



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

235960

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 09 B 62/085
C 09 B 62/51

(22) Přihlášeno 19 08 82
(21) (PV 6086-82)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 20 08 81
(P 31 32 917.9) Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 08 84

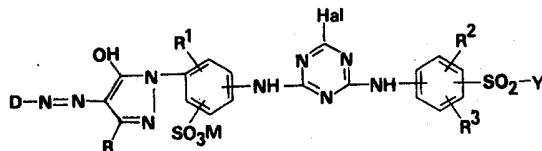
(45) Vydáno 15 11 86

(72) Autor vynálezu KOHLHAAS FOLKER dr., HOCHHEIM/M., MEININGER FRITZ dr., FRANKFURT/M.,
STEUERNAGEL HANS HELMUT dr., KELKHEIM (NSR)
(73) Majitel patentu HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT, FRANKFURT/M. (NSR)

(54) Způsob výroby monoazosloučenin rozpustných ve vodě

Vynález se týká způsobu výroby monoazosloučenin rozpustných ve vodě obecného vzorce 1.

Byly nalezeny nové monoazosloučeniny rozpustné ve vodě obecného vzorce 1



v němž

- D znamená fenylovou skupinu, která je substituována 1, 2 nebo 3 substituenty, přičemž tyto substituenty jsou buď 2 sulfoskupiny, 2 karboxyskupiny, 2 alkylové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, 2 alkoxy skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, 1 atom bromu a 2 atomy chloru nebo 1 skupina vzorce $-SO_2-Z$, kde Z má dále uvedený význam a alespoň jedním z těchto substituentů je karboxyskupina, tiosulfatoskupina, fosfatoskupina, sulfatoskupina nebo/a sulfoskupina jako skupina způsobující rozpustnost ve vodě, nebo znamená naftylovou skupinu, která je substituována 1, 2 nebo 3 substituenty, přičemž tyto substituenty jsou 3 sulfoskupiny, nebo 1 skupina vzorce $-SO_2-Z$, kde Z má dále uvedený význam,
- Z znamená beta-hydroxyetylovou skupinu nebo výhodně skupinu Y dále uvedeného významu;
- M znamená atom vodíku nebo ekvivalent jednomocného, dvojmocného nebo trojmocného kovu hlavních skupin periodického systému, jako zejména alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, jako například sodíku, draslíku a vápníku;
- R znamená metylovou skupinu, karboxyskupinu vzorce COOM, kde M má shora uvedený význam,

nebo alkoxykarbonylovou skupinu se 2 až 5 atomy uhlíku, jako metoxykarbonylovou skupinu a etoxykarbonylovou skupinu;

R^1 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, jako zejména metylovou skupinu nebo etylovou skupinu;

R^2 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, jako etylovou skupinu a zejména metylovou skupinu, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, jako etoxy skupinu a zejména metoxy skupinu, nebo atom chloru;

R^3 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, jako etylovou skupinu a zejména metylovou skupinu, nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, jako etoxy skupinu a zejména metoxy skupinu, přičemž substituenty R^1 , R^2 , R^3 a R mohou být stejné nebo navzájem rozdílné;

Y znamená vinylovou skupinu nebo etylovou skupinu, která obsahuje v beta-poloze zbytek, který je alkalický eliminovatelný jako aniont, jako například beta-tiosulfatoetylovou skupinu (odpovídající vzorci $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{SO}_3\text{M}$, kde M má shora uvedený význam), beta-fosfatoetylovou skupinu (odpovídající vzorci $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OPO}_3\text{M}_2$, kde M má shora uvedený význam), beta-chloretylovou skupinu nebo beta-acetyloxyetylovou skupinu nebo výhodně beta-sulfatoetylovou skupinu (odpovídající vzorci $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{M}$, kde M má shora uvedený význam);

Hal znamená atom chloru nebo atom fluoru.

Nové azosloučeniny se mohou vyskytovat jak v kyselé formě tak také ve formě svých solí. Výhodné jsou tyto látky ve formě solí, zejména ve formě solí s alkalickými kovy a kovy alkalických zemin, a ve formě těchto solí nacházejí také výhodně použití k barvení (zde i v následující části se rozumí v obecném smyslu a včetně potiskování) materiálů obsahujících hydroxylové skupiny nebo/a karboxamid skupiny, zejména vláknitých materiálů.

Ze sloučenin podle vynálezu jsou výhodné sloučeniny, ve kterých zbytek Y znamená beta-sulfatoetylovou skupinu. Dále je nutno jako výhodné zdůraznit sloučeniny podle vynálezu, ve kterých D znamená fenylovou skupinu nebo naftylovou skupinu, přičemž obě tyto skupiny jsou substituovány v orto-poloze k azoskupině sulfoskupinou a ještě mohou být substituovány jednou nebo dvěma dalšími sulfoskupinami. Z těchto jsou výhodné zejména sloučeniny, ve kterých D znamená 2-sulfofenylovou skupinu.

Vedle těchto azosloučenin podle vynálezu, které jsou v diezosložce substituovány pouze sulfoskupinou, je však možno zdůraznit zejména také sloučeniny, ve kterých D znamená fenylovou skupinu, která je substituována jednou nebo dvěma sulfoskupinami nebo/a jednou karboxyskupinou, a která může být dále ještě substituována jedním nebo dvěma substituenty zvolenými ze skupiny tvořené chlorem, bromem, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, a alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku.

Z azosloučenin podle vynálezu nutno rovněž jako zvláště zajímavé uvést sloučeniny, ve kterých zbytek D obsahuje jako substituent také skupinu vzorce $-\text{SO}_2-\text{Z}$, kde Z má shora uvedený význam.

Z monozosloučenin podle vynálezu mají zvláštní význam jednotlivé sloučeniny, které jsou popsány v příkladech 1 (popřípadě 3), 4, 7 a 82.

Předmětem vynálezu je způsob výroby shora uvedených a definovaných monozosloučenin obecného vzorce I, který spočívá v tom, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce II

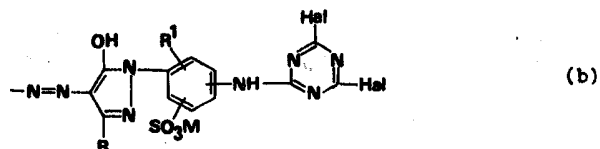
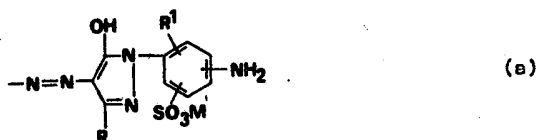
D - A

(II)

v němž

D má shora uvedený význam a

A znamená aminoskupinu $-\text{NH}_2$ nebo skupinu obecného vzorce (a) nebo (b)



ve kterých

R, R¹, M a Hal mají shore uvedené významy,

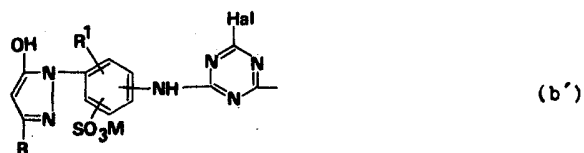
v případě aminu vzorce II, v němž A znamená uvedenou aminoskupinu, po jeho diazotaci na diazoniovou sůl, se sloučeninou obecného vzorce III



v němž

R², R³ a Y mají shore uvedené významy a

B znamená atom vodíku nebo skupinu obecného vzorce (b') nebo (c')



ve kterých

R, R¹, M a Hal mají shore uvedené významy,

příčemž A znamená aminoskupinu, když B znamená skupinu vzorce (b'), A znamená skupinu vzorce (a), když B znamená skupinu vzorce (c') a A znamená skupinu vzorce (b), když B znamená vodík.

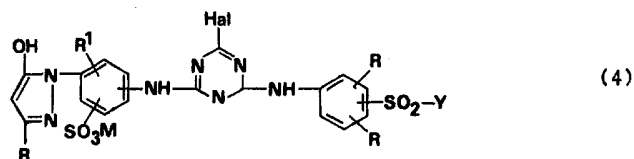
Shore uvedený postup podle vynálezu lze blíže objasnit konkrétním provedením, které spočívá v tom, že se diazoniová sloučenina aminu obecného vzorce 3



(3)

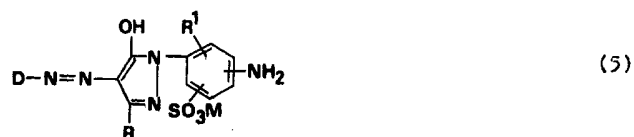
v němž

D má shora uvedený význam,
kopuluje s derivátem pyrazolonu obecného vzorce 4



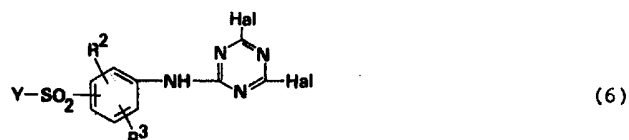
v němž

Hal, R, R¹, R², R³, M a Y mají shora uvedené významy, nebo se aminosložčenina obecného vzorce 5



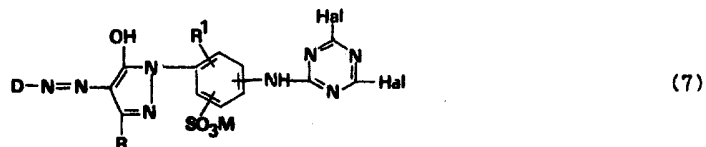
v němž

D, R, R¹ a M mají shora uvedené významy,
nechá reagovat s derivátem dihalogentriazinu obecného vzorce 6



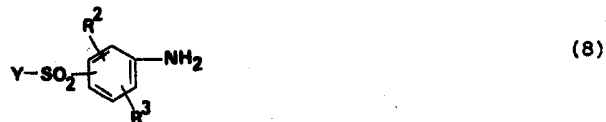
v němž

Hal, R², R³ a Y mají shora uvedené významy, nebo se szoderivát dihalogentriazinu obecného vzorce 7



v němž

Hal, D, R, R¹ a M mají shora uvedené významy,
nechá reagovat s aminosložčeninou obecného vzorce 8



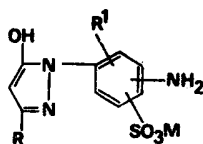
v němž

R², R³ a Y mají shora uvedené významy,
přičemž se reakční složky volí vždy tak, aby vznikla azosložčenina odpovídající obecnému vzorci 1 obsahovala alespoň jednu skupinu vzorce -SO₂-Y.

Ve výchozích sloučeninách obecných vzorců 3, 4, 5, 6, 7 a 8 může zbytek Y (který může být přítomen ve skupině D ve formě zbytku Z) znamenat také beta-hydroxyetylovou skupinu. Takto vyrobitelné sloučeniny odpovídající obecnému vzorci 1, v němž pak Y nebo Z nebo oba tyto zbytky znamenají beta-hydroxyetylovou skupinu, se dají převést pomocí odpovídajícího esterifikačního nebo acylačního činidla analogicky podle známých způsobů na odpovídající sloučeniny podle vynálezu obecného vzorce 1, v němž Y popřípadě Z znamená etylovou skupinu, která je v poloze beta substituována zbytkem esteru. Jako esterifikace je přitom výhodná sulfatace, tj. převedení beta-hydroxyetylové skupiny na beta-sulfatoetylovou skupinu analogicky podle četných způsobů známých z literatury, přičemž se jako sulfatačního činidla používá výhodně koncentrované sírové kyseliny nebo sírové kyseliny, která obsahuje oxid sírový.

Tato esterifikace, výhodně sulfatace, je nutná v případě, kdy Y ve výchozích sloučeninách vzorců 4, 6 a 8 znamená beta-hydroxyetylovou skupinu.

Kopulační složky obecného vzorce 4, které slouží jako výchozí látky, se mohou vyrábět analogicky podle známých způsobů, například reakcí aminosloučenin obecného vzorce 9

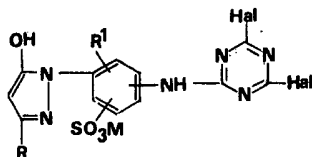


(9)

v němž

R, R¹ a M mají shora uvedený význam,

s derivátem dichlortriazinu shora uvedeného a definovaného obecného vzorce 6 nebo reakcí nejprve s kyanurchloridem (2,4,6-trichlor-1,3,5-triazinem) nebo kyanurchloridem (2,4,6-trifluor-1,3,5-triazinem) za vzniku sloučeniny obecného vzorce 10



(10)

v němž

R, R¹, M a Hal mají shora uvedené významy,

a tato sloučenina se potom uvádí v reakci s aminem shora uvedeného a definovaného obecného vzorce 8.

Aminososloučeniny obecného vzorce 5, které slouží jako výchozí látky, se dají rovněž vyrábět analogicky podle známých způsobů tím, že se například sloučenina shora definovaného obecného vzorce 3 diazotuje a získaná diazoniová sloučenina se kopuluje s derivátem pyrazolonu shora uvedeného a definovaného obecného vzorce 9.

Rovněž se tak mohou vyrábět analogicky podle známých způsobů deriváty dihalogentriazinu obecného vzorce 6, které slouží jako výchozí látky, například reakcí kyanurchloridu nebo kyanurfluoridu s aminem obecného vzorce H₂N-D-SO₂-Y, kde D a Y mají shora uvedený význam.

Syntéze derivátu dihalogentriazínu obecného vzorce 7 se může provádět analogicky podle známých způsobů kondenzací kyanurchloridu nebo kyanurfluoridu s aminososloučeninou shora uvedeného a definovaného obecného vzorce 5 nebo reakcí diazoniové sloučeniny aminu shora uvedeného a definovaného obecného vzorce 3 s derivátem pyrazolonu shora uvedeného a definovaného obecného vzorce 10.

Jak reakce kyanurchloridu nebo kyanurfluoridu s aminosloženinou obecného vzorce 5 za vzniku sloučeniny obecného vzorce 7 tak i reakce kyanurchloridu nebo kyanurfluoridu s aminosloženinou obecného vzorce 8 za vzniku sloučeniny obecného vzorce 6 se může provádět v organickém nebo vodně-organickém prostředí. Výhodně se daří ve vodném prostředí za přítomnosti činidel vázajících kyseliny, jako uhličitánů alkalických kovů a kovů alkalických zemin, hydrogenuhličitánů a hydroxidů alkalických kovů a kovů alkalických zemin nebo octanů alkalických kovů, přičemž alkalickými kovy a kovy alkalických zemin jsou výhodně sodík, draslík a vápník. Činidla vázajícími kyselinu jsou rovněž terciární aminy, jako například pyridin nebo triethylamin nebo chinolin. Účelný může být dále přídavek malého množství na trhu obvyklého smáčedla. Tyto kondenzační reakce se provádějí při teplotě mezi -10 a $+40$ °C, výhodně mezi -10 a $+30$ °C, zejména výhodně při teplotě mezi 0 °C a $+10$ °C, jakož i při pH mezi $1,0$ a $7,0$, zejména při pH mezi $3,0$ a $6,0$.

Reakce dihalogentriszinyaminoderivátů obecných vzorců 6, 7 a 10 podle vynálezu s příslušnými aminosloženinami obecných vzorců 5, 8 nebo 9 za vzniku sloučenin obecného vzorce 1, popřípadě ze vzniku meziproductů obecného vzorce 4 se může rovněž provádět v organickém nebo vodně-organickém prostředí. Výhodně se však provádí ve vodném prostředí, přičemž se podle potřeby přidává činidlo vázající kyseliny, jako jsou uvedena shora. Dále může být účelný přídavek malého množství na trhu obvyklého smáčedla. Reakce aminogrup s chlorem nebo fluorem derivátů triszinu při postupu podle vynálezu se provádí výhodně při teplotě mezi 0 a 60 °C, zejména výhodně mezi 10 a 50 °C, a při hodnotě pH mezi 2 a 9 , zejména mezi 3 a 8 .

Diazotace aminosloženin obecného vzorce 3 se provádí analogicky podle známých způsobů, například ve vodně-organickém a především ve vodném, kyselém prostředí působením kyseliny dusité. Reakce diazoniových sloučenin s deriváty pyrezolonu obecných vzorců 4 popřípadě 9 nebo 10 se rovněž provádí analogicky podle známých způsobů, například ve vodně-organickém, převážně však ve vodném prostředí, ve slabě kyselém až neutrálním, popřípadě velmi slabě alkalickém rozmezí pH.

Jako aminosloženiny obecného vzorce 3, které mohou sloužit jako diazosložky k výrobě sloučenin podle vynálezu, lze uvést například:

- 1-aminobenzen-2-sulfonová kyselina,
- 1-aminobenzen-3-sulfonová kyselina,
- 1-aminobenzen-4-sulfonová kyselina,
- 2-amino-4-sulfobenzová kyselina,
- 2-amino-5-sulfobenzová kyselina,
- 4-amino-2-sulfobenzová kyselina,
- 4-aminotoluen-2-sulfonová kyselina,
- 4-aminotoluen-3-sulfonová kyselina,
- 2-aminotoluen-4-sulfonová kyselina,
- 2-aminotoluen-5-sulfonová kyselina,
- 2-aminotoluen-4-karboxylová kyselina,
- antrenilová kyselina,
- 4-aminobenzoová kyselina,
- 2-aminoanisol-4-sulfonová kyselina,
- 2-aminoanisol-5-sulfonová kyselina,
- 4-aminoanisol-2-sulfonová kyselina,
- 4-aminoanisol-3-sulfonová kyselina,
- 3-chlor-2-aminotoluen-5-sulfonová kyselina,
- 4-chlor-2-aminotoluen-5-sulfonová kyselina,
- 5-chlor-2-aminotoluen-3-sulfonová kyselina,
- 5-chlor-2-aminotoluen-4-sulfonová kyselina,
- 6-chlor-2-aminotoluen-4-sulfonová kyselina,
- 6-chlor-3-aminotoluen-4-sulfonová kyselina.

2,5-disulfoenilin,
2,4-disulfoenilin,
3,5-disulfoenilin,
2-aminotoluen-3,5-disulfonová kyselina,
2-aminotoluen-4,5-disulfonová kyselina,
2-aminotoluen-4,4-disulfonová kyselina,
4-aminotoluen-2,5-disulfonová kyselina,
2-(3'-sulfo-4'-aminofenyl)-6-metylbenzotiazol-7-sulfonová kyselina,
4-nitro-4'-aminostilben-2,2'-disulfonová kyselina,
2-aminonaftalen-1-sulfonová kyselina,
2-aminonaftalen-5-sulfonová kyselina,
2-aminonaftalen-6-sulfonová kyselina,
2-aminonaftalen-7-sulfonová kyselina,
2-aminonaftalen-8-sulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-2-sulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-3-sulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-4-sulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-5-sulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-6-sulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-7-sulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-8-sulfonová kyselina,
2-aminonaftalen-4,8-disulfonová kyselina,
2-aminonaftalen-6,8-disulfonová kyselina,
2-aminonaftalen-1,5-disulfonová kyselina,
2-aminonaftalen-1,7-disulfonová kyselina,
2-aminonaftalen-5,7-disulfonová kyselina,
2-aminonaftalen-3,6-disulfonová kyselina,
2-aminonaftalen-3,7-disulfonová kyselina,
2-aminonaftalen-4,7-disulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-2,4-disulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-2,5-disulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-3,6-disulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-3,7-disulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-3,8-disulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-4,6-disulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-4,7-disulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-4,8-disulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-4,7-disulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-6,8-disulfonová kyselina,
2-aminonaftalen-3,6,8-trisulfonová kyselina,
2-aminonaftalen-4,6,8-trisulfonová kyselina,
2-aminonaftalen-1,5,7-trisulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-2,4,7-trisulfonová kyselina,
1-aminonaftalen-1,5,7-trisulfonová kyselina,
1-aminononftalen-2,4,7-trisulfonová kyselina,
1-aminononftalen-2,4,8-trisulfonová kyselina,
1-aminononftalen-3,5,7-trisulfonová kyselina,
1-aminononftalen-3,6,8-trisulfonová kyselina,
1-aminononftalen-4,6,8-trisulfonová kyselina,
1-amino-3-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
1-amino-2-metoxi-5-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
1-amino-2-metoxi-4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
1-amino-2-metyl-5-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
1-amino-2-metyl-4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
1-amino-4-metoxi-5-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
1-amino-4-metyl-5-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,

1-amino-2-metoxi-5-metyl-4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
 1-amino-2,5-dimetoxi-4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)-benzen,
 1-amino-2,4-dimetoxi-5-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
 1-amino-2-metyl-5-metoxi-4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
 2-chlor-1-amino-5-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
 4-chlor-1-amino-2-metyl-3-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
 5-chlor-1-amino-2-metoxi-4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen a
 1-amino-4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen-2-sulfonová kyselina,

jakož i odpovídající beta-tiosulfatoethylsulfonyl-, beta-fosfatoethylsulfonyl-, beta-chlor-ethylsulfonyl-, beta-acetoxyethylsulfonyl a vinylsulfonyl-deriváty a popřípadě beta-hydroxyethylsulfonyl-deriváty těchto beta-sulfatoethylsulfonylových sloučenin, dále pak výhodně 1-amino-4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen a jeho odpovídající tiosulfatoethyl-, fosfatoethyl-, chlorethyl-, acetoxyethyl- a vinyl-deriváty a popřípadě beta-hydroxyethyl-deriváty.

Jako aminoderiváty obecného vzorce 8, které slouží jako výchozí látky k výrobě sloučenin podle vynálezu, lze uvést například:

1-amino-3-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
 1-amino-2-metoxi-5-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
 1-amino-2-metoxi-4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
 1-amino-2-metyl-5-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
 1-amino-2-metyl-4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
 1-amino-4-metoxi-5-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
 1-amino-4-metyl-5-(sulfatoethylsulfonyl)benzen,
 1-amino-2-metoxi-5-metyl-4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
 1-amino-2,5-dimetoxi-4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
 1-amino-2,4-dimetyl-5-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
 1-amino-2-metyl-5-metoxi-4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
 2-chlor-1-amino-5-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
 4-chlor-1-amino-2-metyl-3-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,
 5-chlor-1-amino-2-metoxi-4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen,

jakož i odpovídající beta-tiosulfatoethylsulfonyl-, beta-fosfatoethylsulfonyl-, beta-chlor-ethylsulfonyl-, beta-acetoxyethylsulfonyl- a vinylsulfonyl-deriváty a popřípadě beta-hydroxyethylsulfonyl-deriváty těchto beta-sulfatoethylsulfonylových sloučenin, dále výhodně 1-amino-4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)benzen a jeho odpovídající tiosulfatoethyl-, fosfatoethyl-, chlorethyl-, acetoxyethyl- a vinyl-deriváty a popřípadě beta-hydroxyethyl-deriváty.

Jako deriváty pyrazolonu odpovídající obecnému vzorci 9, které slouží jako výchozí látky pro výrobu szosloučenin podle vynálezu, lze uvést například:

1-(3-amino-6-sulfofenyl)-3-metyl-5-pyrazolon,
 1-(4-amino-3-sulfofenyl)-3-metyl-5-pyrazolon,
 1-(4-amino-2-sulfofenyl)-3-metyl-5-pyrazolon,
 1-(3-amino-6-sulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina,
 1-(4-amino-3-sulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina,
 1-(3-amino-5-sulfo-6-metylphenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina,
 1-(2-metyl-3-amino-5-sulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina,
 1-(2-metyl-3-amino-5-sulfofenyl)-3-metyl-5-pyrazolon,
 1-(3-amino-5-sulfo-6-metylphenyl)-3-metyl-5-pyrazolon a
 1-(4-metyl-2,5-disulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina.

Oddělování a izolace sloučenin obecného vzorce 1, vyrobených postupem podle vynálezu, z reakční směsi se může provádět obecně známými metodami, jako například buď vysrážením z reakční směsi pomocí elektrolytů, jako například chloridu sodného nebo chloridu draselného, odpařením reakčního roztoku, například sušením za rozprašování, přičemž se k tomuto reakčnímu roztoku může přidávat pufující látka.

Sloučeniny obecného vzorce 1 vyráběné postupem podle vynálezu jsou reaktivní vůči vláknům a mají velmi dobré vlastnosti jako barviva. Mohou se tudíž používat k barvení (včetně potiskování) materiálů obsahujících hydroxylové skupiny nebo/a karboxamidogrupy. Používat se mohou také roztoky sloučenin podle vynálezu, které vznikají při syntéze, popřípadě po přidavku pufru, popřípadě také po zahuštění a to přímo jako kapalné přípravky pro barvářské použití.

Předmětem předloženého vynálezu je tudíž také použití sloučenin obecného vzorce 1 podle vynálezu k barvení (včetně potiskování) materiálů obsahujících hydroxylové skupiny nebo/a karboxamidogrupy popřípadě způsoby k jejich použití na těchto substrátech.

Tyto materiály přicházejí v úvahu ve formě vláknitých materiálů, zejména ve formě textilních vláken, jako přízí, návinů a tkanin. Přitom se může postupovat analogicky podle známých postupů tím, že se monozosloučenina obecného vzorce 1 aplikuje v rozpuštěné formě na substrát nebo se jí substrát impregnuje a poté se na tomto materiálu nebo v tomto materiálu fixuje, popřípadě za účinku tepla nebo/a popřípadě působením alkalicky účinného činidla.

Materiály obsahující hydroxylové skupiny jsou představovány materiály přírodního nebo syntetického původu, jako například vláknitými materiály z celulózy nebo materiály z regenerované celulózy a polyvinylalkoholy. Celulóзовými vláknitými materiály jsou výhodně bavlna, avšak také další rostlinná vlákna, jako len, konopí, juta a vlákna ráemie. Regenerovanými celulóзовými vlákny jsou například viskóзовá stříž a viskóзовé umělé hedvábí.

Materiály obsahující karboxamidogrupy jsou například syntetické a přírodní polyamidy a polyuretany, zejména ve formě vláken, například vlna a další živočišná vlákna, hedvábí, usně, polyamid-6,6, polyamid-6, polyamid-11 a polyamid-4.

Sloučeniny obecného vzorce 1 vyráběné postupem podle vynálezu se dají na uvedené substráty, zejména na uvedené vláknité materiály aplikovat a fixovat aplikačními technikami známými pro barviva, která jsou rozpustná ve vodě, zejména pro barviva rozpustná ve vodě a reaktivní vůči vláknům. Takovéto vybarvovací afixovací postupy jsou popsány v literatuře na četných místech.

Tak se pomocí těchto barviv získá na celulóзовých vláknech vytahovacími postupy z dlouhé lázně za použití nejraznějších prostředků vázajících kyseliny a popřípadě neutrálních solí, jako chloridu sodného nebo síranu sodného, velmi dobrých výtěžností barviva, jakož i vynikající barevné skladby. Barvení se provádí výhodně ve vodné lázni při teplotách mezi 60 a 105 °C, popřípadě při teplotách až do 120 °C za tlaku a popřípadě v přítomnosti obvyklých barvářských pomocných přípravků. Může se přitom postupovat tak, že se materiál vnese do teplé lázně a tato lázeň se pozvolna zahřívá na požadovanou teplotu barvení a barvicí proces se dokončí při této teplotě. Neutrální soli, které urychlují vytahování barviva, se mohou do lázně přidávat popřípadě teprve také až po dosažení teploty, při které se provádí vlastní barvení.

Klocovacím postupem se na celulóзовých vláknech dosahuje rovněž výtečných výtěžností barviva a velmi dobré barevné skladby, přičemž se fixace může provádět prodlevou při teplotě místnosti nebo za zvýšené teploty, například až do asi 60 °C, pečením nebo suchým teplem obvyklým způsobem.

Rovněž podle obvyklých tiskařských postupů pro celulózo-
vá vlákna, které se mohou provádět jednofázově například potiskováním tiskací pastou obsahující hydrogenuhličit-
nan sodný nebo jiné činidlo vázající kyselinu a následujícím pečením při teplotách 100 až
103 °C nebo dvoufázově, například potiskováním neutrální nebo slabě kyselou tiskařskou
barvou a následující fixací vedením potištěného materiálu horkou alkalickou lázní obsa-
hující elektrolyt nebo překlácováním potištěného materiálu pomocí alkalické klocovací
lázně obsahující elektrolyt a následující prodlevou nebo pečením nebo působením suchého
tepla na tento překlácovaný materiál, se získají barevně intenzivní tisky s dobrým stavem
kontur a s jasným bílým fondem, kvalita těchto tisků zůstává i v důsledku měnících se
podmínek fixace prakticky neovlivněna.

Při fixaci pomocí suchého tepla podle obvyklých termofixačních postupů se používá
horkého vzduchu o teplotě 120 až 200 °C. Vedle obvyklé vodní páry o teplotě 101 až 103 °C
lze používat také přehřáté páry a tlakové páry o teplotách až do 160 °C.

Činidla vázající kyselinu a činidla způsobující fixaci sloučeniny vzorce 1 na
celulózo-
vá vlákna jsou například ve vodě rozpustné bazické soli alkalických kovů a popřípadě
kovů alkalických zemin a anorganickými nebo organickými kyselinami nebo sloučeninami, které
za tepla uvolňují alkálii. Uvést nutno zejména hydroxidy alkalických kovů a soli alkalických
kovů odvozené od slabých až středně silných anorganických nebo organických kyselin,
přičemž ze sloučenin alkalických kovů lze uvést výhodně sloučeniny sodné a sloučeniny
draselné. Takovými činidly vázajícími kyseliny jsou například hydrogenuhličit-
nan sodný, uhličit-
nan draselný, mravenčen sodný, kyselý fosforečnan sodný, střední fosforečnan sodný,
natriumtrichloracetát, vodní sklo nebo fosforečnan sodný.

Působením činidel vázajících kyselinu na sloučeniny podle vynálezu, popřípadě za
účinkem tepla, se sloučeniny podle vynálezu (barviva) chemicky vážou na celulózo-
vá vlákna; na těchto vláknitých materiálech se při použití barvářských a tiskařských postupů vyznačují
sloučeniny podle vynálezu velmi vysokou výtežností fixace. Vybarvení na celulózo-
vých vláknech vykazují po obvyklém dodatečném působení vymáčkáním za účelem odstranění nefi-
xovaných podílů barviva výtečné mokré stálosti a navíc se nefixované podíly barviva snadno
dají vymýt vzhledem k jejich dobré rozpustnosti ve studené vodě.

Barvení polyuretanových a nebo přírodních nebo syntetických polyamidových vláken se
provádí obvykle z kyselého prostředí. Tak lze například přidávat do barvicí lázně kyselinu
octovou nebo/a síran amonný nebo/a kyselinu octovou a octan amonný nebo octan sodný, aby
se dosáhlo žádané hodnoty pH. Aby se dosáhlo upotřebitelné rovnoměrnosti vybarvení,
doporučuje se přidávat obvyklé pomocné egalizační prostředky, jako například prostředky
na bázi reakčního produktu kysenurchloridu s trojnásobným molárním množstvím aminobenzen-
sulfonové kyseliny nebo/a aminonafthalensulfonové kyseliny nebo na bázi reakčního produktu
například stearyleminu a etylenoxidem. Zpravidla se materiál určený k barvení zavádí při
teplotě asi 40 °C do lázně, tam se nějaký čas udržuje v pohybu, barvicí lázeň se potom
upraví na požadovanou slabě kyselou, výhodně přidávkou kyseliny octové slabě kyselou hodno-
tu pH a vlastní barvení se provádí při teplotě mezi 60 a 98 °C. Barvení se může provádět
také při teplotě varu při teplotách až do 120 °C (za tlaku).

Vybarvení a tisky, kterých se dosahuje za použití sloučenin obecného vzorce 1 podle
vynálezu, mají zelenavě žluté až žluté odstíny a vyznačují se zpravidla vysokou barevnou
intenzitou a jasným barevným odstínem. Zejména pak mají vybarvení a tisky na vláknitých
materiálech z celulózy velmi dobrou stálost na světle a dobré až velmi dobré mokré stálosti,
jako například dobré až velmi dobré stálosti v prádle, dobrou stálost v chlorové vodné lázni,
ve velšce, ve vodě, při přebarvování a v potu, dále dobrou stálost plizování, v žehlení
a při otěru.

Zvláštní význam má použití sloučenin obecného vzorce 1 podle vynálezu také pro barvení
vlny za využití reaktivity vůči vláknům. Zejména se dá barvit také vlna s neplstivou úpravou

nebo vlna s málo plstivou úpravou (srov. například H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer, Verlag, 3. vydání (1972), str. 295 až 299, zejména vlna upravená tzv. Herco-settovým postupem (str. 298); J. Soc. Dyers and Colourists 1972, 93 až 99, a 1975, 33 až 44) s velmi dobrými stálostmi.

Způsob barvení vlny se přitom provádí obvyklým a známým způsobem barvení tím, že se sloučenina obecného vzorce I reaktivní vůči vláknům aplikuje výhodně nejprve z kyselé barvicí lázně o hodnotě pH od asi 3,5 do 5,5 za kontroly pH vytahovacím postupem a na konci doby barvení se hodnota pH posune do neutrální a popřípadě slabě alkalického rozsahu až do hodnoty pH 8,5, aby se zejména při požadovaném dosažení vysokých sytostí barvy dosáhlo úplné reaktivní vazby mezi tímto barvivem vzorce I a vláknem. Současně se nereaktivně vázaný podíl barviva uvolní.

Zde popsaný způsob platí také pro barvení vláknitých materiálů z jiných přírodních polyamidů nebo ze syntetických polyamidů a polyuretanů. Barvení se provádí při teplotách do 60 do 100 °C, může se však provádět také v uzavřených zařízeních, pro barvení při teplotách až do 106 °C. Vzhledem k tomu, že rozpustnost sloučenin obecného vzorce I ve vodě je velmi dobrá, dají se tyto sloučeniny používat také s výhodou při obvyklých kontinuálních způsobech barvení.

Sytost vybarvení dosahovaná za použití sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu je velmi vysoká. Uvedené sloučeniny poskytují na vláknitých materiálech, zejména při reaktivním barvení vlny, jasné, zelenavě žluté až žluté odstíny vybarvení. Při použití teplot 100 až 106 °C při barvení lze zjistit vysoký stupeň vyčerpání lázně.

U vybarvení dosahovaných pomocí sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu lze upustit od jinek obvyklého dodatečného působení amoniaku na vybarvované zboží. Ve srovnání se strukturálně podobnými, známými barvivy, vykazují barviva podle vynálezu překvapivým způsobem velmi dobrou barevnou skladbu, přičemž se dosahuje brilantních odstínů i v sytých tónech. Kromě toho vykazují velmi dobrou schopnost kombinace s dalšími barvivy vlny reaktivními vůči vláknům, která umožňuje překvapivě rovnoměrné vybarvování vláken. Rovněž tak lze pomocí sloučenin podle vynálezu rovnoměrně vybarvovat materiál z vlněných vláken různé provenience. Ke zlepšení egality lze popřípadě přidávat pomocná egalizační činidla, jako například N-metyltaurin.

Za použití obvyklých barvářských pomocných prostředků, které mají afinitu vůči vláknům, skýtají sloučeniny podle vynálezu rovnoměrné vybarvení také na vlně s neplstivou úpravou nebo se slabou plstivou úpravou. U světlých až středních barevných odstínů je možno dosáhnout i bez dodatečného působení amoniakem velmi dobré úrovně stálosti ze mokra, přičemž se však popřípadě výhodně může používat dodatečného působení amoniakem. Vedle vysoké stálosti těchto vybarvení vlny na světle nutno uvést ještě jakožto velmi dobré mokré stálosti zejména výtečnou stálost v potu ze alkalických podmínek a velmi dobrou stálost v prádle při 60 °C, a to i u vybarvení s vysokými intenzitami barevných odstínů.

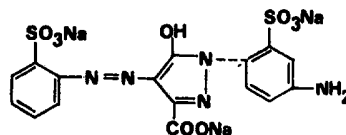
Následující příklady slouží k objasnění vynálezu. Díly jsou míněny díly hmotnostní, údaje se vztahují na procenta hmotnostní, pokud není uvedeno jinak. Díly hmotnostní jsou ku dílům objemovým v poměru jako kg:litru.

Sloučeniny popisované v příkladech provedení pomocí vzorců jsou uváděny ve formě volných kyselin; obecně se tyto sloučeniny vyrábějí a izolují ve formě svých solí, jako zejména ve formě sodných nebo draselných solí a ve formě solí se používají tyto sloučeniny také k barvení. Rovněž tak se mohou používat při syntéze výchozí látky uváděné v následujících příkladech, zejména příkladech, které jsou shrnuty ve formě tabulky, ve formě volné kyseliny, a to jako takové nebo ve formě svých solí, výhodně solí s alkalickými kovy, jako solí sodných nebo draselných.

P ř í k l a d 1

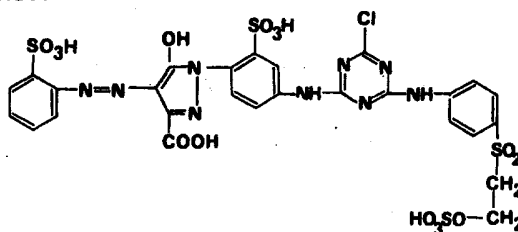
a) Vodný roztok shodnotou pH 6 až 7, 57 dílů 1-amino-4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)-benzenu ve 300 dílech vody se nechá přitéci do suspenze 38,6 dílu kyenurchloridu a 1 dílu smáčedle obvyklého na trhu v 50 dílech vody a 200 dílech ledu. Pomocí hydrogenuhlíčitanu sodného se po dobu acylační reakce udržuje hodnota pH mezi 2 a 4, zatímco se směs intenzivně míchá při teplotě mezi 0 a 10 °C. Konverze je vyšší než 99 %.

b) 1 000 dílů objemových vodného neutrálního roztoku 97 dílů aminosozsloučeniny vzorce



(vyrobené kopulací diazotované aminobenzen-2-sulfonové kyseliny s 1-(4-amino-2-sulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylovou kyselinou) se přidá k suspenzi vyrobené podle odstavce a). Po dobu 2 hodin se reakční teplota zvýší na 40 až 45 °C a reakční směs se míchá asi 3 hodiny při teplotě mezi 40 a 45 °C až do ukončení acylační reakce. Pomocí hydrogenuhlíčitanu sodného se hodnota pH udržuje mezi 5 a 5,5.

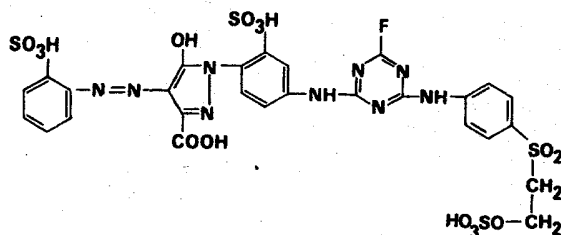
Takto vyrobená azosloučenina podle vynálezu se izoluje obvyklým způsobem, například odpařením neutrálního roztoku nebo sušením za rozprašování nebo vysolením pomocí soli elektrolytu, jako například chloridu sodného nebo chloridu draselného. Získá se žlutý prášek, který obsahuje sůl sloučeniny dále uvedeného vzorce, jako sůl sodnou nebo/a draselnou sloučeniny vzorce



Tato azosloučenina podle vynálezu má velmi dobré vlastnosti jako barvivo a poskytuje na materiál uvedených v popisu, jako zejména na vláknitých materiálech z celulózy, například z bavlny, pomocí aplikačních a fixačních metod obvyklých v technice, zejména pro barviva reaktivní vůči vláknům, barevně intenzivní, zelenavě žluté vybarvení a tisky s dobrou stálostí na světle a s dobrými mokrymi stálostmi, jako zejména s dobrou stálostí v prádle, ve vaře, při přebírování, v chlorové vodné lázni a v potu.

P ř í k l a d 2

Suspenze 57 dílů (4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)anilinu ve 300 dílech vody se upravit na hodnotu pH 4,0 a pomocí ledu se ochladí na teplotu mezi -2 °C a 0 °C. Ze intenzivního míchání se potom přidá 32 dílů 2,4,6-trifluor-1,3,5-triazinu (kyenurfluoridu), přičemž se současně pomocí vodného roztoku hydrogenuhlíčitanu sodného udržuje hodnota pH při 3,5. Po několika minutách již nelze prokázat přítomnost aminu, a suspenze se potom stejným způsobem jako je popsán v příkladu 1b), avšak v tomto případě při teplotě mezi 10 a 20 °C, nechá reagovat s trojsodnou solí aminosozsloučeniny, která je uvedena v příkladu 1b). Po izolaci se získá žlutý prášek, který vedle soli elektrolytu obsahuje sůl sloučeniny dále uvedeného vzorce s alkalickým kovem, jako sůl sodnou nebo/a sůl draselnou sloučeniny vzorce



Tato azosloučenina podle vynálezu vykazuje jako barvivo velmi dobré vlastnosti barviva reaktivního vůči vláknům a vybarvuje například vláknité materiály z celulózy v barevně intenzivních, zelenavě žlutých odstínech pomocí aplikačních a fixačních metod obvyklých v technice. Získaná vybarvení a získané tisky vykazují velmi dobré stálosti na světle a mokré stálosti, jako například dobrou stálost v prádle, dobrou stálost ve valše, v potu, při přebarvování a v chlorové vodné lázni.

P ř í k l a d 3

a) 1 000 dílů objemových vodného neutrálního roztoku 97 dílů výchozí aminoszosloučeniny používané v příkladu 1b), ochlazeného na teplotu pod 10 °C, se nechá přitéci k suspenzi z 38,6 dílu kyanurchloridu v 50 dílech vody a 200 dílech ledu. Tato reakční směs se intenzivně míchá asi 4 hodiny při teplotě mezi 0 a 10 °C, přičemž se hodnota pH udržuje pomocí hydrogenuhličitanu sodného při 3,5 až 4,5 až do ukončení acylační reakce.

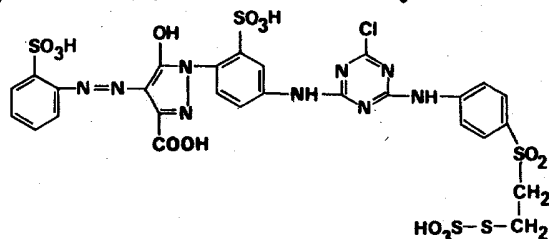
b) 400 dílů objemových vodného, neutrálního roztoku 50 dílů 4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)anilinu se pomalu za míchání přidá k reakční směsi, která byla připravena podle odstavce a). Reakční teplota se během 2 hodin zvýší na 40 až 45 °C a reakční směs se ještě asi 12 hodin dále míchá při teplotě 40 až 50 °C, přičemž se hodnota pH udržuje pomocí uhličitanu sodného mezi 4,5 a 6,5.

Takto vyrobená azosloučenina podle vynálezu se izoluje obvyklým způsobem. Je shodná s azosloučeninou podle vynálezu vyrobenou podle příkladu 1 a vykazuje stejně dobré barvářské vlastnosti a dobré stálosti jako tato azosloučenina z příkladu 1.

P ř í k l a d 4

Syntetizuje se azosloučenina podle vynálezu podle údajů obsežených v příkladu 1, nahradí se však v příkladu 1a) používaný 4-(beta-sulfatoethylsulfonyl)anilin 60 díly 4-(beta-tiosulfatoethylsulfonyl)anilinu.

Po zpracování reakčního roztoku a po izolaci se získá prášek, který vedle elektrolytu obsahuje sůl sloučeniny dále uvedeného vzorce s alkalickým kovem

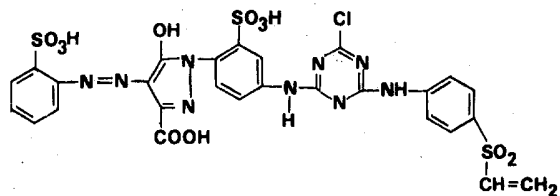


který má jako barvivo velmi dobré vlastnosti a poskytuje například na bavlně podle aplikačních a fixačních metod obvyklých v technice, zejména pomocí aplikačních a fixačních metod obvyklých pro barviva reaktivní vůči vláknům, barevně intenzivní, zelenavě žlutá vybarvení a zelenavě žluté tisky s dobrými stálostmi na světle a mokřými stálostmi, jako je dobrá stálost v prádle, ve valše a při přebarvování, jakož i dobré stálosti v potu.

P ř í k l a d 5

K přípravě azosloučeniny podle vynálezu se postupuje podle údajů obsažených v příkladu 3, nahradí se však vodný roztok 4-(beta-sulfatoethylsulfonfyl)anilinu, používaný v příkladu 3b), roztokem 39 dílů 4-vinylsulfonfylanilinu ve 200 dílech objemových acetonu.

Po obvyklém zpracování reakčního roztoku a po izolaci se získá prášek, který vedle elektrolytu obsahuje sůl sloučeniny dále uvedeného vzorce s alkalickým kovem, jako např. sůl sodnou sloučeniny vzorce

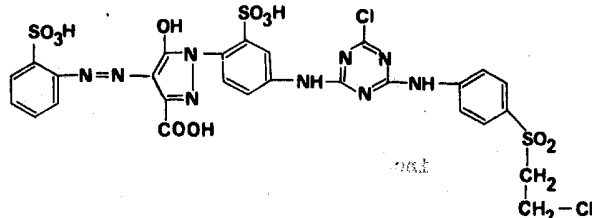


Tato sloučenina má velmi dobré vlastnosti barviva reaktivního vůči vláknům a poskytuje pomocí aplikačních a fixačních metod obvyklých v technice, například na bavlně intenzivní zelenavě žlutá vybarvení a zelenavě žluté tisky s dobrými stálostmi na světle a s dobrými mokřými stálostmi. Kvalita vybarvení dosaženého touto azosloučeninou podle vynálezu, je srovnatelná s kvalitou vybarvení, které se dosahuje pomocí azosloučeniny podle vynálezu z příkladu 1.

P ř í k l a d 6

Postupuje se podle způsobu, který je popsán v příkladu 3, nahradí se však vodný roztok 4-(beta-sulfatoethylsulfonfyl)anilinu používaný v odst. b) 46 díly práškovitého 4-(beta-chlorethylsulfonfyl)anilinu.

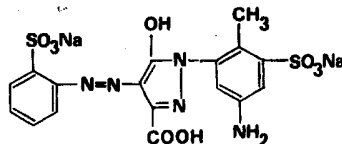
Po zpracování reakčního roztoku a po izolaci se získá prášek, který vedle elektrolytu obsahuje sůl sloučeniny dále uvedeného vzorce s alkalickým kovem



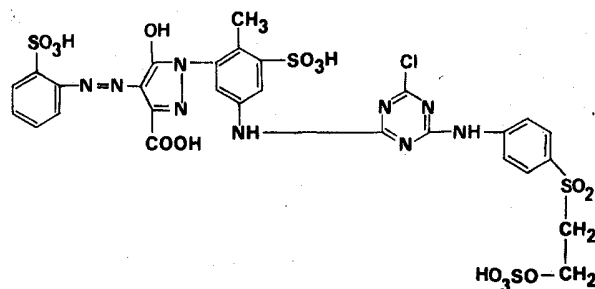
e který má jako barvivo velmi dobré vlastnosti a vybarvuje například bavlnu pomocí aplikačních a fixačních metod obvyklých v technice pro barviva reaktivní vůči vláknům, v barevně intenzivních, zelenavě žlutých odstínech s dobrými stálostmi na světle a s dobrými mokřými stálostmi.

P ř í k l a d 7

K výrobě azosloučeniny podle vynálezu se postupuje podle údajů obsažených v příkladu 1 nebo podle údajů obsažených v příkladu 3, avšak s tou obměnou, že se vždy místo tam používané výchozí aminozosloučeniny použije 99 dílů aminozosloučeniny vzorce



Po zpracování reakčního roztoku a po izolaci se získá prášek, který vedle elektrolytu obsahuje sůl sloučeniny dále uvedeného vzorce s alkalickým kovem, jako sůl sodnou nebo/a dreselovou sloučeniny vzorce



Tato azosloučenina podle vynálezu vykazuje velmi dobré vlastnosti barviva reaktivního vůči vláknům a poskytuje podle aplikčních a fixačních metod obvyklých v technice pro barviva reaktivní vůči vláknům, například na bavlně, barevně intenzivní, zelenavě žluté vybarvení a zelenavě žluté tisky s velmi dobrými stálostmi na světle a s velmi dobrými mokrymi stálostmi.

Příklady 8 až 72

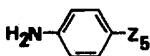
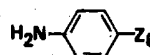
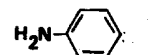
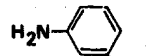
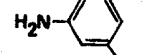
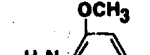
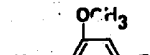
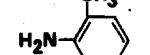
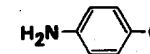
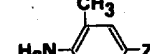
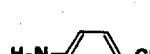
V následujících příkladech shrnutých v tabulce se popisují další monosulfonáty podle vynálezu odpovídající obecnému vzorci I a to pomocí svých složek, ze kterých jsou společně se zbytkem kyanurchloridu nebo kyanurfluoridu vystavěny. Tyto sloučeniny se dají vyrábět z těchto aminosloučenin a kyanurchloridu popřípadě kyanurfluoridu a z kopulačních složek postupem podle vynálezu, jako například podle některé z variant, které jsou popsány ve shora uvedených příkladech 1 až 8. Tyto sloučeniny vykazují velmi dobré vlastnosti barviv reaktivních vůči vláknům a poskytují na materiálech uvedených v popisu, jako zejména na vláknitých materiálech z celulózy, jako například z bavlny, barevně intenzivní vybarvení a tisky s dobrými stálostmi a to v barevném odstínu, který je pro vybarvení bavlny uváděn vždy u příslušného příkladu, uvedeného v tabulce.

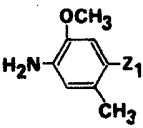
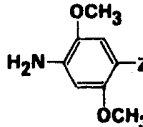
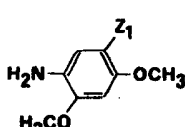
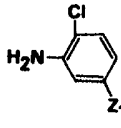
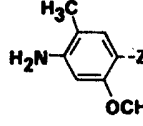
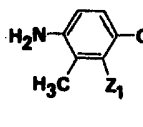
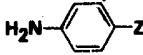
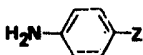
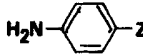
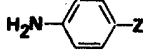
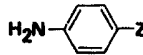
V těchto příkladech shrnutých v tabulce mají obecné symboly Z_1 až Z_6 následující významy:

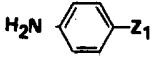
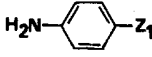
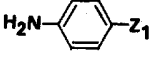
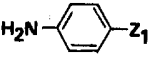
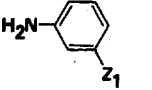
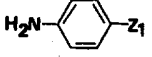
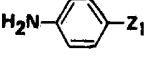
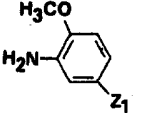
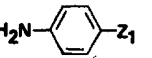
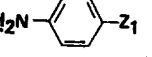
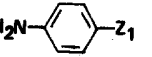
- $Z_1 = -SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3^M$
- $Z_2 = -SO_2-CH_2-CH_2-S-SO_3^M$
- $Z_3 = -SO_2-CH_2-CH_2-Cl$
- $Z_4 = -SO_2-CH=CH_2$
- $Z_5 = -SO_2-CH_2-CH_2-OCO-CH_3$
- $Z_6 = -SO_2-CH_2-CH_2-OPO_3^{M2}$

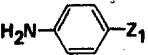
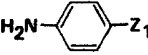
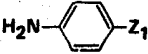
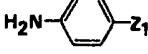
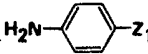
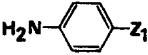
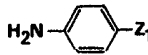
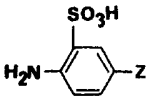
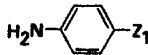
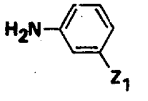
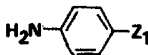
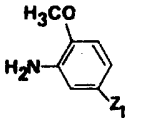
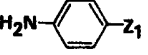
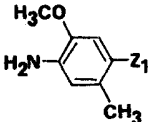
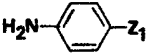
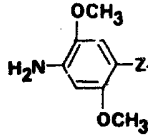
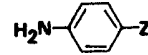
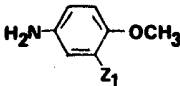
ve kterých M má význam uvedený na začátku v popisu.

T a b u l k a

Příklad číslo	Amin obecného vzorce 8	Amin obecného vzorce 3	Kopulační složka obecného vzorce 9	Barevný odstín
8		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metyl-fenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
9		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metyl-fenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
10		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metyl-fenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
11		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metyl-fenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
12		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metyl-fenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
13		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metyl-fenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
14		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metyl-fenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
15		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metyl-fenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
16		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metyl-fenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
17		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metyl-fenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
18		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metyl-fenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý

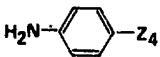
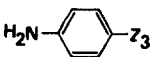
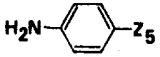
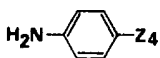
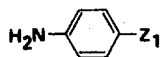
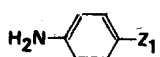
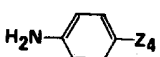
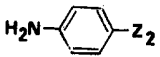
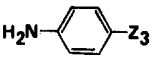
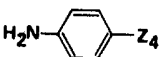
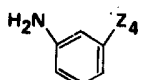
Příklad číslo	Amin obecného vzorce 8	Amin obecného vzorce 3	Kopulační složka obecného vzorce 9	Barevný odstín
19		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
20		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
21		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
22		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
23		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
24		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
25		3-aminobenzen-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
26		3-aminobenzen-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
27		4-aminobenzen-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
28		aminobenzen-2,4-disulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
29		aminobenzen-2,5-disulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý

Příklad číslo	Amin obecného vzorce 8	Amin obecného vzorce 3	Kopulační složka obecného vzorce 9	Barevný odstín
30		4-aminotoluen-3-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
31		2-aminonaftalen-1,5-disulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
32		2-aminonaftalen-1-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
33		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
34		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(4-amino-3-sulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
35		aminobenzen-2,4-disulfonová kyselina	1-(4-amino-3-sulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
36		aminobenzen-2,5-disulfonová kyselina	1-(4-amino-3-sulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
37		2-aminonaftalen-6,8-disulfonová kyselina	1-(4-amino-3-sulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
38		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-6-sulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
39		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(4-amino-3-sulfofenyl)-3-metyl-5-pyrazolon	žlutý
40		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-6-sulfofenyl)-3-metyl-5-pyrazolon	žlutý
41		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(4-amino-2-sulfofenyl)-3-metyl-5-pyrazolon	žlutý

Příklad číslo	Amin obecného vzorce 8	Amin obecného vzorce 3	Kopulační složka obecného vzorce 9	Barevný odstín
42		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(2-metyl-3-amino-5-sulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
43		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(2-metyl-3-amino-5-sulfofenyl)-3-metyl-5-pyrazolon	žlutý
44		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-3-metyl-5-pyrazolon	žlutý
45		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(4-amino-2,5-disulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
46			1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
47			1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
48			1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
49			1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
50			1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
51			1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
52			1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý

Příklad číslo	Amin obecného vzorce 8	Amin obecného vzorce 3	Kopulační složka obecného vzorce 9	Barevný odstín
53			1-(4-amino-3-sulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
54			1-(3-amino-6-sulfofenyl)-3-metylpyrazolon	zelenavě žlutý
55			1-(4-amino-3-sulfofenyl)-3-metyl-5-pyrazolon	zelenavě žlutý
56			1-(4-amino-2-sulfofenyl)-3-metyl-5-pyrazolon	zelenavě žlutý
57			1-(3-amino-6-sulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
58			1-(2-metyl-3-amino-5-sulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
59			1-(2-metyl-3-amino-5-sulfofenyl)-3-metyl-5-pyrazolon	zelenavě žlutý
60			1-(3-amino-5-sulfo-6-metylphenyl)-3-metyl-5-pyrazolon	zelenavě žlutý
61			1-(4-amino-2,5-disulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	
62			1-(3-amino-5-sulfo-6-metylphenyl)-6-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
63			1-(3-amino-5-sulfo-6-metylphenyl)-6-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý

Příklad číslo	Amin obecného vzorce 8	Amin obecného vzorce 3	Kopulační složka obecného vzorce 9	Barvný odstín
64			1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-6-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
65			1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
66			1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
67			1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
68		amino-2,5-dichlorbenzen-4-sulfonová kyselina	1-(4-amino-3-sulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
69		3-amino-5-sulfobenzoová kyselina	1-(2-metyl-3-amino-5-sulfofenyl)-3-metyl-5-pyrazolon	žlutý
70		4-aminoanisol-3-sulfonová kyselina	1-(2-metyl-3-amino-5-sulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
71		2-aminonaftalen-4,6,8-trisulfonová kyselina	1-(2-metyl-3-amino-5-sulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
72		2-aminonaftalen-3,6,8-trisulfonová kyselina	1-(4-amino-6-sulfofenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
73		2-aminonaftalen-3,6,8-trisulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
74		2-aminonaftalen-4,6,8-trisulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý

Příklad číslo	Amin obecného vzorce 8	Amin obecného vzorce 3	Kopulační složka obecného vzorce 9	Barevný odstín
75		2-aminonaftalen-4,6,8-trisulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
76		2-aminonaftalen-4,6,8-trisulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
77		2-aminonaftalen-4,6,8-trisulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
78		1-aminonaftalen-2,4,7-trisulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
79		1-aminonaftalen-2,4,7-trisulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
80		2-aminonaftalen-1,5,7-trisulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
81		2-aminonaftalen-1,5,7-trisulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	žlutý
82		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
83		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
84		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý
85		aminobenzen-2-sulfonová kyselina	1-(3-amino-5-sulfo-6-metylfenyl)-5-pyrazolon-3-karboxylová kyselina	zelenavě žlutý

Aplikační příklad 1:

20 dílů sloučeniny podle vynálezu (ve formě sodné soli) z příkladu 1 nebo 3 se rozpustí spolu s 50 díly močoviny ve 300 dílech vody. Získaný roztok se při teplotě pod 40 °C vmíchá do 400 dílů neutrální, vodné 4% alginátové zahušťky. Potom se přidá 10 dílů uhličitánu sodného a vše se doplní 4% vodnou alginátovou zahušťkou na celkové množství 1 000 dílů. Směs se dobře promíchá a s takto získanou tiskací pastou se potiskuje bavlněná tkanina, na kterou se po vysušení při 60 °C působí po dobu 5 minut sytou párou o teplotě 100 až 103 °C v peřícím agregátu, který je běžný na trhu. Takto získaný tisk se potom dokončí opláchnutím studenou a horkou vodou, přemím pomocí neutrálního pracího prostředku a opětovným vymáčkáním ve vodě. Po vysušení zboží se získá barevně intenzivní zelenavě žlutý tisk s velmi dobrou stálostí na světle a s velmi dobrými mokřými stálostmi.

Aplikační příklad 2:

Tkanina z mercerizované bavlny se klocuje vodnou barvicí lázní o teplotě 20 °C při spotřebě lázně 80 %, vztaženo na hmotnost zboží, přičemž barvicí lázeň obsahuje v 1 litru 20 g sodné soli azosloučeniny podle vynálezu z příkladu 1 nebo 3, jakož i 18 g 33% hydroxidu sodného. Klocovaná tkanina se navine na štůček, ten se uzavře do fólie a ponechá se v klidu ležet 8 hodin při teplotě místnosti. Potom se barvení dokončí vymáčkáním ve studené vodě, následujícím působením vodné lázně obsahující malé množství kyseliny octové a opětovným vymáčkáním ve studené a v horké vodě. Po vysušení se získá barevně intenzivní zelenavě žluté vybarvení s velmi dobrou stálostí na světle a s velmi dobrými mokřými stálostmi.

Aplikační příklad 3

Na 100 dílů tkaniny z mercerizované bavlny se působí po dobu 10 minut při teplotě 60 °C v 3 000 dílech objemových vodné barvicí lázně, která obsahuje 5 dílů sodné soli sloučeniny podle vynálezu z příkladu 1, jakož i 150 dílů bezvodé sodné soli. Po tomto 10minutovém působení se přidá 15 dílů bezvodého uhličitánu sodného a 4 díly 33% hydroxidu sodného. V barvení se dále pokračuje 60 minut při teplotě 60 °C. Potom se barvicí proces vybarvené tkaniny dokončí obvyklým způsobem, například způsobem popsaným v aplikačním příkladu 2. Získá se barevně intenzivní, zelenavě žluté vybarvení s velmi dobrou stálostí na světle a s velmi dobrými mokřými stálostmi.

Aplikační příklad 4

100 dílů vlněné tkaniny se vnese do vodné barvicí lázně o teplotě 40 °C, která sestává z 3 000 dílů vody, 2 dílů sodné soli sloučeniny podle vynálezu popsané v příkladu 1, 0,15 dílu adičního produktu 12 mol etylenoxidu s 1 mol stearylaminu, 2 díly octenu emonného a 2 díly 60% vodné kyseliny octové. Teplota barvicí lázně se během 30 minut zvýší na teplotu varu a v barvení se potom pokračuje 60 minut při teplotě 100 °C. Po obvyklém vymáčkání a dokončení získaného vybarvení vlny vykazuje tato vlněná tkanina barevně intenzivní, zelenavě žlutý barevný odstín s velmi dobrou stálostí na světle a s velmi dobrými mokřými stálostmi.

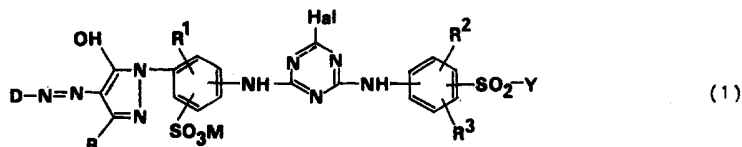
Aplikační příklad 5

Barví se způsobem uvedeným v aplikačním příkladu 4, vlněná tkanina se však nahradí 100 díly tkaniny z ϵ -polykaprolaktamových vláken. Získá se rovněž barevně intenzivní, zelenavě žluté vybarvení s dobrými stálostmi při upotřebení. Podle shora uvedených aplikačních příkladů se dají používat při barvicích a tiskacích postupech také další mono-azosloučeniny podle tohoto vynálezu, které jsou zde popsány v příkladech ilustrujících

způsob výroby jakož i v příkladech, shrnutých ve formě tabulky. Analogickým způsobem se dosáhne například pomocí těchto barvicích a tiskařských metod, které jsou popsány v aplikačních příkladech 1 až 5, s některým dalším barvivem podle předloženého vynálezu rovněž velmi barevně intenzivních vybarvení a tisků s dobrými stálostmi na světle a s dobrými mokrymi stálostmi v barevných odstínech, které jsou pro příslušné příklady provedení nebo pro příklady shrnuté v tabulce vždy uvedeny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby monoazosloučenin rozpustných ve vodě obecného vzorce I



v němž

- D znamená fenylovou skupinu, která je substituována 1, 2 nebo 3 substituenty, přičemž tyto substituenty jsou buď 2 sulfo skupiny, 2 karboxy skupiny, 2 alkylové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, 2 alkoxy skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, 1 atomu bromu a 2 atomy chloru nebo 1 skupina vzorce $-SO_2-Z$, kde Z má dále uvedený význam a alespoň jedním z těchto substituentů je karboxy skupina, tiosulfato skupina, fosfato skupina, sulfato skupina nebo/a sulfo skupina jako skupina způsobující rozpustnost ve vodě, nebo znamená naftylovou skupinu, který je substituována 3 sulfo skupinami nebo 1 skupinou vzorce $-SO_2-Z$, kde Z má dále uvedený význam,
- Z znamená beta-hydroxyetylovou skupinu nebo znamená skupinu Y dále uvedeného významu,
- M znamená atom vodíku nebo ekvivalent jednomocného, dvojmocného nebo trojmocného kovu,
- R znamená metylovou skupinu, karboxy skupinu nebo alkoxykarbonylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylóvé části,
- R¹ znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
- R² znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo atom chloru,
- R³ znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku,
- přičemž zbytky R¹, R³, R² a R mohou být stejné nebo navzájem rozdílné,
- Y znamená vinylovou skupinu nebo etylovou skupinu, která obsahuje v poloze beta zbytek, který je alkalicky eliminovatelný jako aniont,
- Hal znamená atom chloru nebo atom fluoru,

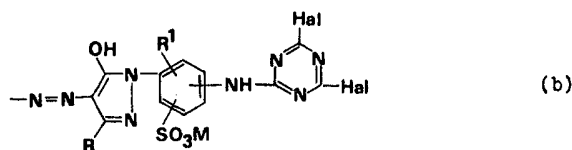
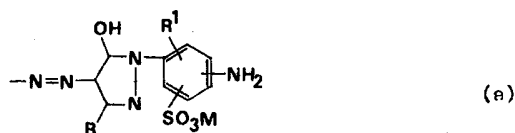
vyznačující se tím, že se nechá reagovat sloučenina obecného vzorce II⁻

D - A

(II)

v němž

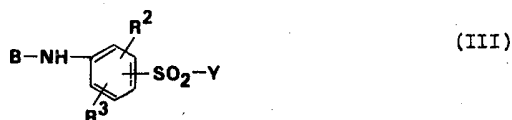
- D má shora uvedený význam a
- A znamená aminoskupinu $-NH_2$ nebo skupinu obecného vzorce (a) nebo (b)



ve kterých

R, R¹, M a Hal mají shora uvedené významy,

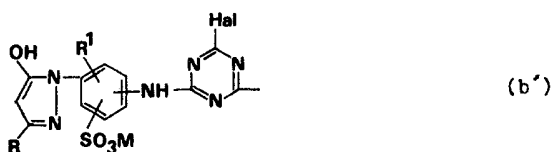
v případě aminu vzorce II, v němž A znamená uvedenou aminoskupinu, po jeho diazotaci na diazoniovou sůl, se sloučeninou obecného vzorce III



v němž

R², R³ a Y mají shora uvedené významy a

B znamená atom vodíku nebo skupinu obecného vzorce (b') nebo (c')



ve kterých

R, R¹, M a Hal mají shora uvedené významy,

příčemž A znamená aminoskupinu, když B znamená skupinu vzorce (b'), A znamená skupinu vzorce (a), když B znamená skupinu vzorce (c') a A znamená skupinu vzorce (b), když B znamená vodík.

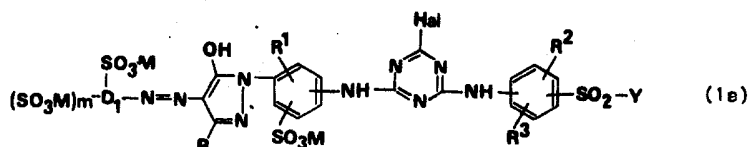
2. Způsob podle bodu 1. vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecných vzorců II a III, za vzniku sloučenin obecného vzorce I, v němž D znamená fenylovou skupinu, která je substituována 1, 2 nebo 3 substituenty zvolenými ze dvou sulfoskupin, jedné karboxyskupiny, dvou atomů chloru, jednoho atomu bromu, dvou alkylových skupin s 1 až 4 atomy uhlíku a dvou alkoxy skupin s 1 až 4 atomy uhlíku.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecných vzorců II a III, za vzniku sloučenin obecného vzorce I, v němž D znamená monosulfofenylovou skupinu nebo disulfofenylovou skupinu nebo monosulfonafylovou skupinu, disulfonafylovou skupinu nebo trisulfonafylovou skupinu.

4. Způsob podle bodu 1 až 3, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecných vzorců II a III, za vzniku sloučeniny obecného vzorce 1, v němž je sulfoskupina ve zbytku D vázána v orto-poloze k azoskupině.

5. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecných vzorců II a III, za vzniku sloučeniny obecného vzorce 1, v němž jeden ze substituentů zbytku D je zaměněn skupinou obecného vzorce $-\text{SO}_2-\text{Y}$, kde Y znamená beta-sulfatoetylovou skupinu, beta-fosfatoetylovou skupinu nebo beta-tiosulfatoetylovou skupinu.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecných vzorců II a III za vzniku sloučenin obecného vzorce 1a



v němž

M, Y, R¹, R², R³ a Hal mají významy uvedené v bodě 1,

D₁ znamená benzenový nebo naftalenový kruh, ve kterém je sulfoskupina vázána v orto-poloze k azoskupině,

m znamená číslo 0 (m = 0 znamená H), 1 nebo 2.

7. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecných vzorců II a III, za vzniku sloučenin obecného vzorce 1a, v němž D₁ znamená benzenový kruh a m znamená číslo nula.

8. Způsob podle bodu 1, 2, 3, 4, 6 nebo 7, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecných vzorců II a III za vzniku sloučenin obecného vzorce 1, v němž Y znamená vinylovou skupinu nebo beta-sulfatoetylovou skupinu.

9. Způsob podle jednoho z bodů 1 až 7, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecných vzorců II a III, za vzniku sloučenin obecného vzorce 1, v němž Y znamená beta-sulfatoetylovou skupinu.

10. Způsob podle jednoho z bodů 1 až 9, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecných vzorců II a III, za vzniku sloučenin obecného vzorce 1, v němž R znamená karboxyskupinu.

11. Způsob podle jednoho z bodů 1 až 10, vyznačující se tím, že se jako výchozí látky použijí odpovídající sloučeniny obecných vzorců II a III, za vzniku sloučenin obecného vzorce 1, v němž M znamená vodík, sodík nebo dreslík.