



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ **CH 652 138 A5**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 09 B 62/45**
C 09 B 62/503

// C 09 B 1/34

⑫ **PATENTSCHRIFT A5**

⑫① Gesuchsnummer: 8262/79

⑫② Anmeldungsdatum: 12.09.1979

⑫③ Priorität(en): 15.09.1978 DE 2840120

⑫④ Patent erteilt: 31.10.1985

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.10.1985

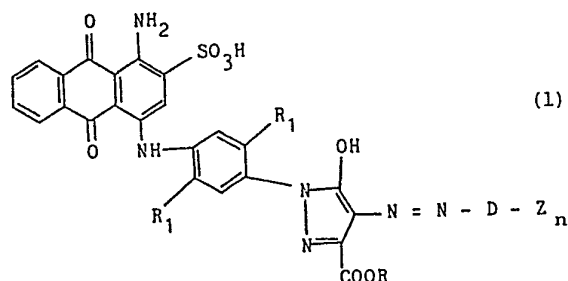
⑫⑦ Inhaber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80
(DE)

⑫⑦② Erfinder:
Fuchs, Hermann, Dr., Königstein/Taunus (DE)
Filzinger, Klaus, Hofheim/Taunus (DE)

⑫⑦④ Vertreter:
Patentanwälte, Schaad, Balass, Sandmeier, Alder,
Zürich

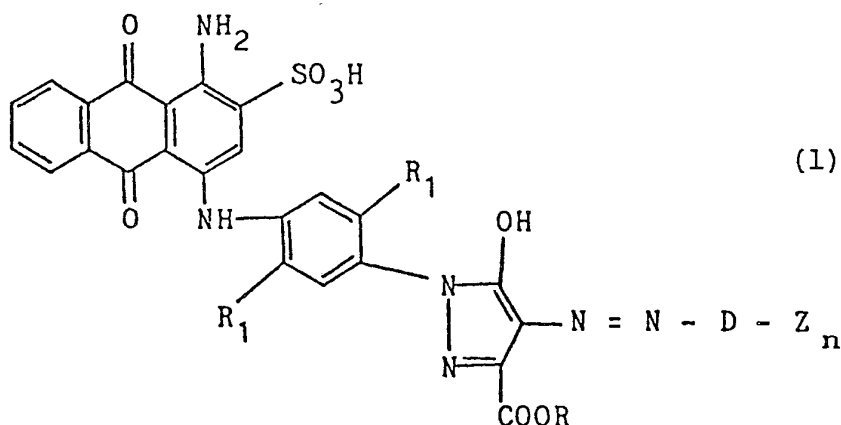
⑫⑤④ **Anthrachinon-Azoverbindungen und Verfahren zu deren Herstellung.**

⑫⑤⑦ Neue wasserlösliche Anthrachinon-Azoverbindungen der Formel 1, die bevorzugt als Salze vorliegen, eignen sich gut als Farbstoffe, insbesondere als faserreaktive Farbstoffe, zum Färben von hydroxygruppenhaltigen oder carbonamidgruppenhaltigen Fasermaterialien, wie natürlichen oder synthetischen Polyamidfasern oder Polyurethanfasern sowie von nativen oder regenerierten Cellulosefasern. Sie liefern auf diesen nach üblichen Färbe- und Druckverfahren farbstarke Färbungen und Drucke mit insbesondere sehr guten Nassechtheits- und sehr guten Lichtechtheitseigenschaften. Die Symbole in Formel 1 haben die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung. Die Verbindungen der Formel 1 erhält man durch Diazotierung einer 1-Amino-2-sulfo-4-(4'-aminophenyl)-amino-anthrachinonverbindung, die in 2'- oder 5'- oder in 2'- und 5'-Stellung durch Sulfo substituiert ist, Kupplung dieses Diazoniumsalzes mit einem Acetylbernsteinsäureester eines niederen Alkanols, Cyclisierung dieses Kupplungsrestes zum Pyrazolonring und Kupplung der so erhaltenen Pyrazolonphenylamino-anthrachinonverbindung mit einer Diazoniumverbindung eines Amins. Diese Umsetzungen können bis zur letzten Kupplung ohne Zwischenisolierung von Zwischenstufen in einer «Eintopf»-Reaktion durchgeführt werden.



PATENTANSPRÜCHE

1. Wasserlösliche Anthrachinon-Azoverbindungen, die in Form der freien Säure die allgemeine Formel 1

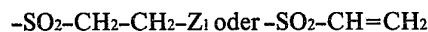


besitzen, in welcher bedeuten:

R₁ sind gleich oder verschieden, jedoch beide nicht gleichzeitig Wasserstoff, und jedes steht für ein Wasserstoffatom oder eine Sulfogruppe;

R ist ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe;
D ist der Benzol- oder Naphthalinkern, der durch die faserreaktive Gruppe Z substituiert ist und durch 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe niederes Alkyl, niederes Alkoxy, Halogen, Nitro und Sulfo substituiert sein kann;
n ist die Zahl 1 oder 2.

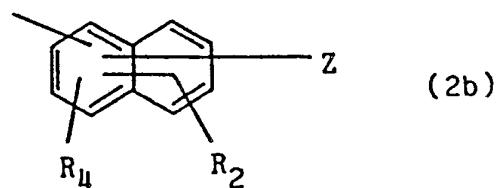
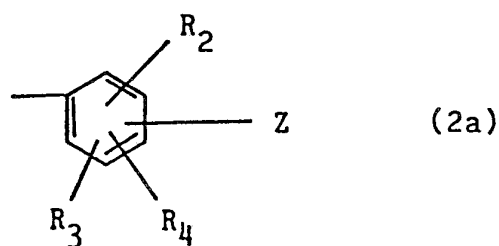
2. Verbindungen nach Anspruch 1 mit der dort angegebenen Definition für R₁, R, D und n, dadurch gekennzeichnet, dass Z eine faserreaktive Gruppe der Formel



bedeutet, worin Z₁ die Hydroxygruppe oder einen eliminierbaren anorganischen oder organischen Rest bedeutet.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass n gleich 1 ist.

4. Verbindungen nach Anspruch 1 mit der dort angegebenen Definition für R₁ und R, dadurch gekennzeichnet, dass der Formelrest D, der durch die faserreaktive Gruppe Z substituiert ist, einen Rest der Formel 2a oder einen Rest der Formel 2b



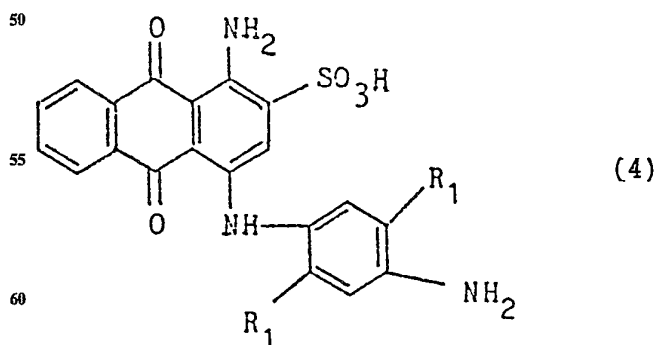
darstellt, in welchen R₂, R₃ und R₄ gleich oder verschieden voneinander sind und R₂ ein Wasserstoffatom, eine niedere Alkylgruppe, eine niedere Alkoxygruppe, ein Chlor- oder Bromatom oder eine Sulfogruppe bedeutet, R₃ ein Wasser-

stoffatom, eine niedere Alkylgruppe, eine niedere Alkoxygruppe oder ein Chlor- oder ein Bromatom bedeutet, R₄ ein Wasserstoffatom, eine niedere Alkylgruppe, eine niedere Alkoxygruppe oder die Sulfogruppe ist, und Z eine Gruppe der Formel 3a, 3b oder 3c

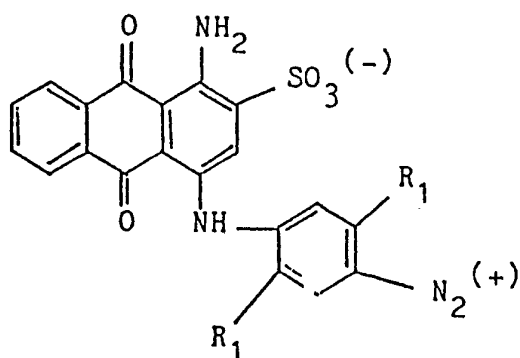


in welchen Z₁ eine Hydroxygruppe oder ein eliminierbarer anorganischer oder organischer Rest ist, R₅ ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe, wie insbesondere die Methyl- oder Äthylgruppe, die noch durch eine Cyano-
gruppe substituiert sein kann, darstellt und Y für einen faserreaktiven Rest aus der aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Reihe steht.

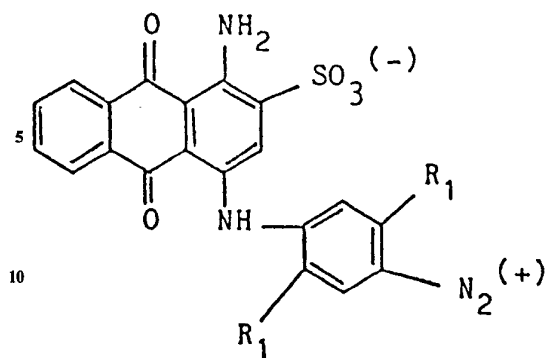
5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel 1, wobei R₁, D, Z und n die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und R für eine niedere Alkylgruppe steht, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel 4



mit R₁ der in Anspruch 1 genannten Bedeutung mittels einer äquivalenten Menge an Natriumnitrit in Gegenwart einer Mineralsäure selektiv zur Diazoverbindung der allgemeinen Formel 5



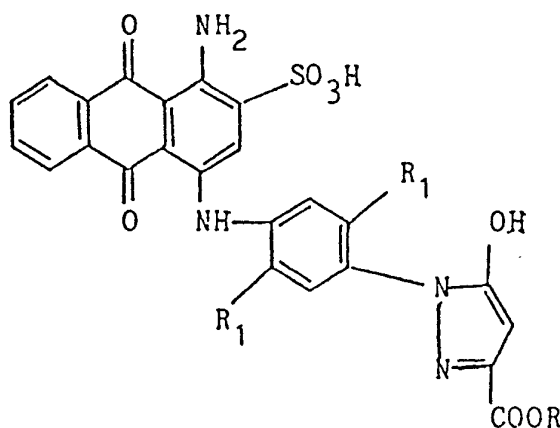
(5)



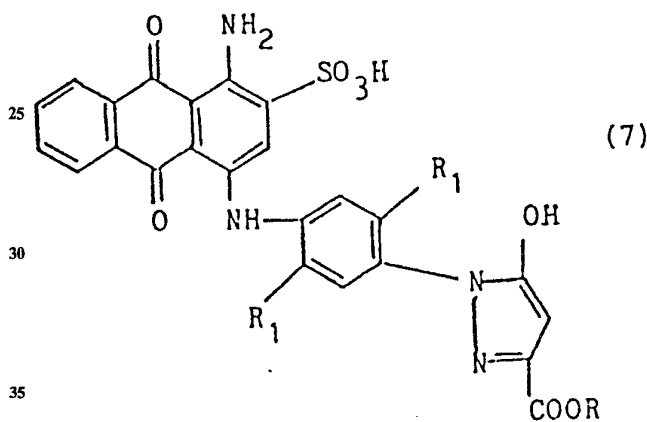
(5)

mit R_1 der in Anspruch 1 angegebenen Bedeutung diazotiert und das so erhaltene Diazoniumsalz anschliessend mit einem Acetylbernsteinsäureester eines niederen Alkanols im pH-Bereich von 3,5 bis 5,5 kuppelt, danach einen pH-Wert im Bereich von 9 bis 13 einstellt und den Ringschluss zur Pyrazolonverbindung der allgemeinen Formel 7

15 mit R_1 der in Anspruch 1 angegebenen Bedeutung diazotiert und das so erhaltene Diazoniumsalz anschliessend mit einem Acetylbernsteinsäureester eines niederen Alkanols im pH-Bereich von 3,5 bis 5,5 kuppelt, danach einen pH-Wert im Bereich von 9 bis 13 einstellt und den Ringschluss zur
20 Pyrazolonverbindung der allgemeinen Formel 7



(7)



(7)

mit R und R_1 der hier genannten Bedeutung bei einer Temperatur zwischen 0 und 40°C durchführt und diese Verbindung der Formel 7 mit einer Diazoniumverbindung eines Amins der allgemeinen Formel 8

worin R_1 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat und R für eine niedere Alkylgruppe steht, bei einer Temperatur zwischen 0 und 40°C und einem pH-Wert von 9 bis 13 durch-
40 führt, die Verbindung der Formel 7 anschliessend bei einem pH-Wert von 11 bis 13 und einer Temperatur von 50 bis 80°C zu einer Verbindung der Formel 7, in der R für Wasserstoff steht, verseift und diese sodann mit einer Diazoniumverbin-
dung eines Amins der allgemeinen Formel 8



(8)

mit D, Z und n der in Anspruch 1 genannten Bedeutung kup-
pelt.

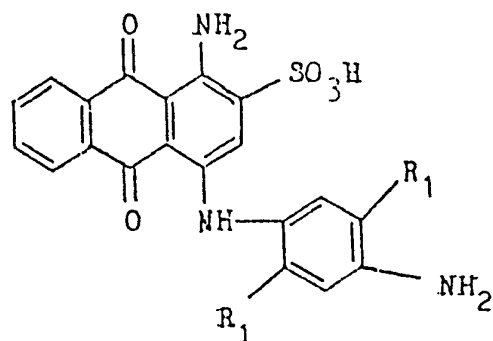


(8)

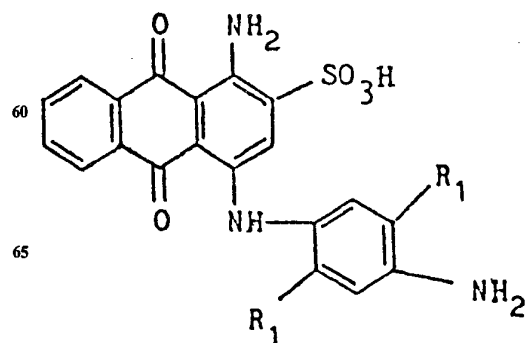
6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel 1, worin R_1 , D, Z und n die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und R für Wasserstoff steht, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel 4

mit D, Z und n der in Anspruch 1 genannten Bedeutung kup-
50 pelt.

7. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel 1, worin R_1 , D, Z und n die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und R für Wasserstoff steht, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der allgemeinen
55 Formel 4



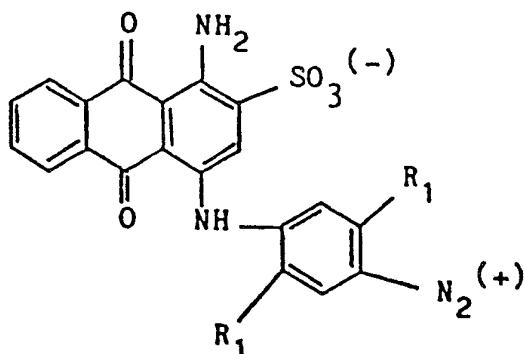
(4)



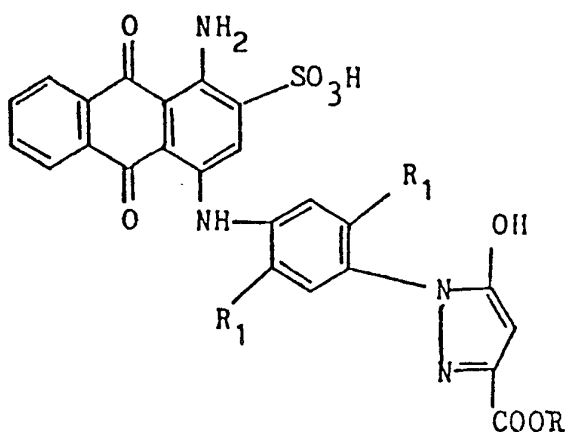
(4)

mittels einer äquivalenten Menge an Natriumnitrit in Gegenwart einer Mineralsäure selektiv zur Diazoverbindung der allgemeinen Formel 5

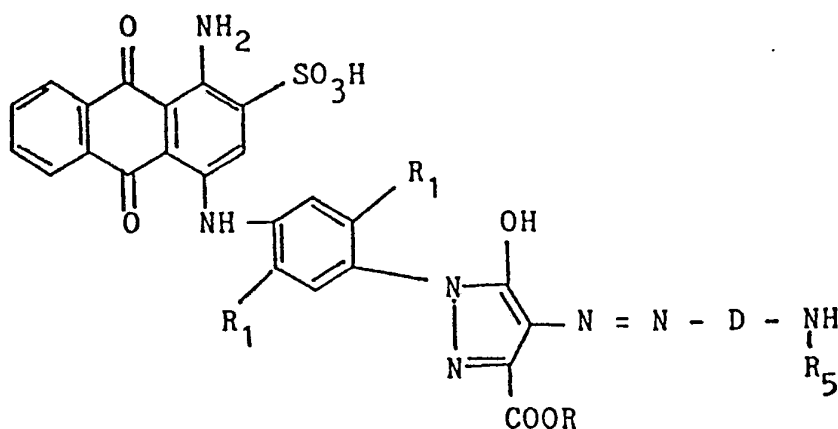
mit R_1 der in Anspruch 1 genannten Bedeutung mittels einer äquivalenten Menge an Natriumnitrit in Gegenwart einer Mineralsäure selektiv zur Diazoverbindung der allgemeinen Formel 5



mit R_1 der in Anspruch 1 angegebenen Bedeutung diazotiert und das so erhaltene Diazoniumsalz anschließend mit einem Acetylbernsteinsäureester eines niederen Alkanols im pH-Bereich von 3,5 bis 5,5 kuppelt und den Ringschluss zur Pyrazolonverbindung der allgemeinen Formel 7



worin R Wasserstoff bedeutet und R_1 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, bei einem pH-Wert im Bereich von 11 bis 13 und einer Temperatur zwischen 50 und 80°C unter gleichzeitiger Verseifung der Carboxylestergruppe zur Carboxygruppe durchführt und die Verbindung der Formel 7 mit



4

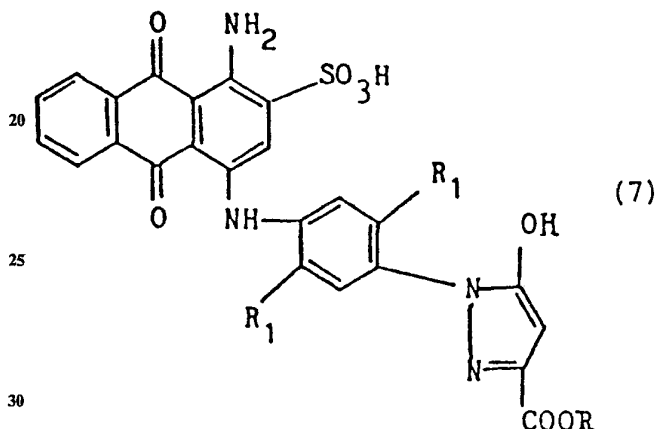
einer Diazoniumverbindung eines Amins der allgemeinen Formel 8



5

mit D, Z und n der in Anspruch 1 genannten Bedeutung kuppelt.

8. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel 1, in der R, R_1 und D die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und Z für einen faserreaktiven Rest aus der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen und aromatischen Reihe mit einer endständigen an D gebundenen Amidogruppe $-N(R_5)-$, in der R_5 Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe bedeuten und n für die Zahl 1 steht, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel 7



20

25

30

35

in der R und R_1 die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben mit einer Diazoverbindung eines Amins der allgemeinen Formel 9

(7)



40

kuppelt, in welcher R_5 ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe bedeutet und D für einen Benzolkern steht, der durch 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe niederes Alkyl, niederes Alkoxy, Halogen, Nitro und Sulfo substituiert sein kann, oder im Falle, dass die Gruppe $-NHR_5$ eine Schutzgruppe gegenüber Diazotierung enthält, D einen Benzol- oder Naphthalinkern bedeutet, der durch 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe niederes Alkyl, niederes Alkoxy, Halogen, Nitro und Sulfo substituiert sein kann, die gegebenenfalls vorhandene Schutzgruppe hydrolytisch abspaltet und die erhaltene Verbindung der Formel 10

45

50

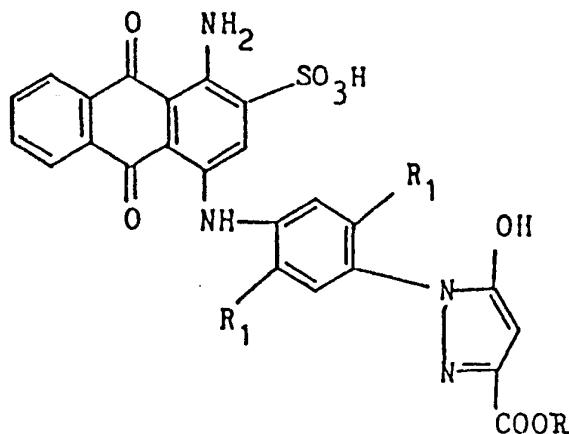
(10)

mit einer acylierenden Verbindung der Formel 11

Hal-Y

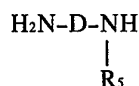
(11),

in welcher Y einen faserreaktiven Rest aus der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen und aromatischen Reihe bedeutet und Hal für ein Halogenatom steht, oder mit einem den Rest Y enthaltenden entsprechenden Anhydrid umgesetzt.



(7),

in der R₁ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und R für eine niedere Alkylgruppe steht, mit einer Diazoverbindung eines Amins der allgemeinen Formel 9

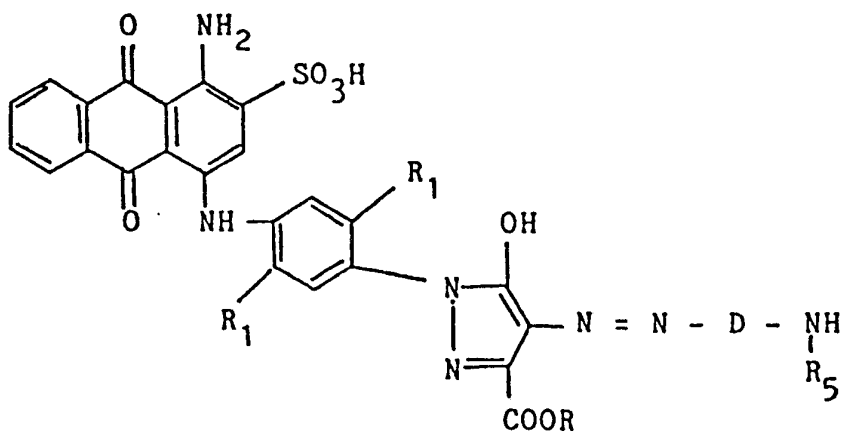


(9)

kuppelt, in welcher R₅ ein Wasserstoffatom oder eine niedere

9. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel 1, in der R₁ und D die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und R für Wasserstoff, Z für einen faserreaktiven Rest aus der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen und aromatischen Reihe mit einer endständigen an D gebundenen Amidogruppe -N(R₅)-, in der R₅ Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe bedeutet und n für die Zahl 1 steht, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel 7

Alkylgruppe bedeutet und D für einen Benzolkern steht, der durch 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe niederes Alkyl, niederes Alkoxy, Halogen, Nitro und Sulfo substituiert sein kann, oder im Falle, dass die Gruppe -NHR₅ eine Schutzgruppe gegenüber Diazotierung enthält, D einen Benzol- oder Naphthalinkern bedeutet, der durch 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe niederes Alkyl, niederes Alkoxy, Halogen, Nitro und Sulfo substituiert sein kann, die gegebenenfalls vorhandene Schutzgruppe hydrolytisch abspaltet und in der erhaltenen Verbindung der Formel 10



(10)

die Estergruppe der Formel -COOR mit R gleich niederes Alkyl bei einem pH-Wert von 11 bis 13 und bei einer Temperatur von 50 bis 80°C zur Verbindung der Formel 10 mit R gleich Wasserstoff verseift und die letztgenannte Verbindung mit einer acylierenden Verbindung der Formel 11

Hal-Y

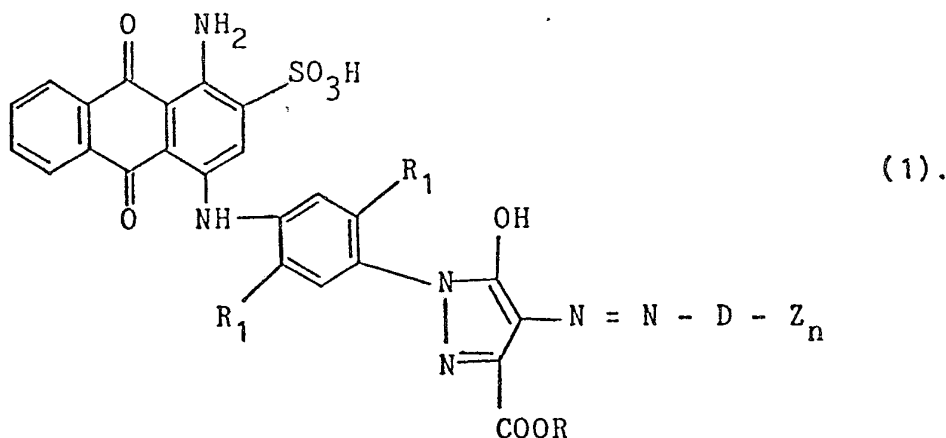
(11),

in welcher Y einen faserreaktiven Rest aus der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen und aromatischen Reihe bedeutet und Hal für ein Halogenatom steht, oder mit einem den Rest Y enthaltenden entsprechenden Anhydrid umgesetzt.

Grüne Farbtöne auf natürlichen oder regenerierten Cellulosefasern oder Wolle werden oft mit Hilfe von Mischungen aus blauen und gelben Farbstoffen gefärbt. Dabei kann eine erwünschte Nuancierung mittels eines dritten Farbstoffes aus dem Orange- bis Rotbereich nach dem in der Praxis geübten Trichromieprinzip vorgenommen werden. Für diese Kombinationsfärbeweise eignen sich jedoch nicht alle faserreaktiven Farbstoffe, sondern nur ausgesuchte Produkte mit weitgehend gleicher Aufziehgeschwindigkeit aus der Färbeflotte auf die Faser und gleichzeitig identischer Reaktionsgeschwindigkeit der faserreaktiven Gruppen mit der Faser. Stimmen diese Bedingungen nicht überein, erfolgt ein Separieren der einzelnen Farbstoffe während des Färbvorganges, so dass ein uneqaes Warenbild aufgrund ungleichmässiger Durchfärbung des Fasermaterials oder gar bunte Färbungen erhalten werden.

Mit der vorliegenden Erfindung wurden nun neue wasserlösliche Anthrachinon-Azoverbindungen gefunden, die diese anwendungstechnischen Erschwernisse vermindern. Sie

haben, in Form der freien Säure geschrieben, die allgemeine Formel 1



Die neuen Verbindungen können in Form der freien Säure als auch in Form ihrer Salze vorliegen. Bevorzugt sind sie in Form der Salze, insbesondere der Alkalisalze sowie des Ammoniumsalzes, insbesondere aber in Form der Natriumsalze.

Die neuen Verbindungen finden bevorzugt in Form der Alkalimetallsalze Verwendung zum Färben und Bedrucken von Fasermaterialien.

In der obigen Formel 1 haben die verschiedenen Formelreste folgende Bedeutung:

R_1 sind gleich oder verschieden, jedoch beide nicht gleichzeitig Wasserstoff, und jedes steht für ein Wasserstoffatom oder eine Sulfogruppe;

R ist ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe, wie insbesondere die Methyl- und Äthylgruppe;

D ist der Phenyl- oder Naphthylrest, der durch die faserreaktive Gruppe Z substituiert ist und durch 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe niederes Alkyl, wie insbesondere Methyl und Äthyl, niederes Alkoxy, wie insbesondere Methoxy und Äthoxy, Halogen, wie insbesondere Chlor und Brom, Nitro und Sulfo substituiert sein kann;

n ist die Zahl 1 oder 2, bevorzugt 1.

dar, in welchen die Formelreste R_2 , R_3 und R_4 gleich oder verschieden voneinander sein können und

R_2 ein Wasserstoffatom, eine niedere Alkylgruppe, wie insbesondere eine Methyl- oder Äthylgruppe, eine niedere Alkoxygruppe, wie insbesondere eine Methoxy- oder Äthoxygruppe, ein Chlor- oder Bromatom oder eine Sulfogruppe bedeutet, R_3 ein Wasserstoffatom, eine niedere Alkylgruppe, wie insbesondere die Methyl- oder Äthylgruppe, eine niedere Alkoxygruppe, wie insbesondere die Methoxy- oder Äthoxygruppe, oder ein Chlor- oder Bromatom bedeutet,

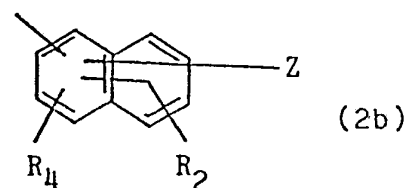
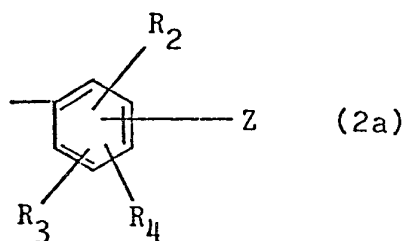
R_4 ein Wasserstoffatom, eine niedere Alkylgruppe, wie insbesondere die Methyl- oder Äthylgruppe, eine niedere Alkoxygruppe, wie insbesondere die Methoxy- oder Äthoxygruppe, oder die Sulfogruppe bedeutet, und

Z eine Gruppe der Formel 3a, 3b oder 3c



Die Angabe «niedere» bedeutet hier wie im folgenden, dass die in den Gruppen enthaltenen Alkyl- oder Alkylenreste 1 bis 4 C-Atome besitzen können.

Bevorzugt stellt D einen Rest der Formel 2a oder 2b



in welchen Z_1 eine Hydroxygruppe oder ein eliminierbarer anorganischer oder organischer Rest ist, R_5 ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe, wie insbesondere die Methyl- oder Äthylgruppe, die noch durch eine Cyano-Gruppe substituiert sein kann, darstellt und Y für einen faserreaktiven Rest aus der aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Reihe steht.

Alkalisch eliminierbare Reste Z_1 aus der Formel (3a) sind beispielsweise ein Halogenatom, wie ein Chlor- oder Bromatom, die Sulfato-, Thiosulfato- oder Phosphatogruppe oder eine niedere Alkylsulfonyloxygruppe, wie die Methyl- oder Äthylsulfonyloxygruppe, oder eine niedere Dialkylamino-Gruppe, wie beispielsweise die Dimethylamino- oder Diäthylamino-Gruppe. Neutral oder sauer eliminierbare Reste Z_1 sind beispielsweise die N -(β -Sulfoäthyl-amino)- oder die N -(β -Sulfoäthyl)- N -methylamino-Gruppe, die bevorzugt in Form des Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalzes vorliegen.

Der faserreaktive Rest Y bedeutet insbesondere einen bekannten faserreaktiven Acylrest einer niederen Halogenalkan-carbonsäure, einer niederen Halogenalken-Mono- und -di-carbonsäure, einer Nitrohalogenbenzol-sulfonsäure oder -carbonsäure, einer Halogencyclobutyl- oder -cyclobutenyl-carbon- oder -acrylsäure, einer Halogenäthylsulfonyl-endo-methylen-cyclohexancarbonsäure, einen bekannten faserre-

aktiven Acylrest einer im Heterocyclus halogensubstituierten benzo-heterocyclischen Carbon- oder Sulfonsäure, wie einer Halogenbenzoxazolcarbonsäure, einer Halogenbenzthiazolcarbonsäure oder -sulfonsäure, weiterhin den faserreaktiven Acylrest einer aromatisch-heterocyclischen Carbonsäure oder Sulfonsäure, deren Heterocyclus bevorzugt 2 oder 3 Stickstoffatome enthält und bevorzugt ein 6-gliedriger Heterocyclus ist, so der Pyridazin-, Pyridazinon, Pyrimidin-, Phthalazin-, Chinazolin- oder Chinoxalin-Rest, wobei der Heterocyclus durch eine oder zwei faserreaktive Abgangsgruppen, bevorzugt aus der Gruppe Halogen, wie Chlor und Fluor, niederes Alkylsulfonyl und Sulfo, substituiert ist und durch 1, 2 oder 3 weitere Substituenten substituiert sein kann, wie beispielsweise aus der Gruppe niederes Alkyl, niederes Alkoxy, niederes Carbalkoxy, niederes Halogenalkyl, niederes Hydroxyalkyl, Carboxy, Sulfo, Aryloxy, aliphatisches Mercapto, aromatisches Mercapto, niederes Alkanoyl, Cyan, Nitro und primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen mit aliphatischen, heterocyclischen und/oder aromatischen Resten, des weiteren den faserreaktiven Rest eines Heterocyclus mit 2 oder 3 Stickstoffatomen, insbesondere eines sechsgliedrigen Heterocyclus, so des Pyrimidin-, Pyridazin- oder Triazinrings, wobei der Heterocyclus durch eine oder zwei faserreaktive Abgangsgruppen, bevorzugt aus der Gruppe Halogen, wie Chlor und Fluor, niederes Alkylsulfonyl und Sulfo, substituiert ist und durch 1, 2 oder 3 weitere Substituenten substituiert sein kann, wie beispielsweise aus der Gruppe niederes Alkyl, niederes Alkoxy, niederes Carbalkoxy, niederes Halogenalkyl, niederes Hydroxyalkyl, Carboxy, Sulfo, Aryloxy, aliphatisches Mercapto, aromatisches Mercapto, niederes Alkanoyl, Cyan, Nitro und primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen mit aliphatischen, heterocyclischen und/oder aromatischen Resten.

Weiterhin kann Y einen Rest der obigen Formel (3a) mit Z₁ der angegebenen Bedeutung sein oder die Vinylsulfonylgruppe bedeuten.

Faserreaktive Reste Y aus der Formel (3c) sind beispielsweise der Chloracetyl-, Bromacetyl-, β -Chlorpropionyl-, β -Brompropionyl, α,β -Dichlor- oder α,β -Dibrompropionyl-Rest, der Acylrest einer Chlormaleinsäure, der β -Sulfatoäthylsulfonyl-, der Acryloyl-, der β -Chlor- und β -Bromacryloyl-, der α -Chlor- und α -Bromacryloyl-, der α,β -Dichlor- und α,β -Dibromacryloyl-, der Trichloracryloyl-, der Chlorcrotonyl-, Propiolyl-, 3,5-Dinitro-4-chlorbenzol-sulfonyl- oder -carbonyl-, der 2,2,3,3-Tetrafluor-cyclobutylacryloyl-, 2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutyl-carbonyl-, 2,3,3-Trifluorcyclobuten(1)-yl-acryloyl-, 3-Nitro-4-chlorbenzol-sulfonyl- oder -carbonyl-, der β -Chloräthylsulfonyl-endomethylen-cyclohexanocarbonyl- und 3- β -Chloräthylsulfonyl-benzoyl-Rest, weiterhin der 2-Chlorbenzoxazolcarbonyl-, 2-Chlorbenthiazolcarbonyl- oder -sulfonyl-Rest, des weiteren die sechsgliedrigen heterocyclischen Säurereste (Acylreste) der β -(4,5-Dichlor-pyridazin-6-on-1-yl)-propionsäure, 1,4-Dichlorphthalazincarbon- oder -sulfonsäure, 2,4-Dichlorchinazolincarbon- oder -sulfonsäure, 2,3-Dichlorchinoxalincarbon- oder -sulfonsäure, 2,6-Bis-methylsulfonyl-pyridin-4-carbonsäure, 3,6-Dichlorpyridazin-5-carbonsäure, 2,4-Dichlorpyrimidin-6-carbonsäure, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonsäure, 2,6-Dichlor- oder 2,6-Dibrompyrimidin-4-carbonsäure oder -sulfonsäure, 2,6-Dichlor- oder 2,6-Dibrom-pyrimidin-5-carbonsäure oder -sulfonsäure, 2-Chlorbenzthiazol-6-carbonsäure und der 2-Chlorbenzthiazol-6-sulfonsäure, der β -Sulfatoäthylsulfonyl-, β -Chloräthylsulfonyl-, β -Phosphatoäthylsulfonyl-, β -Thiosulfatoäthylsulfonyl- und der Vinylsulfonylrest, des weiteren der Des-halogen, Des-sulfo oder Des-alkylsulfonyl-Rest der β -(4,5-Dichlor-pyridazin-6-on-1-yl)-propionsäure, 1,4-Dichlorphthalazin-carbonsäure oder -sulfonsäure, 2,4-Dichlorchinazolin-carbonsäure oder -sulfonsäure,

2,3-dichlorchinoxalincarbon-säure oder -sulfonsäure, des 2-Methylsulfonyl-4-chlor-6-methyl-pyrimidins, 2,4-Bis-methylsulfonyl-6-methylpyrimidins, 2,4,6-Tri- oder 2,4,5,6-Tetrabrom-pyrimidins, 2-Methylsulfonyl-4,5-dichlor-6-methylpyrimidins, einer 2,4-Dichlorpyrimidin-5-sulfonsäure, eines 5-Nitro- oder 5-Cyan-2,4,6-trichlorpyrimidins, der 2,6-Bis-methylsulfonyl-pyridin-4-carbonsäure, des 2,4-Dichlor-5-chlormethyl-6-methyl-pyrimidins, 2,4-dibrom-5-brommethyl-6-methyl-pyrimidins, 2,4-Dichlor-5-brommethyl-pyrimidins, 2,4-Dibrom-5-brommethyl-pyrimidins, 2,5,6-Trichlor-4-methylpyrimidins, 2,6-Dichlor-4-trichlor-methyl-pyrimidins, 2,4-Bis-methylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidins, 2,4,6-Trimethylsulfonyl-1,3,5-triazins, 2,4-Dichlorpyrimidins, 3,6-Dichlor-pyrimidins, der 3,6-dichlorpyridazin-5-carbonsäure, des 2,6-Dichlor- oder 2,6-Dibrom-4-carbäthoxy-pyrimidins, 2,4,5-Trichlorpyrimidins, der 2,4-Dichlorpyrimidin-6-carbonsäure, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonsäure, des 2,6-Dichlor- oder 2,6-Dibrompyrimidin-4-carbonsäureamids, der 2,6-Dichlor- oder 2,6-Dibrompyrimidin-4-carbonsäure- oder -sulfonsäure, des 2,6-Dichlor- oder 2,6-Dibrom-pyrimidin-5-carbonsäure- oder -sulfonsäureamids, der 2,6-Dichlor- oder 2,6-Dibrompyrimidin-5-carbonsäure- oder -sulfonsäure, des 2,4,5,6-Tetrachlor-pyridazins, 5-Brom-2,4,6-trichlorpyrimidins, 5-Acetyl-2,4,6-trichlorpyrimidins, 5-Nitro-6-methyl-2,4-dichlor-pyrimidins, 2,4,6-Trichlor-5-brompyrimidins, 2,4,5,6-Tetrafluor-pyrimidins, 4,6-Difluor-5-chlorpyrimidins, 2,4,6-Trifluor-5-chlorpyrimidins, 2,4,5-Trifluorpyrimidins, 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazins, 2,4,6-Tribrom-1,3,5-triazins, 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazins oder eines 4,6-Difluor-1,3,5-triazins, 4,6-Dibrom-1,3,5-triazins oder 4,6-Dichlor-1,3,5-triazins, wobei diese Dihalogentriazine in 2-Stellung noch durch einen Rest aus der Gruppe Aryl, wie Phenyl, niederes Alkyl, wie Methyl oder Äthyl, aliphatisches Mercapto, wie niederes Alkylmercapto, aromatisches Mercapto, wie Arylthio, bspw. Phenylthio, aliphatisches Oxy, wie niederes Alkoxy, aromatisches Oxy, wie Aryloxy, beispielsweise Phenoxy und Naphthoxy, primäres Amino, sekundäres und tertiäres Amino mit aliphatischen, heterocyclischen und/oder aromatischen Resten, substituiert sein können.

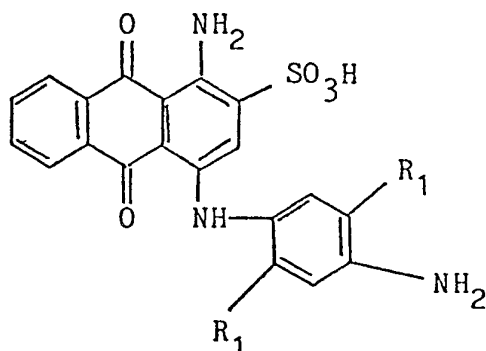
Solche Reste, die in 2-Stellung an den Triazinkern des 4,6-Dihalogen gebunden sind und durch die entsprechenden, so nachstehenden, Verbindungen durch Umsetzung mit Trihalogen-triazinen hergestellt werden können, sind beispielsweise die Äther-Reste von beispielsweise nachfolgenden aliphatischen und aromatischen Hydroxy-Verbindungen:

niedere Thioalkohole, niedere Alkoxyalkanole, niedere Alkanole, wie Methanol, Äthanol und iso-Propanol, Glykolsäure, Phenol, Chlor- und Nitrophenole, Phenolcarbon- und sulfonsäuren, Naphthole, Naphtholsulfonsäuren – und beispielsweise die Thioäther-Reste von beispielsweise aliphatischen und aromatischen Mercapto-Verbindungen, wie Thio-glykolsäure und Thiophenole.

Aminogruppen, die in 2-Stellung des Triazins enthalten sein können, sind insbesondere neben der primären Aminogruppe -NH₂ aliphatische und/oder aromatische Aminogruppen, die eine acylierbare Amino- oder Hydroxygruppe enthalten können, wie die Aminoreste des Hydroxylamins, Hydrazins, Sulfophenyl-hydrazins, der Äthanolamine und Propanolamine, weiterhin die Aminoreste des Methylamins, Äthylamins, iso-Propylamins, Methoxyäthylamins, Methoxypropylamins, Dimethylamins, Diäthylamins, Methylphenylamins, Äthylphenylamins, Chloräthylamins, Benzylamins, Cyclohexylamins, Morpholins, Piperidins und Piperazins sowie vorzugsweise des N,N-Bis- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamins, ebenso Sauerstoffätherverbindungen, die noch

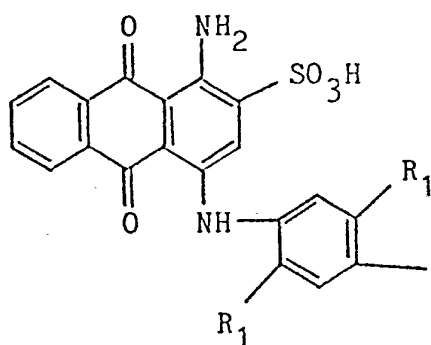
eine acylierbare Aminogruppe enthalten können, wie des Hydroxylamins.

Die neuen Verbindungen der Formel (1) werden in erfindungsgemässer Weise hergestellt, indem man eine 1-Amino-2-sulfo-4-(4'-amino-phenyl)-amino-anthrachinon-Verbindung der allgemeinen Formel (4)



(4)

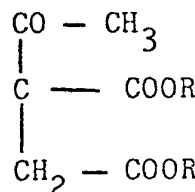
mit R₁ der obengenannten Bedeutung mittels einer äquivalenten Menge an Natriumnitrit in Gegenwart einer Mineral-



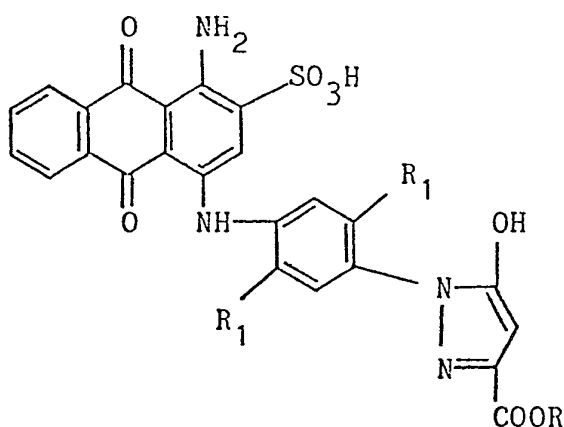
20

mit R₁ der genannten Bedeutung in üblicher Weise diazotiert und das so erhaltene Diazoniumsalz des Kations der Formel (5) anschließend mit einem Acetylbernsteinsäureester eines niederen Alkanols im pH-Bereich von 3,5 bis 5,5, vorzugsweise von 4,8 bis 5,2, zur Verbindung der Formel (6)

(6)



in welcher R₁ die obengenannte Bedeutung hat und R für einen niederen Alkylrest steht, kuppelt, danach einen pH-Wert im Bereich von 9 bis 13, vorzugsweise von 11 bis 13, einstellt und somit den Ringschluss zur Pyrazolon-Verbindung der allgemeinen Formel (7)



(7)

mit R und R₁ der obengenannten Bedeutung durchführt und diese Verbindung der Formel (7) mit einer Diazoniumverbindung eines Amins der allgemeinen Formel (8)



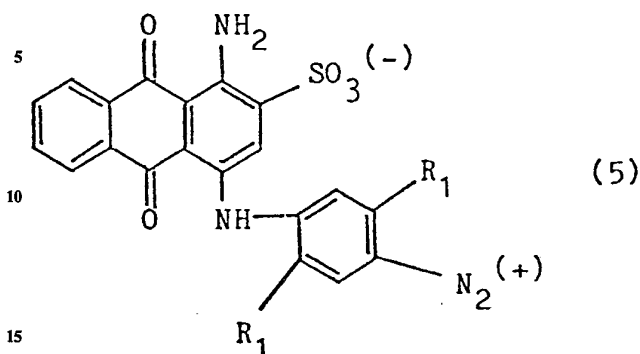
(8)

mit D, z und n der obengenannten Bedeutung kuppelt.

Die erfindungsgemässe Herstellung wird vorzugsweise als «Eintopf»-Reaktion ohne Zwischenisolierung der Zwischen-

8

säure, wie beispielsweise Salzsäure, selektiv zur Diazoverbindung der allgemeinen Formel (5)



(5)

mit R₁ der genannten Bedeutung in üblicher Weise diazotiert und das so erhaltene Diazoniumsalz des Kations der Formel (5) anschließend mit einem Acetylbernsteinsäureester eines niederen Alkanols im pH-Bereich von 3,5 bis 5,5, vorzugsweise von 4,8 bis 5,2, zur Verbindung der Formel (6)

stufen (5), (6) und (7) durchgeführt. Es kann jedoch auch vorteilhaft sein, die Zwischenstoffe (7) durch Aussalzen mittels Natriumchlorid abzuscheiden und durch Filtration zwischenzuisolieren.

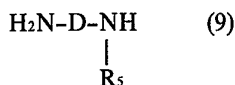
Der Ringschluss zum Pyrazolon erfolgt im angegebenen pH-Bereich von 9 bis 13 bereits bei niederen Temperaturen, so bei Temperaturen zwischen 0 und 40°C; vorzugsweise lässt man die Reaktion bei 15 bis 30°C ablaufen. In diesem Temperaturbereich kommt man zu Verbindungen der Formel (7), in welchen R für den niederen Alkylrest steht. Verbindungen der allgemeinen Formel (7) mit R gleich Wasserstoff werden erhalten, wenn man die Estergruppe bei einem pH-Wert von 11 bis 13 bei einer Temperatur von 50 bis 80°C, vorzugsweise bei 60 bis 65°C, hydrolisiert. Die Hydrolyse kann dabei gleichzeitig mit dem Ringschluss der Verbindung der Formel (6) zu Verbindungen der Formel (7) erfolgen oder nachträglich durch Überführung der gebildeten Verbindung der Formel (7) mit R gleich niederes Alkyl zur Verbindung der Formel (7) mit R gleich Wasserstoff.

Verbindungen der allgemeinen Formel (1) mit der faserreaktiven Gruppe der Formel (3a), in welcher Z₁ für die Sulfato- oder Phosphato-Gruppe steht, können in erfindungsgemässer Weise auch so hergestellt werden, dass man eine nach der obigen Verfahrensweise erhaltene Verbindung der Formel (1) mit dem Rest der Formel (3a), in welcher Z₁ für die Hydroxygruppe steht, nach an sich bekannten Verfahrensweisen mittels Sulfatierungs- oder Phosphatierungsmitteln in die entsprechenden Ester überführt. Sulfatierungsmittel sind beispielsweise konzentrierte Schwefelsäure, Schwefeltrioxid enthaltende Schwefelsäure (Oleum), Chlorsulfonsäure und Amidosulfonsäure. Phosphatierungsmittel sind beispiels-

weise konzentrierte Orthophosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Polyphosphorsäure oder Gemische von Phosphorsäure und Phosphorpentoxid.

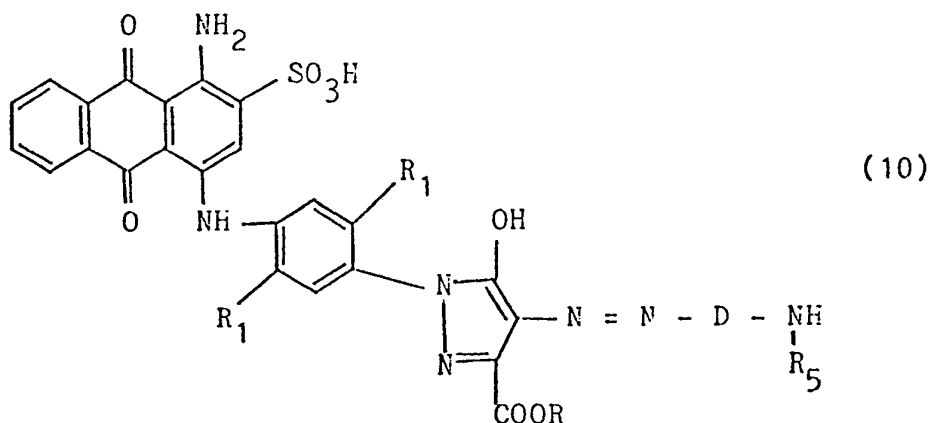
Eine Abänderung der obigen erfindungsgemässen Verfah-

rensweise zur Herstellung der Verbindungen der Formel (1), in welcher Z den Rest der Formel (3c) bedeutet, ist, dass man die Verbindungen der Formel (7) mit der Diazoverbindung einer Diamino-Verbindung der Formel (9)



worin D die oben angegebene Bedeutung besitzt, vorzugsweise jedoch ein Benzolkern ist, der die oben genannten Substituenten enthalten kann, und R_5 die oben genannte Bedeutung hat (wobei die Aminogruppe der Formel $-\text{NHR}_5$ gegebenenfalls, doch zwingend, wenn D ein Naphthalinkern ist,

durch eine übliche Schutzgruppe, wie Acetylgruppe, substituiert ist, die nachträglich wieder hydrolytisch abgespalten wird), kuppelt und nachfolgend die erhaltene Verbindung der Formel (10), in Form der freien Säure geschrieben,



mit R_1 , R, R_5 und D der genannten Bedeutung mit einer den faserreaktiven Rest enthaltenden Verbindung der Formel (11)

Hal-Y

(11)

in welcher Y die obengenannte Bedeutung hat und Hal für ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom steht, oder mit einem entsprechenden, den Rest Y enthaltenden Säureanhydrid in analoger Weise zu üblichen und bekannten Verfahrensmethoden umsetzt.

Eine weitere erfindungsgemässe Verfahrensvariante zur Herstellung der Verbindungen der Formel (1) mit R gleich Wasserstoff besteht darin, dass man die alkalische Hydrolyse der Estergruppe gemäss den oben angegebenen Bedingungen erst bei den Verbindungen der obigen Formel (10) mit R gleich niederes Alkyl durchführt und die erhaltene Verbindung der Formel (10) mit R gleich Wasserstoff in der angegebenen Weise mit der Verbindung der Formel (11) umsetzt.

Verbindungen der Formel (11) sind beispielsweise Chlor- und Bromacetylchlorid, β -Chlor- und β -Brompropionylchlorid, α,β -Dichlor- und α,β -Dibrompropionylchlorid, Chlormaleinsäureanhydrid, Acryloylchlorid, β -Chlor- und β -Bromacryloylchlorid, α -Chlor- und α -Bromacryloylchlorid, α,β -Dichlor- und α,β -Dibromacryloylchlorid, Trichloracryloylchlorid, Chlorcrotonylchlorid, Propiolsäurechlorid, 3,5-Dinitro-4-chlorbenzol-sulfonsäure- und -carbonsäurechlorid, 2,2,3,3-Tetrafluorocyclobutyl-acryloylchlorid, 3-Nitro-4-chlorbenzol-sulfonsäure- und -carbonsäurechlorid, 2,2,3,3-Tetrafluorocyclobutan-1-carbonsäurechlorid, β -Chloräthylsulfonyl-endomethylen-cyclohexancarbonsäurechlorid, 3- β -Chloräthylsulfonyl-benzoylchlorid, heterocyclische Säurehalogenide und deren Derivate, wie die 2-Chlorbenzoxazolcarbonsäurechloride, 2-Chlorbenzthiazolcarbon- und -sulfonsäurechloride, vor allem solche, die mindestens zwei Stickstoffatome als Heteroatome eines 6gliedrigen Heterocyclus aufweisen, wie beispielsweise β -(4,5-Dichlor-pyridazin-6-on-1-yl)-propionsäurechlorid, 1,4-Dichlorphthal-

azin-carbon- und -sulfonsäurechlorid, 2,4-Dichlorchinazolin-carbon- und -sulfonsäurechlorid, 2,3-Dichlorchinoxalin-carbon- und -sulfonsäurechlorid, 2-Methylsulfonyl-4-chlor-6-methylpyrimidin, 2,4-Bis-methylsulfonyl-6-methylpyrimidin, 2,4,6-Tri- und 2,4,5,6-Tetrabrompyrimidin, 2-Methylsulfonyl-4,5-dichlor-6-methylpyrimidin, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-sulfonsäure, 5-Nitro- und 5-Cyan-2,4,6-trichlorpyrimidin, 2,6-Bis-methylsulfonyl-pyridin-4-carbonsäurechlorid, 2,4-Dichlor-5-chlormethyl-6-methylpyrimidin, 2,4-Dibrom-5-brommethyl-6-methylpyrimidin, 2,4-Dichlor-5-brommethylpyrimidin, 2,4-Dibrom-5-brommethylpyrimidin, 2,5,6-Trichlor-4-methylpyrimidin, 2,6-Dichlor-4-trichlormethylpyrimidin, 2,4-Bis-methylsulfonyl-5-chlor-6-methylpyrimidin, 2,4,6-Trimethylsulfonyl-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlorpyrimidin, 3,6-Dichlorpyrimidin, 3,6-Dichlorpyridazin-5-carbonsäurechlorid, 2,6-Dichlor- und 2,6-Dibrom-4-carboäthoxypyrimidin, 2,4,5-Trichlorpyrimidin, 2,4-Dichlorpyrimidin-6-carbonsäurechlorid, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonsäurechlorid, 2,6-Dichlor- und 2,6-Dibrompyrimidin-4- oder 5-carbonsäure- und -sulfonsäureamide oder deren -4- oder -5-sulfonsäurechloride, 2,4,5,6-Tetrachlorpyridazin, 5-Brom-2,4,6-trichlorpyrimidin, 5-Acetyl-2,4,6-trichlorpyrimidin, 5-Nitro-6-methyl-2,4-dichlorpyrimidin, 2-chlorbenzthiazol-6-carbonsäurechlorid, 2-Chlorbenzthiazol-6-sulfonsäurechlorid, 5-Nitro-6-methyl-2,4-dibrompyrimidin, 2,4,6-Trichlor-5-brompyrimidin, 2,4,5,6-Tetrafluorpyrimidin, 4,6-Difluor-5-chlorpyrimidin, 2,4,6-Trifluor-5-chlorpyrimidin, 2,4,5-Trifluorpyrimidin, 2,4,6-Trichlor-, -Tribrom- und -Trifluor-1,3,5-triazin sowie die 4,6-Dichlor-, -Dibrom- und -Difluor-1,3,5-triazine, die in 2-Stellung durch einen Aryl- oder niederen Alkylrest, wie Phenyl-, Methyl- oder Äthylrest, oder durch einen aliphatischen oder aromatischen Thioäther- oder Sauerstoffäther-Rest der weiter oben genannten Art oder insbesondere durch eine primäre oder eine durch aliphatische, heterocyclische und/oder aromatische Reste substituierte Aminogruppe substituiert sein können.

Die als Diazokomponenten verwendeten Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (8), in welcher Z für eine faserreaktive Gruppe der obigen Formel (3c) steht, sind zahlreich aus der Literatur bekannt und werden nach dort beschriebenen oder analogen Verfahrensweisen und -bedingungen hergestellt, so beispielsweise durch Umsetzung von Diaminoverbindungen der allgemeinen Formel (9) mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (11) mit D, R_s, Y und Hal der anfangs genannten Bedeutung oder mit einem entsprechenden, den Rest Y enthaltenden Säureanhydrid.

Ebenso sind die Diazokomponenten der Formel (8), in welchen Z für eine faserreaktive Gruppe der Formel (3a) oder (3b) steht, in einer Vielzahl von Veröffentlichungen und Patentschriften beschrieben, woraus auch deren Herstellungsweise bekannt ist.

Aromatische Amine der allgemeinen Formel (9) sind beispielsweise: 1,3-Diaminobenzol, 1-Amino-3-methylaminobenzol, 1-Amino-3-äthylaminobenzol, 2,4-Diamino-toluol, 2,4-diamino-1-äthylbenzol, 1,4-Diaminobenzol, 1-Amino-4-β-cyanäthylaminobenzol, 2-Nitro-1,4-diaminobenzol, 1-Amino-4-n-propylaminobenzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, 1,3-Diaminobenzol-4,6-disulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol-5-sulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol-2,6-disulfonsäure, 1,4-Diaminonaphthalin-6-sulfonsäure, 1,6-Diaminonaphthalin-3,7-disulfonsäure.

Aromatische Amine der Formel (8), die eine faserreaktive Gruppe der Formel (3a) enthalten und die als Diazokomponente zur Herstellung der erfindungsgemässen Farbstoffe der Formel (1) verwendet werden, sind beispielsweise: 1-Aminobenzol-4-β-sulfatoäthylsulfon, 1-Aminobenzol-3-β-sulfatoäthylsulfon, 1-Amino-4-β-sulfatoäthylsulfon-benzol-2-sulfonsäure, 1-Amino-3-β-sulfatoäthylsulfon-benzol-6-sulfonsäure, 1-Amino-3-β-sulfatoäthylsulfon-benzol-4,6-disulfonsäure, 2-Amino-anisol-4-β-sulfatoäthylsulfon, 2-Amino-1,4-dimethoxybenzol-5-β-sulfatoäthylsulfon, 2-Amino-1-methoxy-4-methylbenzol-5-β-sulfatoäthylsulfon, 1-Amino-4-methoxybenzol-3-β-sulfatoäthylsulfon, 2-Brom-1-aminobenzol-4-β-sulfatoäthylsulfon, 2,6-Dichlor-1-aminobenzol-4-β-sulfatoäthylsulfon, 2-Amino-6-β-sulfatoäthylsulfon-naphthalin-1-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-8-β-sulfatoäthylsulfon, 2-Amino-8-β-sulfatoäthylsulfon-naphthalin-6-sulfonsäure, des weiteren deren Derivate, in welchen die β-Sulfato-Abgangsgruppe beispielsweise durch die Phosphatgruppe, die Thiosulfatgruppe, durch ein Chloratom, durch die Acetyloxygruppe, durch eine niedere Alkylsulfonyloxygruppe, durch eine Dimethylamino- oder Diäthylaminogruppe ausgetauscht ist, des weiteren deren β-Hydroxyäthylsulfon-Verbindungen und deren durch andere Esterreste abgeänderte Derivate, wie als Abgangsgruppen Acyloxyreste von Alkylsulfonsäuren oder Arylcarbonsäuren oder -sulfonsäuren.

Die Abscheidung der erfindungsgemäss hergestellten Verbindungen aus dem Reaktionsansatz erfolgt nach allgemein bekannten Methoden entweder durch Ausfällen aus dem Reaktionsmedium mittels Elektrolyten, wie beispielsweise Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, oder aber durch Eindampfen der Reaktionslösung, beispielsweise durch Sprühtrocknung. Falls die letztgenannte Art der Farbstoffisolierung gewählt wird, empfiehlt es sich vielfach, vor dem Eindampfen eventuell in den Lösungen vorhandene Sulfatmengen durch Fällung als Gips und Abtrennung durch Filtration zu entfernen. In manchen Fällen kann es auch wünschenswert sein, die Farbstofflösung, gegebenenfalls nach Zusatz von Puffersubstanzen, direkt als Flüssigpräparation der färberischen Verwendung zuzuführen.

Die neuen Verbindungen der Formel (1) haben sich als Verbindungen mit sehr guten Farbstoffeigenschaften

erwiesen; sie eignen sich insbesondere als wasserlösliche Farbstoffe vorzüglich zum Färben und Bedrucken von Carbonamidgruppen enthaltenden Fasern, sowohl natürlicher als auch synthetischer Herkunft, wie von Seide, Wolle und anderen tierischen Haaren, Polyamid- und Polyurethanfasern. Besonders vorteilhaft sind sie für das Färben von Wolle geeignet.

Zum Färben und Bedrucken der obengenannten Fasermaterialien werden sie in den in der Technik bekannten und üblichen Färbe- und Druckverfahren auf das Fasermaterial appliziert und darauf fixiert. So werden beispielsweise die neuen Farbstoffe zum Färben von Wolle und Polyamidfasern aus einem neutralen oder vorzugsweise schwach sauren wässrigen Färbebad von gleichbleibendem oder praktisch gleichbleibendem pH-Wert auf diese Fasern aufgebracht. Man färbt dabei vorzugsweise zwischen 40 und 120°C in Gegenwart von Verbindungen, die in Färbebädern und -flotten für solche Fasermaterialien gebräuchlich sind, wie z.B. Natriumsulfat, Ammoniumacetat, grenzflächenaktive Verbindungen, wie quartäre Ammoniumsalze und nichtionische Netz- und Dispergiermittel. Ein Zusatz von β-N-Methylaminoäthansulfonsäure, in Form des Natriumsalzes, kann sich für die Egalität der erhaltenen Färbungen als günstig erweisen. Der pH-Wert des Färbebades kann während des Färbevorganges durch Zusatz von Säuren oder sauren Salzen oder entsprechend von Alkalien oder alkalischen Salzen auch in der Weise verändert werden, dass man beispielsweise den Färbeprozess bei einem pH von 4,5 beginnt und ihn während des Färbevorganges auf 7,5 erhöht.

Ausser zum Färben von carbonamidgruppenhaltigen Fasermaterialien eignen sich die neuen Farbstoffe, ausgenommen solche, in welchen Z₁ die N-(β-Sulfoäthyl-amino)- oder die N-(β-Sulfoäthyl)-N-methyl-amino-Gruppe ist, auch sehr gut zum Färben und Bedrucken von hydroxygruppenhaltigen Fasermaterialien, insbesondere von nativen und regenerierten Cellulosefasern, wie Baumwolle, Leinen oder Viskosekunstseide. Da sie faserreaktive Eigenschaften besitzen, werden sie vorteilhaft nach für faserreaktive Farbstoffe gebräuchliche und bekannte Färbe- und Druckverfahren auf diese Fasermaterialien aufgebracht und in üblicher Weise mit Hilfe eines säurebindenden Mittels, wie Natrium- oder Kaliumhydroxyd, Natrium- oder Kaliumcarbonat, Dinatriumphosphat, Natriumhydrogencarbonat oder Wasserglas, die vor, während oder nach der Applikation der Farbstoffe auf die Fasermaterialien aufgebracht werden können, bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, so bei Temperaturen zwischen 20 und 180°C, fixiert.

Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel 1 liefern auf den genannten Fasermaterialien grüne bis olivgrüne Färbungen und Drucke, die bisher nur durch Mischungen von gelben und blauen Farbstoffen erhältlich waren. Die als Farbstoffe verwendeten Verbindungen entsprechen der Formel 1 zeichnen sich deshalb gegenüber diesen herkömmlichen Grüneinstellungen aus gelben und blauen Farbstoffen durch den besonderen Vorteil der einfacheren Anwendbarkeit aus.

Der technische Färbevorgang wird vorteilhaft vereinfacht; es ist nicht mehr wie bei den herkömmlichen Grüneinstellungen erforderlich, die Farbstoffe auf ihre Reaktionsgeschwindigkeit mit der Faser und auf ihr unterschiedliches Aufziehvermögen abzustimmen. Sofern die neuen Farbstoffe der Formel 1 noch gegebenenfalls mit Hilfe eines zweiten Nuancierfarbstoffes in den Färbeprozess eingesetzt werden und somit das Färben in Zweierkombination erforderlich wird, besteht noch im Vergleich zu der früheren Dreierkombination ein anwendungstechnisch erheblich geringerer Aufwand.

Die neuen Farbstoffe besitzen weiterhin den Vorzug

gegenüber bisher üblichen Grüneinstellungen, Färbungen mit höherer färberischer Ausbeute zu liefern; sie sind somit kostengünstiger einsetzbar.

Die mit den neuen Farbstoffen erhaltenen Färbungen und Drucke besitzen sehr gute Nassechtheitseigenschaften sowie sehr gute Lichtechtheiten. Besonders sind hiervon die sehr guten Waschechtheiten bei verschiedenen hohen Temperaturen der Waschbäder, die sehr guten sauren und alkalischen Schweissechtheiten, die Dekatur- und Walkechtheiten, die Peroxidbleichechtheit und die sauren Überfärbecchtheiten hervorzuheben.

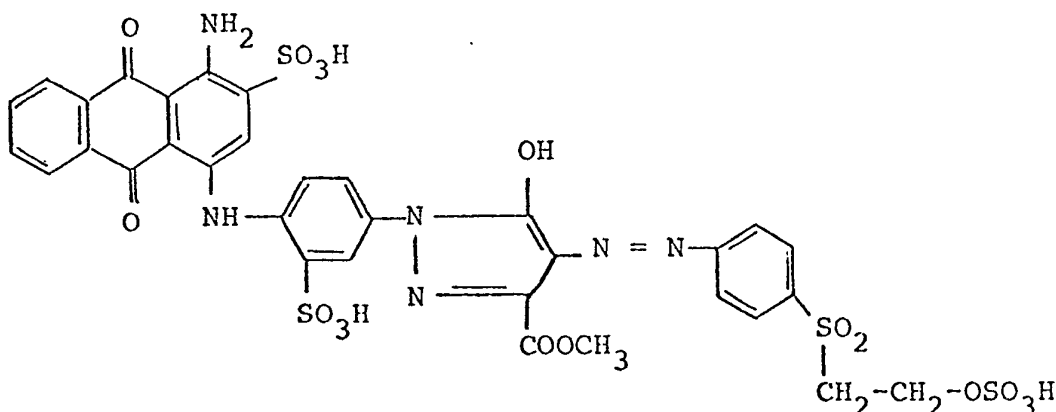
Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile und die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozent, sofern nichts anderes vermerkt. Gewichtsteile verhalten sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1

49 Teile 1-Amino-4-(2'-sulfo-4'-amino-phenyl)-aminoanthrachinon-2-sulfonsäure werden in 500 Teilen Wasser durch Zugabe von 24,2 Teilen 33%iger Natronlauge neutral gelöst. Sodann werden 400 Teile Eis, danach 60 Teile 31%iger Salzsäure zugegeben, anschließend 17,3 Teile einer wässrigen 40%igen Natriumnitritlösung innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Es wird 30 Minuten lang nachgerührt. Das so hergestellte Diazoniumsalz der Anthrachinonverbindung wird mit 18,8 Teilen Acetylbernsteinsäure-dimethylester versetzt; die Reaktionsmischung wird durch Einstreuen von Natrium-

bicarbonat auf einen pH-Wert von 5,0 bis 5,5 eingestellt und 3 bis 6 Stunden auf diesem pH-Bereich gehalten. Anschließend wird mittels 17,1 Teilen 33%iger Natronlauge ein pH-Wert von 11,0 bis 12,5 eingestellt und eine Stunde lang gehalten, danach durch Zugabe von 22,9 Teilen 31%iger Salzsäure der pH der Lösung auf 6,0 bis 6,5 zurückgestellt.

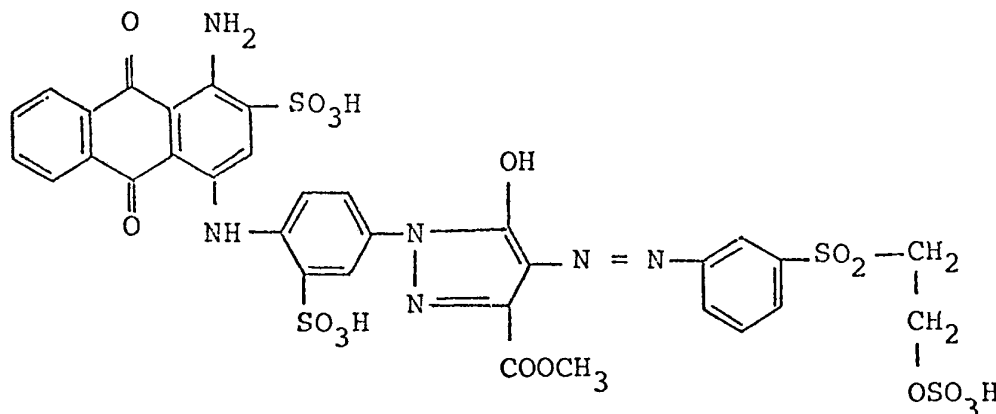
Die so erhaltene Anthrachinon-pyrazolon-Verbindung wird durch Zugabe von 136 Teilen Natriumchlorid ausgesalzen und abgesaugt. Sie wird in 270 Teilen Wasser gelöst und darin mit der folgendermassen hergestellten Diazoniumsalzlösung gekuppelt: 28,1 Teile 1-Aminobenzol-4-β-sulfatoäthylsulfon werden in 130 Teilen Wasser durch Zugabe von 7,2 Teilen Natriumcarbonat bei einem pH-Wert von 6,0 bis 6,5 gelöst. 94 Teile Eis werden eingetragen, danach 21,4 Teile 31%iger Salzsäure zugegeben. Anschließend werden 17,3 Teile einer 40%igen wässrigen Natriumnitritlösung während 15 Minuten zugetropft. Nach einer Nachrührzeit von 30 Minuten ist die Diazotierung beendet. Ein geringer Nitritüberschuss wird durch Zugabe von 0,1 Teilen Amidosulfonsäure zerstört. – Diese Diazoniumsalzsuspension wird innerhalb 15 bis 30 Minuten zu der Lösung der Anthrachinon-pyrazolon-Verbindung zugegeben. Durch gleichzeitiges Einstreuen von 3,8 Teilen Natriumcarbonat wird ein pH-Wert von etwa 6,5 eingehalten. Nach einer Nachrührzeit von 1 bis 2 Stunden ist die Kupplung beendet. Die erhaltene Verbindung entsprechend der allgemeinen Formel (1) wird durch Eindampfen oder Sprühtrocknen isoliert. Sie besitzt, in Form der freien Säure geschrieben, die Formel



Beispiel 2

und färbt Wolle aus schwach essigsaurem, 95°C heissem Färbbad in einem kräftigen Grün mit sehr guten Nassechtheiten und sehr guter Lichtechtheit. Nach üblichen Färb- und Druckverfahren werden Baumwolle oder Zellwolle mit sehr guten Nassechtheiten und sehr guter Lichtechtheit gefärbt.

Ersetzt man im Beispiel 1 das 1-Aminobenzol-4-β-sulfatoäthylsulfon durch die gleiche Menge 1-Aminobenzol-3-β-sulfatoäthylsulfon, so erhält man bei sonst gleicher Versuchsführung eine Verbindung der, in Form der freien Säure geschriebenen, Formel



mit ähnlichen guten färberischen und Echtheitseigenschaften.

Anwendungsbeispiel 1

100 Teile eines Gewebes aus Wolle werden in ein 40°C warmes wässriges Färbebad eingebracht, das 2,0 Teile des Farbstoffes von Beispiel 2, 0,15 Teile eines Anlagerungsproduktes von 12 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Stearylamin, 2 Teile Ammoniumacetat und 2 Teile 60%ige Essigsäure in 3000 Teilen Wasser enthält. Man erhöht die Temperatur des Färbebades innerhalb von 30 Minuten zur Kochtemperatur und färbt dann 60 Minuten lang bei 100°C weiter. Nach dem üblichen Fertigstellen erhält man eine grüne Färbung mit guter Egalität, guten bis sehr guten Nassechtheiten und vorzüglicher Lichtechtheit.

Beispiel 3

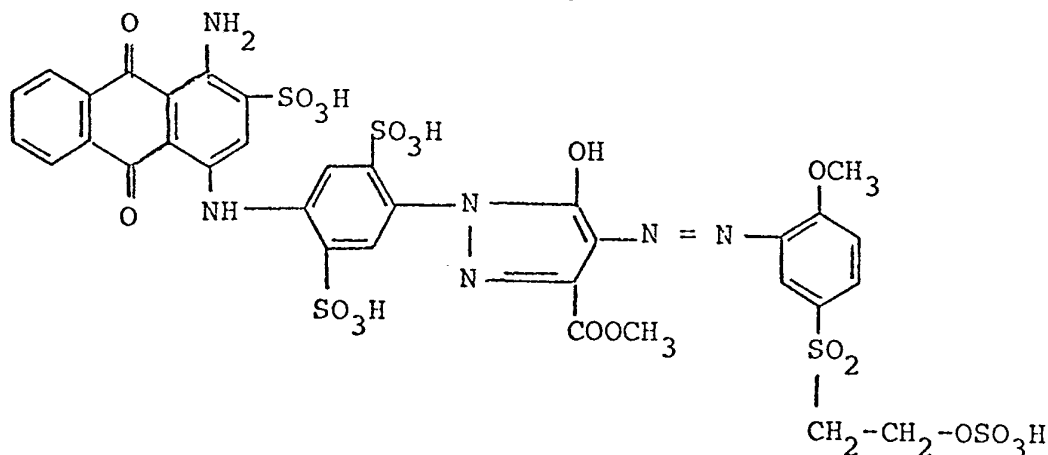
57,0 Teile 1-Amino-(2',5'-disulfo-4-aminophenyl)-aminoanthrachinon-2-sulfonsäure werden in 500 Teilen Wasser mittels 36,3 Teilen 33%iger Natronlauge bei einem pH von 6,5 bis 7,5 gelöst. Es werden 400 Teile Eis, sodann 60 Teile 31%iger Salzsäure zugegeben; durch Zutropfen von 17,3 Teilen 40%iger wässriger Natriumnitritlösung innerhalb von 10 Minuten wird die Anthrachinonverbindung diazotiert. Nach einer Nachrührzeit von 30 Minuten werden 18,8 Teile Acetylbernsteinsäure-dimethylester als Kupplungskomponente zugegeben und die Reaktionsmischung durch Einstreuen von Natriumbicarbonat auf einen pH-Wert von 5,0 bis 5,5 eingestellt; dieser pH wird 3 bis 6 Stunden gehalten. Die Kupplung ist beendet, wenn der pH ohne Zugabe von Natriumbicarbonat für den Zeitraum einer Stunde konstant

bleibt. Danach werden 17,1 Teile 33%ige Natronlauge zugegeben, womit der pH-Wert der Lösung auf 11,0 bis 12,5 gestellt und gehalten wird; anschliessend wird der pH durch 22,9 Teile 31%iger Salzsäure auf einen Wert von 6,0 bis 6,5 zurückgestellt. Die durch Ringschluss erhaltene Pyrazolonverbindung wird in Form dieser Lösung direkt für die nachfolgend beschriebene Kupplungsreaktion eingesetzt.

Hierfür wird eine Diazoniumsalzlösung verwendet, die folgendermassen hergestellt wird: 31,1 Teile 2-Amino-anisol-4-β-sulfatoäthyl-sulfon werden in 130 Teilen Wasser durch Zugabe von 7,2 Teilen Natriumcarbonat bei einem pH von 6,0 bis 6,5 gelöst. 17,5 Teile einer 40%igen wässrigen Natriumnitritlösung werden hinzugefügt, und die so erhaltene Lösung wird zu einer gut gerührten Mischung von 150 Teilen Eis und 21,4 Teilen 31%iger Salzsäure getropft. Nach einer Nachrührzeit von 30 Minuten ist die Diazotierung beendet. Ein geringer Nitritüberschuss wird durch Zugabe von 0,2 Teilen Amidosulfonsäure zerstört.

Diese Diazoniumsalzlösung wird nun zu der anfangs hergestellten Lösung des Anthrachinon-pyrazolons getropft, wobei gleichzeitig durch Einstreuen von 3,8 Teilen Natriumcarbonat ein pH-Wert von 6,0 bis 6,5 eingestellt wird. Nach einer Nachrührzeit von 1 bis 3 Stunden ist die Kupplung beendet.

Die durch Aussalzen mit Natrium- oder Kaliumchlorid isolierte Verbindung hat, in Form der freien Säure geschrieben, die Formel



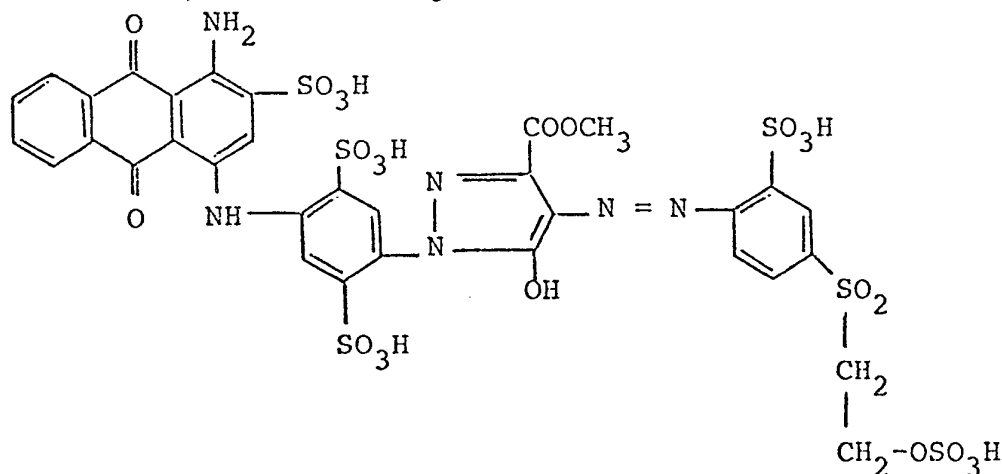
Sie färbt Wolle, beispielsweise nach der im obigen Anwendungsbeispiel 1 angegebenen Verfahrensweise, in olivgrünen

Tönen mit guter Egalität, guten bis sehr guten Nassechtheiten und vorzüglicher Lichtechtheit.

Beispiel 4

Ersetzt man in Beispiel 3 des 2-Amino-anisol-4-β-sulfatoäthylsulfon durch 36,1 Teile 1-Amino-4-β-sulfatoäthylsulfonyl-benzol-2-sulfonsäure, so erhält man bei sonst gleicher

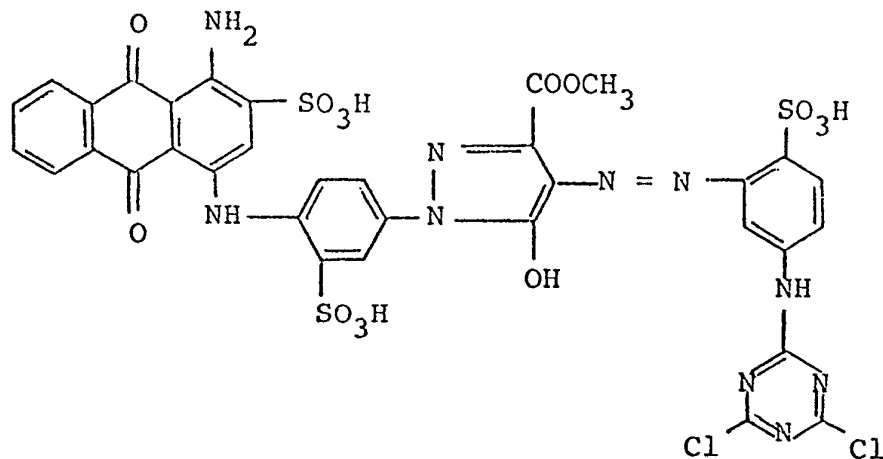
Arbeitsweise eine Verbindung der nachstehenden Formel (in Form der freien Säure geschrieben)



Sie färbt Wolle, beispielsweise nach den in dem Anwendungsbeispiel 1 angegebenen Färbebedingungen, in grünen Tönen mit guter Egalität, guten bis sehr guten Nassechtheiten und vorzüglicher Lichtechtheit.

Beispiel 5

Ersetzt man im Herstellungsbeispiel 1 das Aminobenzol-4-



das Baumwolle nach üblichen Färbe- und Druckverfahren mit sehr guten Nassechtheiten und guter Lichtechtheit anfärbt.

Beispiele 6 bis 34

Verfährt man in analoger Weise wie in einem der obigen Beispiele beschrieben, setzt jedoch als Ausgangsverbindungen die entsprechende 1-Amino-4-(4'-amino-sulfo-

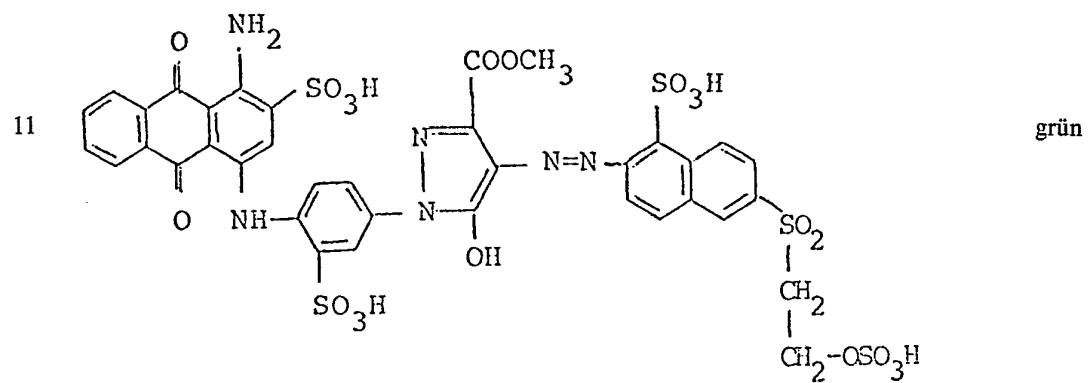
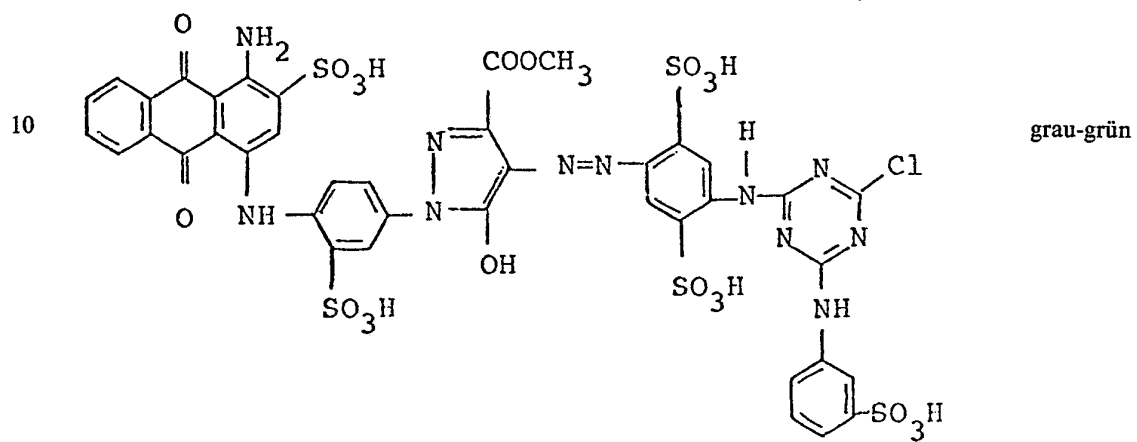
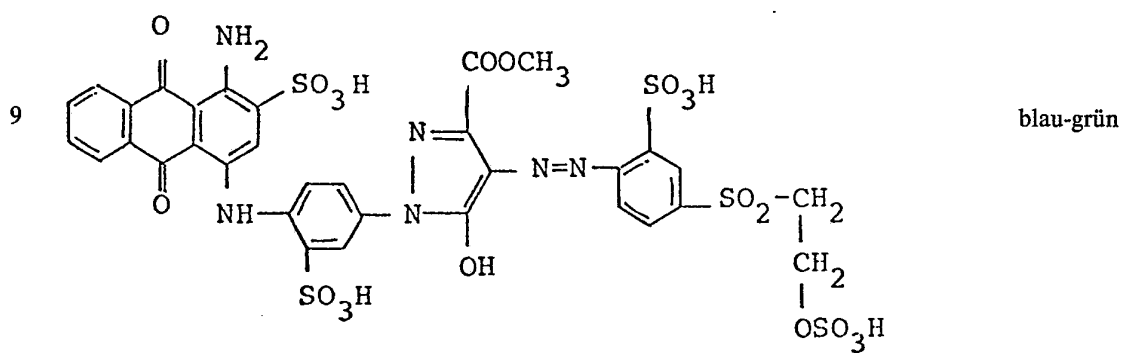
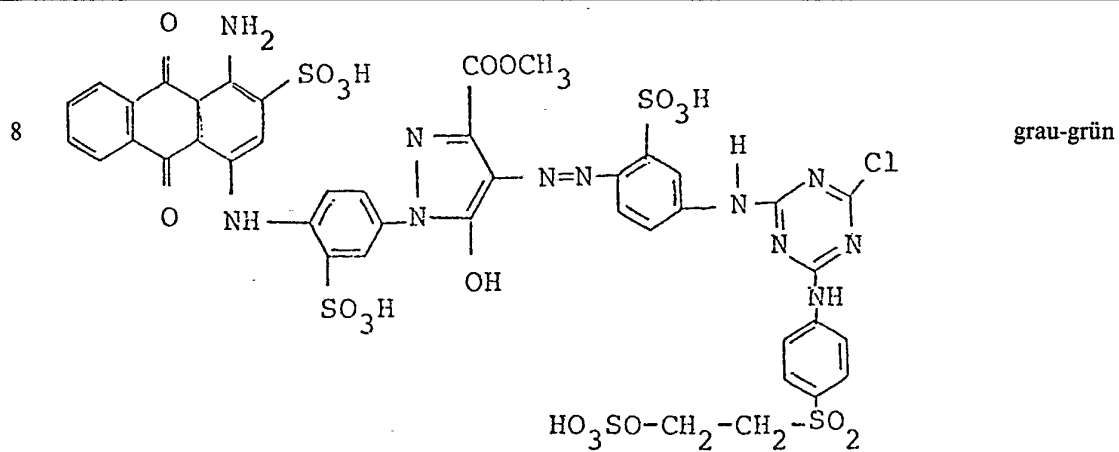
β-sulfatoäthyl-sulfon durch 33,6 Teile 1-Amino-3-(dichlor-s-triazinylamino)-benzol-6-sulfonsäure, verfährt jedoch in der Herstellungsweise analog wie dort beschrieben, so erhält man nach dem Aussalzen mit Natriumchlorid und Trocknen der 5 abfiltrierten ausgefällten Verbindung ein dunkelgrünes Pulver der Verbindung der Formel (in Form der freien Säure geschrieben)

phenyl)-amino-anthrachinon-2-sulfonsäure, Acetylbernsteinsäureester und Diazokomponente mit dem faserreaktiven Rest ein, so erhält man die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Verbindungen gemäss der allgemeinen 30 Formel (1), die ebenso gute Farbstoffeigenschaften in färberischer Hinsicht als auch bezüglich ihrer Echtheiten besitzen und Baumwolle oder Wolle nach den in der Tabelle angegebenen Farbtönen färben.

Bsp.	Verbindung gemäss Formel (1)	Farbton
6		grün
7		grau-grün

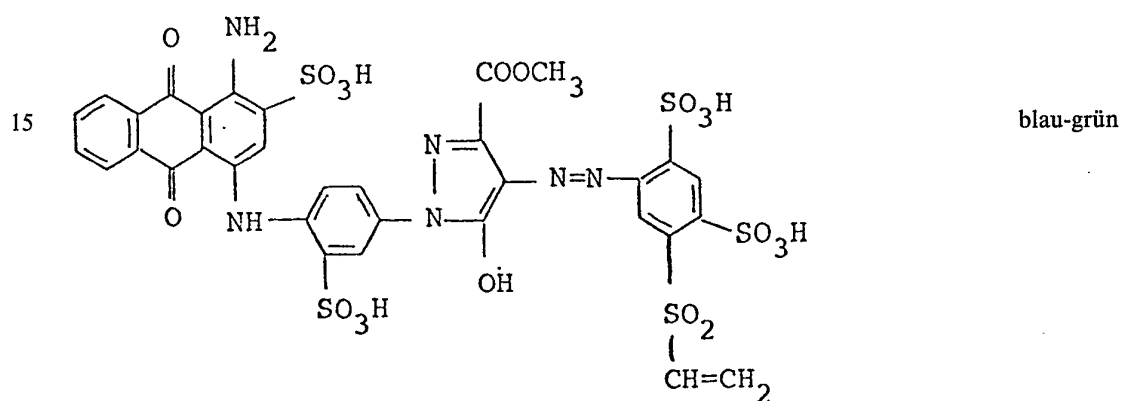
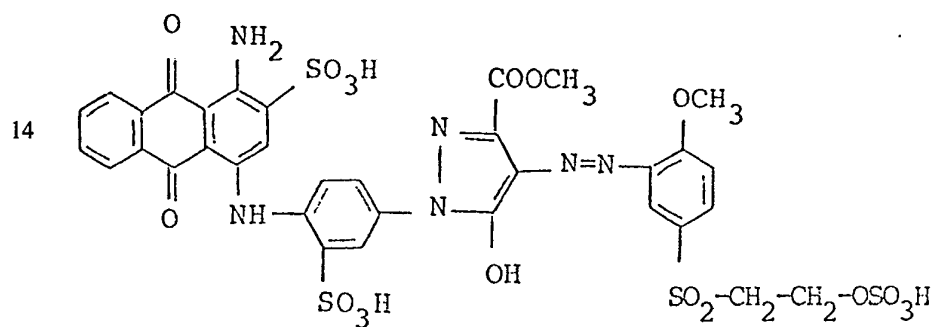
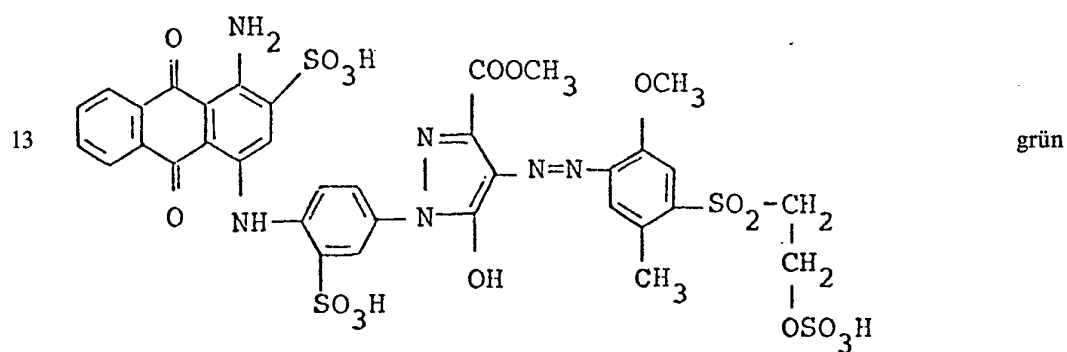
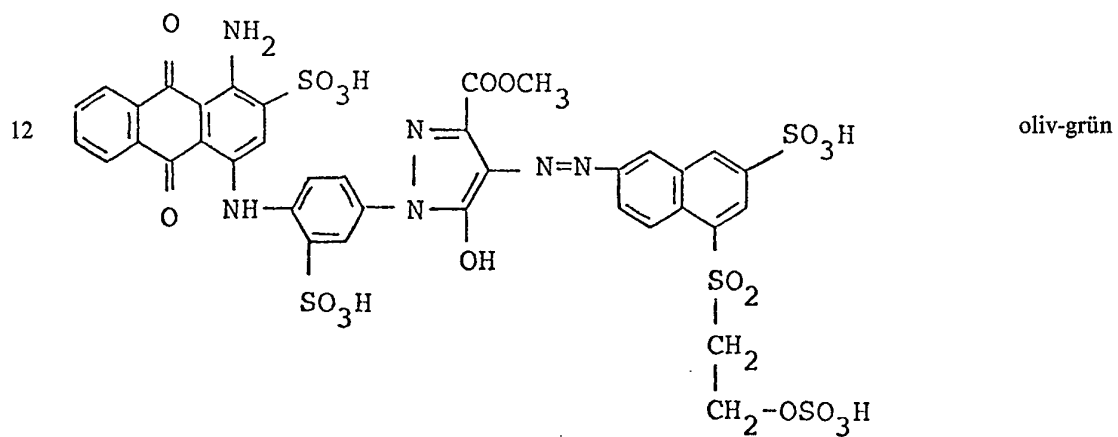
Bsp. Verbindung gemäss Formel (I)

Farbton



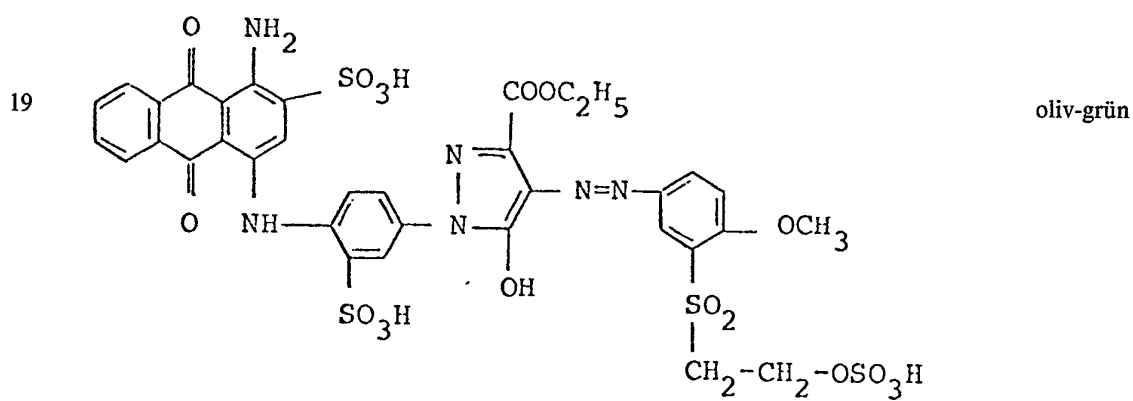
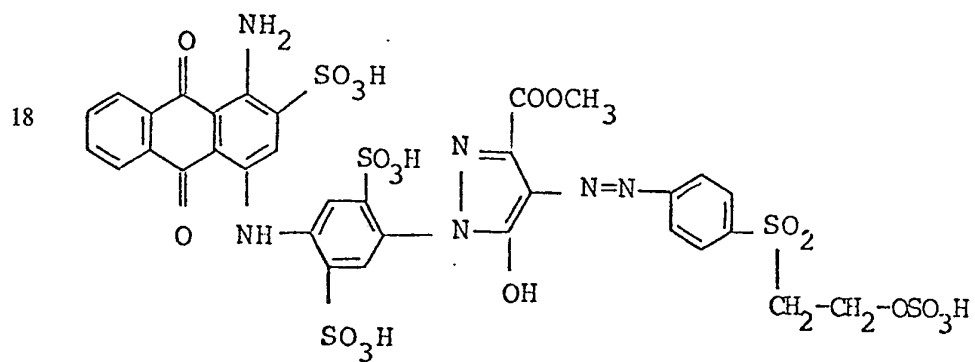
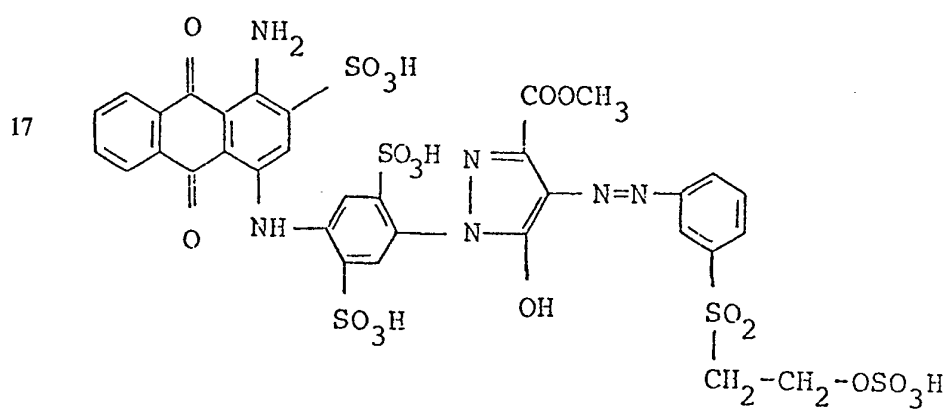
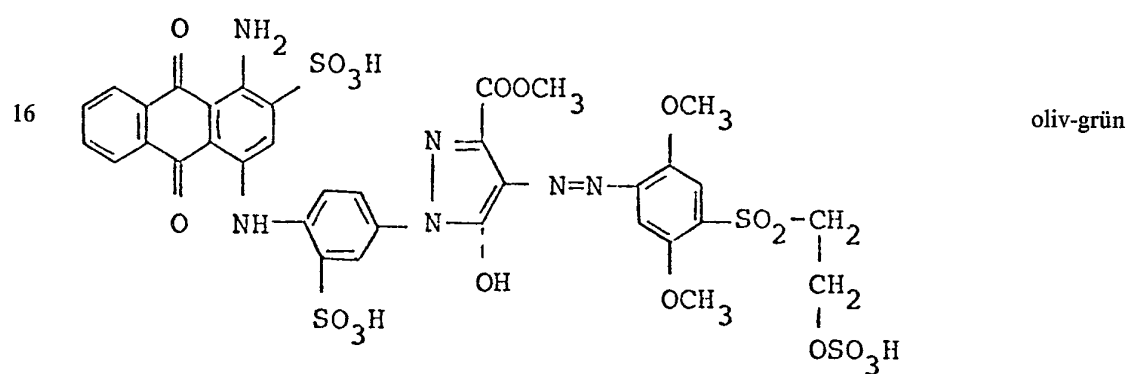
Bsp. Verbindung gemäss Formel (1)

Farbton



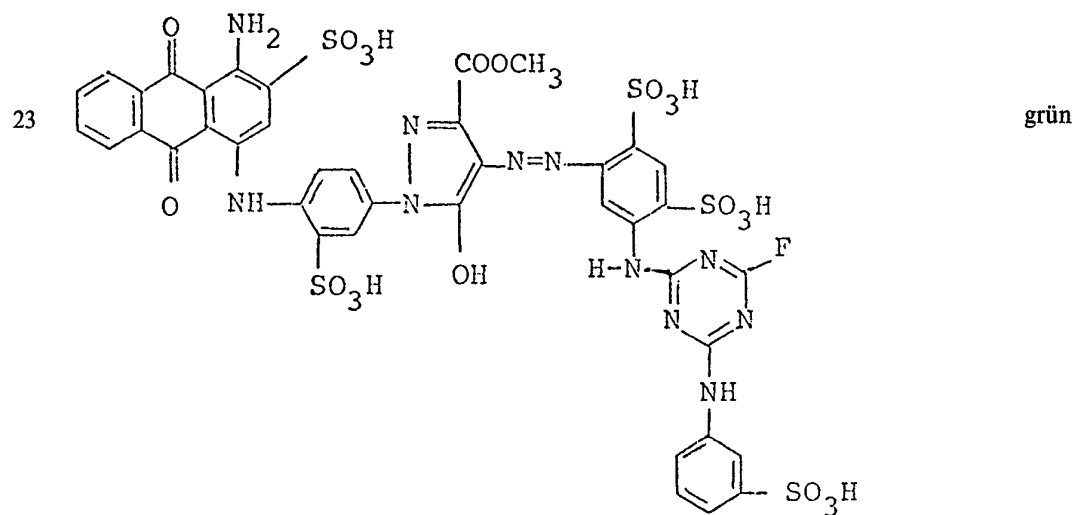
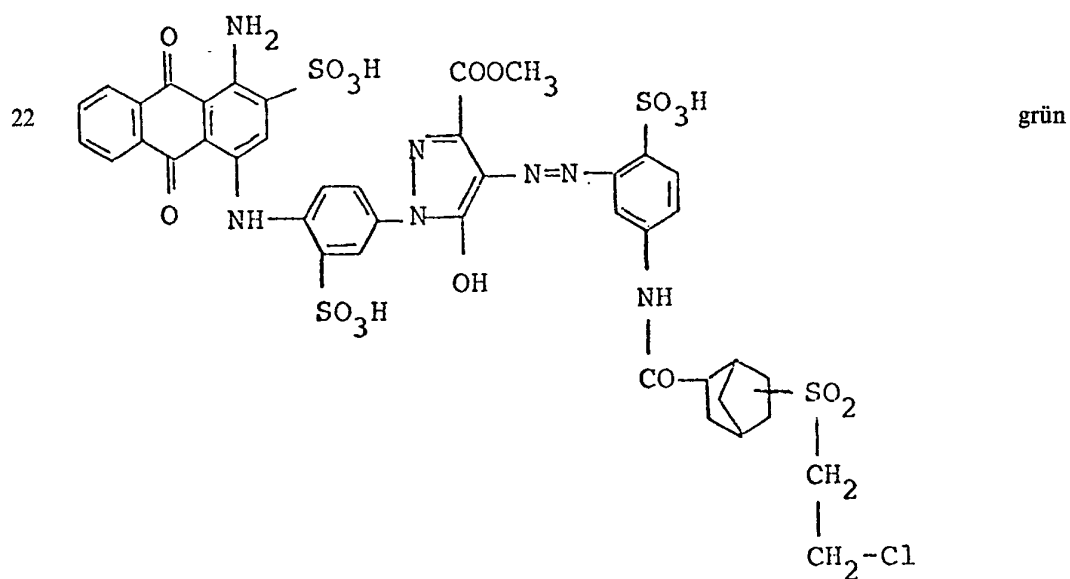
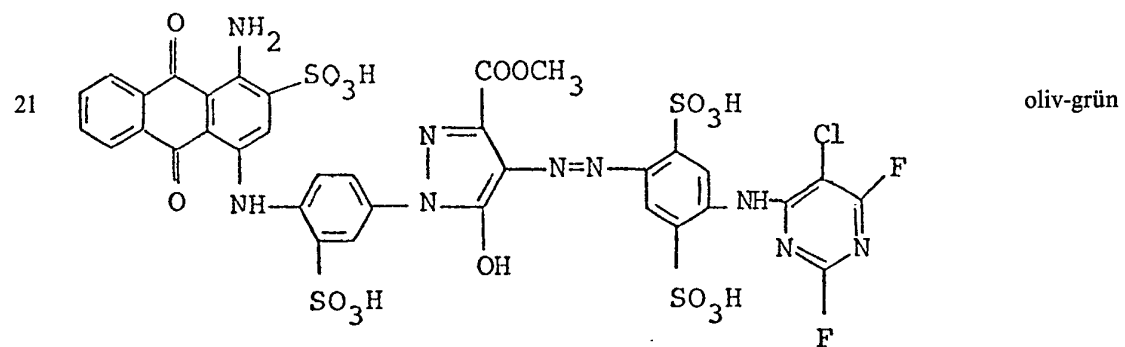
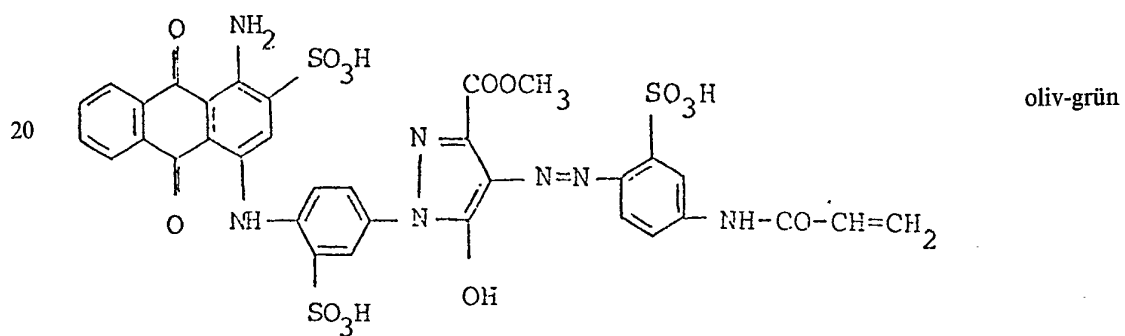
Bsp. Verbindung gemäss Formel (1)

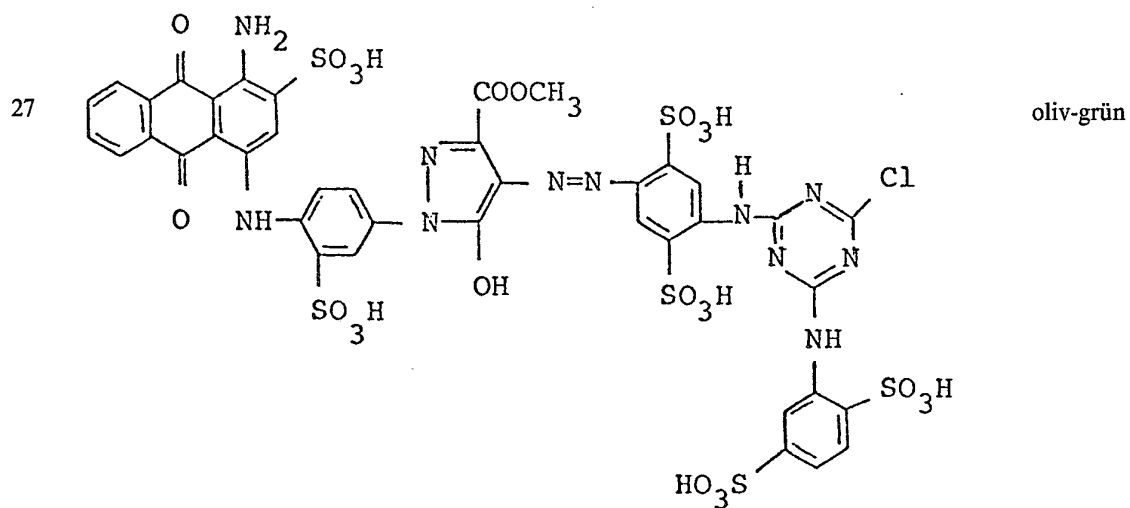
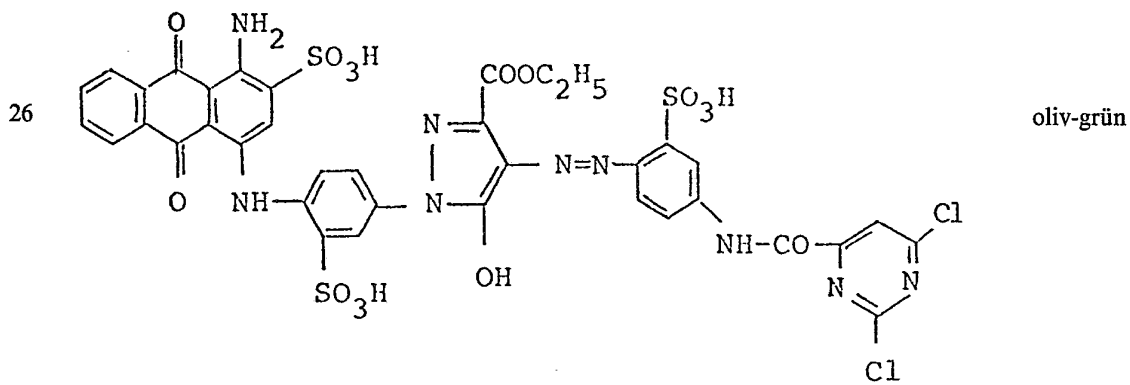
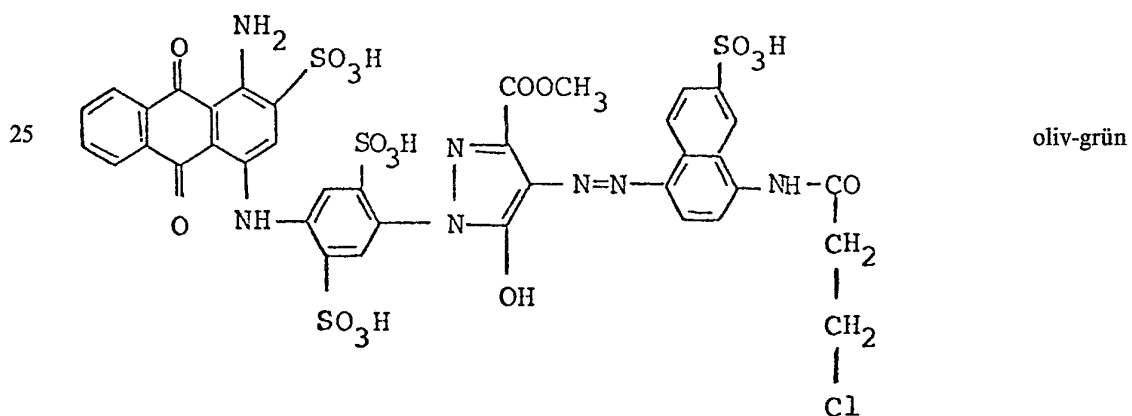
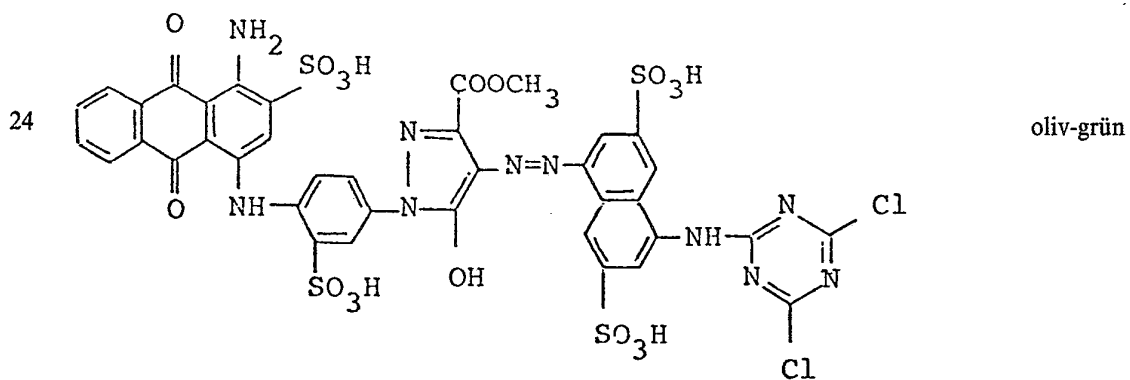
Farbton



Bsp. Verbindung gemäss Formel (I)

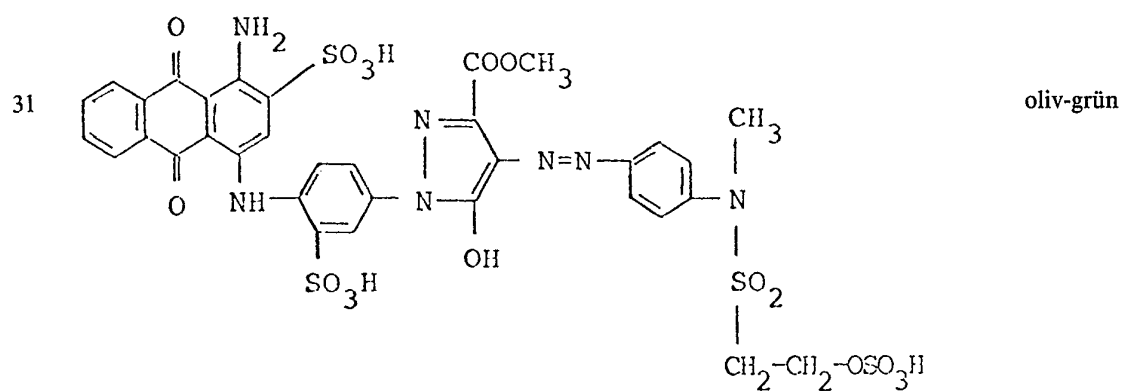
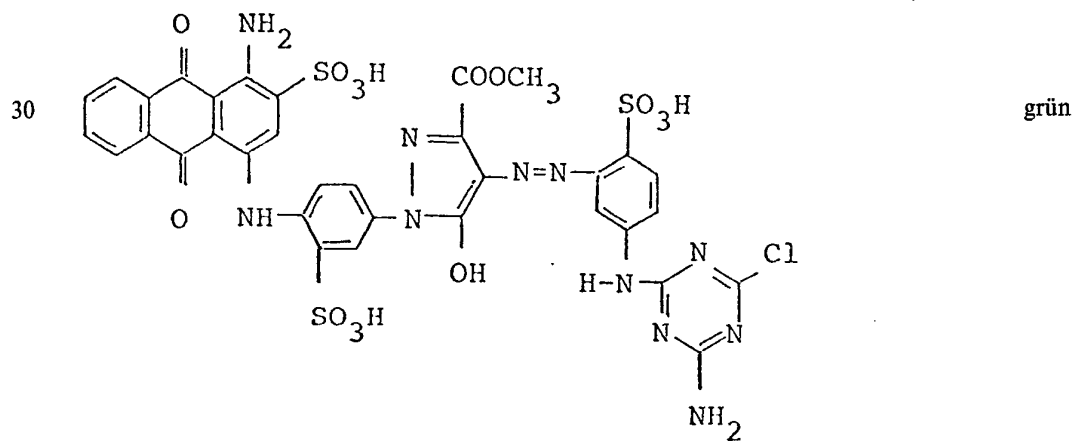
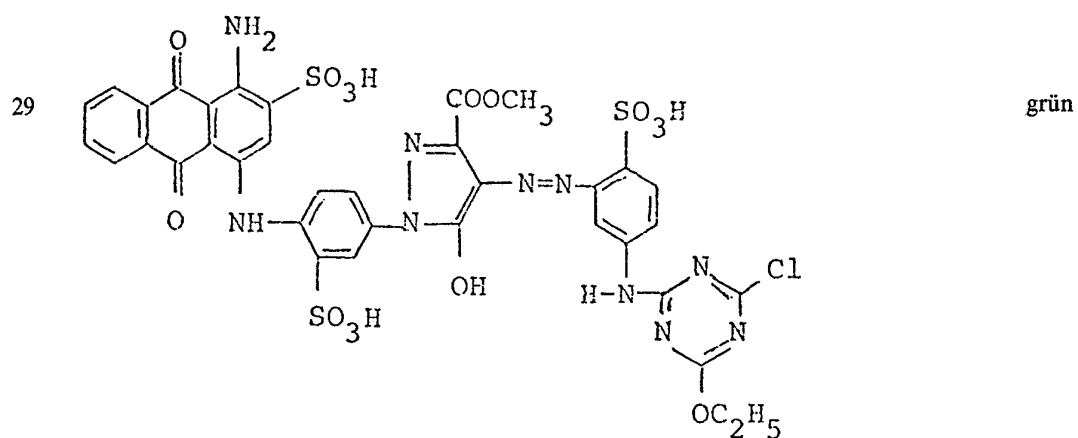
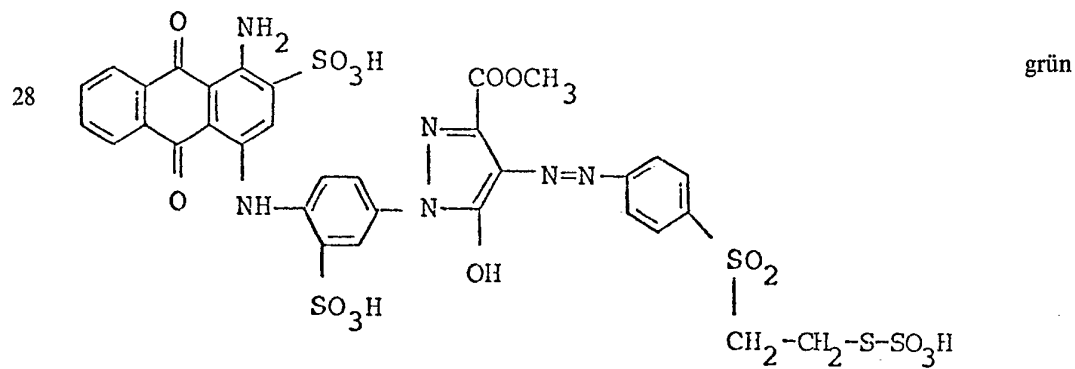
Farbton

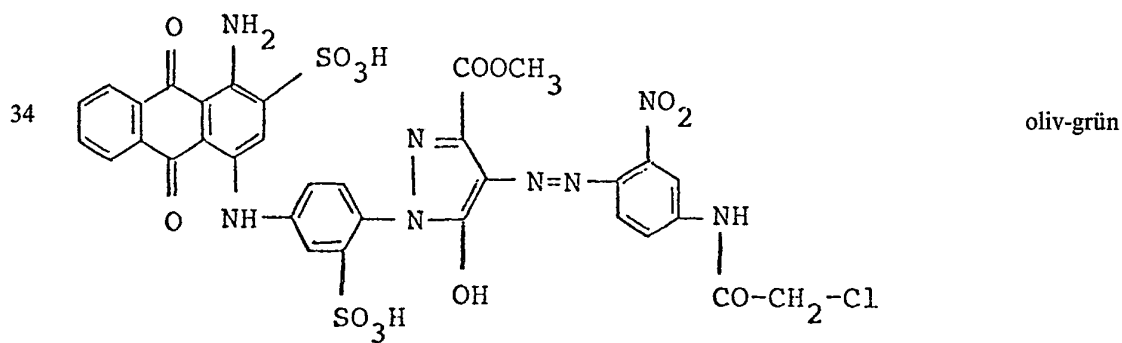
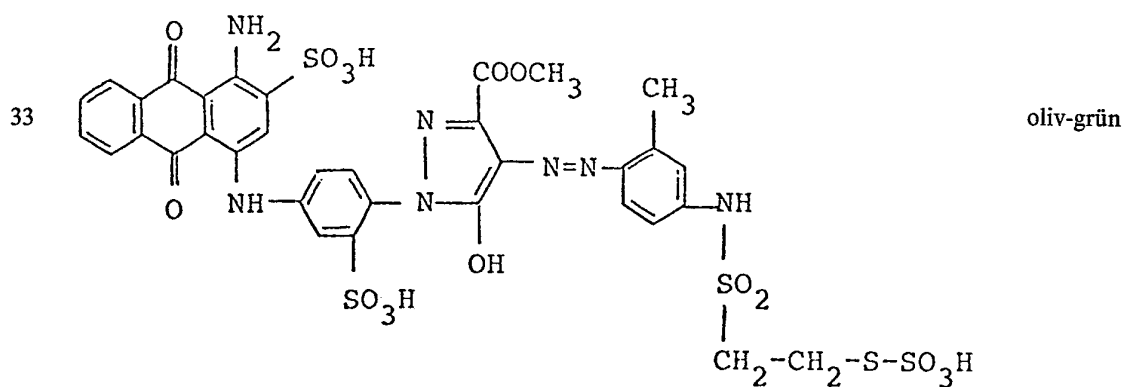
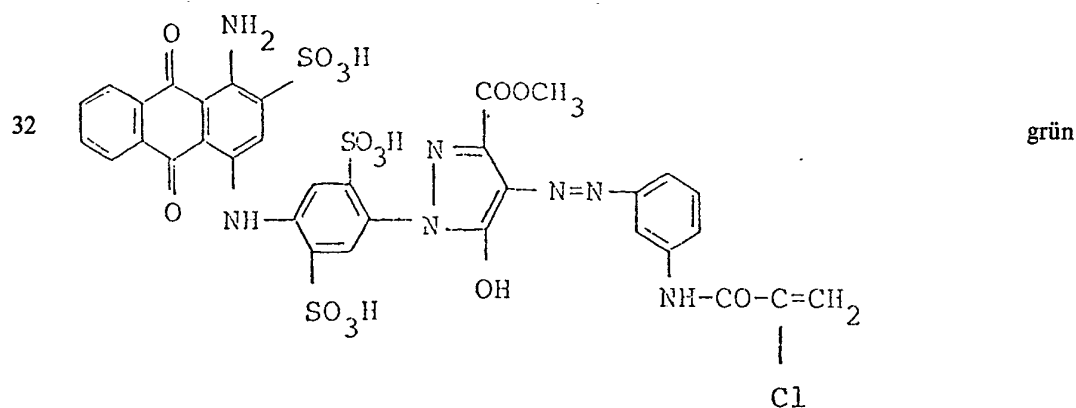




Bsp. Verbindung gemäss Formel (I)

Farbton

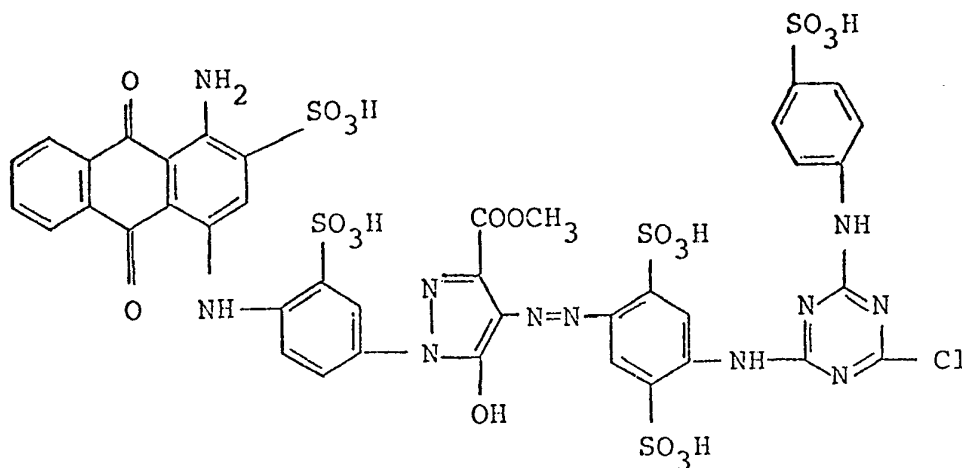




Beispiel 35

Die nach Beispiel 1 erhaltene Anthrachinon-pyrazolon-Verbindung wird wie dort beschrieben in Wasser gelöst und mit der folgendermassen hergestellten Diazoniumsalzlösung gekuppelt: 26,8 Teile 1,4-Diaminobenzol-2,5-disulfonsäure werden in 150 Teilen Wasser durch Zugabe von natriumcarbonat bei einem pH-Wert von 6,5 bis 6,8 neutral gelöst; die Lösung wird mit 17,3 Teilen einer wässrigen 40%igen Natriumnitritlösung versetzt und anschliessend zu einer Mischung von 35 Teilen 31%iger Salzsäure und 100 Teilen Eis zulaufen lassen. Nach 15 Minuten wird ein geringer Nitritüberschuss mit 0,8 Teilen Amidosulfonsäure zersetzt.

Diese Diazoniumsalzlösung wird mit der Lösung der Anthrachinon-pyrazolon-Verbindung versetzt, und der pH-Wert der Mischung wird mit Natriumcarbonat auf 6,0 eingestellt. Nach beendeter Kupplung wird bei gleichem pH-Wert eine wässrige Lösung von 35,5 Teilen 1-(Dichlor-s-triazinyl)-amino-benzol-4-sulfonsäure in 300 Teilen Wasser zugegeben. Der pH-Wert wird mit Natriumcarbonat bei 6,5 gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 2 bis 3 Stunden ist die Acylierung beendet. Die erhaltene Verbindung, entsprechend der allgemeinen Formel (1), wird durch Eindampfen oder Sprühtrocknen isoliert. Sie besitzt, in Form der freien Säure geschrieben, folgende Konstitution



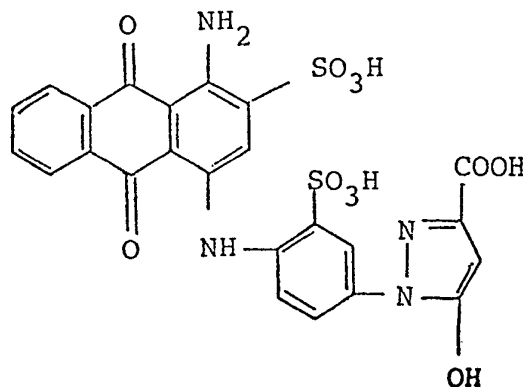
und färbt Baumwolle oder Zellwolle nach üblichen Färb- oder Druckverfahren in olivgrünen Tönen mit sehr guten Nassechtheiten und guter Lichtechtheit.

In analoger Weise lassen sich konstitutionell entsprechende, in den vorhergehenden Beispielen angegebene Verbindungen gemäss Formel (1) durch Kupplung der Anthrachinon-pyrazolon-Verbindung mit der Diazokomponente der entsprechenden Diamino-aryl-Verbindung und anschliessender Acylierung der zweiten Aminogruppe in der so erhaltenen Anthrachinon-pyrazolon-azoaryl-Verbindung herstellen.

Beispiel 36

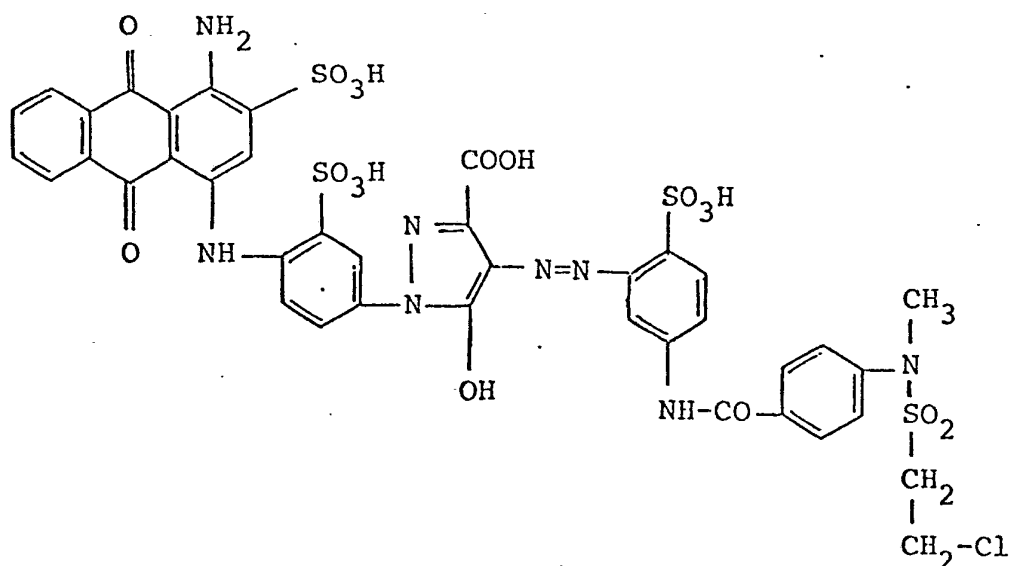
49 Teile 1-Amino-4-(2'-sulfo-4'-amino-phenyl)-aminoanthrachinon-2-sulfonsäure werden in 500 Teilen Wasser durch Zugabe von 24,2 Teilen 33%iger Natronlauge neutral gelöst.

20 Sodann werden 400 Teile Eis, danach 60 Teile 31%iger Salzsäure zugegeben, anschliessend 17,3 Teile einer wässrigen 40%igen Natriumnitritlösung innerhalb von 10 Minuten unter Rühren zugetropft. Nach 30 Minuten versetzt man die Diazoniumsalzsuspension der Anthrachinonverbindung mit 25 18,8 Teilen Acetylbernsteinsäure-dimethylester und stellt den pH-Wert der Reaktionsmischung auf 5,0 bis 5,5 durch Einstreuen von Natriumbicarbonat ein. Dieser pH-Wert wird bis zum Ende der Reaktion (nach etwa 3 bis 6 Stunden) gehalten; danach wird mittels 17,1 Teilen 33%iger Natronlauge ein 30 pH-Wert von 12,0 bis 12,5 eingestellt und die Lösung 2 Stunden lang bei 60°C zwecks Hydrolyse der Methylestergruppe im gebildeten Pyrazolonrest erhitzt. Anschliessend wird die Lösung mit 22,9 Teilen 33%iger Salzsäure auf einen pH-Wert von 6,0 bis 6,5 zurückgestellt. Die so erhaltene Verbindung der Formel (in Form der freien Säure geschrieben)



wird mittels Natriumchlorid ausgesalzen und abfiltriert. Der Filtrückstand wird in 300 Teilen Wasser gelöst und mit der folgendermassen hergestellten Diazoniumsalzsuspension gekuppelt: 44,8 Teile 3-[N-(4'-N'-Methyl-N'-β-chloräthyl-sulfonyl-amino)-benzoyl]-amino-anilin-6-sulfonsäure werden in 250 Teilen Wasser unter Erwärmen auf 50°C bei einem pH-Wert von 6,5 gelöst. Diese Lösung wird mit 17,3 Teilen einer wässrigen 40%igen Natriumnitritlösung versetzt und danach zu einem Gemisch von 35 Teilen einer 31%igen Salzsäure und 150 Tl. Eis zulaufen lassen. Nach 2 Stunden

Rührzeit werden Reste an salpetriger Säure mit wenig Amidosulfonsäure zersetzt und die wässrige Lösung der oben hergestellten Anthrachinon-pyrazolon-Verbindung zugegeben. 60 Der pH-Wert des Kupplungsgemisches wird mit Natriumcarbonat auf 6,5 eingestellt und bis zum Ende der Kupplungsreaktion gehalten. Die so hergestellte Verbindung gemäss Formel (1) wird durch Aussalzen mit Natrium- oder Kaliumchlorid oder durch Sprühtrocknung isoliert. Sie hat, in 65 Form der freien Säure geschrieben, die Formel



und färbt Wolle, beispielsweise nach der im Anwendungsbeispiel 1 angegebenen Verfahrensweise, in grünen Tönen mit guter Egalität, sehr guten Nassechtheiten und guter Lichtechtheit.

In analoger Weise, wie in diesem Beispiel beschrieben, lassen sich die in den vorhergehenden Beispielen genannten erfindungsgemässen Carbonsäureester-Verbindungen als ihre Carbonsäure-Verbindungen [d.h. R bedeutet in Formel

(1) ein Wasserstoffatom] herstellen, wenn man in entsprechender Weise nach Herstellung der Anthrachinon-pyrazolon-Verbindung deren Estergruppe von der nachfolgenden Kupplungsreaktion zur Carbonsäuregruppe verseift. Die damit erhaltenen Carbonsäure-Verbindungen gemäss Formel (1) besitzen gleich gute färberische Eigenschaften als auch Echtheitseigenschaften wie ihre Alkylester-Verbindungen.