



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

(12) PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer: 4630/85

②② Anmeldungsdatum: 28.10.1985

③⑩ Priorität(en): 08.11.1984 DE 3440802

②④ Patent erteilt: 29.04.1988

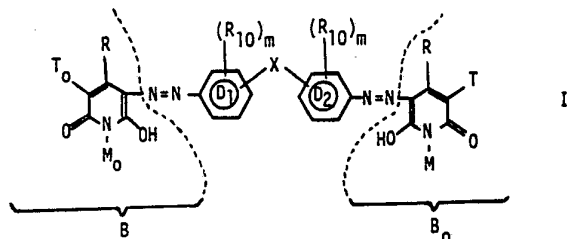
④ Patentschrift
veröffentlicht: 29.04.1988

⑦3 Inhaber:
Sandoz AG, Basel

⑦2 Erfinder:
Moser, Helmut Anton, Dr., Oberwil BL
Wald, Roland, Huningue (FR)

⑤4) Basische Azoverbindungen.

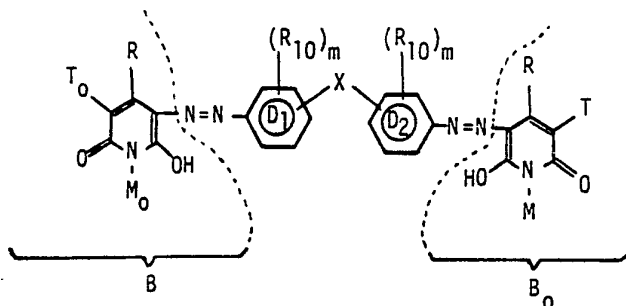
⑤7 Die neuen sulfonsäuregruppenfreien basischen Azoverbindungen, die in einer der möglichen tautomeren Formen der Formel



entsprechen, und worin die Symbole die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen, eignen sich zum Färben oder Bedrucken von Papier oder Leder.

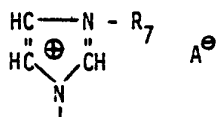
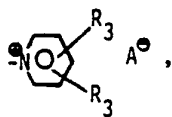
PATENTANSPRÜCHE

1. Sulfonsäuregruppenfreie basische Azoverbindungen, die in einer der möglichen tautomeren Formen der Formel

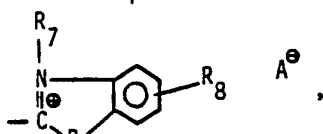


entsprechen, worin

- R unabhängig voneinander Wasserstoff, (1-4C)-Alkyl, (5-6C)-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder Phenyläthyl,
 M₀ Wasserstoff, (1-4C)-Alkyl, Hydroxy(1-4C)-alkyl, (1-4C)-Alkoxy-(1-4C)-alkyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (1-4C)-Alkyl substituiertes (5-6C)-Cycloalkyl, Phenyl-(1-3C)-alkyl,
 T₀ Wasserstoff, CN, -COOR₄, -CONR₅R₆ oder -SO₂NR₅R₆,
 T einen Rest T₀ oder



oder



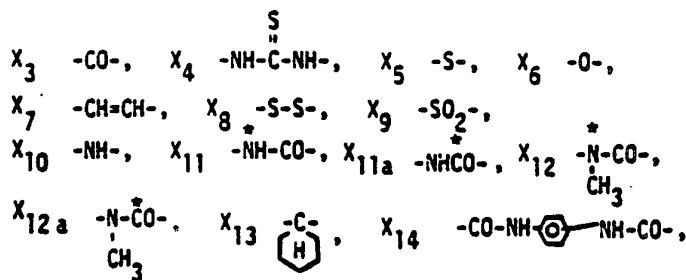
- M Wasserstoff, -NR₁₁R₁₂, (1-4C)-Alkyl, Hydroxy(1-4C)-alkyl, (1-4C)-Alkoxy-(1-4C)-alkyl, gegebenenfalls durch 1

bis 3 (1-4C)-Alkyl substituiertes (5-6C)-Cycloalkyl, Phenyl-(1-3C)-alkyl, -V₁-NR₁₃R₁₄ oder -V₂-⁺NR₁₃R₁₄R₁₅, A⁺,
 R₁₀ unabhängig voneinander Halogen, OH, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy,

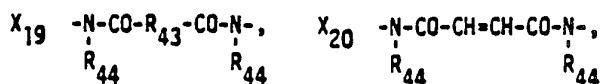
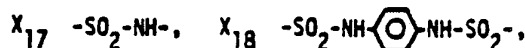
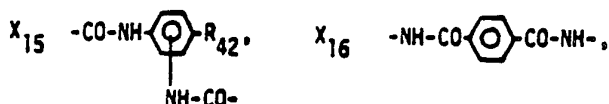
- 5 m unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,
 A⁺ ein Anion,
 R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, einen (1-4C)-Alkylrest, -NR₅R₆ oder -CONR₅R₆,
 R₄ einen (1-6C)-Alkyl- oder Phenyl-(1-3C)-alkylrest,
 10 R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl,
 R₇ (1-4C)-Alkyl,
 R₈ Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl,
 R₉ -S-, -O- oder -N-R₅,
 15 R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes (1-6C)-Alkyl, durch OH, CN oder Halogen substituiertes (2-6C)-Alkyl, Phenyl-(1-3C)-alkyl, dessen Phenylrest durch 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Chlor, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy substituiert sein kann, unsubstituiertes oder durch 1 bis 3 (1-4C)-Alkylgruppen substituiertes (5-6C)-Cycloalkyl,
 20 R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R₁₁ und R₁₂, wobei im Rest -V₁-NR₁₃R₁₄ wenigstens einer der Reste R₁₃ und R₁₄ von Wasserstoff verschieden ist,
 25 R₁₅ unabhängig voneinander einen gegebenenfalls durch Phenyl substituierten (1-4C)-Alkylrest,
 V₁ einen (1-6C)-Alkyl- oder (2-6C)-Alkenylrest,
 V₂ einen (2-6C)-Alkyl- oder (2-6C)-Alkenylrest bedeuten,
 30 die Reste R₅ und R₆ bzw. R₁₁ und R₁₂ bzw. R₁₃ und R₁₄ zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen gesättigten heterocyclischen Ring und R₁₃, R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Pyridinring oder einen gesättigten heterocyclischen Ring bilden können und der Pyridin- und der gesättigte heterocyclische Ring durch eine, zwei oder drei (1-4C)-Alkylgruppen substituiert sein können,
 35

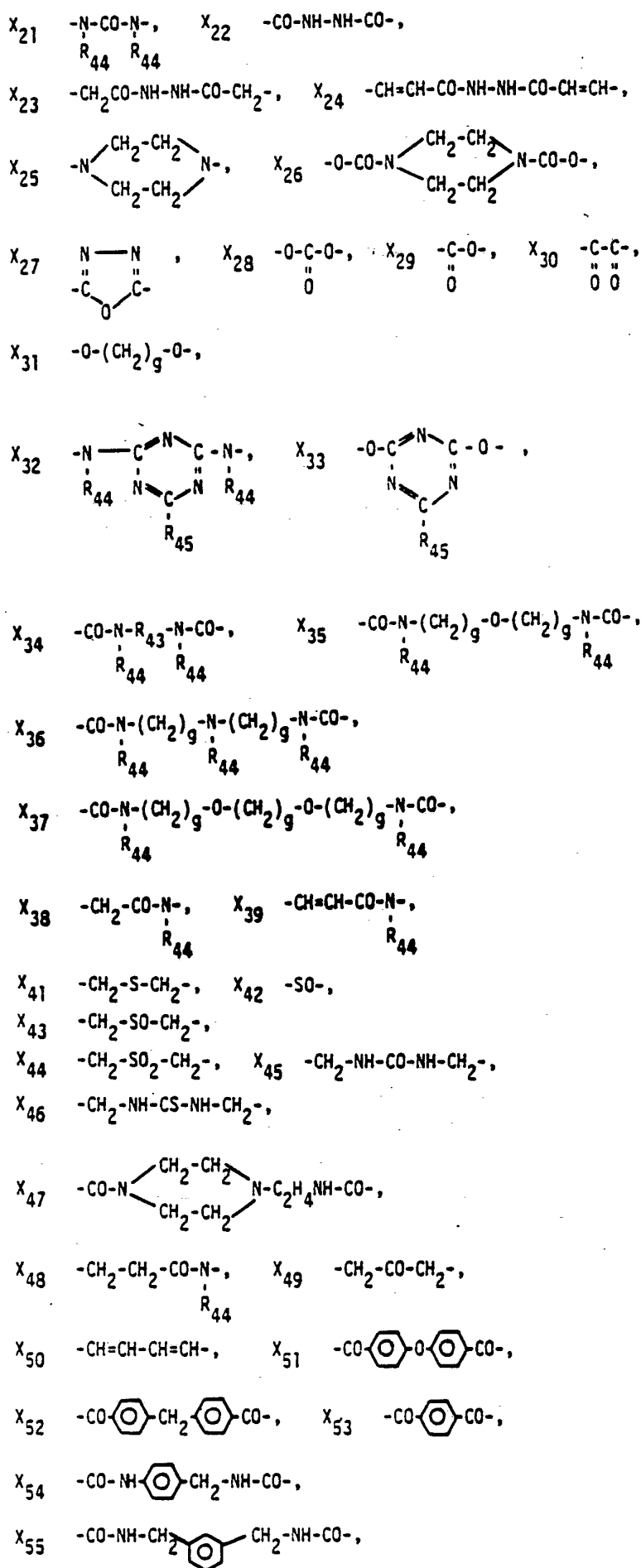
X falls die Ringe D₁ und D₂ unsubstituiert sind, für X₁ die direkte Bindung;

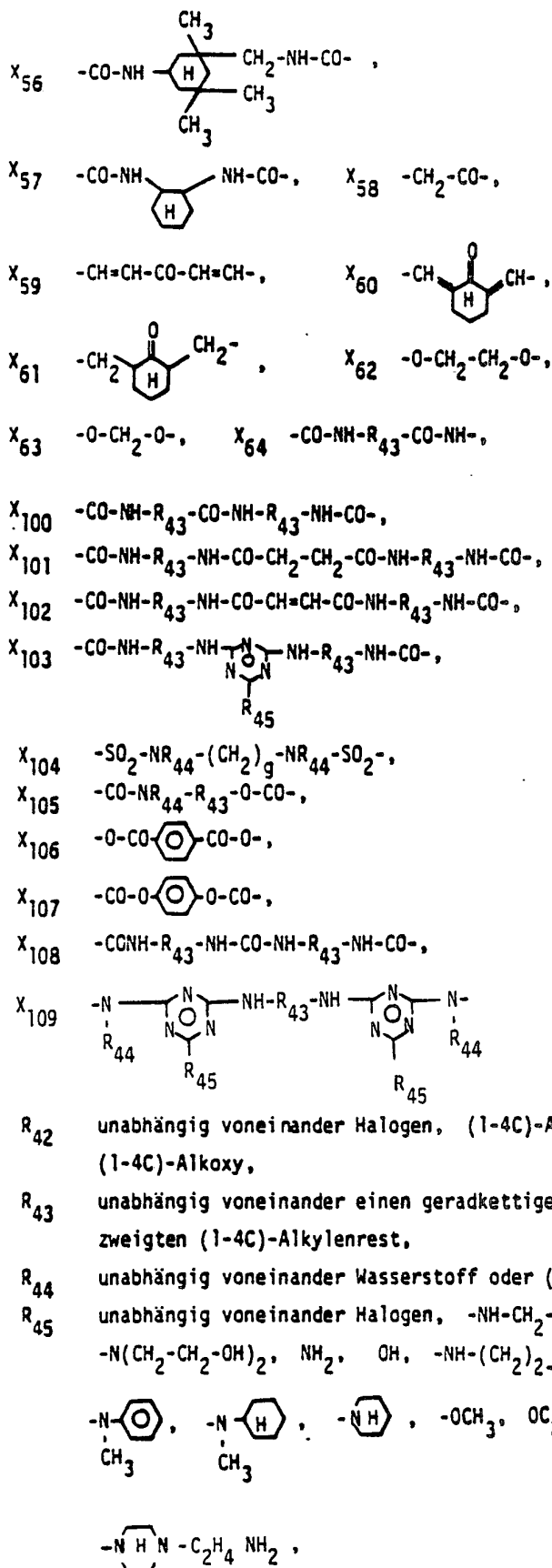
X₂ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,



wobei das mit * bezeichnete Atom am Ring D₁ gebunden ist.







g unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4,

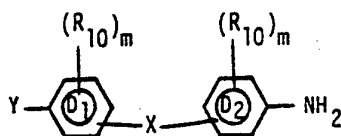
x falls die Ringe D_1 und/oder D_2 substituiert sind,

für die direkte Bindung X_1 oder für X_{11} , X_{11a} , X_{12} , X_{12a} , X_{14} , X_{15} , $X_{17}-X_{21}$, X_{25} , X_{27} , X_{32} , X_{34} , X_{57} , X_{64} oder X_{103} steht:

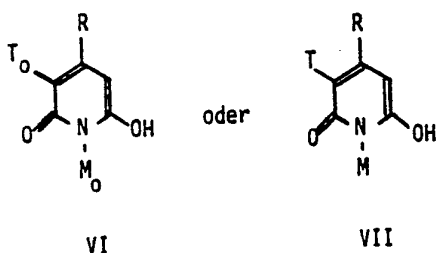
deren Säureadditionssalze sowie Metallkomplexe, nämlich 1:1- oder 1:2-Metallkomplexe davon, mit der Massgabe

- dass der Rest B frei ist von wasserlöslich machenden protonierbaren basischen und kationischen Gruppen und
- dass der Rest B₀ mindestens eine wasserlöslich machende protonierbare basische Gruppe oder mindestens eine wasserlöslich machende kationische Gruppe enthält.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Diazoverbindung aus einer Aminoverbindung der Formel



worin Y -NO₂ oder -NH-Acyl bedeutet, mit 1 Mol einer Kupplungskomponente der Formel



kuppelt, in der erhaltenen Monoazoverbindung die Nitrogruppe reduziert oder die Acylaminogruppe verseift, die erhaltene Aminoazoverbindung diazotiert und mit einer Kupplungskomponente VI oder VII zu einer Azoverbindung der Formel I gemäss der Massgabe a) und b) kuppelt.

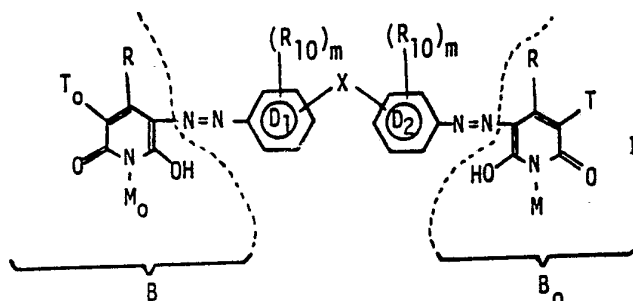
3. Verwendung der Verbindungen gemäss Anspruch 1 zum Färben oder Bedrucken von Leder.

4. Verwendung der Verbindungen gemäss Anspruch 1 zum Färben oder Bedrucken von Papier.

5. Das nach der Verwendung gemäss einem der Ansprüche 3 und 4 gefärbte oder bedruckte Papier oder Leder.

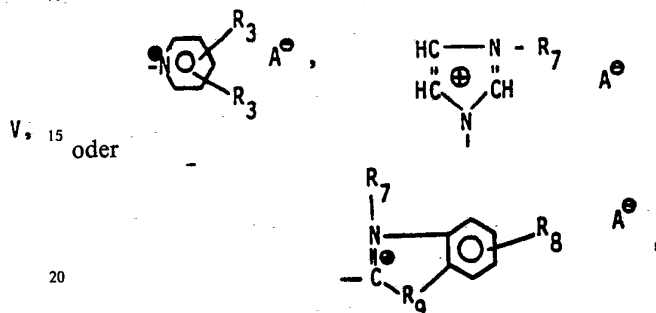
BESCHREIBUNG

Gegenstand der Erfindung sind sulfonsäuregruppenfreie basische Azoverbindungen, die in einer der möglichen tautomeren Formen der Formel



entsprechen, worin

- Runabhängig voneinander Wasserstoff, (1-4C)-Alkyl, (5-6C)-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder Phenyläthyl,
 M₀ Wasserstoff, (1-4C)-Alkyl, Hydroxy(1-4C)-alkyl, (1-4C)-Alkoxy-(1-4C)-alkyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (1-4C)-Alkyl substituiertes (5-6C)-Cycloalkyl, Phenyl-(1-3C)-alkyl,
 T₀ Wasserstoff, CN, -COOR₄, -CONR₅R₆ oder -SO₂NR₅R₆,
 T einen Rest T₀ oder

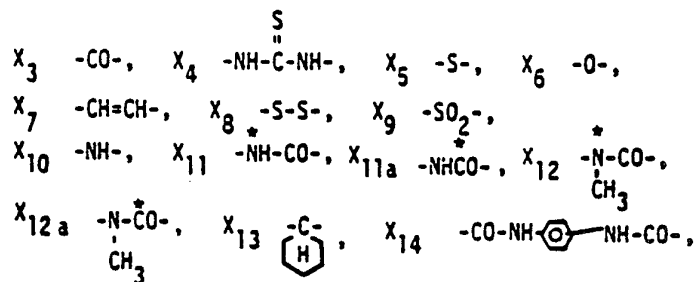


- M Wasserstoff, -NR₁₁R₁₂, (1-4C)-Alkyl, Hydroxy(1-4C)-alkyl, (1-4C)-Alkoxy-(1-4C)-alkyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (1-4C)-Alkyl substituiertes (5-6C)-Cycloalkyl, Phenyl-(1-3C)-alkyl, -V₁-NR₁₃R₁₄ oder -V₂-⁺NR₁₃R₁₄R₁₅, A⁺,
 R₁₀ unabhängig voneinander Halogen, OH, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy,
 m unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,
 A⁺ ein Anion,
 R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, einen (1-4C)-Alkylrest, -NR₅R₆ oder -CONR₅R₆,
 R₄ einen (1-6C)-Alkyl- oder Phenyl-(1-3C)-alkylrest,
 R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl,
 R₇ (1-4C)-Alkyl,
 R₈ Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl,
 R₉ -S-, -O- oder -N-R₉,
 R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes (1-6C)-Alkyl, durch OH, CN oder Halogen substituiertes (2-6C)-Alkyl, Phenyl-(1-3C)-alkyl, dessen Phenylrest durch 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Chlor, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy substituiert sein kann, unsubstituiertes oder durch 1 bis 3 (1-4C)-Alkylgruppen substituiertes (5-6C)-Cycloalkyl,
 R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R₁₁ und R₁₂, wobei im Rest -V₁-NR₁₃R₁₄ einer der Reste R₁₃ und R₁₄ und vorzugsweise beide Reste von Wasserstoff verschieden sind,
 R₁₅ unabhängig voneinander einen gegebenenfalls durch Phenyl substituierten (1-4C)-Alkylrest,
 V₁ einen (1-6C)-Alkylen- oder (2-6C)-Alkenylenrest,
 V₂ einen (2-6C)-Alkylen- oder (2-6C)-Alkenylenrest bedeuten,

die Reste R₅ und R₆ bzw. R₁₁ und R₁₂ bzw. R₁₃ und R₁₄ zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen gesättigten heterocyclischen Ring und R₁₃, R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Pyridinring oder einen gesättigten heterocyclischen Ring bilden können und der Pyridin- und der gesättigte heterocyclische Ring durch eine, zwei oder drei (1-4C)-Alkylgruppen substituiert sein können,

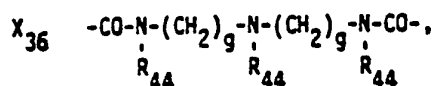
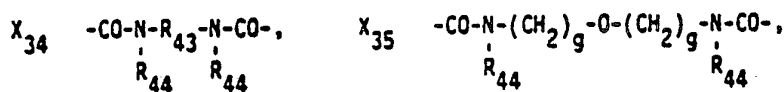
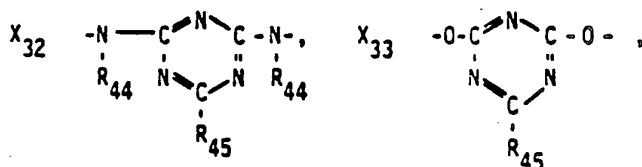
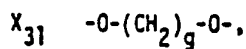
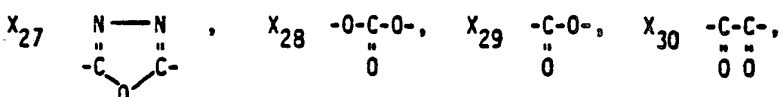
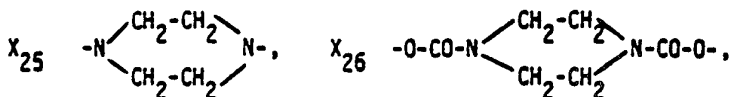
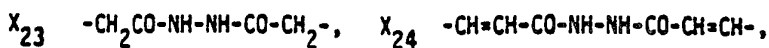
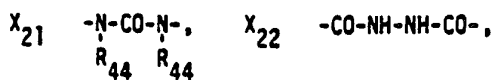
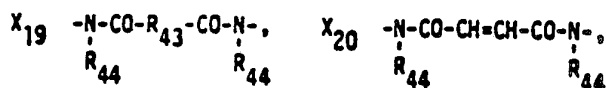
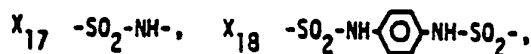
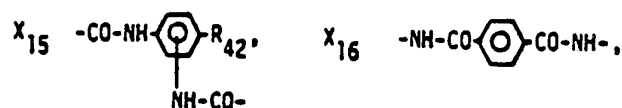
X falls die Ringe D_1 und D_2 unsubstituiert sind, für X_1 die direkte Bindung;

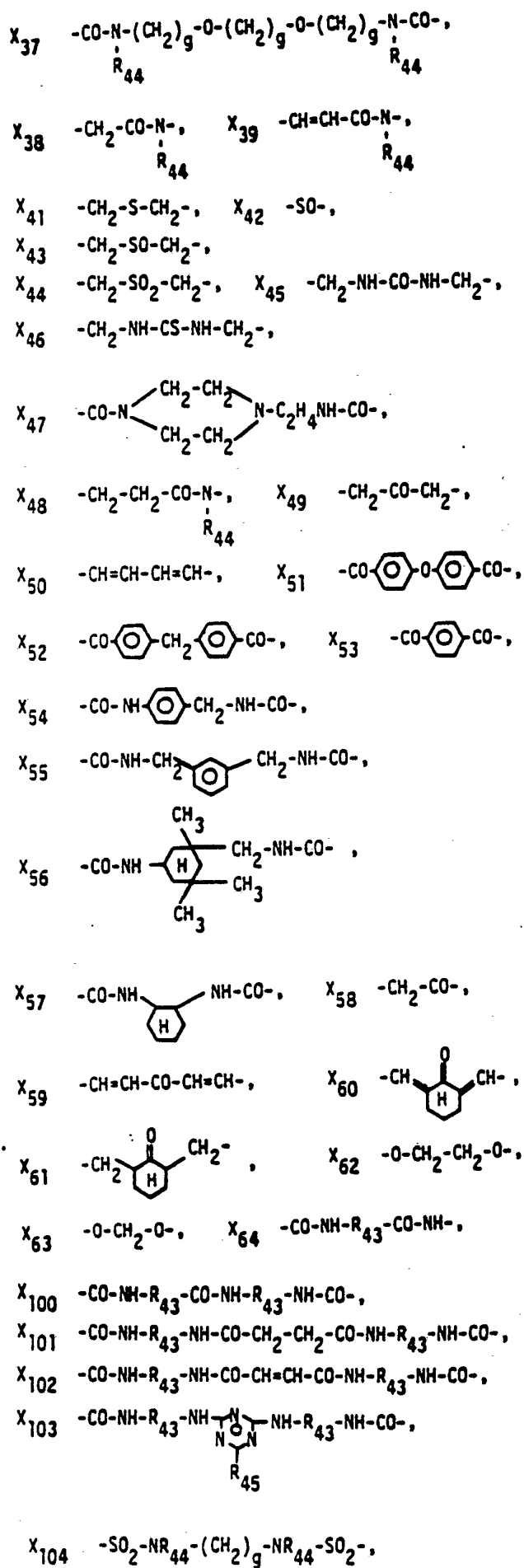
X_2 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

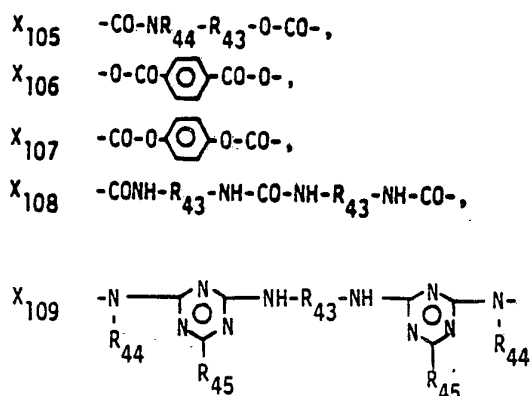


wobei das mit * bezeichnete Atom am Ring D_1 gebunden ist,

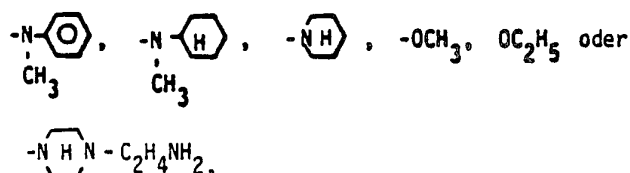
20







- R_{42} unabhängig voneinander Halogen, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy,
 R_{43} unabhängig voneinander einen geradkettigen oder verzweigten (1-4C)-Alkylrest,
 R_{44} unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl,
 R_{45} unabhängig voneinander Halogen, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$,
 $-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$, NH_2 , OH , $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,



- g unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4,
 x falls die Ringe D_1 und/oder D_2 substituiert sind,

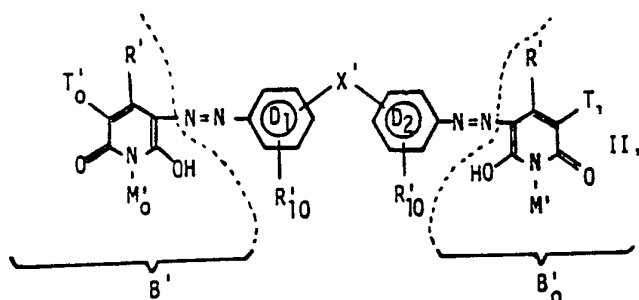
für die direkte Bindung X_1 oder für X_{11} , X_{11a} , X_{12} , X_{12a} , X_{14} , X_{15} , $X_{17}-X_{21}$, X_{25} , X_{27} , X_{32} , X_{34} , X_{57} , X_{64} oder X_{103} steht;

Gemische der Verbindungen der Formel I, deren Säureadditionssalze sowie Metallkomplexe, wie 1:1- oder 1:2-Metallkomplexe davon, mit der Massgabe

a) dass der Rest B frei ist von wasserlöslich machenden protonierbaren basischen Gruppen und kationischen Gruppen und

b) dass der Rest B_0 mindestens eine wasserlöslich machende protonierbare basische Gruppe oder mindestens eine wasserlöslich machende kationische Gruppe enthält.

Gute Azoverbindungen entsprechen der Formel

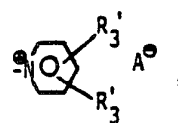


worin

R' unabhängig voneinander Methyl, Äthyl, Phenyl, Benzyl oder Cyclohexyl;

- M_0 Wasserstoff, Methyl, Äthyl, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, Cyclohexyl, Benzyl, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ oder $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$,
 T_0 Wasserstoff, $-\text{CN}$ oder $-\text{CONR}'R_6$,
 T_1 einen Rest T_0 oder

45



- M' Wasserstoff, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, Cyclohexyl, Benzyl, $-(\text{CH}_2)_{1-3}-\text{NR}'_{13}R'_{14}$ oder $-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{NR}'_{13}R'_{14}A^+$,
 R'_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, R' unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Äthyl, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ oder $-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 R'_5 und R'_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,
 R'_{13} und R'_{14} unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes (1-6C)-Alkyl, unverzweigtes Hydroxy(2-3C)-alkyl, Benzyl, 2-Cyanäthyl oder 2-Chloräthyl,
 R'_{15} Methyl, Äthyl, Propyl oder Benzyl bedeuten, die Reste R'_5 und R'_6 bzw. R'_{13} und R'_{14} zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Morpholin-, Piperidin-, Pyrrolidin-, Piperazin- oder N-Methylpiperazinring oder die Reste R'_{13} , R'_{14} und R'_{15} zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Pyridin-, α - oder β -Picolin- oder Lutidinring oder einen Ring der Formel

65

R_{45a} unabhängig voneinander Cl, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, OCH_3 , OH ,
 NH_2 , OC_2H_5 , $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 $-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$, $-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ oder
 $-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$
 $-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ bedeuten,

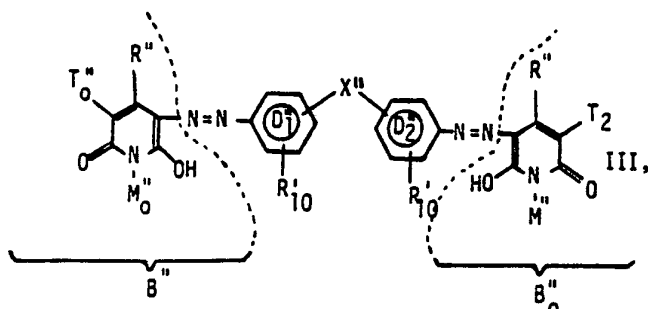
oder X' , falls die Ringe D_1' und D_2' durch Chlor, Methyl oder
 Methoxy substituiert sind, X' für X_1 , X_{11} , X_{11a} , X_{12} ,
 X_{12a} , X_{17} , X_{64} , X_{70} , X_{71} , X_{74} , X_{79} , X_{80} , X_{81} , X_{82} , X_{85} ,
 X_{86} , X_{88} oder X_{103} steht,

Gemische der Verbindungen der Formel II, deren Säureadditionssalze sowie 1:1- oder 1:2-Metallkomplexe davon, mit der
 Massgabe

a) dass der Rest B' frei ist von wasserlöslich machenden
 protonierbaren basischen Gruppen und kationischen Gruppen und

b) dass der Rest B_0 mindestens eine wasserlöslich
 machende protonierbare basische Gruppe oder mindestens
 eine wasserlöslich machende kationische Gruppe enthält.

Besonders gute Azoverbindungen entsprechen der Formel

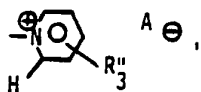


worin

R'' unabhängig voneinander Methyl oder Phenyl,
 M_0 Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Benzyl, $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$ oder
 $-\text{CH}_2\text{OH}$,

T_0 Wasserstoff, CN oder $-\text{CONH}_2$,

T_2 Wasserstoff, CN oder



M'' Wasserstoff, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, Benzyl, $-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$,
 $-\text{CH}_2\text{OH}$ oder $-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{NR}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}^{\oplus} \text{A}^{\ominus}$,

R_3 Wasserstoff oder Methyl,

R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Methyl oder Äthyl,

R_{15} Methyl, Äthyl oder Benzyl bedeuten,

die Reste R_{13} und R_{14} zusammen mit dem an sie gebundenen
 N-Atom einen Morpholin-, Piperazin- oder N-Methylpiperazinring,
 die Reste R_{13} , R_{14} und R_{15} zusammen mit dem an sie
 gebundenen N-Atom einen Pyridin-, α -, oder β -Picolinring
 oder einen N-Methylmorpholin-, N-Methylpiperidin-, N-
 Methylpiperazin- oder N,N-Dimethylpiperazinring bilden
 können,

X'' falls die Ringe D_1' und D_2' unsubstituiert sind, für X_1 , X_{11} ,
 X_{11a} , X_{17} , X_{27} , X_{51} , X_{52} , X_{54} , X_{64} , X_{70} - X_{77} , X_{79} , X_{80} , X_{82} ,
 X_{85} - X_{90} , X_{109a} ,

X'' falls die Ringe D_1' und D_2' substituiert sind oder falls einer

der Ringe D_1' oder D_2' substituiert ist durch Chlor, Methyl
 oder Methoxy,

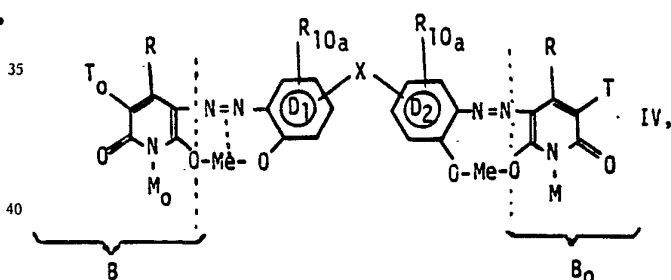
X'' für X_1 , X_{11} , X_{11a} , X_{17} , X_{64} , X_{71} , X_{80} , X_{82} , oder X_{85} steht.

Gemische der Verbindungen der Formel III, deren Säure-
 additionssalze sowie 1:1- oder 1:2-Metallkomplexe, mit der
 Massgabe a) dass der Rest B'' frei ist von wasserlöslich

machenden protonierbaren basischen Gruppen und kationi-
 schen Gruppen und

b) dass der Rest B_0 mindestens eine wasserlöslich
 machende protonierbare basische Gruppe oder mindestens
 eine wasserlöslich machende kationische Gruppe enthält.

1:1- oder 1:2-Metallkomplexverbindungen entsprechen in
 der 1:1-Metallkomplexform der Formel

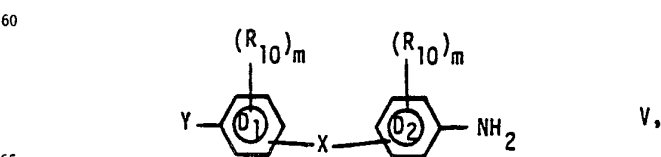


worin

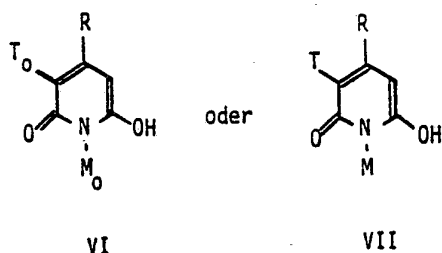
Me ein Kupfer-, Chrom-, Kobalt-, Nickel- oder Man-
 ganatom für die 1:1-Komplexe, vorteilhaft ein Kup-
 feratom, oder ein Chrom-, Kobalt- oder Eisenatom,
 vorteilhaft Eisenatom für die 1:2-Metallkomplexe,
 R_{10a} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder
 (1-4C)-Alkyl bedeuten,
 mit den Massgaben gemäss Anspruch 1.

Die bevorzugten Metallkomplexverbindungen leiten sich
 entsprechend von den Formeln II oder III ab.

Das Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der
 Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer
 Diazoverbindung aus einer Aminoverbindung der Formel

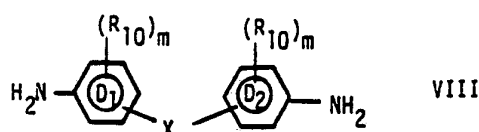


worin Y $-\text{NO}_2$ oder $-\text{NH}-\text{Acyl}$ bedeutet, mit 1 Mol einer
 Kupplungskomponente der Formel



kuppelt, in der erhaltenen Monoazoverbindung die Nitrogruppe reduziert oder die Acylaminogruppe verseift, die erhaltene Aminoazoverbindung diazotiert und mit einer Kupplungskomponente VI oder VII zu einer Azoverbindung der Formel I gemäss der Massgabe a) und b) kuppelt.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Tetrazoverbindung aus einem Diamin der Formel



mit einer Kupplungskomponente der Formel VI und VII kuppelt.

In den obigen Formeln steht R in zunehmender Bedeutung für R' bzw. R''; M₀ für M₀ bzw. für M₀; T₀ für T₀ bzw. für T₀; T für T₁ bzw. T₂; M für M' bzw. M''; R₁₀ für R₁₀; m für 1 bzw. 0, R₃ für R₃ bzw. für R₃; R₅ und R₆ für R₅ und R₆ bzw. für Wasserstoff; R₁₃ und R₁₄ für R₁₃ und R₁₄; R₁₅ für R₁₅ bzw. für R₁₅; V₁ für $-(\text{CH}_2)_{1-3}-$ bzw. $-(\text{CH}_2)_{2-3}-$; V₂ für $-(\text{CH}_2)_{2-3}-$; X für X' bzw. X''; R₄₂ für R_{42a}; R₄₅ für R_{45a}; R_x für R_x; Arylen für Phenylen oder Naphthylen, R und R₃ in der Bedeutung von Alkyl steht hauptsächlich für Methyl oder Äthyl, insbesondere für Methyl; R in der Bedeutung von Cycloalkyl steht hauptsächlich für Cyclohexyl; M₀ in der Bedeutung von Alkyl steht hauptsächlich für Methyl oder Äthyl; M in der Bedeutung von Alkyl steht hauptsächlich für Methyl oder Äthyl; R₁₀ und R₁₆ in der Bedeutung von Halogen steht hauptsächlich für Chlor; R₁₀ und R₁₆ in der Bedeutung von Alkyl steht hauptsächlich für Methyl; R₁₀ und R₁₆ in der Bedeutung von Alkoxy steht hauptsächlich für Methoxy; R₃ in der Bedeutung von $-\text{NR}_5\text{R}_6$ steht hauptsächlich für NH₂, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$; R₃ in der Bedeutung von CONR_5R_6 steht hauptsächlich für $-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ oder $-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; R₅ und R₆ in der Bedeutung von Alkyl stehen hauptsächlich für Methyl oder Äthyl; R₁₁, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ in der Bedeutung von Alkyl stehen hauptsächlich für lineares oder verzweigtes (1-6C)-Alkyl, insbesondere für Methyl oder Äthyl; R₁₁, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ in der Bedeutung eines substituierten Alkylrestes stehen hauptsächlich für Hydroxy (2-3C)-alkyl, 2-Cyanäthyl oder 2-Chloräthyl;

R₁₅ in der Bedeutung von Alkyl steht hauptsächlich für Methyl, Äthyl oder Propyl, insbesondere für Methyl oder Äthyl; R₁₅ in der Bedeutung eines substituierten Alkyls steht hauptsächlich für Benzyl; V₁ in der Bedeutung von Alkylen steht hauptsächlich für $-(\text{CH}_2)_{1-3}-$, besonders für $-(\text{CH}_2)_{2-3}-$; V₂ in der Bedeutung von Alkylen steht hauptsächlich für $-(\text{CH}_2)_{2-3}-$; R₄₂ und R₄₅ in der Bedeutung von Halogen stehen hauptsächlich für Chlor, R₄₂ und R₄₅ in der Bedeutung von Alkoxy stehen hauptsächlich für Methoxy oder Äthoxy; R₄₂ in der Bedeutung von Alkyl steht hauptsächlich für Methyl.

Die Kupplung kann nach an sich bekannten Methoden durchgeführt werden, vorteilhaft in wässrigem Medium, gegebenenfalls in Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels, bei Temperaturen von etwa -10°C bis Raumtemperatur,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Kupplungsbeschleunigers, wie Pyridin, Harnstoff usw. Sowohl die Reduktion der Nitrogruppe als auch die Verseifung der Acylaminogruppe können nach an sich bekannten Methoden durchgeführt werden; auch die Diazotierung erfolgt nach an sich bekannten Methoden.

Die Ausgangsverbindungen der Formeln V, VI, VII oder VIII sind bekannt und können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Die Erfindung beinhaltet auch 1:2-Metallkomplexverbindungen beispielsweise aus einer Verbindung der Formel IV mit einer Verbindung der Formel I oder mit einer beliebigen Azoverbindung, die in eine 1:2-Metallkomplexverbindung übergeführt werden kann.

Die 1:1-Metallkomplexe der Formel I können durch Metallisieren einer Verbindung der Formel I mit einer Kupfer-, Kobalt-, Eisen-, Nickel-, Mangan-, Chrom- oder Zink abgebenden Verbindung erhalten werden.

Die 1:2-Metallkomplexe der Formel I können durch Metallisieren einer Verbindung der Formel I mit einer Chrom-, Nickel-, Kobalt- oder Eisen abgebenden Verbindung erhalten werden.

Auch die Metallisierungen können nach an sich bekannten Methoden durchgeführt werden, z.B. indem man mindestens ein Äquivalent Metall entsprechende Menge einer metallabgebenden Verbindung, bezogen auf ein Äquivalent Azoverbindung der Formel I einwirken lässt.

Für die bevorzugte Herstellung der 1:1-Metallkomplexe, vorteilhaft 1:1-Kupferkomplexe verwendet man zweckmässig die direkte Umsetzung einer Verbindung der Formel I mit dem Metallsalz oder die oxydative Kupferung, vorteilhaft bei etwa $40-70^\circ\text{C}$ und einem pH-Wert von 4-7 in Gegenwart von Cu(II)-salzen oder mit Kupferpulver in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd oder einem üblichen Oxydationsmittel oder man bevorzugt die entmethylierende Kupferung in einem pH-Bereich von vorzugsweise 3-4 bei erhöhten Temperaturen.

Die 1:2-Metallkomplexisierung kann nach an sich bekannten Methoden durchgeführt werden, vorteilhaft indem man beispielsweise mindestens ein Äquivalent einer metallabgebenden Verbindung auf zwei Äquivalent einer Verbindung der Formel I einwirken lässt, oder indem man 1 Äquivalent einer metallabgebenden Verbindung auf 1 Äquivalent einer Verbindung der Formel I im Gemisch mit einer beliebigen anderen Azoverbindung, die in eine 1:2-Metallkomplexverbindung übergeführt werden kann, umsetzt, oder indem man 1 Äquivalent einer 1:1-Metallkomplexverbindung der Formel IV mit 1 Äquivalent einer metallfreien Verbindung der Formel I oder mit einer beliebigen anderen Azoverbindung umsetzt.

In den Verbindungen der Formel I lässt sich das Anion A^o durch andere Anionen austauschen, z.B. mit Hilfe eines Ionenaustauschers oder durch Umsetzen mit Salzen oder Säuren, gegebenenfalls in mehreren Stufen, z.B. über das Hydroxyd oder über das Bicarbonat oder gemäss den deutschen Offenlegungsschriften 2.001.748 oder 2.001.816.

Als Anion A^o kommen die in der basischen Farbstoffchemie üblichen in Frage, hauptsächlich eignen sich farblose Anionen.

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

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

Eine günstige Zusammensetzung solcher flüssiger Präparate ist beispielsweise die folgende (Teile bedeuten Gewichtsteile):

100 Teile einer Verbindung der Formel I als Säureadditionssalz oder als quaternäres Ammoniumsalz,
1–100, vorzugsweise 1–10 Teile eines anorganischen Salzes,
1–100 Teile einer organischen Säure wie Ameisen-, Essig-, Milch-, Citronensäure, Propion-, Methoxyessigsäure,
100–800 Teile Wasser,
0–500 Teile eines Lösungsvermittlers (z.B. Glykole wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Hexylenglykol; Glykoläther wie Methylcellosolve, Methylcarbitol, Butylpolyglykol; Harnstoff, Formamid, Dimethylformamid).

Ebenso können die Verbindungen der Formel I auf an sich bekannte Weise zu festen, bevorzugt granulierten Färbepreparaten verarbeitet werden, vorteilhaft durch Granulieren wie in der französischen Patentschrift Nr. 1 581 900 beschrieben.

Eine günstige Zusammensetzung für feste Präparate ist beispielsweise die folgende (Teile bedeuten Gewichtsteile):

100 Teile einer Verbindung der Formel I als Säureadditionssalz oder als quaternäres Ammoniumsalz,
1–100, vorzugsweise 1–10 Teile eines anorganischen Salzes,
0–800 Teile eines Stellmittels (vorzugsweise nichtionogen wie Dextrin, Zucker, Traubenzucker oder Harnstoff).

In der festen Präparation kann noch bis zu 10% an Restfeuchtigkeit vorhanden sein.

Die Farbstoffe können auch bei der Herstellung von in der Masse gefärbtem, geleimtem und ungeleimtem Papier eingesetzt werden. Sie können ebenfalls zum Färben von Papier nach dem Tauchverfahren angewendet werden.

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

Die neuen Farbstoffe oder ihre Präparationen färben das Abwasser bei der Papierherstellung praktisch gar nicht oder nur wenig an, was für die Reinhaltung der Gewässer besonders günstig ist. Sie sind hoch substantiv, melieren auf Papier gefärbt nicht und sind weitgehend pH-unempfindlich. Die Färbungen auf Papier zeichnen sich durch gute Lichtechtheitseigenschaften aus. Nach längerem Belichten ändert sich die Nuance Ton-in-Ton.

Die gefärbten Papiere sind nassecht, nicht nur gegen Wasser, sondern ebenfalls gegen Milch, Seifenwasser, Natrium-

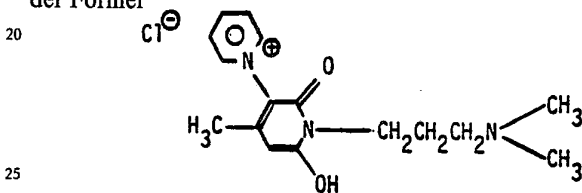
chloridlösungen, Fruchtsäfte und gesüßte Mineralwasser und wegen ihrer guten Alkoholechtheit, auch gegen alkoholische Getränke beständig; ferner besitzen sie auf Papier gefärbt eine gute Nuancenstabilität.

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

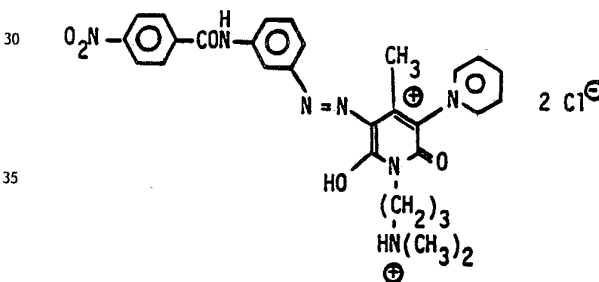
In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile, die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

25,7 Teile ($\frac{1}{10}$ Mol) 1-Nitro-3'-aminobenzanilid werden bei 0–5° in 200 Teilen Wasser und 30 Teilen 30%iger Salzsäure mit 6,9 Teilen ($\frac{1}{10}$ Mol) Natriumnitrit nach bekannten Methoden diazotiert. Zu der eiskalten Diazolösung tropft man innert 30 Minuten 32,3 Teile ($\frac{1}{10}$ Mol) der Verbindung der Formel



gelöst in 100 Teilen Wasser zu. Der entstandene Farbstoff der Formel

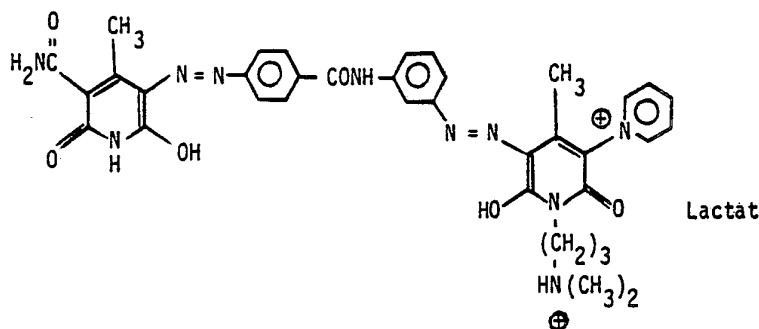


befindet sich in Lösung. Nachdem man den pH-Wert mit Natriumhydroxidlösung etwa 30% auf einen Wert von 7–7,5 gestellt hat, wird die Nitrogruppe durch Zutropfen von 9,5 Teilen Natriumsulfid, gelöst in 50 Teilen Wasser, bei 40–45° reduziert. Dabei fällt der Farbstoff aus. Er wird abfiltriert und mit 500 Teilen Wasser gewaschen.

Der feuchte Farbstoff wird in 300 Teilen Wasser und 45 Teilen 30%iger Salzsäure mit 6,9 Teilen ($\frac{1}{10}$ Mol) Natriumnitrit nach bekannten Methoden bei 0–5° diazotiert.

Die orange-gefärbte Lösung wird anschliessend zu der Lösung, bestehend aus 500 Teilen Wasser, 106 Teilen (1 Mol) Natriumcarbonat und 16,8 Teilen ($\frac{1}{10}$ Mol) 6-Hydroxy-4-methyl-3-carbonamido-pyridon zudosiert.

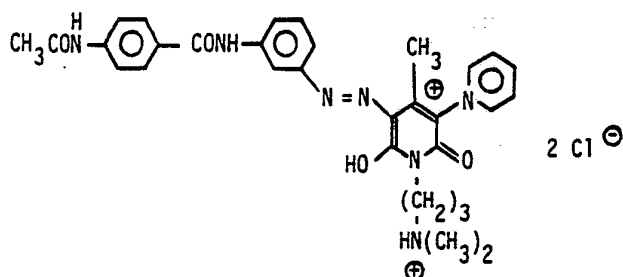
Der ausgefallene Farbstoff wird abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen. Der Rückstand löst sich in einem Gemisch aus Milchsäure und Wasser mit gelber Farbe. Der Farbstoff der Formel



färbt Papier in gelben Tönen mit guten Nassechtheiten, guter Lichtechtheit und farblosem Abwasser. Auf Papier besitzt er auch ein gutes Aufbauvermögen. Der Farbstoff ist sehr gut löslich und für eine flüssige Präparation kann er auch in verdünnter Ameisensäure, Essigsäure, oder Methoxyessigsäure gelöst werden.

Beispiel 2

An Stelle der im Beispiel 1 verwendeten 25,7 Teile 1-Nitro-3'-aminboenzanilid werden 26,9 Teile ($\frac{1}{10}$ Mol) 1-Acetylamino-3'-amino-benzanilid verwendet. Nach der Diazotierung und der Kupplung wird der Farbstoff der Formel



erhalten.

Zu der Farbstofflösung werden jetzt 70 Teile Salzsäure (etwa 30%) zugegeben und das Ganze während 3 Stunden bei

35–40° gerührt. Nun wird die entacetylierte Aminogruppe bei 0–5° mit 6,9 Teilen ($\frac{1}{10}$ Mol) Natriumnitrit nach bekannten Methoden diazotiert. Die orange-gefärbte Azolösung wird wie nach Beispiel 1 auf das 6-Hydroxy-4-methyl-3-carbon-amido-pyridon gekuppelt. Nach der Isolierung erhält man den gleichen Farbstoff wie Beispiel 1.

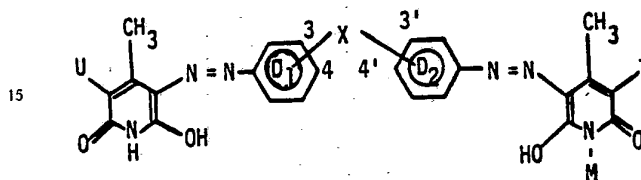
In der folgenden Tabelle I ist der strukturelle Aufbau weiterer Farbstoffe angegeben, wie sie gemäss Beispiel 2 erhalten werden können.

10

15

20

25



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

U-Tabelle

U₁ bedeutet H

U₂ bedeutet -CN

U₃ bedeutet -CONH₂

T - Tabelle

T₁ bedeutet

T₂ bedeutet

T₃ bedeutet

T₄ bedeutet

T₅ bedeutet

T₆ bedeutet

M - Tabelle

M₁ bedeutet H

M₂ bedeutet -CH₂CH₂OH

M₃ bedeutet -(CH₂)₂N(CH₃)₂

M₄ bedeutet -(CH₂)₃N(CH₃)₂

M₅ bedeutet

M₆ bedeutet

M₇ bedeutet -CH₂OH

T a b e l l e 1

Bsp. No.	U	T	M	Stellung D ₁ - X - Stellung D ₂
3	U ₁	T ₁	M ₁	4 - CONH-3'
4	U ₁	T ₂	M ₁	do.
5	U ₁	T ₃	M ₁	do.
6	U ₁	T ₄	M ₁	do.
7	U ₁	T ₅	M ₁	do.
8	U ₁	T ₆	M ₁	do.
9	U ₁	T ₁	M ₄	do.
10	U ₂	T ₁	M ₆	do.
11	U ₂	T ₁	M ₃	do.
12	U ₃	T ₁	M ₆	do.
13	U ₃	T ₂	M ₇	do.

Bsp. No.	U	T	M	Stellung D ₁ - X - Stellung D ₂
14	U ₃	T ₁	M ₂	do.
15	U ₃	T ₁	M ₃	do.
16	U ₃	T ₁	M ₅	do.
17	U ₁	T ₁	M ₃	4 - CONH - 4'
18	U ₁	T ₂	M ₇	do.
19	U ₂	T ₁	M ₄	do.
20	U ₂	T ₂	M ₁	do.
21	U ₃	T ₁	M ₃	do.
22	U ₁	T ₁	M ₄	do.
23	U ₁	T ₁	M ₄	3 - CONH - 3'
24	U ₂	T ₂	M ₁	do.
25	U ₃	T ₁	M ₄	do.
26	U ₁	T ₂	M ₄	3 - NHCO - 4'
27	U ₂	T ₃	M ₁	do.
28	U ₃	T ₁	M ₄	do.
28a	U ₃	T ₁	M ₆	do.
29	U ₁	T ₁	M ₄	4 - CONHCH ₂ CH ₂ NHCO - 4'
30	U ₂	T ₂	M ₆	do.
31	U ₃	T ₁	M ₅	do.
32	U ₁	T ₁	M ₄	$3 - \text{HN} - \text{C}(\text{Cl}) - \text{NH} - 3'$
33	U ₂	T ₂	M ₅	do.
34	U ₃	T ₁	M ₆	do.
35	U ₁	T ₁	M ₇	$3 - \text{HN} - \text{C}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2) - \text{NH} - 3'$
36	U ₂	T ₂	M ₁	do.
37	U ₃	T ₁	M ₁	do.
38	U ₁	T ₃	M ₁	do.
39	U ₁	T ₄	M ₁	do.
40	U ₁	T ₁	M ₁	$3 - \text{HN} - \text{C}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2) - \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH} - \text{C}(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2) - \text{NH} - 3'$
41	U ₃	T ₂	M ₁	do.
42	U ₁	T ₁	M ₁	$3 - \text{HN} - \text{C}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2) - \text{NH} - 3'$
43	U ₂	T ₂	M ₁	do.
44	U ₃	T ₁	M ₇	do.

Die Farbstoffe der Beispiele 3 - 16, 23 - 44 färben

Papier in gelber Nuance, diejenigen der Beispiele 17 - 22

in oranger Nuance.

 steht für den Rest .

Anwendungsbeispiele

Färbevorschrift A

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

Färbevorschrift B

0,5 Teile der Farbstofflösung gemäß Beispiel 1 werden zu 100 Teilen gebleichter Sulfitcellulose, die mit 2000 Teilen Wasser in einem Holländer gemahlen wurde, gegossen. Nach 15 Minuten Durchmischung erfolgt die Leimung. Papier, das aus diesem Material hergestellt wird, zeigt eine gelbe Nuance und besitzt hervorragende Nassechtheiten.

Färbevorschrift C

Eine saugfähige Papierbahn aus ungeleimtem Papier wird bei 40–50° durch eine Farbstofflösung folgender Zusammensetzung gezogen:

0,5 Teile des Farbstoffs aus Beispiel 1 (als Säureadditionssalz),

0,5 Teile Stärke und

99,0 Teile Wasser.

Die überschüssige Farbstofflösung wird durch zwei Walzen abgepresst. Die getrocknete Papierbahn ist gelb gefärbt. Analog den Färbevorschriften A bis C kann auch mit den

Farbstoffen der übrigen Beispiele in Form ihrer wasserlöslichen Salze oder als Präparation, z.B. Granulatpräparation, gefärbt werden.

5 Färbevorschrift D

100 Teile frisch gegerbtes und neutralisiertes Chromnarbenleder werden in einer Flotte aus 250 Teilen Wasser von 55° und 1 Teil des nach Beispiel 1 hergestellten Farbstoffs (als Säureadditionssalz) während 30 Min. im Fass gewalkt und im gleichen Bad mit 2 Teilen eines anionischen Fettlikers auf sulfonierter Tranbasis während weiterer 30 Minuten behandelt. Die Leder werden in der üblichen Art getrocknet und zugerichtet. Man erhält egal gefärbtes Leder in gelben Tönen.

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

20 Färbevorschrift E

2 Teile des Farbstoffs aus Beispiel 1 (als Säureadditionssalze) werden in 4000 Teilen enthärtetem Wasser gelöst und auf 40° erwärmt. Man bringt 100 Teile vorgezogenes Baumwollgewebe in das Bad ein und erhitzt in 30 Min. auf Siedetemperatur. Das Bad wird während einer Stunde bei Siedetemperatur gehalten. Hierauf nimmt man das Gewebe aus der Flotte heraus, spült mit Wasser und trocknet. Der Farbstoff zieht praktisch quantitativ auf die Faser auf, das Färbbad in nahezu farblos. Man erhält eine gelbe Färbung von guter

30 Lichtechtheit und guten Nassechtheiten. Analog kann auch mit den Farbstoffen der übrigen Beispiele gefärbt werden.