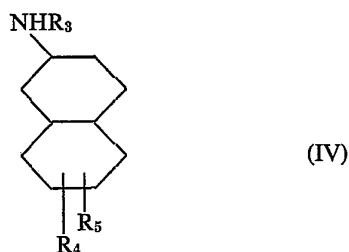
3. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Kupplungskomponente der Anilin- oder Aminonaphthalinreihe verwendet.

4. Verfahren gemäss Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kupplungskomponente der Formel



verwendet, worin R₁ ein Wasserstoffatom, eine Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Cyan-, Niederalkoxycarbonyl-, Carbamoyl-, Niederalkoxy-niederalkoxycarbonyl-, Phenoxy- oder Phenylgruppe ist, R₂ ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder heterocyclische Gruppe darstellt.

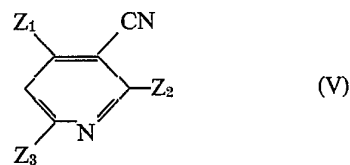
5. Verfahren gemäss Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kupplungskomponente der Formel



verwendet, worin R₃ ein Wasserstoffatom, eine Niederalkyl- oder Phenylalkylgruppe und R₄ und R₅ jeweils Wasserstoff- oder Halogenatome, Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Nitro-, Sulfonylamido-, N-Niederalkylsulfonylamido- oder N,N-Diniederalkylsulfonylamidogruppen sind.

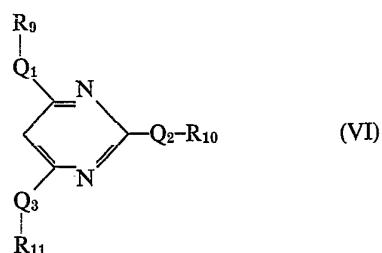
6. Verfahren gemäss Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, dass man die Kupplungskomponente der Formel



verwendet, worin zwei Reste Z Gruppen der Formel -NR₆R₇ bedeuten und das andere Z eine Gruppe der Formeln -NR₆R₇, -OR₈ oder -S-R₈ bedeutet, wobei R₆, R₇ und R₈ je Wasserstoff, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl oder einen aliphatischen Rest bedeuten und R₆ und R₇ einen den Aminstickstoff enthaltenden Ring bilden können und die Reste -NR₆R₇ gleich oder verschieden voneinander sein können.

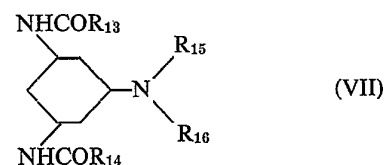
7. Verfahren gemäss Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kupplungskomponenten der Formel



verwendet, worin Q₁ eine -N-Brücke und die anderen Q un-

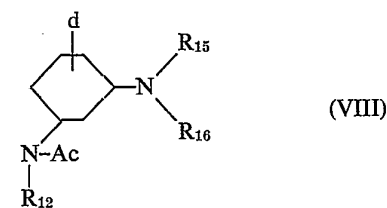
abhängig voneinander ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder die -N(R₁₂)-Brücke bedeuten, wobei R₁₂ Wasserstoff oder eine Niederalkylgruppe ist, und R₉, R₁₀ und R₁₁ gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoffatome sind.

8. Verfahren gemäss Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Kupplungskomponenten der Formel



verwendet, worin R₁₃ und R₁₄ jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein gegebenenfalls substituierter Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylamino- oder Arylamino- oder ein (Alkyl- oder Aryloxy)carbonylrest oder Alkyl- oder Aryloxy)carbonylalkylrest oder ein (Aryloxy-, Arylthio- oder Arylamino)-alkylrest oder ein Styrylrest oder Aralkyl-, Thiophenyl- oder Pyridylrest sind, und R₁₅ und R₁₆ gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochene und/oder gegebenenfalls substituierte Alkylreste bedeuten.

9. Verfahren gemäss Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kupplungskomponenten der Formel



verwendet, worin Ac der Acylrest einer niederen aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure, Kohlensäurehalbesters,

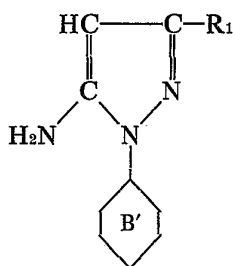
Carbaminsäure oder Sulfonsäure oder eines Restes der Formel -CO-NH₂ ist, d ein Wasserstoffatom, ein Chlor- oder Bromatom, eine Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Niederalkylthio-, Phenyl-, Phenyl-, Phenylthio-, Niederalkyloxy-carbonyl- oder Niederalkylaminocarbonylgruppe ist, und R₁₅ und R₁₆ gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochene und/oder gegebenenfalls substituierte Alkylreste bedeuten.

10. Verfahren gemäss Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man Kupplungskomponenten verwendet, in denen d ein Wasserstoffatom ist.

11. Verfahren gemäss Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man Kupplungskomponenten verwendet, in denen Ac ein Niederalkylcarbonylrest ist.

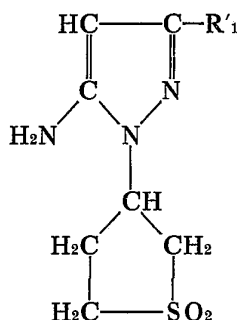
12. Verfahren gemäss Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man Kupplungskomponenten verwendet, in denen R₁₅ und R₁₆ Phenylniederalkyl-, Cyanniederalkyl-, Cyanäthoxyniederalkyl-, Niederalkylcarbonyloxyniederalkyl-, Niederalkoxy-niederalkyl- oder Niederalkylgruppen bedeuten.

13. Verfahren gemäss Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man Kupplungskomponenten der Formel



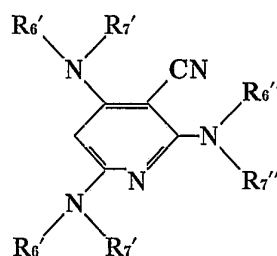
verwendet, worin der Ring B' durch Halogenatome, Hydroxy-, Acylamino- oder Niederalkylgruppen substituiert sein kann, und R₁ ein Niederalkylrest ist.

14. Verfahren gemäss Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kupplungskomponente der Formel



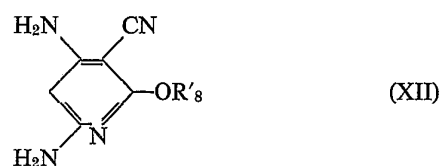
verwendet, worin R'₁ ein Wasserstoffatom, ein Aryl-, Niederalkoxy- oder Niederalkylrest ist.

15. Verfahren gemäss Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kupplungskomponente der Formel



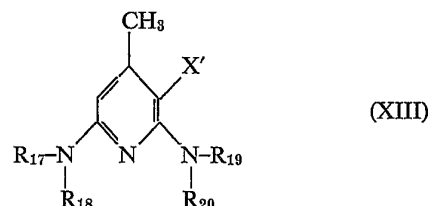
verwendet, worin R₆' und R₇' Wasserstoffatome und R₆'' und R₇'' Wasserstoffatome oder Methyl-, Äthyl-, Propyl- und/oder Butylgruppen sind.

16. Verfahren gemäss Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kupplungskomponente der Formel



verwendet, worin R₈' eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein Cyclohexylrest oder ein aromatischer Rest ist.

17. Verfahren gemäss Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man von Kupplungskomponenten der Formel



ausgeht, in der X' Cyan oder Carbonsäureamid, C₁₇ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls durch Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Alkylamino mit insgesamt bis zu 8 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkyl, Phenyl, gegebenenfalls durch Chlor, Methyl, Äthyl, β-Hydroxyäthyl, Methoxy oder Äthoxy substituiertes Phenyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyläthyl oder N-Pyrrolidonylalkyl mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, R₁₈ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls durch Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Alkylamino mit insgesamt bis zu 8 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkyl, R₁₇ und R₁₈ zusammen mit dem Stickstoff den Rest des Pyrrolidins, Piperidins, Morpholins, Piperazins oder N-Methylpiperazins bedeuten, wobei unabhängig voneinander R₁₉ dieselbe Bedeutung wie R₁₇ und R₂₀ dieselbe Bedeutung wie R₁₈ haben.

18. Verfahren gemäss Patentanspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man von Kupplungskomponenten ausgeht, in denen R₁₉ und R₂₀ Wasserstoffatome sind und X' eine Cyangruppe ist.

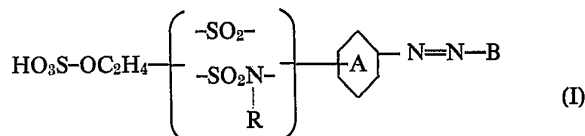
Hydrophobes synthetisches organisches Material, insbesondere Polyester material färbt man bekanntlich mit Dispersionsfarbstoffen wie sie z. B. im «Colour Index» beschrieben sind. Es handelt sich dabei um farbige organische Verbindungen, die von wasserlöslichmachenden Gruppen, wie Sulfonsäure- oder Ammoniumgruppen frei und nur spurensweise in Wasser löslich sind und über eine molekular-dispers gelöste Phase auf das Material aufziehen. Die Dispersionsfarbstoffe müssen zu diesem Zweck vor dem eigentlichen Färbeprozess sehr fein gemahlen und durch Zugabe von grossen Mengen Dispergatoren im wässrigen Färbebad stabilisiert werden. Während des Färbens liegt der Farbstoff nicht in Lösung, sondern als Dispersion vor.

Dadurch ergeben sich in der Praxis häufig grosse Schwierigkeiten, denn diese Farbstoffdispersionen sind oft instabil, wobei der Farbstoff auskristallisiert, was wiederum zu ungleichen Färbungen führt. Insbesondere in der Hochtemperatur-Färberei macht sich eine ungenügende Dispersionsstabilität durch Filtrationserscheinungen bei dichtem Material, etwa auf Kreuzspulen und in der Baumfärberei bemerkbar. Ferner können die Dispergatoren in grossen Färbeapparaten zu

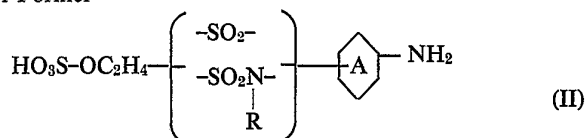
Schaumbildung führen und stellen, da meist giftig, eine grosse Belastung für das Abwasser dar. Beim Färben von Mischgeweben ergeben sich ebenfalls Schwierigkeiten, da wasserlösliche Farbstoffe sich mit den Dispergatoren der Dispersionsfarbstoffe häufig schlecht vertragen.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen gefunden, welche es erlauben, diese Schwierigkeiten zu umgehen, indem man hydrophobes, synthetisches organisches Material in einer schwach sauren, neutralen oder alkalischen Lösung der intermediär wasserlöslichen Dispersionsfarbstoffe färbt, welche eine unter den Färbbedingungen abspaltbare Gruppe enthalten, die mindestens eine wasserlöslichmachende Gruppe trägt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Formel



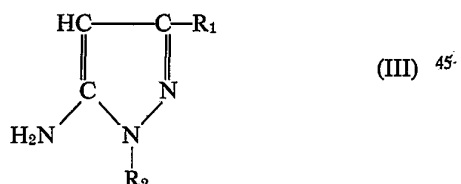
worin B eine Kupplungskomponente der Dispersionsreihe ist, welche in o-Stellung zur Azobridge eine nicht acylierte oder acylierte primäre oder sekundäre Aminogruppe enthält und von wasserlöslich machenden Gruppen frei ist, R ein Wasserstoffatom, eine Cycloalkyl- oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe ist und der Benzolrest A gegebenenfalls weitere Substituenten enthält, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Diazoniumverbindung eines Anilins der Formel



worin R und A das gleiche wie oben bedeuten, mit einer Kupplungskomponente der Dispersionsreihe der Formel H-B kuppelt, worin B das gleiche wie oben ist.

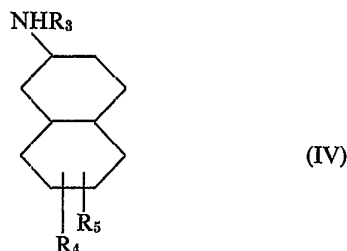
Vorzugsweise verwendet man eine heterocyclische Kupplungskomponente oder eine Kupplungskomponente der Anilin- oder Aminonaphthalinreihe.

Bevorzugte Kupplungskomponenten sind z. B. diejenigen der Formel III



worin R₁ ein Wasserstoffatom, eine Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Cyano-, Niederalkoxycarbonyl-, Carbomoyl-, Niederalkoxy-niederalkoxycarbonyl-, Phenoxy oder Phenylgruppe ist, R₂ ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder heterocyclische Gruppe darstellt.

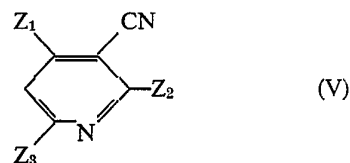
Ebenfalls bevorzugte Kupplungskomponenten sind solche der Formel IV



worin R₃ ein Wasserstoffatom, eine Niederalkyl- oder Phenyl-

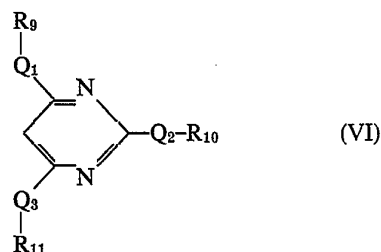
alkylgruppe und R₄ und R₅ jeweils Wasserstoff- oder Halogenatome, Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Nitro-, Sulfonylamido-, N-Niederalkylsulfonylamido- oder N,N-Di-niederalkylsulfonylamidogruppen sind.

Weitere bevorzugte verwendete Kupplungskomponenten entsprechen der Formel V



worin zwei Reste Z Gruppen der Formel -NR₆R₇ bedeuten und das andere Z eine Gruppe der Formeln -NR₆R₇, -OR₈ der -S-R₈ bedeutet, wobei R₆, R₇ und R₈ je Wasserstoff, Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- oder einen aliphatischen Rest bedeuten und R₆ und R₇ einen den Aminstickstoff enthaltenden Ring bilden können und die Reste -NR₆R₇ gleich oder verschieden voneinander sein können.

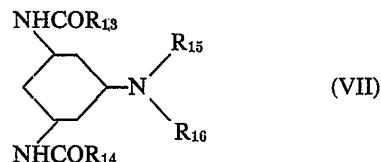
Als Kupplungskomponenten werden ausserdem vorzugsweise solche der Formel VI verwendet



worin Q₁ eine -N-Brücke und die anderen Q unabhängig

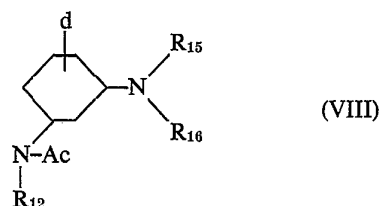
voneinander ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder die -N (R₁)-Brücke bedeuten, wobei R₁₂ Niederalkyl oder vorzugsweise ein Wasserstoffatom ist, und R₉, R₁₀ und R₁₁ gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoffatome sind.

Weitere bevorzugte Kupplungskomponenten entsprechen der Formel VII



worin R₁₃ und R₁₄ jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein gegebenenfalls substituierter Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylamino- oder Arylamino- oder ein (Alkyl- oder Aryloxy)carbonylrest oder (Alkyl- oder Aryloxy)carbonylalkylrest oder ein (Aryloxy-, Arylthio- oder Arylamino)alkylrest oder ein Styrylrest oder Aralkyl-, Thio-phenyl- oder Pyridylrest sind, und R₁₄ und R₁₅ gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochene und/oder gegebenenfalls substituierte Alkylreste sind.

Ebenfalls bevorzugte Kupplungskomponenten entsprechen der Formel VIII

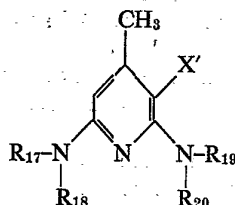


worin Ac der Acylrest einer niederen aliphatischen oder aro-

matischen Carbonsäure, Kohlensäurehalbesters, Carbaminsäure oder Sulfonsäure oder ein Rest der Formel $-\text{CO}-\text{NH}_2$ ist, d ein Chlor- oder Bromatom, eine Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Niederalkylthio-, Phenyl, Phenyl-oxo, Phenylthio-, Niederalkyloxy-carbonyl oder Niederalkylaminocarbonylgruppe oder vorzugsweise ein Wasserstoffatom ist, und R_{12} , R_{15} und R_{16} das gleiche wie oben bedeuten.

Bevorzugt ist d in m-Stellung zur Azogruppe gebunden.

Ausserdem werden vorzugsweise Kupplungskomponenten der Formel XIII verwendet



(XIII)

in der X' Cyan oder Carbonsäureamid, R_{17} Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, gegebenenfalls durch Hydroxy-, Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkylamino mit insgesamt bis zu 8 C-Atomen substituiertes Alkyl, Phenyl, gegebenenfalls durch Chlor, Methyl, Äthyl, β -Hydroxyäthyl, Methoxy oder Äthoxy substituiertes Phenyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyläthyl oder ω -N-Pyrrolidonylalkyl mit 2 oder 3 C-Atomen im Alkylrest,

R_{18} Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, gegebenenfalls durch Hydroxy-, Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkylamino mit insgesamt bis zu 8 C-Atomen substituiertes Alkyl, R_{17} und R_{18} zusammen mit dem Stickstoff den Rest des Pyrrolidins, Piperidins, Morpholins, Piperazins oder N-Methylpiperazins bedeuten, wobei unabhängig voneinander R_{19} dieselbe Bedeutung wie R_{17} und R_{20} dieselbe Bedeutung wie R_{18} haben.

Vorzugsweise sind R_{19} und R_{20} Wasserstoffatome und X' eine Cyangruppe.

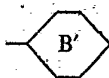
Der Benzolring A in den Diazoniumverbindungen kann z. B. die folgenden in Wasser nicht sauer dissoziierenden Substituenten aufweisen:

Chlor- oder Bromatome, Methyl-, Äthyl-, Nitro-, Cyan-, Trifluormethyl-, Methyl- oder Äthylsulfonyl-, N-(Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Cyanäthyl-)aminosulfonyl-, N,N-Bis-(Methyl-, Äthyl-, Hydroxyäthyl-)aminosulfonyl-, Methoxy- oder Äthoxycarbonyl-, Acetyl- oder Propionylamino-gruppen.

Der Rest R in den Diazoniumverbindungen ist z. B. ein Wasserstoffatom, eine Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Benzyl-, β -Cyanäthyl-, β -Hydroxyäthyl-, β -Chloräthyl- oder eine Cyclohexylgruppe.

Der Rest R_1 in den Kupplungskomponenten der Formel III ist z. B. ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Cyan-, Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy-, Butoxy-, Phenoxy-, p-Tolyloxy-, Phenyl-(Methyl-, Äthyl-, Propyl-Butyl-)oxycarbonyl-, Aminocarbonyl-, Aminosulfonyl-, N-Mono-(Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-)aminosulfonyl-, N-Di-(methyl-, äthyl-, propyl-, butyl-)aminosulfonyl-, N-Bis(hydroxy-äthyl)aminosulfonylgruppe.

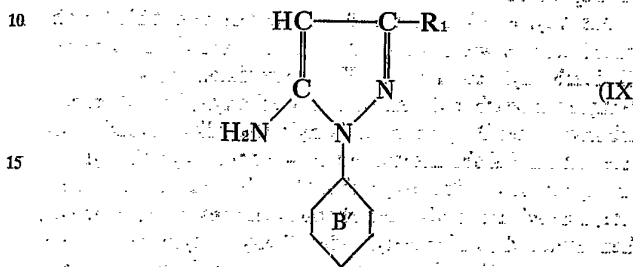
Der Rest R_2 ist beispielsweise ein Rest der Formel



worin der Ring B' noch durch Chlor-, Bromatome, Nitro-, Trifluormethyl-, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy-, Butoxy-, Methylsulfonyl-, Äthylsulfonyl-, Phenoxy-, (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-)carbonyl-, amino-, Benzoylamino-, (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-)

sulfonylamino-, Aminosulfonyl-, N-(Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-)aminosulfonyl-, N,N-Di-(methyl-, äthyl-, propyl-, butyl)aminosulfonyl-, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ -, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ -, $-\text{C}_6\text{H}_{11}$ -, $-(\text{CH}_2)_{1-6}-\text{O}-\text{CO}-(\text{Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-})$ -, $-(\text{CH}_2)_{1-3}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-})$ -gruppen substituiert sein kann.

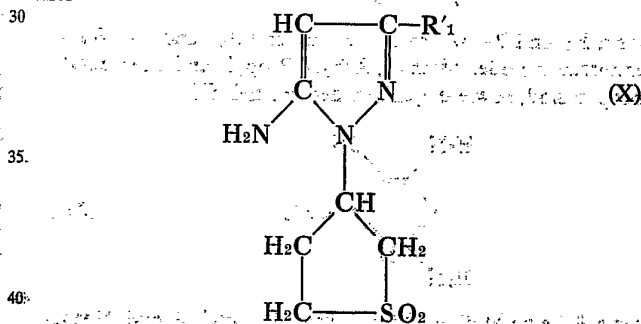
Bevorzugt verwendete Kupplungskomponenten entsprechen der Formel



(IX)

wobei R_1 einen niedrigen Alkylrest, wie z. B. einen Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Butylrest bedeutet und der Phenylkern B noch einen Substituenten aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, Acylamino oder Niederalkyl; insbesondere Chlor- oder Bromatome, Hydroxy-, Niederalkylcarbonyl-amino-, (Formylamino, Acetyl-, Propionylamino, Butyrylamino), Benzoylamino-, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylgruppen, tragen kann.

Genannt seien weiterhin Kupplungskomponente der Formel



(X)

worin R_1 ein Wasserstoffatom, ein Aryl-, Niederalkoxy- oder Niederalkylrest, vorzugsweise ein Phenyl-, Äthoxy- und insbesondere Methoxy- oder Methylrest ist.

Niedere Alkylgruppen enthalten 1 bis 4 Kohlenstoffatome und sind z. B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutylreste, während niedere Alkoxygruppen z. B. Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy- oder Butoxyreste sind.

Der Rest R_3 in der Formel IV steht in der Regel für ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Benzyl-, Phenyläthyl-, Hydroxyäthyl- oder Cyanäthylgruppe.

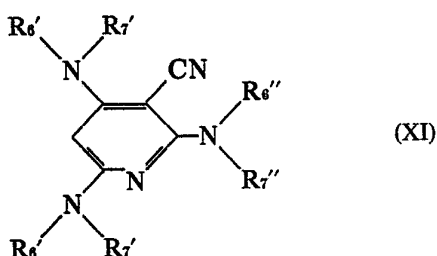
Die Reste R_4 und R_5 in der Formel IV bedeuten z. B. jeweils unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Chlor- oder Bromatome, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy-, Butoxy-, Nitro-, Aminosulfonyl-, N-(Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Hydroxyäthyl-)aminosulfonyl-, N,N-Bis-(Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Hydroxyäthyl-)aminosulfonyl-, Methyl- oder Äthylsulfonyl-, (Methoxy-, Äthoxy-)sulfonyl-Gruppen.

Als Beispiele für die in den Kupplungskomponenten der Formel (V) vorkommenden Reste R_6 , R_7 und R_8 kommen z. B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, sek.-Butyl-, n-Pentyl-, und Oktyle, in Frage, welche durch Sauerstoffatome unterbrochen und durch Hydroxy-, Carboxyl-, Carbalkoxy- (mit 2—6 Kohlenstoffatomen), wie (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-)oxycarbonyl-, Alkoxy- (mit 1—8 Kohlenstoffatomen), wie z. B. Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy-, Butoxy-, Hexyloxy oder Pentyloxy-, Phenoxy-, Acyloxy- (mit 1—10

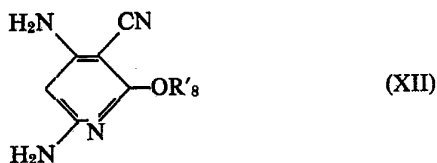
Kohlenstoffatomen), gegebenenfalls mit Halogenatomen, wie Chlor-, Brom-, Fluoratomen, Propoxy-, Butoxy-, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, β -Hydroxyäthyl-, Äthoxycarbonyl-, Methoxycarbonyl-, Propoxycarbonyl- oder Butoxycarbonylgruppen substituierte Phenylgruppen oder Benzyl-, oder Phenäthyl-, oder Cyclohexylgruppen substituiert sein können oder die Reste R_6 und R_7 zusammen zu einem Piperidin-, Pyrrolidin-, Morpholin, Piperazin- oder Methylpiperazinring verknüpft sind.

Als Acylreste kommen z. B. Fettsäurereste mit bis 5 Kohlenstoffatomen wie Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Butylreste; Alkylcarbamyreste mit bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Methylaminocarbonyl-, Äthylaminocarbonyl-, Propylaminocarbonyl-, oder Butylaminocarbonylreste; Alkylloxycarbonylreste mit bis 5 Kohlenstoffatomen wie Methoxycarbonyl-, Äthoxycarbonyl-, Propoxycarbonyl-, oder Butoxycarbonylreste; Phenylcarbonyl- oder Phenoxycarbonylreste, Benzoyl-, Phenoxyacetyl-, Chloracetyl- oder Phenylacetylreste in Frage.

Bevorzugte Kupplungskomponenten der Formel (V) sind diejenigen der Formel XI



worin R_6' und R_7' Wasserstoffatome und R_6'' und R_7'' Wasserstoffatome oder Methyl-, Äthyl-, Propyl- und/oder Butylgruppen sind, sowie diejenigen der Formel XII



worin R_8' eine Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Toluyl-, Chlorphenyl-, oder Acetamidophenylgruppe ist.

Die in den Kupplungskomponenten der Formel VI enthaltenen Reste R_9 , R_{10} und R_{11} sind z. B. gegebenenfalls durch Hydroxyl- oder Cyanogruppen, Niedrigalkoxygruppen, Niedrigalkanoyloxygruppen oder durch primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen substituierte geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder Cyclohexylgruppen, Benzylgruppen und gegebenenfalls durch Halogenatome, Nitrogruppen, Acetylgruppen, Benzoylgruppen, Cyanogruppen, Thiocyanogruppen, Niedrigalkylgruppen, Niedrigalkoxygruppen, Trifluormethylgruppen, Niedrigalkylsulfonylgruppen, Phenoxy-sulfonylgruppen, Niedrigalkylphenoxy-sulfonylgruppen, p-Toluolsulfonamidogruppen, Niedrigalkoxycarbonylgruppen, Niedrigalkoxy-niedrigalkoxycarbonylgruppen, Benzoylaminogruppen, Acetylaminogruppen substituierte Phenylreste. Der Rest R_{12} ist eine Niedrigalkylgruppe oder vorzugsweise ein Wasserstoffatom.

In den Kupplungskomponenten der Formel VI bedeuten vorzugsweise 2 Reste Q—NR₁₂-Brücken, in der Regel sind dann Q₁ und Q₂ je eine -R₁₂

-N-Brücke.

Besonders bevorzugt werden Kupplungskomponenten verwendet, worin R_9 , R_{10} und R_{11} die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

Die Reste -CO-R₁₃ und -CO-R₁₄ in den Kupplungskom-

ponenten der Formel VII können gleich oder verschieden voneinander sein.

Die Reste -CO-R₁₃ und -CO-R₁₄ und der Rest AC in den Kupplungskomponenten der Formel VIII stellen unsubstituierte oder substituierte Fettsäurereste dar, wie Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, 1-Methylbutyryl-, Hexanoyl-, Crotonyl-, Octanoyl-, Decanoyl-, Dodecanoyl-, Hexadecanoyl-, Palmityl- oder Stearylrest, ferner einen Glykol- oder Methylmercaptoessigsäurerest, Chloracetyl-, α,β -Dibrom- oder Dichlorpropionyl-, β -Brompropionyl-, 4-Chlorbutyryl-, Cyanacetyl-, Acetoacetyl-, Äthoxyacetyl-, Bromacetyl-, 2-Phenylbutyryl-, 4-Benzoyl-butyl-, 4-Phenyl-butyl-, Cyclohexanbutyryl-, 2-Bromstearyl-, 11-Bromundecanoyl-, Palmitoyl-, Glycyl- und 3- und 4-Hydroxybutyrylreste.

Als Reste -CO-R₁₃, -CO-R₁₄ und Ac kommen weiterhin in Frage:

Die halbveresterten Dicarbonsäurereste der allgemeinen Formel (Aryloxy- oder Niederalkoxy)-CO-(CH₂)_{m-1}-CO-, worin m = 1—9 ist. Beispiele hierfür sind z. B. der Methoxycarbonylcarbonylrest, der C₂H₅-O-CO-(CH₂)₄-CO-Rest und der p-CH₃-C₆H₄-O-CO-CH₂CH₂-CO-Rest. Halbveresterte Acylreste der Oxalsäure, wie die Reste der Formeln CH₃-O-CO-CO-, C₄H₉-O-CO-CO-, p-Cl-C₆H₄-O-CO-CO-, o-CH₃-C₆H₄-O-CO-CO-, p-CH₃-C₆H₄-O-CO-CO- und p-C₂H₅-O-C₆H₄-O-CO-CO-, die Reste cycloaliphatischer Carbonsäuren, wie der Cyclohexancarboxyl-, Methylcyclohexancarboxyl- und Dimethylcyclohexancarboxylrest; die Reste araliphatischer Carbonsäuren, wie der Phenylacetyl-, β -Phenylpropionyl-, Phenoxyacetyl-, (p-Nitro-, p-Acetyl-, o-Butoxycarbonyl-, o-Methoxy-, p-Butoxy-, p-Methyl-, p-Brom-, 3,5-Dichlor-, p-Äthyl-, p-Chlor-)phenoxyacetyl-, Phenoxypropionyl-, Phenoxybutyryl-, Phenoxythioacetyl-, 3,5-Dichlorphenylthioacetyl-, p-Methoxycarbonylphenylmercaptoacetyl-, α -Phenylmercapto-propionyl-, γ -(p-Nitrophenylmercapto-butyl-, Phenylaminoacetyl-, p-Chlorphenylaminoacetyl-, m-Äthylphenylaminoacetyl-, N-Morpholinoacetyl-, Styryl-carboxyl- und der Cinnamylcarbonylrest; die Reste aromatischer Carbonsäuren, wie der Benzoyl-, Methylbenzoyl-, p-Chlorbenzoyl-, p-Nitrobenzoyl-, 3,5-Dinitrobenzoyl-, Methoxybenzoyl-, 4-Phenoxybenzoyl-, 4-Phenylbenzoyl-, 4-Phenylmercapto-benzoyl-, 4-Phenylazobenzoyl-, α -Naphthoyl- und der β -Naphthoylrest; und die Reste heterocyclischer Carbonsäuren, wie der Furoyl-, Nicotiny-, Thiophen-2-carboxyl- oder Pyridin-3- oder -4-carboxylrest.

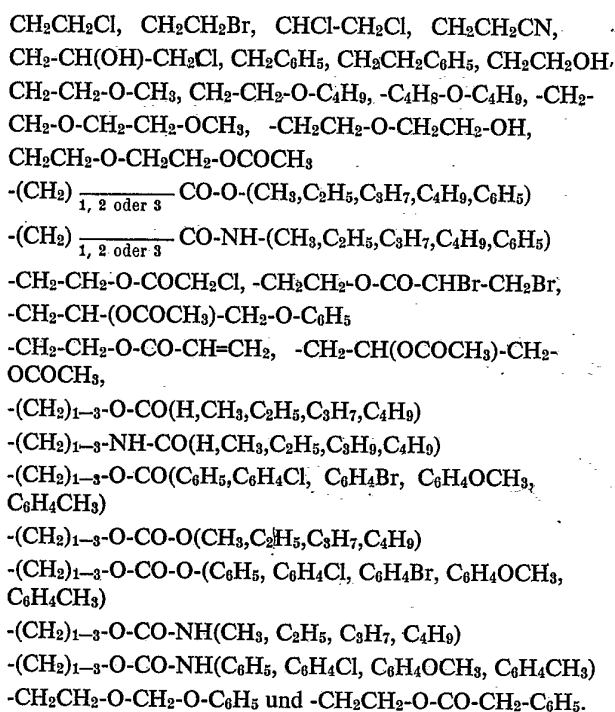
Die Acylreste -CO-R₁₃, -CO-R₁₄ und Ac können sich auch von Alkyl- oder Arylhalbestern der Kohlensäure ableiten, und R₁₃ und R₁₄ stehen dann für C₁-C₈-Alkoxy- oder gegebenenfalls substituierte Phenoxygruppen, wie z. B. für Methoxy-, Äthoxy-, n-Propyloxy-, Isopropyloxy-, β -Chlor-äthoxy-, β -Methoxyäthoxy-, n-Butoxy-, Isobutoxy- und Hexyloxygruppen, ferner Phenoxy-, Chlorphenoxy-, Bromphenoxy-, Nitrophenoxy-, Carbäthoxyphenoxy-, Methoxyphenoxy-, Methylphenoxy- oder Äthylphenoxyreste.

Die Acylreste -COR₁₃, -COR₁₄ und Ac können sich auch von Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylcarbaminsäuren und heterocyclischen Carbaminsäuren ableiten, und R₁₃ und R₁₄ stehen dann für C₁-C₈-Alkylamino-, Cyclohexylamino- oder gegebenenfalls substituierte Phenylaminogruppen, wie z. B. Methylamino-, Äthylamino-, Propylamino-, Butylamino-, Octylamino-, Cyclohexylamino-, Phenylamino-, (Chlor-, Brom-, Methyl-, Methoxy-, Äthoxy-, Nitro-, Trifluormethyl-, Methoxycarbonyl- oder Äthoxycarbonyl-)phenylamino-, Dimethylphenylamino-, Naphthylamino-, 3-Pyridylamino-, 3-Tetramethylensulfon-amino-, Furfurylamino- oder Thiophenaminogruppen.

Die Gruppen R₁₅ und R₁₆ können Wasserstoffatome oder niedere, d. h. 1 bis 4, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppen, wie Methyl-, Äthyl-, n-

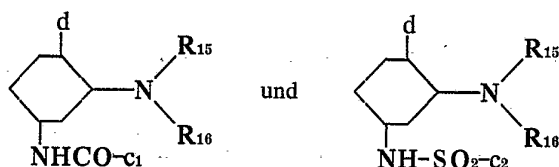
Propyl- oder n-Butylgruppen sein, die durch ein oder zwei Sauerstoffatome unterbrochen und/oder in üblicher Weise substituiert sein können. Als Substituenten kommen in Frage: Halogenatome, vorzugsweise Fluor-, Chlor- oder Bromatome, Phenyl-, Niederalkoxy-, Niederalkylcarbonyloxy-, Niederalkylcarbonylamino, Benzoyloxy-, Benzoylamino- (wobei die Benzoylgruppen durch Chlor-, Brom-, Methyl-, Äthyl-, Methoxy- und Äthoxygruppen substituiert sein können), Cyan-, Hydroxy-, Phenoxy-, Phenylcarbonyl, Phenylsulfonyloxy-, Phenoxy-carbonyl, Phenylthio (wobei die Phenylgruppen jeweils durch Chlor, Brom, Methyl, Äthyl, Methoxy-, Äthoxygruppen substituiert sein können), Niederalkylsulfonyl, Niederalkoxy-carbonyloxy, Phenoxy-carbonyloxy, und Phenylaminocarbonyloxy-, Aminocarbonyl-, Mono-niederalkylaminocarbonyl-, Di-niederalkylaminocarbonyl-, Niederalkyl-carbonyl-, Succinimido-, Phthalimido-, Niederalkoxy-carbonyl-, Cinnamoyl-, Thiophen-carbonyl-, Pyridin-carbonyl-, Phenoxy-alkylcarbonyloxy, Phenylaminoalkylcarbonyloxy-, (Niederalkoxy- oder Phenoxy)carbonylalkylcarbonyl (oxy- oder amino)-Gruppen.

Geeignete Gruppen R_{15} und/oder R_{16} sind z. B. diejenigen der Formeln



Der Rest Ac kann nicht nur die für -CO- R_{12} und -CO- R_{13} angegebenen Bedeutungen besitzen, er kann auch für eine Alkylsulphonyl oder Benzolsulphonylgruppen stehen, wie z. B. eine Methan-, Äthan-, Butan-, Propan-, Benzol-, p-Toluol-, p-Bromtoluol oder p-Nitrobenzolsulphonylgruppe.

Geeignete Kupplungskomponenten sind z. B. die Amine der Formeln



worin c_1 ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Niederalkyl-, Cycloalkyl- oder Niederalkoxygruppe oder einen Benzolrest und c_2 einen niederen Alkyl- oder Benzolrest bedeutet.

Als Beispiele seien die folgenden Kupplungskomponenten aufgeführt:

3-(β -Chlorpropionylamino)-N,N-diäthylanilin

3-Acetamino-N,N-dibenzylanilin
3-Acetamino-6-methoxy-N,N-bis-(β -hydroxyäthyl)-anilin
3-Acetamino-N,N-diäthylanilin
3-Acetamino-N,N-bis-(β , β -acetoxyäthyl)-anilin
3-Acetamino-N,N-bis-(β , β -cyanäthyl)-anilin
3-Acetamino-N-äthyl-N-(β -cyanäthyl)-anilin
3-Acetamino-6-methoxy-N,N-bis-(β -cyanäthyl)-anilin
3-Formylamino-N,N-diäthylanilin
3-Propionylamino-N-äthyl-N-(β -acetoxyäthyl)-anilin
3-Acetylamin-N-äthyl-N-(β -acetoxyäthyl)-anilin
3-Chloracetyl-N,N-diäthylanilin
3-Acetamino-N,N-bis-(β -cyanäthoxyäthyl)-anilin
3-Acetamino-6-methoxy-N-(β -cyanoäthoxyäthyl)-anilin
3-Acetamino-6-methoxy-N-(β -acetoxyäthyl)-N-(β -cyanäthoxyäthyl)-anilin
3,5-Bis(acetylamin-N-(β -cyanäthyl)-N-äthyl)-anilin (erhältlich durch Umsetzung von 3,5-Diacetamid-anilin mit Acrylnitril und anschließend Diäthylsulfat)
2,5-Bis(acetylamin)-N,N-bis-(β -acetoxyäthyl)-anilin
3-Methansulfonylamino-N,N-bis-(β -acetoxyäthyl)-anilin
2-Äthylamino-3-Cyan-4,6-diamino-pyridin
2-Cyclohexylamino-3-aminocarbonyl-4,6-diaminopyridin
2-Phenoxy-3-cyan-4,6-diamino-pyridin
(die letzten Kupplungskomponenten sind durch Umsetzung von 2-Brom-3-cyan-4,6-diamino-pyridin und Äthylamin, Cyclohexylamino oder Phenol/Phenol/Kaliumcarbonat, und im Falle der Aminocarbonylverbindung, anschließendes Erhitzen in Schwefelsäure, zugänglich).
2-Diäthylamino-3-cyan-4-methyl-6-(β -hydroxyäthylamino)-pyridin
2,6-Bis(β -hydroxyäthylamino)-3-cyan-4-methyl-pyridin.

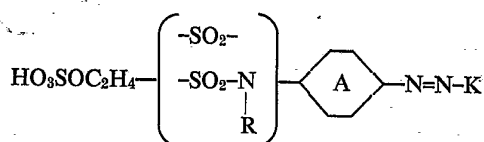
Die Kupplung kann in an sich bekannter Weise, vorzugsweise in saurem Milieu, gegebenenfalls in Gegenwart von Natriumacetat oder ähnlichen, die Kupplungsgeschwindigkeit beeinflussenden Puffersubstanzen oder Katalysatoren, wie z. B. Dimethylformamid, Pyridin, resp. dessen Salzen, vorgenommen werden.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten neuen Farbstoffe eignen sich ausgezeichnet zum Bedrucken und insbesondere zum Färben von halbsynthetischen oder vorzugsweise vollsynthetischen Materialien, insbesondere Textilfasern.

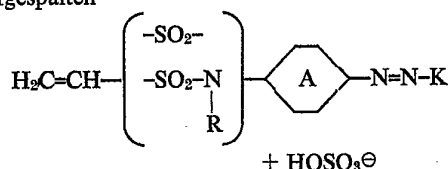
Als Substrate seien zum Beispiel genannt Materialien wie Polyacrylnitril und Mischpolymere aus Acrylnitril und anderen Vinylverbindungen, wie Acrylestern, Acrylamiden, Vinylpyridin, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, Mischpolymere aus Dicyanäthylen und Vinylacetat, sowie aus Acrylnitril-Blockmischpolymeren, Polyurethane, synthetische Polyamide, wie Poly(hexamethylen-adipinsäureamid) oder Polyamid 6,6, Poly(ω -caprolactam) oder Polyamid 6, Poly(hexamethylensebacinsäureamid) oder Polyamid 6.10, und Poly(11-amino-undecansäure) oder Polyamid 11, vorzugsweise Cellulose-tri- u. 2 $\frac{1}{2}$ -acetat und vor allem aromatische Polyester, wie solche aus Terephthalsäure und Äthylenglykol oder 1,4-Dimethylolcyclohexan, und Mischpolymere aus Terephthal- und Isophthalsäure mit Äthylenglykol und gegebenenfalls 1,4-Dimethylolcyclohexan.

Diese Materialien können dabei in den verschiedensten Verarbeitungsformen, wie Gespinste, Gewirke, Gewebe, Garne oder Fasern, vorliegen.

Man färbt diese Materialien mit den erfindungsgemäss hergestellten Farbstoffen unter solchen Bedingungen, dass die Farbstoffe der Formel



wie folgt aufgespalten



Hierbei entsteht ein wasserunlöslicher Dispersionsfarbstoff, der als solcher auf das Material aufzieht.

Dies geschieht derart, dass man das Material bei erhöhter Temperatur, beispielsweise bei 80 bis 130° C, gegebenenfalls unter Druck in einem schwach sauren, neutralen oder alkalischen Bad bei einem pH-Wert von ca. 3 bis 8, vorzugsweise 5 bis 7, färbt; gegebenenfalls werden diesem Färbebad noch Puffer, wie Dinatriumphosphat, zugesetzt.

Das Verfahren besitzt den Vorzug, dass es ausserordentlich einfach zu handhaben ist. Sowohl der Färb- als auch der Druckvorgang können nach den gebräuchlichen Arbeitsmethoden erfolgen, und es werden ausser den neuen Farbstoffderivaten keine ungebräuchlichen Substanzen, keine unverhältnismässig grossen Mengen an Hilfsstoffen und auch keine besonderen Apparaturen benötigt.

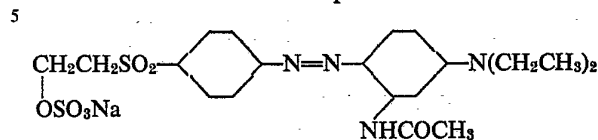
Dieses Verfahren bringt gegenüber der üblichen Dispersionsfärberei einige, eingangs schon genannte entscheidende Vorteile, nämlich dass die Farbstoffe nicht als Dispersion vorliegen müssen und daher die komplizierten Mahlprobleme der Dispersionsfarbstoffe wegfallen. Man braucht auch keine meist giftige abwasserbelastende Dispergatoren, womit auch die in Grossfärbeapparaten lästigen Schaumprobleme wegfallen.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten die Teile, sofern nichts anderes angegeben wird, Gewichtsteile, die Prozente Gewichtsprozente, und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Zwischen Gewichtsteil und Vo-

8

lumteil besteht das gleiche Verhältnis wie zwischen Gramm und Milliliter.

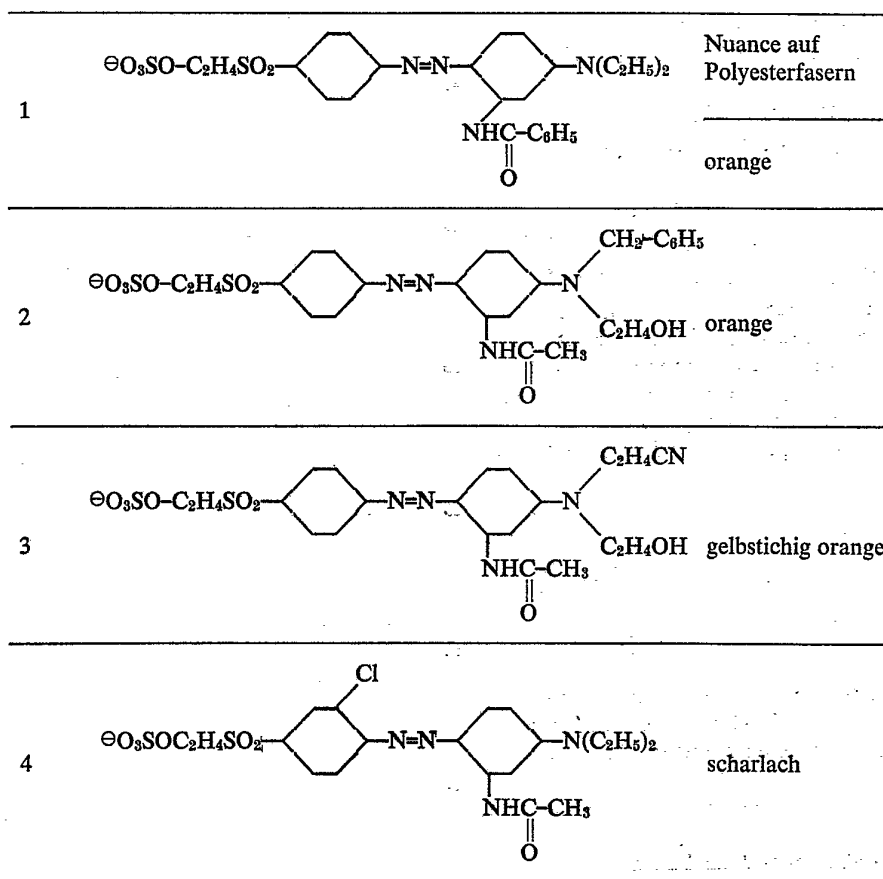
Beispiel 1



0,1 Mol 1-Aminophenyl-4-(β -hydroxyäthylsulfon) werden bei 10° C in 30 ml conc. Schwefelsäure eingetragen und über Nacht bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Lösung gerührt. Nun wird auf eine minimale Eismenge ausgetragen, so dass die Temperatur bei 0° C bleibt. Nach der Filtration wird die scharf abgepresste Paste in 350 ml Eiswasser suspendiert, mit 0,15 Mol Salzsäure conc. versetzt und bei 0—5° C mit 4n Natriumnitritlösung titrimetrisch diazotiert. Eine halbe Stunde wird bei 0—5° C mit geringem Nitritüberschuss ausdiazotiert. Nitritverbrauch zwischen 0,085—0,09 Mol. Nach Vernichtung des Nitritüberschusses mit Sulfaminsäurelösung wird die dem Nitritverbrauch entsprechende Menge der fein gepulverten Kupplungskomponente 3-Acetamino-N,N-diäthylanilin zugestreut. Nach zweistündigem Rühren im Eisbad wird mit Natriumacetat abgestumpft. Nach weiteren 4 Stunden wird der Farbstoff der oben aufgeführten Formel mit Sole ausgesalzen und filtriert.

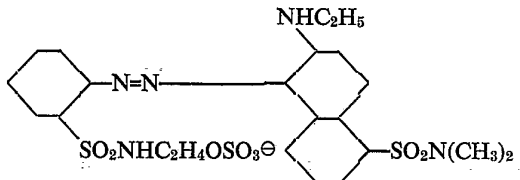
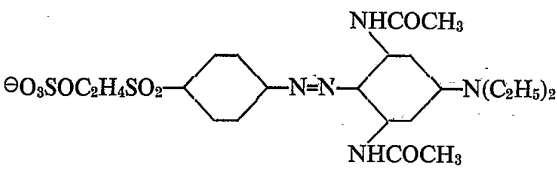
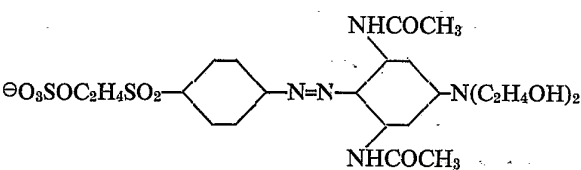
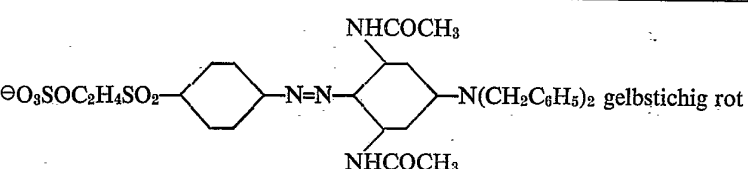
Nach dem Trocknen im Vakuum bei 60° C erhält man 21 g eines orangen Pulvers. Der Farbstoff ist in Wasser klar löslich, muss also nicht gemahlen und dispergiert werden. Er liefert, bei pH 5 und 100° gefärbt, auf Polyesterfasern eine brillante orangefarbene Färbung, die gut licht-, reib-, schweiss- und sublimierecht ist.

Auf analoge Weise können die folgenden Farbstoffe hergestellt werden:

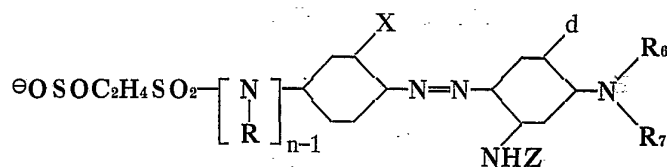


5		Nuance auf Polyesterfasern gelbstichig orange
6		rotstichig violett
7		rotstichig blau
8		orange
9		gelbstichig orange
10		gelbstichig orange
11		gelbstichig orange
12		rot
13		rot

14		Nuance auf Polyesterfasern rot
15		gelbstichig rot
16		orangebraun
17		gelbstichig rot
18		gelbstichig rot
19		orange
20		orange
21		orange
22		orange
23		orange

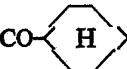
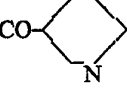
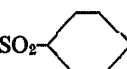
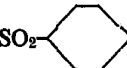
24		Nuance auf Polyesterfasern orange
25		gelbstichig rot
26		gelbstichig rot
27		gelbstichig rot

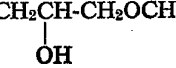
Auf gleiche Weise erhalten wurden die Farbstoffe der Formel



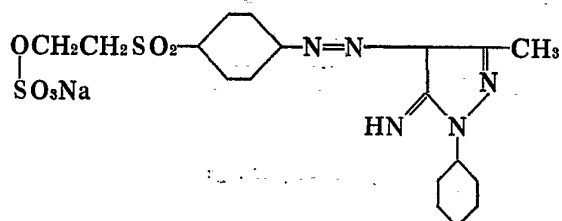
in welcher die Symbole die in nachstehender Tabelle angeführte Bedeutung haben.

Nr.	R	n	X	d	Z	R ₆	R ₇	Nuance auf Polyesterfasern
28	—	1	H	H	COCH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	orange
29	—	1	H	H	COCH ₃	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	orange
30	—	1	H	H	COCH ₃	CH ₂ CHCH ₂ OH OH	C ₂ H ₅	orange
31	—	1	H	H	COCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	gelbstichig orange
32	—	1	H	H	COCH ₃	C ₂ H ₄ Cl	C ₂ H ₄ Cl	orange
33	—	1	H	H	COCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₅	orange
34	—	1	H	H	COCH ₃	C ₂ H ₄ OSO ₂ C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	orange
35	CH ₃	2	H	H	COCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₅	gelbstichig orange
36	H	2	Cl	H	COCH ₃	C ₂ H ₄ COOCH ₃	C ₂ H ₅	orange
37	H	2	H	H	COCH ₃	C ₂ H ₄ OCONHC ₆ H ₅	C ₂ H ₅	gelbstichig orange
38	—	1	H	H	COCH ₃	CH ₂ CH-CH ₂ Br Br	C ₂ H ₅	orange
39	—	1	H	H	COCH ₃	C ₂ H ₄ OCO- 	C ₂ H ₅	orange

Nr.	R	n	X	d	Z	R ₆	R ₇	Nuance auf Polyesterfasern
40	HC(CH ₃) ₂	2	H	H	COCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	gelbstichig orange
41	C ₂ H ₄ OH	2	Cl	H	COCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	orange
42		2	H	H	COCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	orange
43	—	1	H	H	COC ₂ H ₄ Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	orange
44	—	1	H	H	COCH-CH ₂ Br	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	orange
45	—	1	H	H	COCH=CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	orange
46	—	1	H	H	COCOOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	orange
47	—	1	H	H	CO(CH ₂) ₄ COC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	orange
48	—	1	H	H		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	orange
49	—	1	H	H	COCH ₂ C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	orange
50	—	1	H	H		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	orange
51	—	1	H	H	COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	orange
52	—	1	H	H	CONHC ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	orange
53	—	1	H	H	SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	rot
54	—	1	H	H		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	rot
55	—	1	H	H		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	rot

Nr.	n	X	d	Z	R ₇	R ₈	Nuance auf Polyesterfasern
56	1	H	H	COCH ₃	C ₂ H ₄ -C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	orange
57	1	H	H	COCH ₃	C ₂ H ₄ -OCO-C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	orange
58	1	H	H	COCH ₃	C ₂ H ₄ -O-CO-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	orange
59	1	H	H	COCH ₃	C ₄ H ₉	CH ₂ CH ₂ CN	orange
60	1	H	H	COCH ₃	C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₅	orange
61	1	H	H	COCH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ CN	orange
62	1	H	H	COCH ₃	C ₂ H ₄ -CH ₂ CH ₂ CN	C ₂ H ₄ -O-CO-CH ₃	orange
63	1	H	H	COCH ₃	C ₂ H ₄ -O-CO-CH ₃	CH ₂ CH ₂ CN	orange
64	1	H	CH ₃	COCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	orange
65	1	H	H	SO ₂ C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	rot
66	1	H	Cl	COCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	orange
67	1	H	COOCH ₃	COCH ₃	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	orange
68	1	H	H	COCH ₃		CH ₃	orange

Beispiel 2



0,1 Mol 1-Aminophenyl-4(β -Oxaethylsulfon) werden bei 10° C in 30 ml conc. Schwefelsäure eingetragen und über Nacht bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Lösung gerührt.

Nun wird auf eine minimale Eismenge ausgetragen, wobei die Temperatur bei 0° C bleiben soll. Die Fällung des Sulfatoesters kann durch Sättigung mit Salz verbessert werden. Nach der Filtration wird die scharf abgepresste Paste in 400 ml Eiswasser homogenisiert, mit 0,15 Mol conc.

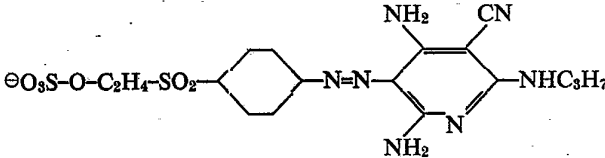
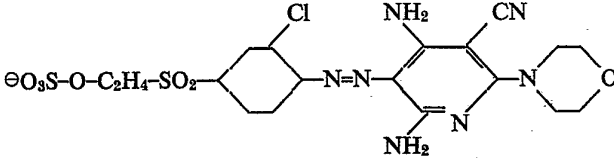
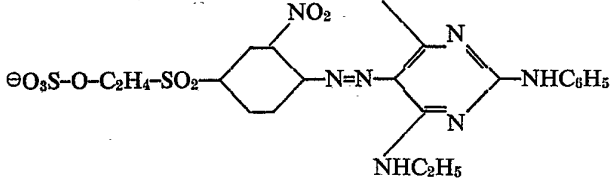
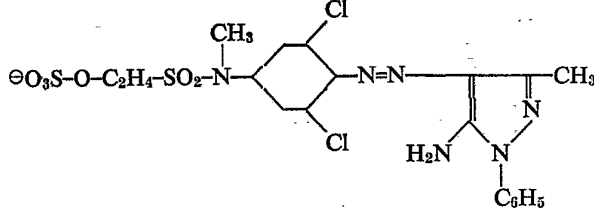
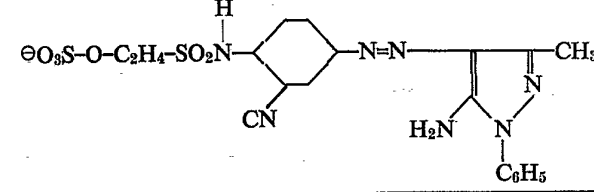
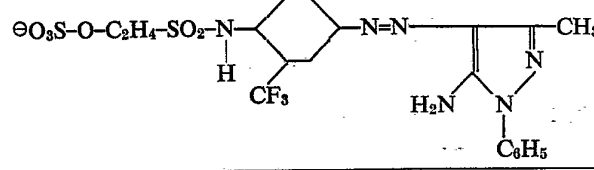
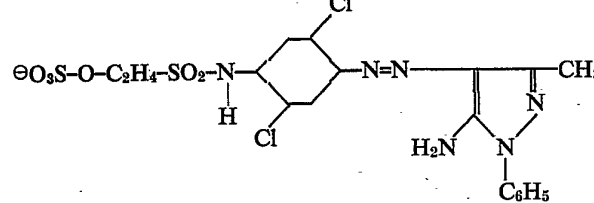
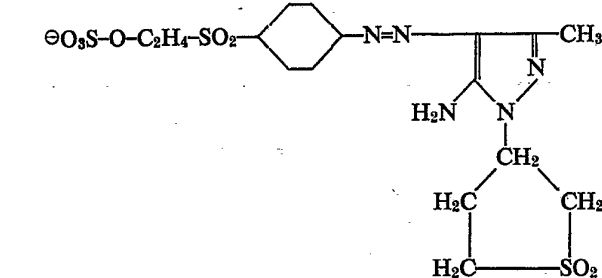
Salzsäure versetzt und bei 0—5° C mit 4n-Natriumnitrit titrimetrisch diazotiert. Darauf wird bei geringem Nitritüberschuss bei gleicher Temperatur eine halbe Stunde nachgerührt. Nach Zerstörung des Nitritüberschusses wird mit 0,4 Mol Natriumacetat gepuffert.

Eine dem Nitritverbrauch entsprechende Menge Kupplungskomponente (1-3-5-Phenyl-methyl-iminopyrazol) wird mit 1 Äquivalent Salzsäure in 150 ml Wasser klar gelöst und bei Eistemperatur zur Diazolösung gegossen. Die Kupplung erfolgt momentan. Nach Ausrühren über Nacht wird der Farbstoff der oben angegebenen Formel mit Sole ausgesalzen und filtriert.

Getrocknet liegen 50 g eines hellgelben Farbstoffes vor. Er färbt bei pH-Werten zwischen 4 und 7 Polyester unter HT-Bedingungen in grünstichig gelben Tönen. Bei der Färbung kann auf jeglichen Dispergator verzichtet werden. Die Ausfärbungen sind durch hervorragende Licht-, Sublimier-, Reib- und Waschechtheit ausgezeichnet. In analoger Weise können die folgenden Farbstoffe hergestellt werden:

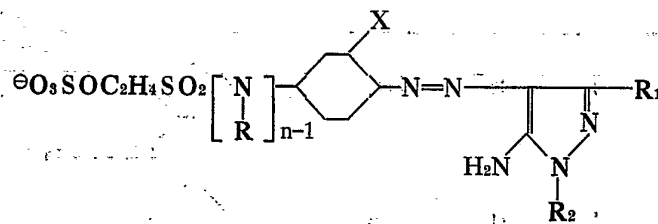
Tabelle 1

Nr.		Nuance auf Polyesterfasern
1		gelb
2		grünstichig gelb
3		gelb
4		grünstichig gelb
5		orange

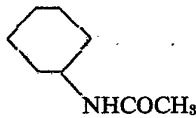
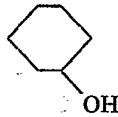
Nr.	Nuance auf Polyesterfasern
6	 gelbstichig orange
7	 orange
8	 scharlach
9	 goldgelb
10	 goldgelb
11	 goldgelb
12	 goldgelb
13	 grünstichig gelb

Auf analoge Weise erhält man die nachstehend beschriebenen Farbstoffe.

Tabelle 2

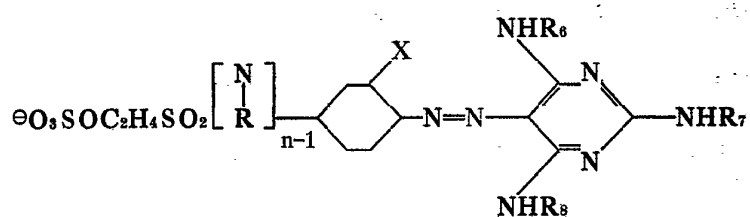


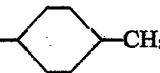
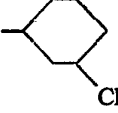
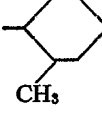
Nr.	R	n	X	R ₁	R ₂	Nuance auf Polyesterfasern
1	CH ₃	2	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	gelb
2	CH(CH ₃) ₂	2	H	CH ₃	C ₆ H ₅	grünstichig gelb
3	C ₂ H ₄ OH	2	H	CH ₃	C ₆ H ₅	grünstichig gelb
4	C ₂ H ₄ CN	2	H	CH ₃	C ₆ H ₅	grünstichig gelb
5		2	H	CH ₃	C ₆ H ₅	grünstichig gelb
6	—	1	H	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	grünstichig gelb
7	—	1	H	OCH ₃	C ₆ H ₅	gelb
8	—	1	H	OC ₆ H ₅	C ₆ H ₅	gelb
9	—	1	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	gelb
10	—	1	H	CONH ₂	C ₆ H ₅	grünstichig gelb
11	H	2	H	CH ₃	H	grünstichig gelb
12	H	2	H	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	grünstichig gelb
13	H	2	H	CH ₃	C ₂ H ₄ CN	grünstichig gelb
14	H	2	H	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	grünstichig gelb
15	—	1	H	CH ₃		grünstichig gelb
16	—	1	H	CH ₃		grünstichig gelb
17	—	1	H	CH ₃		grünstichig gelb
18	—	1	H	CH ₃		grünstichig gelb
19	—	1	H	CH ₃		grünstichig gelb
20	—	1	H	CH ₃		grünstichig gelb

Nr.	R	n	X	R ₁	R ₂	Nuance auf Polyesterfasern
21	—	1	H	CH ₃		grünstichig gelb
22	—	1	H	CH ₃		grünstichig gelb

In gleichfalls analoger Weise werden die in der nachfolgenden Tabelle 3 genannten Farbstoffe der dort angegebenen Formel erhalten.

Tabelle 3



Nr.	R	n	X	R ₆	R ₇	R ₈	Nuance auf Polyesterfasern
1	H	2	Cl	H	C ₆ H ₅	H	orange
2	CH ₃	2	H	C ₂ H ₄ OH	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	goldgelb
3	CH(CH ₃) ₂	2	H	C ₂ H ₄ OCH ₃		C ₂ H ₄ OCH ₃	goldgelb
4	—	1	H	CH ₃		CH ₃	goldgelb
5	—	1	H	C ₂ H ₄ CN		C ₂ H ₄ CN	goldgelb
6	—	1	H	C ₂ H ₄ CN		C ₂ H ₄ Cl	goldgelb
7	—	1	H	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	goldgelb