



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 09 B 43/42

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



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

626 647

⑳ Gesuchsnummer: 6567/77

㉔ Anmeldungsdatum: 27.05.1977

㉓ Priorität(en): 28.05.1976 GB 22283/76

㉒ Patent erteilt: 30.11.1981

㉑ Patentschrift
veröffentlicht: 30.11.1981

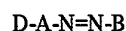
㉑ Inhaber:
Imperial Chemical Industries Limited, London
SW1 (GB)

㉒ Erfinder:
Peter Michael Quan, Blackley/Manchester/Lancs
(GB)
Peter John Duggan, Blackley/Manchester/Lancs
(GB)

㉓ Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

⑤ Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen.

⑤ Azofarbstoffe der Formel:



worin

A einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest,

B einen N-substituierten p-Aminophenylrest und

D Jod, Brom oder Chlor in Orthostellung zur Azo-
gruppierung bedeuten, werden mit

a) Kupfer (I)-cyanid oder

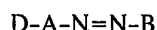
b) einem anderen Metallcyanid in Gegenwart einer
Kupferverbindung

umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt in Gegenwart ei-
nes Phasenübertragungskatalysators. Man erhält Azofarb-
stoffe der gleichen Formel, worin D aber Cyano bedeutet.

Die Farbstoffe eignen sich für das Färben oder Be-
drucken von Textilien.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen der Formel:

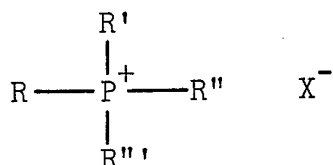
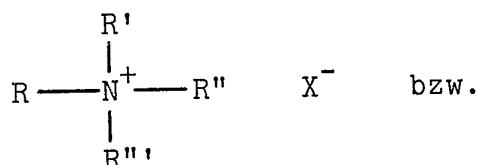


worin A für einen aromatischen oder heteroaromatischen Rest steht, B für einen N-substituierten p-Aminophenylrest steht und D für eine Cyanogruppe in Orthostellung zur Azogruppierung steht, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Azofarbstoff der gleichen Formel, bei dem aber D für ein Jod-, Brom- oder Chloratom steht, in Gegenwart eines Phasenübertragungskatalysators mit Kupfer(I)-cyanid oder mit einem anderen Metallcyanid in Gegenwart einer Kupferverbindung umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in einem wässrigen Medium ausführt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Azofarbstoff verwendet, der frei von wasserlöslichmachenden Gruppen ist.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man als Phasenübertragungskatalysator ein quaternäres Ammonium- oder Phosphoniumsalz der Formel:



verwendet, worin R, R', R'' und R''', die gleich oder verschieden sind, für Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Cycloalkenylgruppen stehen oder zwei beliebige der Symbole R, R', R'' und R''' zusammen ein Ringsystem mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen bilden und X für ein Anion steht.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumsalz mehr als 10, aber nicht mehr 70 Kohlenstoffatome je positiv geladenes Atom in jedem Molekül enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumsalz 16 bis 40 Kohlenstoffatome je positiv geladenes Atom in jedem Molekül enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel zusetzt.

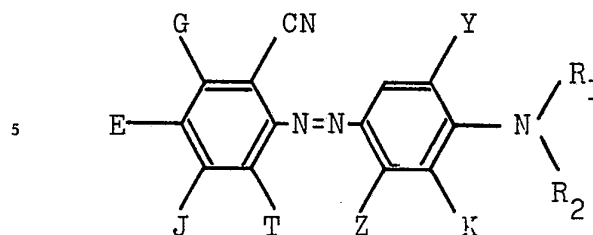
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel Anisol, Acetophenon oder Nitrobenzol verwendet.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest A ein Phenylrest ist.

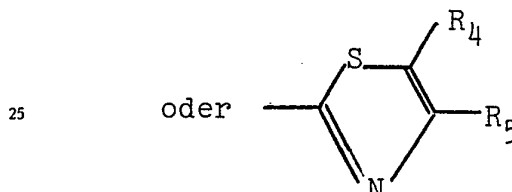
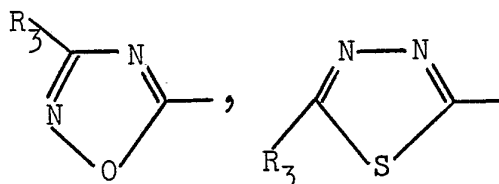
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest A ein Benzoisothiazolyl-1,2- oder -2,1-Rest ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest A ein Naphthyl- oder Chinolylrest ist.

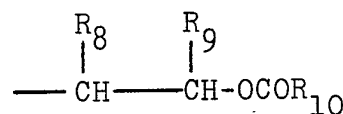
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung eines Azofarbstoffes der Formel:



worin T für Wasserstoff, Niederalkyl, Niederalkoxy, Cyano, Halogen, Nitro, Niederalkylsulfonyl, Niederalkylsulfonamido oder ein Rest der Formel:

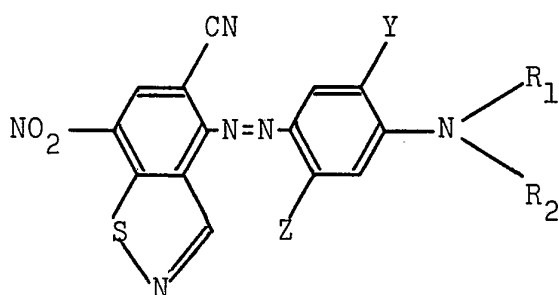


steht; E für Wasserstoff, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkylcarbonyl, Cyano, Niederalkoxycarbonyl, Trifluormethyl, Acylamino, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Phenylazo oder Nitro steht; G für Wasserstoff oder Nitro steht; J für Wasserstoff oder Nitro steht; Y für Wasserstoff, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Halogen steht; Z für Wasserstoff, Niederalkyl, Niederalkoxy, Halogen oder Acylamino steht; K für Wasserstoff steht; oder Z und K gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzolring bilden, der eine Sulfogruppe oder ein Alkalimetallsalz davon trägt; R₁ für Niederalkyl, Hydroxyniederalkyl, Niederalkoxyniederalkyl, Niederalkoxycarbonylniederalkyl, Cyanoniederalkyl, Phenylniederalkyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht; R₂ für Wasserstoff, Niederalkyl, Hydroxyniederalkyl, Niederalkoxyniederalkyl, Niederalkoxycarbonylniederalkyl oder Niederalkyl, das ein Pyridiniumsalz trägt, steht; oder R₁ und/oder R₂ für einen Rest der Formel:

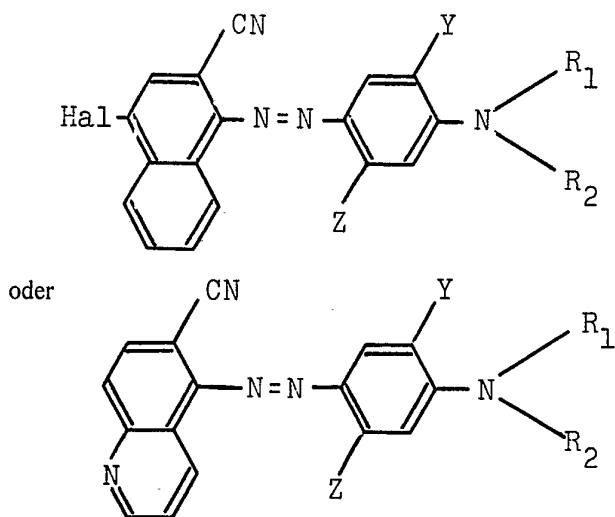


stehen, worin R₈ und R₉, die gleich oder verschieden sind, Methyl oder Wasserstoff darstellen und R₁₀ Niederalkyl oder einen Rest der Formel $-(CH_2)_nCOOR_{11}$ darstellt, wobei n eine Zahl von 2 bis 4 ist und R₁₁ Niederalkyl ist, wobei, wenn zwei Substituenten R₈ im gleichen Molekül vorliegen, mindestens einer derselben Wasserstoff ist; oder R₁ und Y zusammen mit den sie verbindenden Kohlenstoff- und Stickstoffatomen einen Piperidinring bilden; R₃ für Wasserstoff, Niederalkyl, Phenyl, Niederalkylphenyl, Halogenphenyl, Niederalkoxyphenyl oder Dihalogenphenyl steht; und entweder R₄ für Niederalkyl und R₅ für Niederalkoxycarbonyl stehen oder R₄ und R₅ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzolring bilden, der Niederalkyl- oder Niederalkoxysubstituenten tragen kann.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung eines Azofarbstoffes der Formel:



14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung eines Azofarbstoffes der Formel:



worin Hal für Halogen steht.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass E für Nitro steht; T für Wasserstoff, Nitro oder Cyano steht; Z für Acylamino steht; und R₁ und R₂ beide für Niederalkyl oder Niederalkoxycarbonylniederalkyl stehen.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion bei einer Temperatur von 15 bis 100 °C ausführt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Kupfer(I)-cyanids oder des anderen Metallcyanids zwischen 1 und 5 Äquivalenten für jedes zu ersetzende Halogenatom liegt.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Kupfer(I)-cyanids oder anderen Metallcyanids zwischen 1 und 2 Äquivalenten für jedes zu ersetzende Halogenatom liegt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch aus umgesetzten und nicht-umgesetzten Farbstoffen erzeugt, wobei nicht alle ersetzbaren Halogenatome durch Cyano ersetzt werden, indem man weniger als 1 Äquivalent Kupfer(I)-cyanid oder anderes Metallcyanid für jedes zu Beginn vorhandene Halogenatom verwendet.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass man als anderes Metallcyanid ein Alkali-metallcyanid verwendet.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kupferverbindung eine Kupfer(I)-Verbindung verwendet.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kupferverbindung in katalytischer Menge verwendet.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man das andere Metallcyanid allmählich während des Verlaufs der Reaktion zusetzt.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass man das Metallcyanid als wässrige Lösung zusetzt.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass man den Phasenübertragungskatalysator in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf den Farbstoff, verwendet.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass man den Phasenübertragungskatalysator in einer Menge von 1 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den Farbstoff, verwendet.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, die Cyanogruppen enthalten und sich für das Färben von Textilmaterialien eignen.

Es ist bekannt, gewisse Azofarbstoffe, die Cyanogruppen enthalten, dadurch herzustellen, dass man den entsprechenden Halogenfarbstoff mit Kupfer(I)-cyanid einem Lösungsmittel umsetzt. Aus der GB-PS 1 387 728 ist es ausserdem bekannt, diese Reaktion mit dem entsprechenden Bromfarbstoff in wässriger Suspension durchzuführen. Wenn jedoch diese Reaktion in wässriger Suspension ausgeführt wird, dann verläuft der Ersatz des Bromatoms durch die Cyanogruppe im allgemeinen langsam, so dass die Reaktion in den meisten Fällen bei Temperaturen von mehr als 110 °C und unter Überdruck ausgeführt werden muss, was natürlich Nachteile hat. Ein Verfahren, mit dem diese Schwierigkeiten überwunden werden können, ist in der GB-PS 1 412 922 beschrieben. Bei diesem wird der wässrigen Suspension eine organische Base, insbesondere Pyridin, zugegeben. Jedoch hat dieses Verfahren den Nachteil, dass es zu einem Abbau von alkaliempfindlichen Farbstoffen führen kann, wie zum Beispiel von denjenigen Farbstoffen, die hydrolysierbare Estergruppen enthalten, die unter den Verfahrensbedingungen teilweise hydrolysiert werden. Die erforderlichen hohen Basenmengen, beispielsweise 70 bis 100% Pyridin, bezogen auf das Gewicht des Farbstoffs, führen ausserdem zu unerwünschten Umweltgefährdungen und Unbequemlichkeiten.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist im Patentanspruch 1 definiert.

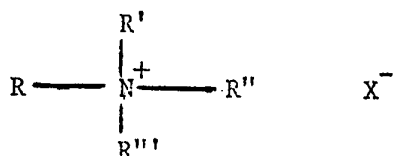
Zwar kann ein Phasenübertragungskatalysator mit Vorteil verwendet werden, wenn das Verfahren in einem organischen Lösungsmittel ausgeführt wird, doch ist das erfindungsgemässe Verfahren von besonderem Wert für die Herstellung dieser Azofarbstoffe in wässrigem Medium, insbesondere wenn die Farbstoffe frei von wasserlöslichmachenden Gruppen sind. Im letzteren Falle verläuft die Reaktion mit dem Farbstoff, der in wässriger Suspension gehalten wird. Die Reaktion verläuft normalerweise beim Siedepunkt und manchmal auch bei niedrigeren Temperaturen, wodurch die Verwendung der bisher erforderlichen Druckeinrichtung vermieden wird.

Mit dem Ausdruck «Phasenübertragungskatalysator» ist ein Stoff gemeint, der zumindest teilweise in einer ersten (üblicherweise organischen) Phase vorliegt oder durch diese «benetzt» wird und die Reaktion dadurch fördert, dass er einen Reaktanten aus einer zweiten (üblicherweise wässrigen) Phase in die erste Phase überführt, wo der Reaktant eine Reaktion eingeht, wobei der Phasenübertragungskatalysator für die Wiederverwendung bei der Übertragung von weiterem Reaktanten freigesetzt wird.

Eine Übersicht über Phasenübertragungskatalysatoren findet sich in Angewandte Chemie (International Edition), Bd. 13, Nr. 3, 1974, S. 170 (E. V. Dehmlow).

Andere Übersichten sind diejenigen von Jozef Dockx in Synthesis 1973, S. 441–456, und von C. M. Starks in Journal of the American Chemical Society, 93:1, 13. Januar 1971, S. 195 bis 199.

Zweckmässigerweise ist der Phasenübertragungskatalysator ein quaternäres Ammoniumsalz, welches die allgemeine Formel:



aufweisen kann, worin R, R', R'' und R''', welche gleich oder verschieden sein können, für Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Aryl-, Aralkyl- (beispielsweise Benzyl-) oder Cycloalkenylgruppen stehen, wobei auch zwei dieser Gruppen zusammen ein Ringsystem 5-7 Kohlenstoffatomen bilden können. Das positiv geladene Stickstoffatom kann Bestandteil eines aromatischen Systems sein, wie dies beispielsweise bei Cetyl-pyridiniumbromid der Fall sein kann. X⁻ steht für ein Anion. Zweckmässigerweise besteht es aus einem Halogen-, Bisulfat- oder einem halben Sulfat- oder einem Drittel Phosphatanion. Schliesslich können auch doppelte oder multifunktionelle quaternäre Salze verwendet werden, in denen die Formel (RR'R''R'''N)⁺X⁻ mehrere Male vorkommt. In solchen Salzen sind die Stickstoffatome zum Beispiel durch eine Aralkylgruppe oder eine langkettige Alkylgruppe mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen verbunden.

Ein solcher Phasenübertragungskatalysator dieser Art ist insbesondere ein kationischer Phasenübertragungskatalysator, der voluminöse organische Gruppen enthält, um ihn in organischen Medien löslich zu machen, und der, wenn er in einem organischen Medium gelöst ist, aufgrund seiner positiven Ladung die Löslichkeit anionischer Reaktanten, die für die Reaktion erforderlich sind, im organischen Medium steigert.

Die Molekülgeometrie des quaternären Ammoniumteils ist nicht von besonderer Wichtigkeit; um jedoch bevorzugt eine Löslichkeit in der organischen Phase und nicht in der wässrigen Phase zu erzielen, wird es bevorzugt, dass die Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen je positiv geladenes Atom im Molekül mehr als 10 ist. Es wird jedoch wenig Vorteil erreicht, wenn diese Zahl über 70 liegt. Es wird besonders bevorzugt, dass diese Zahl einen Wert zwischen 16 und 40 aufweist. Die Natur des Anions ist, solange es inert ist, nicht wichtig.

Zwar, und das ist überraschend, beschleunigt der Phasenübertragungskatalysator die erfindungsgemässe Reaktion, wenn sie in organischen Lösungsmitteln ausgeführt wird, er ist jedoch besonders wirksam, wenn das Reaktionsmedium weitgehend wässrig ist.

Das quaternäre Ammoniumsalz kann in situ hergestellt werden, beispielsweise dadurch, dass man in das Reaktionsgemisch ein tertiäres Amin, wie zum Beispiel Pyridin oder Triäthylamin, zusammen mit einem Alkylierungsmittel, wie zum Beispiel Benzylchlorid oder Diäthylsulfat, einverleibt.

Beispiele für quaternäre Ammoniumsalze sind Cetyl-trimethyl-ammonium-bromid, Dicetyl-dimethyl-ammonium-chlorid, Octyl-tributyl-ammonium-bromid, Tetrabutyl-ammonium-bromid, Trioctyl-methyl-ammonium-chlorid, Benzyl-dimethyl-lauryl-ammonium-chlorid, Benzyl-tri-n-butyl-ammonium-chlorid, Dilauryl-dimethyl-ammonium-chlorid, Tetrabutyl-ammonium-sulfat und Dieicosyl-dimethyl-ammonium-chlorid.

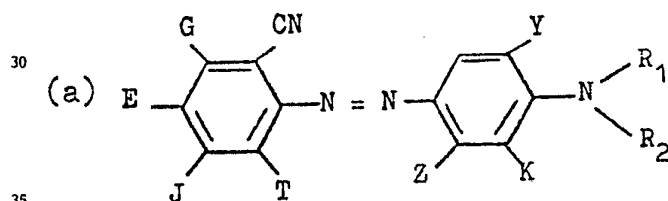
Quaternäre Phosphoniumsalze ähnlicher Formel wie die obigen quaternären Ammoniumsalze, wobei das N-Atom durch ein P-Atom ersetzt ist, können ebenfalls verwendet werden. Ein Beispiel ist Cetyl-tripropyl-phosphonium-bromid.

Andere Phasenübertragungskatalysatoren, die verwendet werden können, sind beispielsweise Kronenäther (makrocyclische Polyäther), die in «Journal of the American Chemical Society» 89, 7017 (1967) von C. J. Pederson beschrieben wurden.

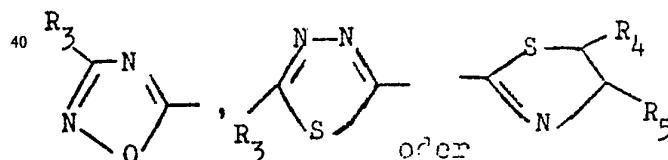
Wenn das erfindungsgemässe Verfahren in wässrigem Medium ausgeführt wird, dann kann es vorteilhaft sein, ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel, wie zum Beispiel Toluol, Xylol, Chlorbenzol, o-Nitrotoluol, Octanol, Benzylalkohol, Methyl-isobutyl-keton, Äthylacetat, Äthylbenzoat, Cyclohexanol oder Cyclohexanon, zuzugeben. Besonders brauchbar sind Anisol, Acetophenon und Nitrobenzol. Das Lösungsmittel muss nicht in einer Menge vorhanden sein, die ausreicht, um den Farbstoff vollständig aufzulösen, sondern es sind nur katalytische Mengen erforderlich, die dazu dienen, den Schmelzpunkt des Farbstoffs zu erniedrigen. Nach der Umsetzung kann das Lösungsmittel von der wässrigen Suspension beispielsweise durch Wasserdampfdestillation abgetrennt und aus dem Destillat für die Wiederverwendung abscheiden gelassen werden. Die Einverleibung eines mit Wasser nichtmischbaren Lösungsmittels erhöht oftmals die Reaktionsgeschwindigkeit noch weiter.

Der aromatische Rest A kann ein beliebiger solcher Rest sein; A kann auch ein beliebiger heteroaromatischer Rest sein. Von besonderem Interesse sind Azofarbstoffe, worin A für einen substituiertes Phenylrest steht. Das erfindungsgemässe Verfahren ist jedoch auch brauchbar, wenn A beispielsweise ein Benzoisothiazolyl-1,2- oder -2,1-rest, ein Naphthylrest oder Chinolylrest ist.

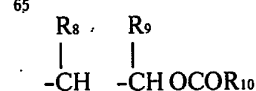
Farbstoffe, die bequem nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt werden können, haben eine der folgenden allgemeinen Formeln:



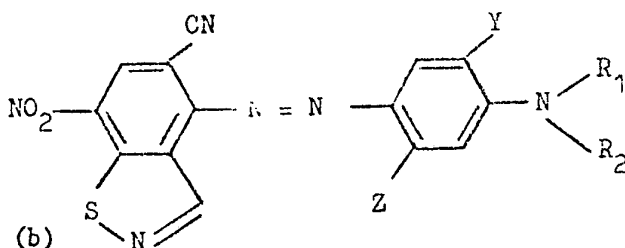
worin T für Wasserstoff, Niederalkyl, Niederalkoxy, Cyano, Halogen, Nitro, Niederalkylsulfonyl, Niederalkylsulfonamido oder einen Rest der Formel:



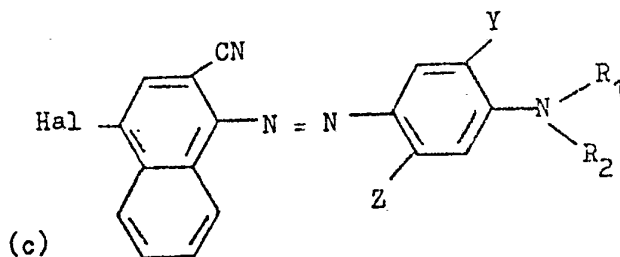
steht; E für Wasserstoff, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkylcarbonyl, Niederalkoxycarbonyl, Trifluoromethyl, Acylamino, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Phenylazo, Cyano oder insbesondere Nitro steht; G für Wasserstoff oder Nitro steht; J für Wasserstoff oder Nitro steht; Y für Wasserstoff, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Halogen steht; Z für Wasserstoff, Niederalkyl, Niederalkoxy, Halogen und insbesondere Acylamino, ganz besonders Acetylamino oder Propionalamino, steht; K für Wasserstoff steht; oder Z und K gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Benzolring bilden, der eine Sulfonsäuregruppe oder ein Alkalimetallsalz davon trägt; R₁ für Niederalkyl, Hydroxyniederalkyl, Niederalkoxy-niederalkyl, Niederalkoxy-carbonylniederalkyl, Cyanoniederalkyl, Phenyl-niederalkyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht; R₂ für Wasserstoff, Niederalkyl, Hydroxyniederalkyl, Niederalkoxy-niederalkyl, Niederalkoxy-carbonylniederalkyl oder Niederalkyl, das ein Pyridiniumsalz trägt, steht; wobei R₁ und/oder R₂ auch für



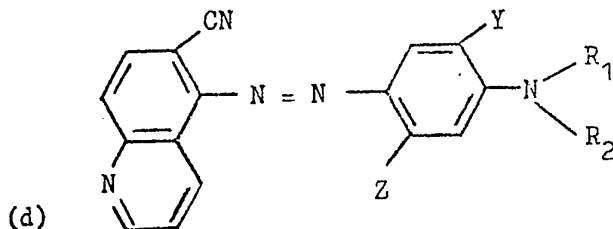
stehen können, worin R_8 und R_9 unabhängig Methyl oder Wasserstoff darstellen und R_{10} Niederalkyl oder $-(CH_2)_nCOOR_{11}$ darstellt, wobei n eine Zahl von 2 bis 4 ist und R_{11} Niederalkyl ist, mit der Einschränkung, dass, wenn zwei Substituenten R_8 im gleichen Molekül anwesend sind, mindestens einer derselben Wasserstoff ist; oder wobei R_1 und Y zusammen mit den sie verbindenden Kohlenstoff- und Stickstoffatomen auch einen Piperidinring bilden können; R_3 für Wasserstoff, Niederalkyl, Phenyl, Niederalkylphenyl, Halogenphenyl, Niederalkoxyphenyl oder Dihalogenphenyl steht; und entweder R_4 für Niederalkyl und R_5 für Niederalkyl oder Niederalkoxy-carbonyl stehen oder R_4 und R_5 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an welche sie gebunden sind, einen Benzolring bilden, der Niederalkyl- oder Niederalkoxy-substituenten tragen kann.



(b) worin Y , Z , R_1 und R_2 die oben angegebenen Bedeutungen haben.



(c) worin Hal für Halogen steht und Y , Z , R_1 und R_2 die oben angegebenen Bedeutungen haben:



(d) worin Y , Z , R_1 und R_2 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Die Ausdrücke «Niederalkyl» und «Niederalkoxy» beziehen sich auf Alkyl- bzw. Alkoxyreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Beispiele für Farbstoffe, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt werden können, sind insbesondere die Farbstoffe der Formel (a), worin T und E für Nitro stehen, Y , K , G und J für Wasserstoff stehen, Z für Acetylamin steht und R_1 und R_2 beide für Äthyl stehen; die Farbstoffe der Formel (a), worin T , Y , K , G , J und Z alle für Wasserstoff stehen, E für Nitro steht und R_1 und R_2 beide für β -Acetoxyäthyl stehen; und die Farbstoffe der Formel (a), worin T für Cyano steht, E für Nitro steht, Y , K , G und J für Wasserstoff stehen, Z für Acetylamin steht und R_1 und R_2 beide für Äthyl stehen.

Farbstoffe der Formel (a), worin T für Cyano steht, können aus entsprechenden Dihalogenfarbstoffen nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt werden.

Der Austausch des Cyanids gegen das Halogen wird vom

Jodfarbstoff zum Chlorfarbstoff schwieriger. Der Austausch von Cyanid gegen Jodid verläuft besonders günstig und schnell, jedoch sind natürlich die Ausgangsfarbstoffe teuer. Der Austausch von Cyanid gegen Chlorid verläuft wesentlich langsamer. Wenn dabei nicht nur ein teilweiser Ersatz gewünscht wird, dann wird es bevorzugt, erhöhte Reaktionstemperaturen anzuwenden. Wenn ein anderes Metallcyanid als Kupfer(I)-cyanid zusammen mit einer Kupferverbindung verwendet wird, dann ist es wirksamer, eine stöchiometrische Menge und nicht eine katalytische Menge der Kupferverbindung für den Chloridersatz zu verwenden. Alternativ kann auch die Verwendung einer stickstoffhaltigen Base zusammen mit dem Phasenübertragungskatalysator in diesem Fall vorteilhaft sein.

Im allgemeinen wird die Reaktionsgeschwindigkeit von anderen Substituenten nicht beeinflusst, doch ist sie ziemlich gering, wenn der Rest B eine Alkylgruppe in Orthostellung zur Azogruppierung enthält. Sie ist jedoch besonders hoch, wenn der Rest B eine Acylaminogruppe in Orthostellung zur Azogruppierung enthält.

Wenn ein anderes Metallcyanid als Kupfer(I)-cyanid verwendet wird, dann ist dieses vorzugsweise ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallcyanid, obwohl andere Metallcyanide gleich wirksam sein können, insbesondere dann wenn die Reaktion in organischem Medium ausgeführt wird.

Vorzugsweise ist die Kupferverbindung eine Kupfer(I)-Verbindung. Sie braucht ausser in den oben angegebenen Fällen nur in katalytischen Mengen vorzuliegen. Es können jedoch auch Kupfer(II)-Verbindungen verwendet werden, da diese durch das Vorhandensein des Metallcyanids leicht zum Kupfer(I)-Zustand reduziert werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann einfach dadurch ausgeführt werden, dass man den in das Cyanoderivat zu überführenden Farbstoff in einem Lösungsmittel oder in einem wässrigen Medium, das gegebenenfalls ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel enthält, mit dem Kupfer(I)-cyanid oder dem anderen Metallcyanid und der Kupferverbindung sowie mit einem Phasenübertragungskatalysator bei einer Temperatur von 15 bis 100 °C zusammen rührt. Gegebenenfalls kann jedoch zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit eine Temperatur bis zu 150 °C angewandt werden. Das Rühren kann während einer beliebigen Zeit von 0,25 bis 20 st, insbesondere 1 bis 5 st, fortgeführt werden. Jedoch hängt auch die Reaktionszeit von der Struktur des betreffenden Produktes ab. Wenn die Reaktion in wässriger Suspension ausgeführt wird, dann ist das Rühren vorzugsweise heftig. Da ausserdem die Reaktionsgeschwindigkeit unter anderem von der Teilchengrösse der Reaktanten abhängt, ist es manchmal vorteilhaft, die Reaktanten während der Reaktion zu mahlen, beispielsweise dadurch, dass man das Reaktionsgemisch in Gegenwart von Glaskugeln rührt. Ein mit Wasser nichtmischbares Lösungsmittel kann zusätzlich oder anstelle des Mahlverfahrens verwendet werden.

Die Menge des Kupfer(I)-cyanids oder anderem Metallcyanids kann zwischen 1 und 5 Äquivalenten für jedes zu ersetzende Halogenatom variieren, jedoch sind Mengen zwischen 1 und 2 Äquivalenten zufriedenstellend. Wenn es jedoch erwünscht ist, ein Gemisch von Farbstoffen eines bestimmten Farbtons herzustellen, der erreicht werden kann, wenn man nur einen Teil der ersetzbaren Halogene durch Cyano ersetzt, dann kann weniger als 1 Äquivalent Kupfer(I)-cyanid oder anderes Metallcyanid verwendet werden.

Das Kupfer(I)-cyanid muss nicht direkt dem Reaktionsgemisch zugegeben werden. Es reicht aus, Stoffe zuzugeben, die unter den Reaktionsbedingungen Kupfer(I)-cyanid bilden. Es ist, wie bereits festgestellt, ausserdem möglich und zu bevorzugen, Kupferverbindungen, einschliesslich Kupfer(I)-cyanid selbst, in einer katalytischen Rolle zu verwenden, das heisst in Mengen von weniger als dem stöchiometrische Äquivalent zum

zu ersetzenden Halogen (ab 0,005 Mol/Mol ersetzbares Halogen), wobei das Cyanid durch das Metallcyanid geliefert wird. Eine weitere Verfeinerung besteht darin, dass Metallcyanid, vorzugsweise in wässriger Lösung, allmählich während des Verlaufs der Reaktion zuzugeben. Hierdurch wird der Abbau des Azofarbstoffs durch hohe Konzentrationen des Metallcyanids gering gehalten.

Der Phasenübertragungskatalysator kann in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den Farbstoff, verwendet werden.

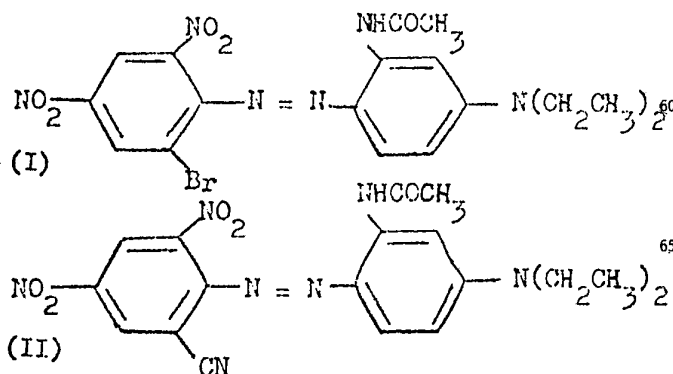
Die durch das erfindungsgemässe Verfahren erhaltenen Farbstoffe können natürlich nach jedem herkömmlichen Verfahren auf die Textilmaterialien aufgebracht werden. So können Dispersionsfarbstoffe in Form von wässrigen Dispersionen mittels Färbe-, Klotz- oder Druckverfahren unter Anwendung üblicher Bedingungen und anderer Zusätze aufgebracht werden, das heisst bei Temperaturen von 110 bis 140 °C während 0,5 bis 2 Stunden und gegebenenfalls in Gegenwart von Dispergiemitteln. Alternativ können die Farbstoffe mittels Lösungsverfahren aufgebracht werden, beispielsweise dadurch, dass man auf das Material eine Lösung oder Dispersion des Farbstoffs in einem geeigneten Lösungsmittel, das gegebenenfalls eine kleinere Menge Wasser enthält, bei erhöhten Temperaturen aufbringt.

Das erfindungsgemässe Verfahren stellt unter anderem insofern eine Verbesserung des Verfahrens zur Herstellung gewisser Azofarbstoffe, die Cyanogruppen enthalten, aus den äquivalenten halogenhaltigen Azofarbstoffen dar, als die Reaktionsgeschwindigkeiten höher sind. Es ist überraschend, dass ein Phasenübertragungskatalysator diese Wirkung aufweist, wenn andere grenzflächenaktive Mittel offensichtlich unwirksam sind, da insbesondere Kupfer(I)-cyanid neutral und nicht anionisch ist. Dies soll jedoch nicht heissen, dass übliche grenzflächenaktive Mittel nicht zusätzlich zum Phasenübertragungskatalysator verwendet werden können. Es muss jedoch bei der Auswahl geeigneter grenzflächenaktiver Mittel sorgfältig vorgegangen werden, da sie natürlich nicht den Phasenübertragungskatalysator durch Komplexbildung desselben deaktivieren sollten.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, worin die Teile und Prozentangaben in Gewicht ausgedrückt sind.

Beispiel 1

4,79 Teile des violetten Farbstoffs der Formel I (siehe unten), 1,18 Teile Kupfer(I)-cyanid, 0,5 Teile Octyl-tributyl-ammonium-bromid und 178 Teile Wasser werden gerührt und auf 100 °C erhitzt. Durch Dünnschichtchromatografie wird gezeigt, dass die Umwandlung in den grünlichblauen Farbstoff der Formel II (siehe unten) in 40 min 65% und in 3 st 80% erreicht. Am Ende dieser Zeit wird der Farbstoff, bei dem es sich um ein Gemisch aus I und II im Verhältnis von 20:80 handelt, durch Filtration abgetrennt und mit wässrigem Ammoniak oder mit wässriger Kaliumcyanidlösung gewaschen, um Kupfersalze zu entfernen. Der Farbstoff färbt Polyester in grünlich-blauen Farbtönen.



Das obige Verfahren wird wiederholt, ausser dass kein Octyl-tributyl-ammonium-bromid zugegeben wird. Es kann keine Umwandlung von I in II auch nach 20 st bei 100 °C festgestellt werden.

Beispiel 2

2,395 Teile des Farbstoffs I von Beispiel 1, 0,59 Teile Kupfer(I)-cyanid, 90 Teile Wasser und 0,25 Teile Benzyl-dimethyl-lauryl-ammonium-chlorid, bei dem es sich um einen Phasenübertragungskatalysator handelt, werden zusammen gerührt und auf Rückfluss erhitzt.

Das Reaktionsgemisch wird nach 5 st untersucht. Es wird festgestellt, dass die Umwandlung in den Farbstoff II von Beispiel 1 80% erreicht hat.

Das obige Verfahren wird wiederholt, ausser dass anstelle von Benzyl-dimethyl-lauryl-ammonium-chlorid als Phasenübertragungskatalysator folgendes verwendet wird:

(a) Natrium-diisopropyl-naphthalin-sulfonat, ein handelsübliches anionisches Netzmittel;

(b) Natrium-dodecyl-benzol-sulfonat, ein handelsübliches anionisches grenzflächenaktives Mittel; und

(c) das Kondensationsprodukt aus einem Gemisch von Cetyl- und Stearylalkoholen mit 17 Mol Äthylenoxid, ein handelsübliches nichtionisches grenzflächenaktives Mittel.

Nach 5 st wird festgestellt, dass die Umwandlung in den Farbstoff II von Beispiel 1 bei den Suspensionen mit einem Gehalt an (b) und (c) nur 2-3% erreicht hat. Bei der Suspension mit einem Gehalt an (a) ist keine Umwandlung in II feststellbar.

Beispiel 3

Beispiel 1 wird wiederholt, ausser dass das Reaktionsgemisch mit ungefähr $\frac{1}{4}$ seines Volumens an Glaskugeln mit einem Durchmesser von 3 mm gerührt wird und die Temperatur auf 80-95 °C gehalten wird. Nach 2 st wird eine Umwandlung des Farbstoffs der Formel I in den Farbstoff der Formel II von 96-98% festgestellt.

Beispiel 4

Ein Gemisch aus 4,79 Teilen des Farbstoffs I von Beispiel 1, 20 Teilen Anisol, 20 Teilen Wasser, 1,47 Teilen Kupfer(I)-cyanid und 0,5 Teilen Octyl-tributyl-ammonium-bromid wird gerührt und auf Rückfluss erhitzt. Die Umwandlung in den Farbstoff der Formel II erreicht nach 4 st 96-98% und ist nach 10 st vollständig zu Ende. Das Gemisch wird dampfdestilliert, und der Farbstoff wird durch Filtration des wässrigen Rückstands gesammelt.

Beispiel 5

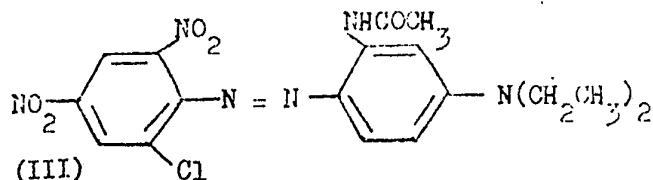
Beispiel 4 wird wiederholt, ausser dass die 20 Teile Anisol durch 2,4 Teile Nitrobenzol ersetzt werden und zusätzliche 20 Teile Wasser zugegeben werden. Die Umwandlung des Farbstoffs I in den Farbstoff II ist nach 4 st zu Ende.

Beispiel 6

Ein Gemisch aus 4,79 Teilen des Farbstoffs I von Beispiel 1, 30 Teilen Wasser, 0,5 Teilen Octyl-tributyl-ammonium-bromid, 2,4 Teilen Nitrobenzol und 0,2 Teilen Kupfer(I)-chlorid wird gerührt und auf Rückfluss erhitzt. Insgesamt 0,4 Teile Natriumcyanid werden während 1 st zugegeben, worauf die Umwandlung des Bromfarbstoffs I in den Cyanfarbstoff II 60% erreicht hat. Das Nitrobenzol wird durch Dampfdestillation entfernt, und der Farbstoff wird durch Filtration gesammelt, 4 st mit 100 Teilen einer 2%igen wässrigen Ammoniaklösung gerührt, wieder gesammelt, mit Wasser gewaschen und schliesslich getrocknet. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff, bei dem es sich um ein Gemisch aus den Farbstoffen I und II in dem annähernden Verhältnis von 40:60 handelt, färbt Polyester-Textilmaterialien in blauen Farbtönen, wobei tiefe marineblaue Farbtöne aufgebracht werden können.

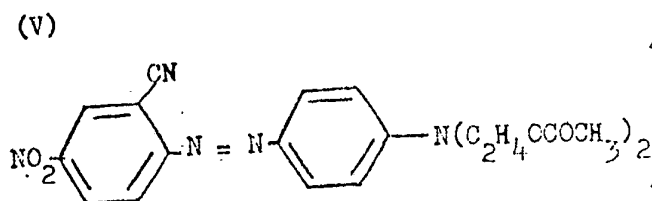
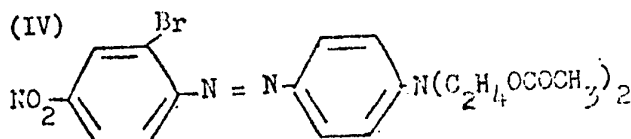
Beispiel 7

Ein Gemisch aus 4,35 Teilen des violetten Farbstoffs der Formel III (siehe unten), 1,47 Teilen Kupfer(I)-cyanid, 0,5 Teilen Octyl-tributyl-ammonium-bromid und 150 Teilen Wasser wird unter Rückfluss gerührt. In 20 st erreicht die Umwandlung in den Cyanofarbstoff der Formel II 35%. Der durch Filtration der Reaktionssuspension erhaltene Farbstoff, bei dem es sich um ein Gemisch aus den Farbstoffen III und II im annähernden Verhältnis von 65:35 handelt, färbt Polyestertextilmaterialien in blauen Farbtönen, die sich bis zu starken rötlich-marineblauen Farbtönen aufbauen lassen.



Beispiel 8

Ein Gemisch aus 4,93 Teilen des scharlachroten Farbstoffs der Formel IV (siehe unten), 1,47 Teilen Kupfer(I)-cyanid, 40 Teilen Wasser, 0,5 Teilen Octyl-tributyl-ammonium-bromid und 2,4 Teilen Nitrobenzol wird unter Rückfluss gerührt. Nach 4 st wird durch Dünnschichtchromatografie gezeigt, dass die Umwandlung in den rubinroten Farbstoff der Formel V (siehe unten) mehr als 90% beträgt. Das Gemisch wird dampfdestilliert, und der Farbstoff wird durch Filtration des wässrigen Rückstands gesammelt, mit 100 Teilen 20%iger wässriger Ammoniaklösung gerührt, wieder gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.



Beispiel 9

4,79 Teile des violetten Farbstoffs I von Beispiel 1, 1,47 Teile Kupfer(I)-cyanid, 0,48 Teile Octyl-tributyl-ammonium-bromid und 30 Teile Nitrobenzol werden zusammen gerührt und auf einem Dampfbad auf 98 °C erhitzt. Die Umwandlung in den grünlichblauen Farbstoff der Formel II erreicht in 3 st ungefähr 75% und ist nach 10 st praktisch zu Ende. Das Nitrobenzol wird durch Dampfdestillation entfernt, und der Farbstoff II wird durch Filtration des wässrigen Rückstands gesammelt.

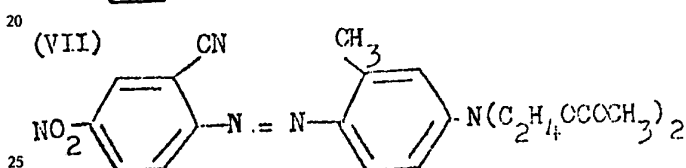
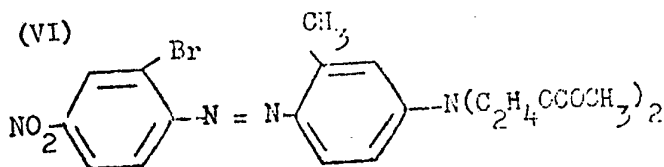
Das obige Verfahren wird wiederholt, ausser dass die 0,48 Teile Octyl-tributyl-ammonium-bromid weggelassen werden. Durch Dünnschichtchromatografie wird festgestellt, dass die Umwandlung des Farbstoffs I in den Farbstoff II in 3 st ungefähr 2% und in 18 st ungefähr 15% erreicht.

Beispiel 11

Ein Gemisch aus 5,07 Teilen des roten Farbstoffs der Formel VI (siehe unten), 1,47 Teilen Kupfer(I)-cyanid, 4,62 Teilen Pyridin, 32 Teilen Wasser, 0,07 Teilen des nichtionischen grenzflächenaktiven Mittels (c) von Beispiel 2, 2,4 Teilen Nitrobenzol und 0,5 Teilen Octyl-tributyl-ammonium-bromid wird gerührt

und auf Rückfluss erhitzt. Die Umwandlung in den rubinroten Farbstoff der Formel VII (siehe unten) erreicht in 4 st 50% und in 15 st mehr als 95%. Sowohl Pyridin als auch Nitrobenzol werden durch Dampfdestillation entfernt und zurückgewonnen, und der Farbstoff VII wird durch Filtration gesammelt.

Das obige Verfahren wird wiederholt, ausser dass das Nitrobenzol und das Octyl-tributyl-ammonium-bromid aus dem Reaktionsgemisch weggelassen werden und 0,72 Teile des Natriumsalzes eines Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensats, ein handelsübliches anionisches grenzflächenaktives Mittel, an ihrer Stelle verwendet werden. Die Reaktion verläuft viel langsamer, und die Umwandlung erreicht in 15 st nur 5-10%.

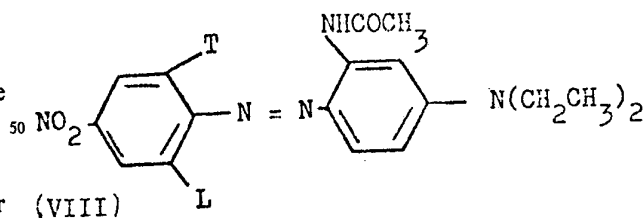


Beispiel 12

Das Verfahren von Beispiel 11 (Absatz 1) wird wiederholt, ausser dass die 5,07 Teile des Farbstoffs der Formel VI durch 4,35 Teile des Chlorofarbstoffs der Formel III ersetzt werden. Die Umwandlung in den Cyanofarbstoff der Formel II ist nach 8stündigem Rühren unter Rückfluss zu Ende.

Beispiel 13

5,26 Teile des Farbstoffs der Formel VIII, worin T für Nitro und L für Jodo steht, 0,5 Teile Cetyl-trimethyl-ammonium-bromid, 0,5 Teile Kupfer(I)-jodid, 20 Teile Anisol und eine Lösung mit einem Gehalt an 0,5 Teilen Natriumcyanid in 10 Teilen Wasser werden 30 min gerührt und unter Rückfluss auf 93 °C erhitzt, worauf die Umwandlung in den Farbstoff der Formel II zu Ende ist. Das Anisol wird entfernt und durch Dampfdestillation zurückgewonnen, und der Farbstoff II wird durch Filtration des wässrigen Rückstands in 95% der theoretischen Ausbeute isoliert.



Beispiel 14

Zu einer wässrigen Filterpaste, die 4,79 Teile des Farbstoffs der Formel I und 10,8 Teile Wasser enthält, werden 19,2 Teile Wasser, 0,1 Teil Kupfer(I)-cyanid, 0,5 Teile Cetyl-trimethyl-ammonium-bromid und 6 Teile Anisol zugegeben, worauf das Gemisch gerührt und unter Rückfluss auf 97 °C erhitzt wird. Eine Lösung von 0,49 Teilen Natriumcyanid in 10 Teilen Wasser wird dann tropfenweise mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe gleichmässig während 3,5 st zugegeben. Nach beendeter Zugabe werden das Rühren und Erhitzen weitere 3,5 st fortgesetzt. Hierauf wird Dampf durch das Gemisch hindurchgeführt, und das Anisol, welches sich vom kondensierten Destillat abscheidet, wird für Wiederverwendung zurückgewonnen. Der

wässrige Rückstand aus dem Destillat wird abgekühlt und 10 st mit 2 Teilen Ammoniumpersulfat gerührt, und der Cyanofarbstoff der Formel II wird gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Es wird eine Ausbeute an Farbstoff in 94% der Theorie erhalten. Der Farbstoff enthält nur 0,15 Gew.-% Kupfer.

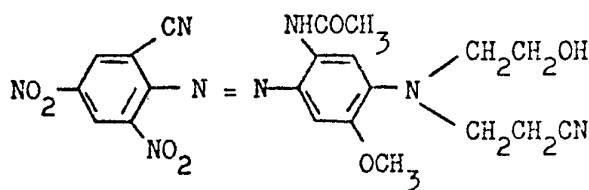
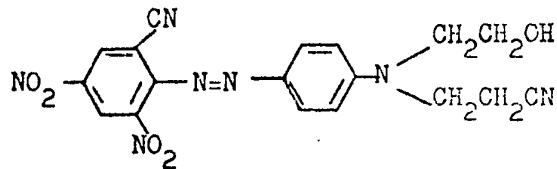
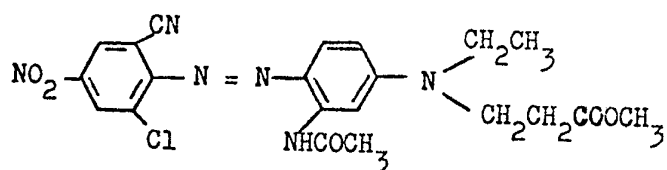
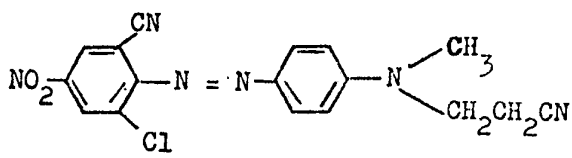
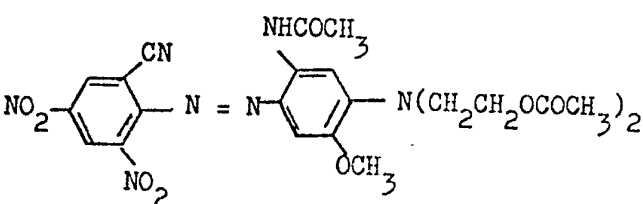
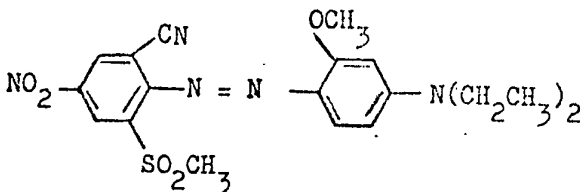
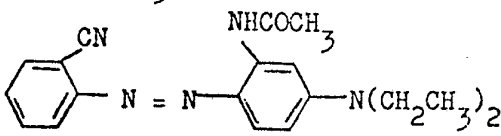
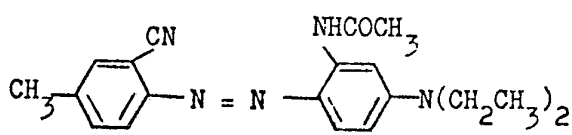
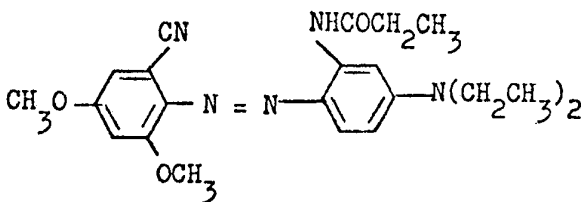
Ähnliche Resultate werden erhalten, wenn das in diesem Beispiel verwendete Cetyl-trimethyl-ammonium-bromid durch äquivalente Gewichte an Octyl-tributyl-ammonium-bromid,

Tetrabutyl-ammonium-bromid, Tetrabutyl-ammonium-sulfat, Cetyl-tripropyl-phosphonium-bromid, Benzyl-dimethyl-lauryl-ammonium-chlorid oder Cetyl-pyridinium-bromid ersetzt wird.

5 In ähnlicher Weise können die folgenden Farbstoffe hergestellt werden, und zwar jeweils aus dem entsprechenden Farbstoff, der anstelle der Cyanogruppe in Orthostellung zur Azogruppierung eine Bromogruppe enthält. Neben jedem Farbstoff ist sein Farbton in Dimethylformamidlösung angegeben.

Beispiel	Farbstoff	Farbton
15		rötlichblau
16		blau
17		rötlichblau
18		rötlichblau
19		blau
20		grünlichblau
21		blau
22		rötlichblau

BeispielFarbstoffFarbton

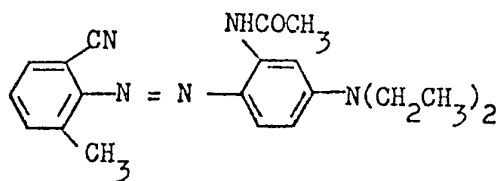
- 23  grünlichblau
- 24  bläulichrot
- 25  rötlichblau
- 26  bläulichrot
- 27  grünlichblau
- 28  blau
- 29  gelblichrot
- 30  gelblichrot
- 31  rot

Beispiel

Farbstoff

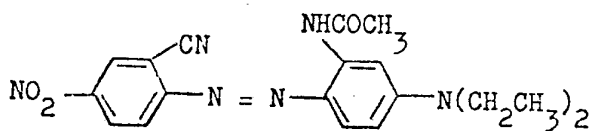
Farbton

32



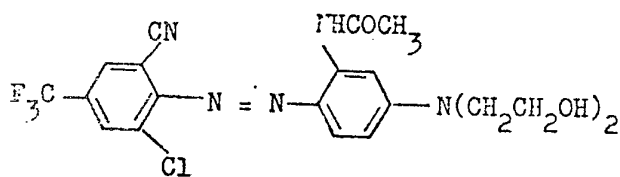
gelblichrot

33



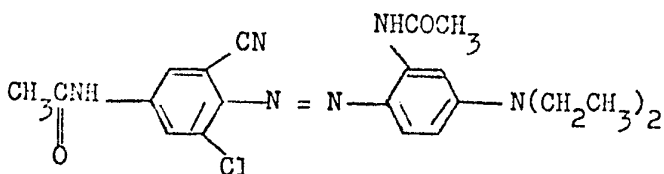
bläulichrot

34



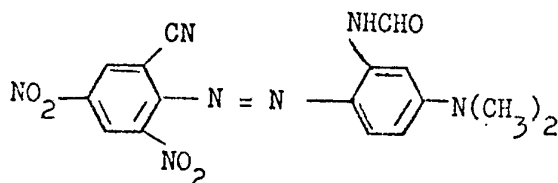
rubinrot

35



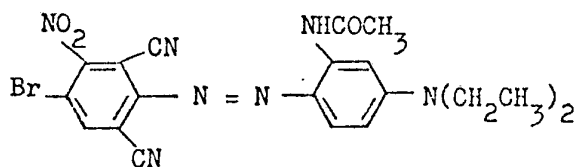
rot

36



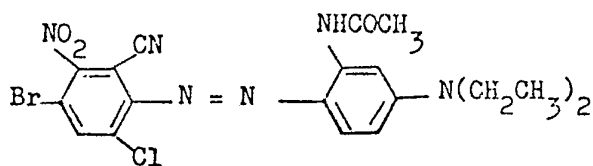
blau

37



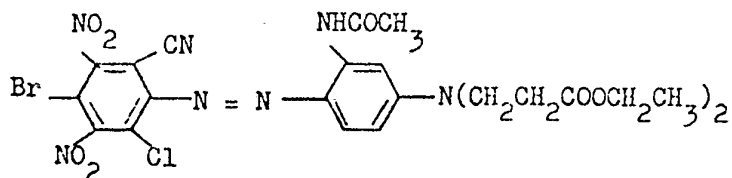
blau

38



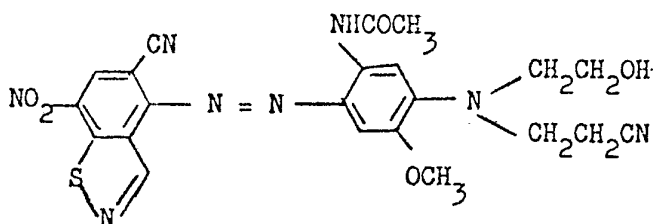
violett

39



blau

40

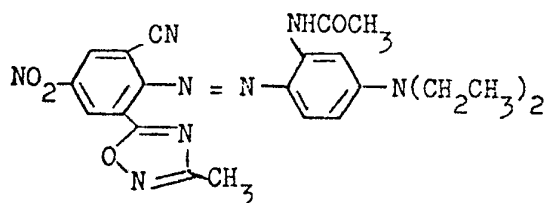


grünlichblau

<u>Beispiel</u>	<u>Farbstoff</u>	<u>Farbton</u>
41		grünlichblau
42		rötlichblau
43		blau
44		rot
45		violett
46		rot
47		blaugrün
48		grünlichblau
49		blau

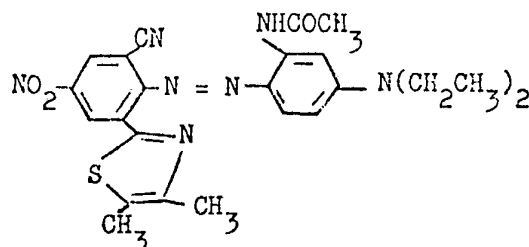
BeispielFarbstoffFarbton

50



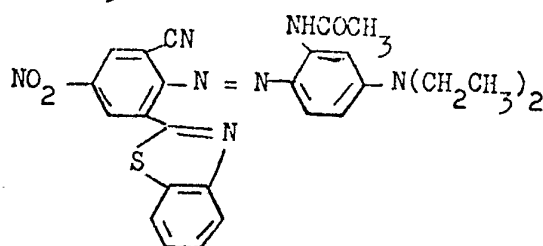
rötlichblau

51



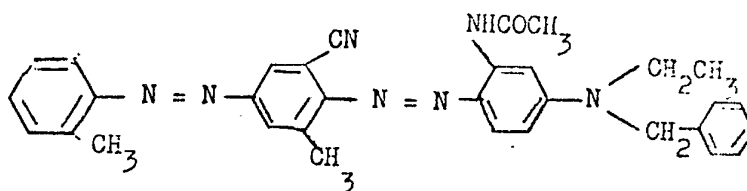
blau

52



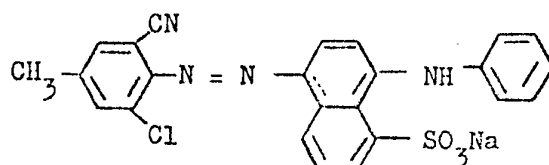
blau

53



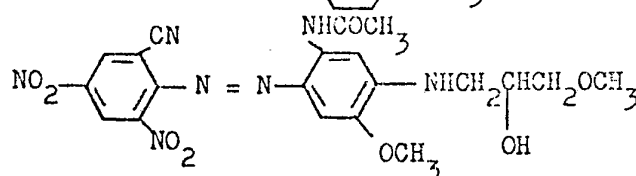
violett

54



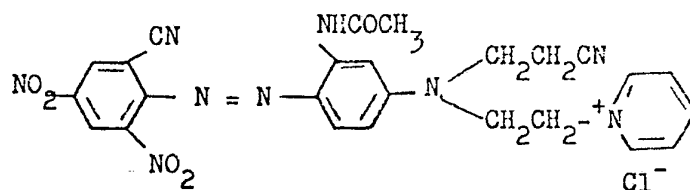
blau

55



blaugrün

56



violett

Beispiel 57

5,13 Teile des Farbstoffs der Formel VIII, worin T und L beide für Bromo stehen, 30 Teile Wasser, 0,5 Teile Cetyl-trimethyl-ammonium-bromid, 2,06 Teile Kupfer(I)-cyanid und 3 Teile Anisol werden gerührt und unter Rückfluss auf 96 °C erhitzt. Nach 1 st wird durch Dünnschichtchromatografie gezeigt, dass der Ausgangsfarbstoff durch ein Gemisch eines Farbstoffs der Formel VIII, worin T für Bromo und L für Cyano steht, und

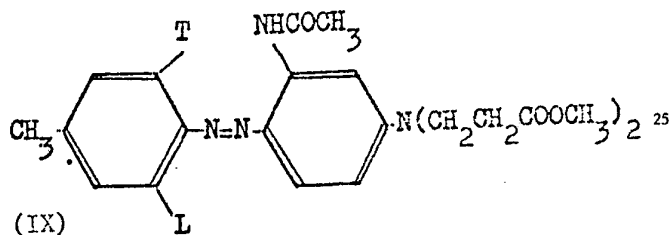
60

eines Farbstoffs der Formel VIII, worin T und L beide für Cyano stehen, in annähernd äquivalenten Verhältnissen ersetzt worden ist. Ein im wesentlichen vollständige Umwandlung in den Bis(cyano) farbstoff wird in ungefähr 20 st erreicht. Das Anisol wird durch Dampfdestillation entfernt, und der Farbstoff der Formel VIII, worin T und L beide für Cyano stehen, wird durch Filtration des wässrigen Rückstands isoliert. Die Ausbeute beträgt 90% der Theorie.

65

Beispiel 58

12,38 Teile einer Filterpaste, die aus 5,98 Teilen des gelben Farbstoffs der Formel IX, worin T und L beide für Bromo stehen, um 6,4 Teilen Wasser besteht, wird mit 0,30 Teilen Kupfer(I)-cyanid, 0,50 Teilen Octyl-tributyl-ammonium-bromid, 3,0 Teilen Acetophenon und 25 Teilen Wasser gemischt, und das Gemisch wird gerührt und unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Eine Lösung von 1,08 Teilen Natriumcyanid in 20 Teilen Wasser wird dann tropfenweise gleichmässig während 8 st zugegeben. Das Rühren und das Erhitzen unter Rückfluss werden 1 st nach beendeter Zugabe fortgesetzt, und das Gemisch wird dampfdestilliert. Das Acetophenon wird durch Abtrennung vom Destillat zurückgewonnen. Die restliche wässrige Farbstoffsuspension wird dann abgekühlt und 15 st mit 2,5 Teilen Ammoniumpersulfat gerührt. Der Farbstoff der Formel IX, worin T und L beide für Cyano stehen, wird durch Filtration gesammelt. Es wird festgestellt, dass er nach dem Trocknen 0,18% Kupfer enthält. Die Ausbeute beträgt 94% der Theorie. Der Farbstoff ergibt attraktive leuchtend rote Farbtöne mit einer guten Lichtechtheit auf Polyestertextilstoffen.



Wenn bei diesem Herstellungsverfahren die Zugabe der Natriumcyanidlösung nach Zusatz von 9 Teilen unterbrochen wird, dann besteht der Farbstoff im wesentlichen aus dem orangefarbenen Farbstoff der Formel IX, worin T für Bromo steht und L für Cyano steht.

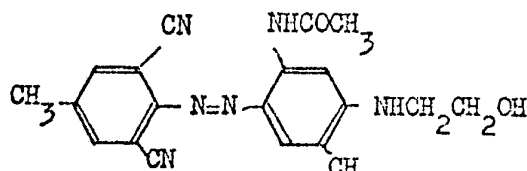
Sehr ähnliche Resultate werden erhalten, wenn in diesem Beispiel das Octyl-tributyl-ammonium-bromid durch ein gleiches Gewicht an Tetrabutyl-ammonium-bromid, Cetyl-trimethyl-ammonium-bromid, Benzyl-lauryl-dimethyl-ammonium-chlorid oder Trioctyl-methyl-ammonium-bromid ersetzt wird.

Ein bemerkenswerter katalytischer Effekt, der zu einer langsameren Reaktion führt, aber ausreicht, wenn nur ein Bromoatom ersetzt werden soll, wird beobachtet, wenn das Octyl-tributyl-ammonium-bromid durch ein gleiches Gewicht an Benzyl-tri-n-butyl-ammonium-chlorid, Dilauryl-dimethyl-ammonium-chlorid, Dicetyl-dimethyl-ammonium-chlorid oder Dieicoctyl-dimethyl-ammonium-chlorid ersetzt wird.

Weitere Beispiele für Farbstoffe, die zwei Cyanogruppen in Orthostellungen zur Azogruppe enthalten und die gemäss der Erfindung aus den entsprechenden Farbstoffen mit Bromogruppen hergestellt werden können, sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Neben dem Farbstoff ist jeweils sein Farbton in Dimethylformamidlösung angegeben.

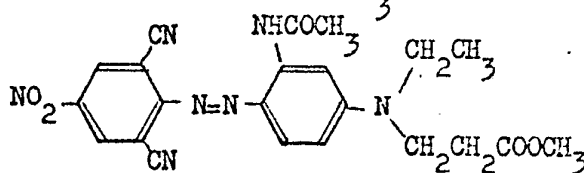
BeispielFarbstoffFarbton

59



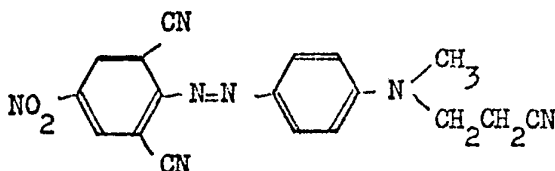
rot

60



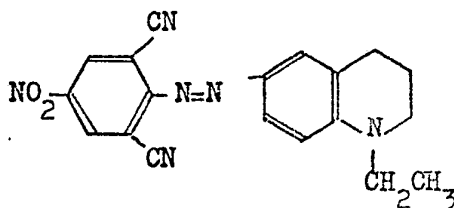
blau

61



violett

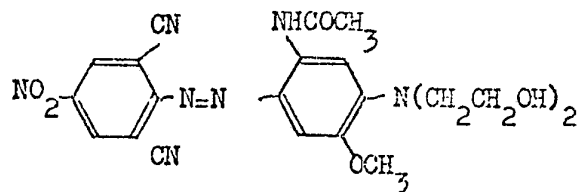
62



rötlichblau

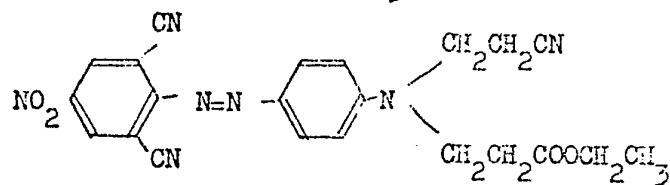
BeispielFarbstoffFarbton

63



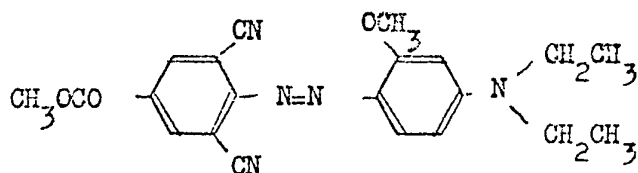
grünlichblau

64



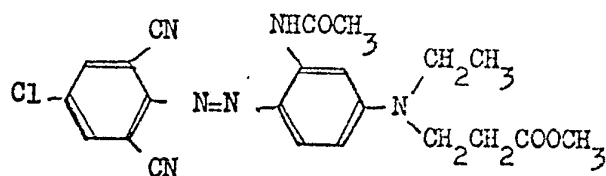
bläulichrot

65



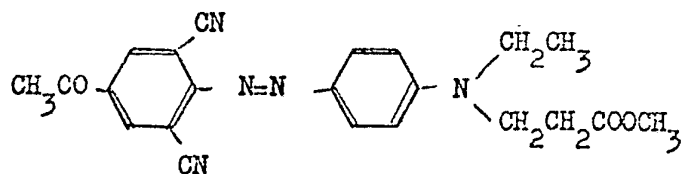
violett

66



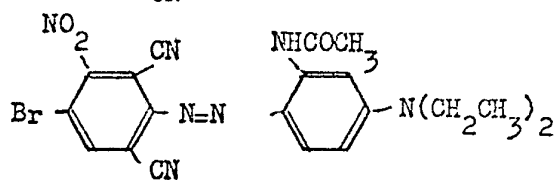
bläulichrot

67



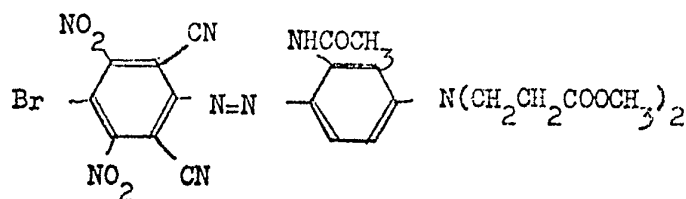
violett

68



blau

69



blau