



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 B 62/06
C 09 B 62/22



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteiner Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

627 772

②① Gesuchsnummer: 6518/77

②② Anmeldungsdatum: 26.05.1977

③③ Priorität(en): 27.05.1976 JP 51-60621
27.09.1976 JP 51-114671

②④ Patent erteilt: 29.01.1982

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 29.01.1982

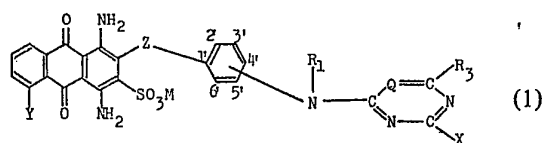
⑦③ Inhaber:
Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha, Tokyo (JP)

⑦② Erfinder:
Ryuzo Orita, Yono-shi/Saitama-ken (JP)
Mitsuru Kurosawa, Urawa-shi/Saitama-ken (JP)

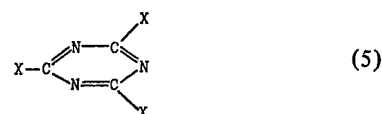
⑦④ Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

⑤④ Verfahren zur Herstellung von neuen Anthrachinonderivaten.

⑤⑦ Neue Anthrachinonderivate der Formel:

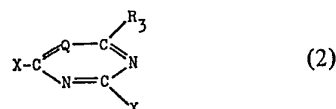


b) oder durch Umsetzung einer Verbindung der Formel:

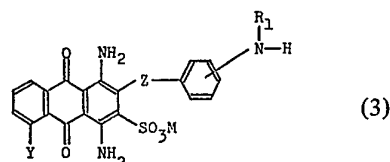


werden hergestellt

a) durch Umsetzung einer Verbindung der Formel:



mit einer Verbindung der Formel:

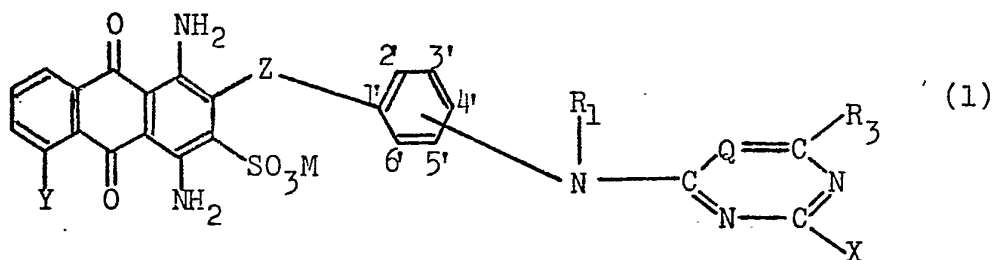


in beliebiger Reihenfolge mit einer Verbindung der Formel 3 und einer Verbindung der Formel R₂H. In den Formeln haben R₁, R₂, R₃, M, Q, X, Y und Z die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen.

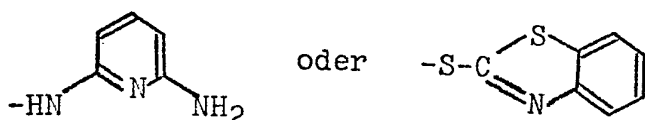
Die neuen Anthrachinonderivate sind blaue Reaktivfarbstoffe mit hervorragenden Echtheiten und hervorragender Leuchtkraft.

PATENTANSPRÜCHE

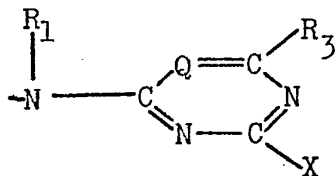
1. Verfahren zur Herstellung von neuen Anthrachinonderivaten der Formel:



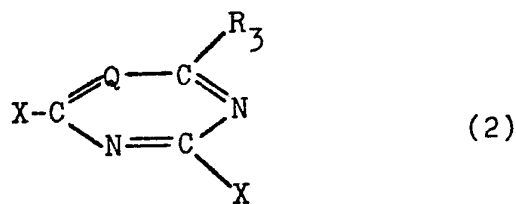
worin Y Wasserstoff oder Nitro bedeutet, Z Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, wenn Y Wasserstoff ist, aber Z Sauerstoff bedeutet, wenn Y Nitro ist, R₁ Wasserstoff oder eine Niederalkylgruppe bedeutet, R₃ ein Halogenatom oder eine Gruppe R₂ bedeutet, wobei R₂ Amino, eine gegebenenfalls substituierte Niederalkylaminogruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylaminogruppe, eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls substituierte Aryloxygruppe, eine gegebenenfalls substituierte Alkylthiogruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylthiogruppe oder eine Gruppe der Formel:



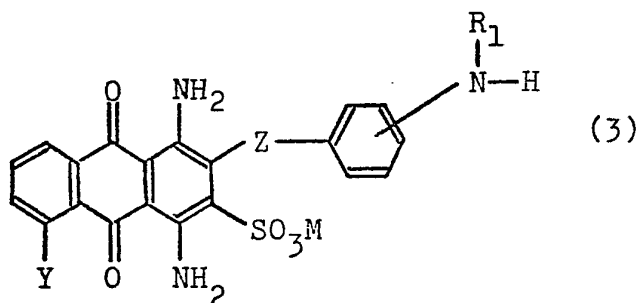
bedeutet, Q Stickstoff oder ein Halogenatom tragenden Kohlenstoff bedeutet, wenn R₃ ein Halogenatom ist, aber Q Stickstoff bedeutet, wenn R₃ eine Gruppe R₂ ist, X ein Halogenatom bedeutet, die Gruppe der Formel:



an den Benzolring in der 3'- oder 4'-Stellung gebunden ist und M Wasserstoff oder ein Alkalimetallatom bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel:



mit einer Verbindung der Formel:



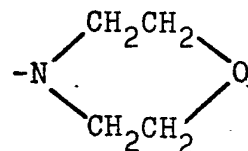
umsetzt, wobei die Gruppe der Formel:



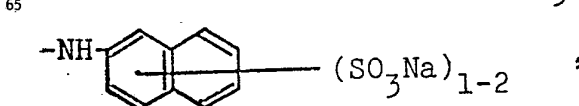
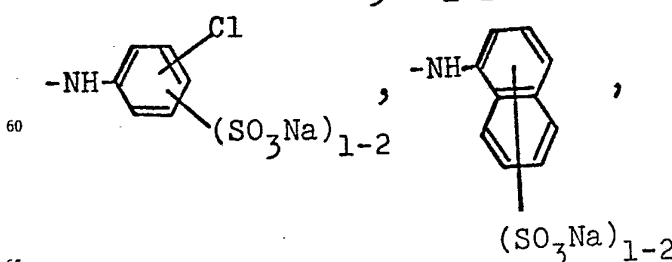
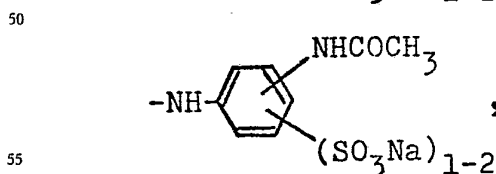
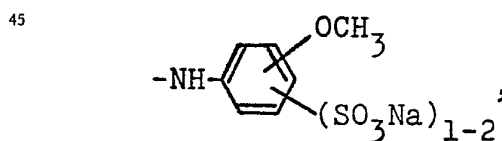
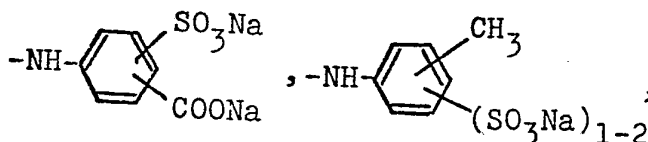
in der 3'- oder 4'-Stellung an den Benzolring gebunden ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, R₃ Chlor oder Brom oder R₂ bedeutet, wobei R₂ Amino, Alkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Gruppe der Formel:

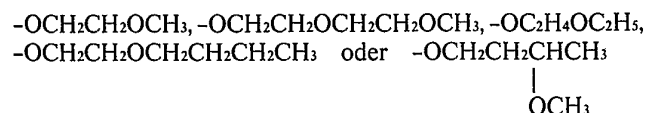
-NHCH₂COOH, -NHCH₂CH₂CH₂OCH₃, -NHCH₂CH₂OH, -NHCH₂CH₂OSO₃H, -NHCH₂CH₂SO₃H, -N(CH₃)₂, -N(C₂H₅)₂, -N(CH₂CH₂OH)₂ oder



Anilino, Chloranilino, Toluidino, Anisidino, Phenetidino, Acetoaminoanilino, Monosulfoanilino, Disulfoanilino, Carboxyanilino, eine Gruppe der Formel:



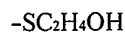
Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Gruppe der Formel:



5

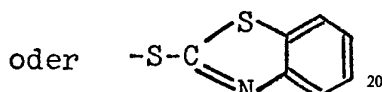
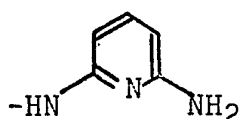
Phenoxy, Chlorphenoxy, Methylphenoxy, Methoxyphenoxy, Nitrophenoxy, Sulfophenoxy, Carboxyphenoxy, Methylthio, Äthylthio, Butylthio, die Gruppe der Formel:

10

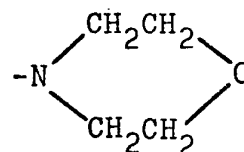


Phenylthio, Methylphenylthio, Methoxyphenylthio oder eine Gruppe der Formel:

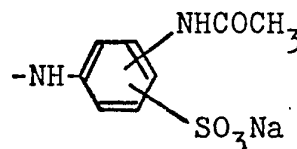
15



20



Monosulfoanilino, Disulfoanilino, Carboxyanilino, eine Gruppe der Formel:



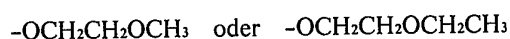
bedeutet, Q Stickstoff oder ein Chlor- oder Bromatom tragenden Kohlenstoff bedeutet, wenn R₃ Chlor oder Brom ist, aber Q Stickstoff bedeutet, wenn R₃ eine Gruppe R₂ ist, X Chlor oder Brom bedeutet und M Wasserstoff, Natrium oder Kalium bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Q Stickstoff bedeutet.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Z Sauerstoff bedeutet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ Wasserstoff bedeutet.

Methoxy oder eine Gruppe der Formel:

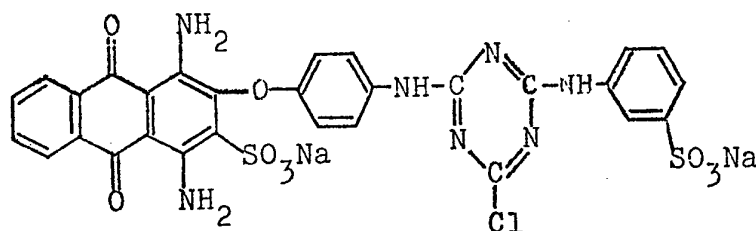


bedeutet.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Y Wasserstoff bedeutet.

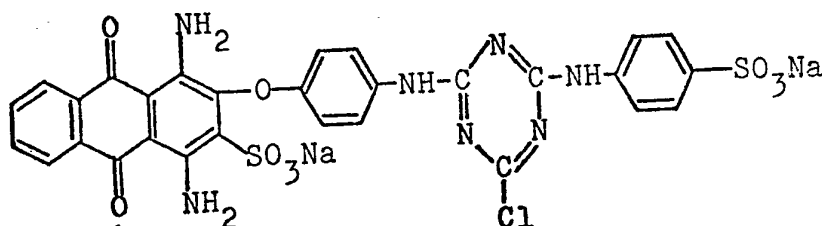
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Y Nitro bedeutet.

9. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung des neuen Anthrachinonderivates der Formel:

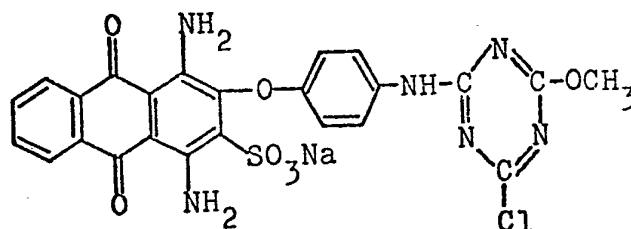


10. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung des neuen Anthrachinonderivates der Formel:

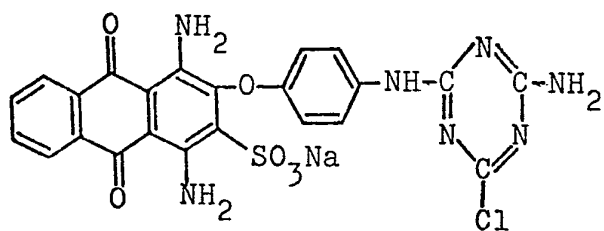
45



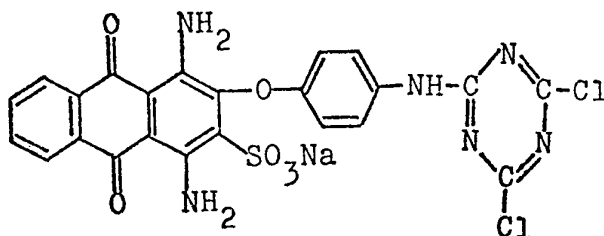
11. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung des neuen Anthrachinonderivates der Formel:



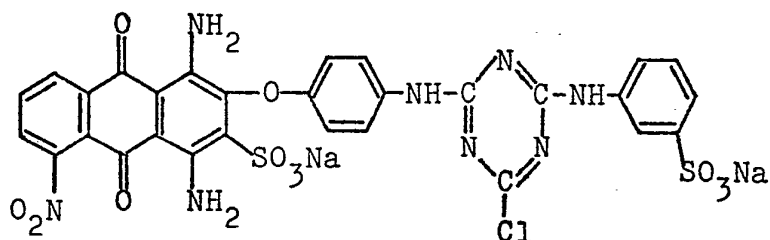
12. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung des neuen Anthrachinonderivates der Formel:



13. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung des neuen Anthrachinonderivates der Formel:

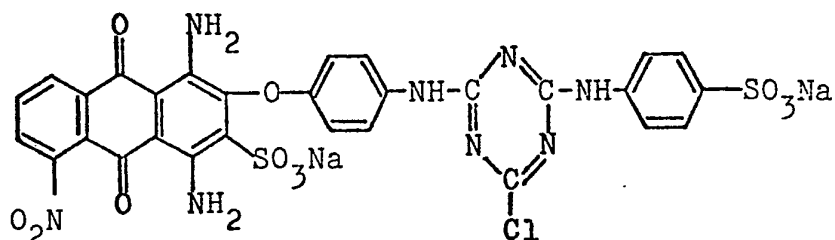


14. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung des neuen Anthrachinonderivates der Formel:

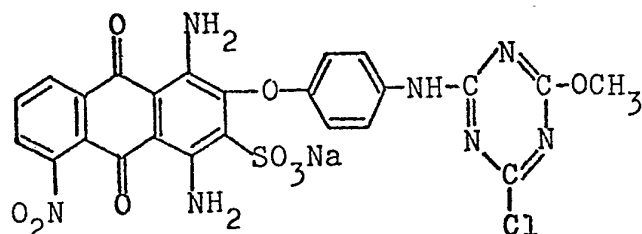


15. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung des neuen Anthrachinonderivates der Formel:

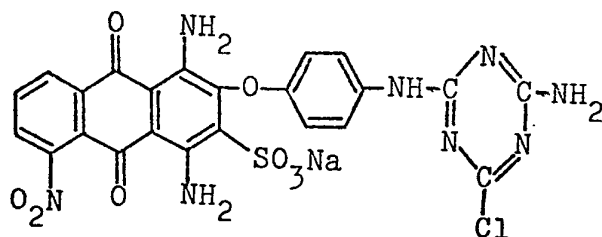
35



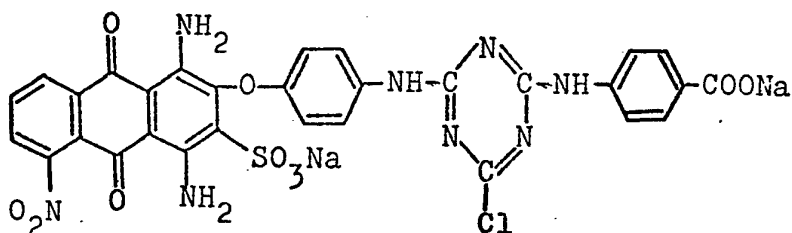
16. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung des neuen Anthrachinonderivates der Formel:



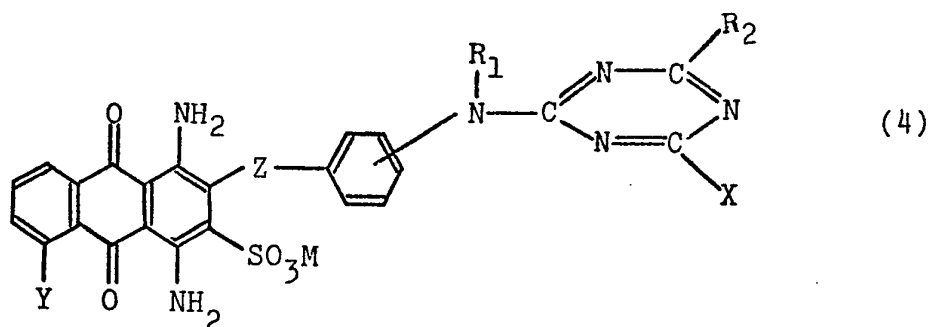
17. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung des neuen Anthrachinonderivates der Formel:



18. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung des neuen Anthrachinonderivates der Formel:

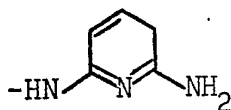


19. Verfahren zur Herstellung von Anthrachinonderivaten der Formel:

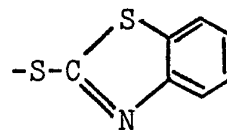


worin Y, Z und R₁ die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und R₂ Amino, eine gegebenenfalls substituierte Niederalkylaminogruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylaminogruppe oder eine Gruppe der Formel:

eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls substituierte Aryloxygruppe, eine gegebenenfalls substituierte Alkylthiogruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylthiogruppe oder eine Gruppe der Formel:

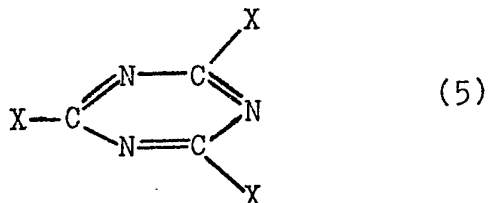


35

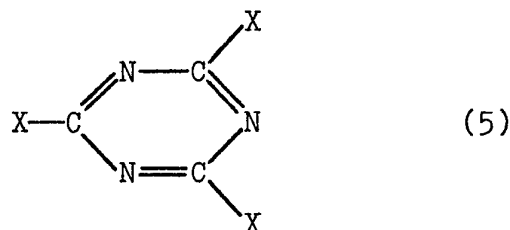


bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel:

40 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel:



45



in beliebiger Reihenfolge mit einer Verbindung der im Anspruch 1 angegebenen Formel 3 und einer Verbindung der Formel:

50



in beliebiger Reihenfolge mit einer Verbindung der im Anspruch 1 angegebenen Formel 3 und einer Verbindung der Formel:

55

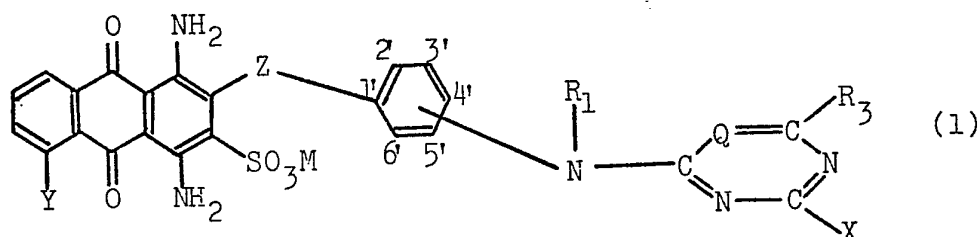


umsetzt, wobei X ein Halogenatom bedeutet.

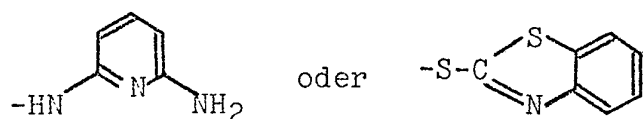
20. Verfahren zur Herstellung von Anthrachinonderivaten der im Anspruch 19 angegebenen Formel (4), worin Y, Z und R₁ die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und R₂

umsetzt, wobei X ein Halogenatom bedeutet.

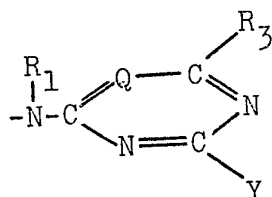
Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von neuen Anthrachinonderivaten der Formel:



worin Y Wasserstoff oder Nitro bedeutet, Z Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, wenn Y Wasserstoff ist, aber Z Sauerstoff bedeutet, wenn Y Nitro ist, R₁ Wasserstoff oder eine Niederalkylgruppe bedeutet, R₃ ein Halogenatom oder eine Gruppe R₂ bedeutet, wobei R₂ Amino, eine gegebenenfalls substituierte Niederalkylaminogruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylaminogruppe, eine gegebenenfalls substituierte Alkoxygruppe, eine gegebenenfalls substituierte Aryloxygruppe, eine gegebenenfalls substituierte Alkylthiogruppe, eine gegebenenfalls substituierte Arylthiogruppe oder eine Gruppe der Formel:



bedeutet, Q Stickstoff oder ein Halogenatom tragenden Kohlenstoff bedeutet, wenn R₃ ein Halogenatom ist, aber Q Stickstoff bedeutet, wenn R₃ eine Gruppe R₂ ist, X ein Halogenatom bedeutet, die Gruppe der Formel:



an den Benzolring in der 3'- oder 4-Stellung gebunden ist und M ein Alkalimetallatom oder Wasserstoff bedeutet.

Es ist bereits bekannt, dass Farbstoffe mit einer Halogen-

triazingruppe oder einer Halogenpyrimidingruppe mit Cellulosefasern in Gegenwart von säurebindenden Mitteln reagieren, und zahlreiche Farbstoffe wurden in der Tat als Reaktivfarbstoffe verwendet. Diese Farbstoffe sind dadurch gekennzeichnet, dass sie eine gute Nassechtheit und Lichtechtheit haben und dass mit ihnen hergestellte Färbungen eine hervorragende Leuchtkraft des Farbtons aufweisen.

Unter den Reaktivfarbstoffen für die Tauchfärbung waren aber keine blauen Farbstoffe mit hervorragenden Echtheiten und hervorragender Leuchtkraft, die für diese Art von Farbstoffen charakteristisch sind, so dass die Entwicklung derartiger Farbstoffe, die Cellulosefasern durch Tauchfärbung tief blau zu färben vermögen, sehr erwünscht war.

Als Ergebnis umfangreicher Untersuchungen wurde nun festgestellt, dass die erfindungsgemässen Farbstoffe der Formel 1 bei der Tauchfärbung von Cellulosefasern sehr kräftige leuchtende, echte, tiefe blaue Färbungen ergeben.

Es wurde auch gefunden, dass die Farbstoffe sehr kräftige leuchtende Färbungen mit einem weiten Bereich von Farben ergeben, wenn sie mit anderen Farbstoffen gemischt werden.

Ferner wurde gefunden, dass die Farbstoffe der Formel 1 sich auch für das Klotzen und Bedrucken eignen.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe der Formel 1 sind neu, und erstaunlicherweise sind bei der Tauchfärbung von Cellulosefasern die mit ihnen hergestellten Färbungen sehr leuchtend und zeigen hervorragende Aufzieheigenschaften, verglichen mit Reaktivfarbstoffen, die unter Verwendung von Bromaminsäure (1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure) als Ausgangsmaterial erhalten werden. In der folgenden Tabelle werden Color Index Reactive Blue 5 und Color Index Reactive Blue 2 als typische Beispiele von bekannten Reaktivfarbstoffen mit den Farbstoffen der Formel 1 verglichen.

Farbstoff	Farbton	Leuchtkraft	Aufzieheigenschaften
Erfindungsgemäss	beträchtlich rötlicher	sehr viel leuchteren der	100 viel besser
Erfindungsgemäss	etwas rötlicher	sehr viel leuchteren der	100 viel besser
C.I. Reactive Blue 5	Standard	Standard	Die visuelle Farbtiefe bei der Färbung mit 2 % vom Warengewicht wird als Standard verwendet und gleich 100 gesetzt. Die visuelle Farbtiefe bei der Färbung mit 8 % vom Warengewicht wird als Standard verwendet und gleich 100 gesetzt.
C.I. Reactive Blue 2	grünlicher	dunkler	100 etwas besser

Fussnoten:

Färbeverfahren:

50 Teile Baumwollwirkware wurden in eine Lösung eingetaucht, die eine bestimmte Menge der Farbstoffe und 60 Teile wasserfreies Natriumsulfat in 1000 Teilen Wasser enthielt, und bei 80 °C 30 Minuten lang behandelt. Dann wurden 20 Teile Natriumcarbonat zu der Lösung gegeben, worauf die Färbung bei der gleichen Temperatur 60 Minuten lang ausgeführt wurde. Die gefärbten Waren wurden mit Wasser gewaschen, mit Scourol #900 (ein nichtionogenes oberflächenaktives Mittel, hergestellt von Kao Soap Co., Ltd.) gründlich geseift, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

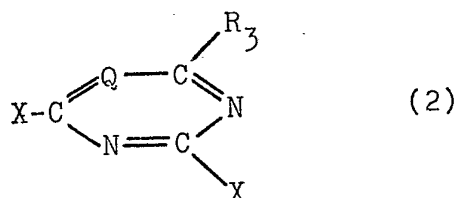
Aufzieheigenschaften:

Die Färbung wurde mit C.I. Reactive Blue 5 bei 2% vom Warengewicht ausgeführt, und die Färbung mit den anderen Farbstoffen wurde ebenfalls so vorgenommen, um die gleiche

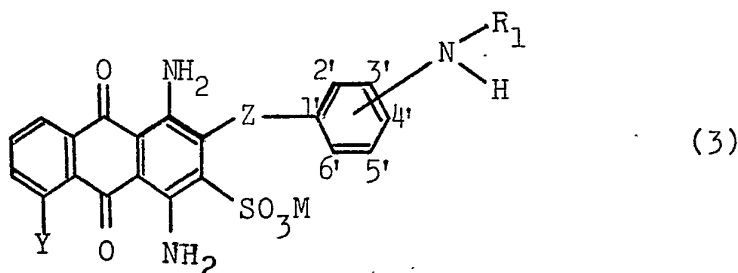
Farbtiefe wie mit C.I. Reactive Blue 5 zu erhalten. Dann wurde die Färbung mit jedem Farbstoff mit dem Vierfachen der zuerst genannten Konzentration ausgeführt, und die so erhaltenen Färbungen wurden visuell bewertet.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe der Formel 1 werden nach den folgenden beiden Verfahren hergestellt:

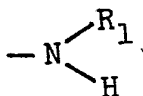
1. Verfahren zur Herstellung von Anthrachinonderivaten der Formel 1 durch Umsetzung einer Verbindung der Formel:



mit einem Anthrachinonderivat der Formel:

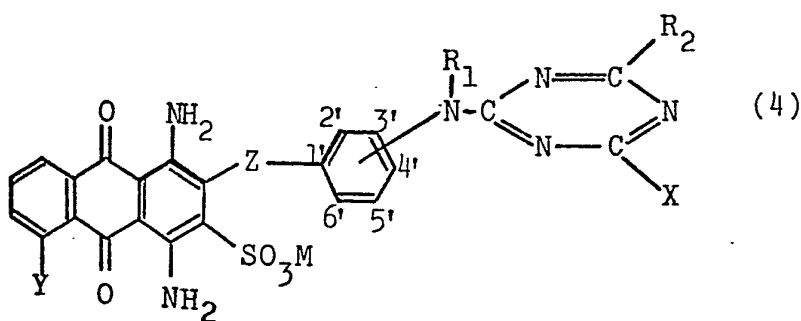


worin die Gruppe der Formel:

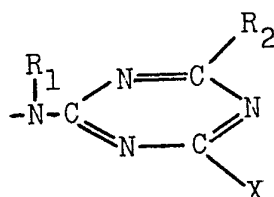


in der 3'- oder 4-Stellung an den Benzolring gebunden ist.

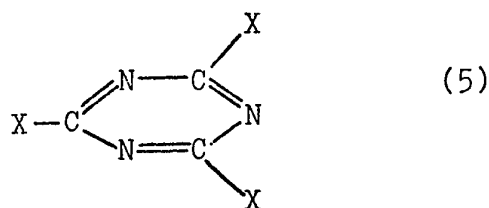
2. Verfahren zur Herstellung von Anthrachinonderivaten der Formel:



worin die Gruppe der Formel:



in der 3'- oder 4'-Stellung an den Benzolring gebunden ist, durch Umsetzung eines Triazinderivates der Formel:



mit einem Anthrachinonderivat der Formel 3 und einer Verbindung der Formel:



in beliebiger Reihenfolge.

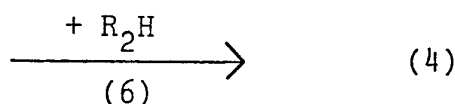
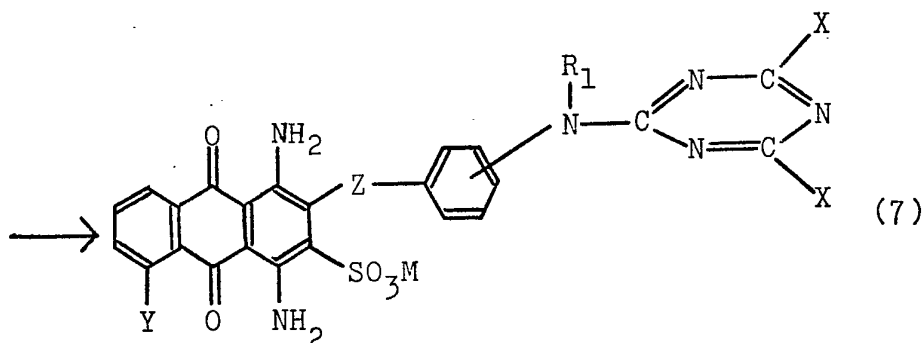
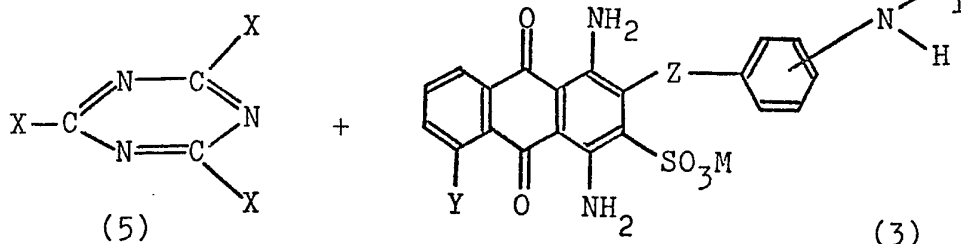
Beim Verfahren 1 kann die Umsetzung der Verbindungen der Formel 2 mit den Anthrachinonderivaten der Formel 3 in herkömmlicher Weise ausgeführt werden, vorzugsweise in Gegenwart von säurebindenden Mitteln, wie Natriumcarbonat.

Wenn ein 2,4,6-Trihalogen-1,3,5-triazin als Verbindung der Formel 2 verwendet wird, kann die Reaktion ausgeführt werden, indem man 1 Mol einer Verbindung der Formel 3 bei pH = 6 bis 7,0 in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Wasser, löst und bei 10 °C oder darunter, vorzugsweise bei 0 bis 7 °C, 1 Mol des genannten Triazins zusetzt.

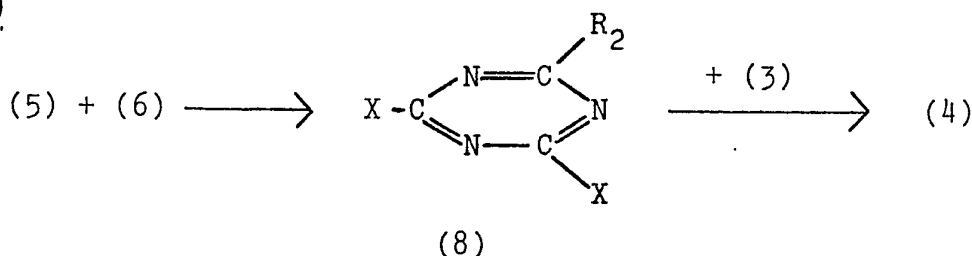
Wenn ein 2,4,5,6-Tetrahalogenpyrimidin oder eine Verbindung der Formel 2, worin R_3 einen Rest R_2 bedeutet, als Verbindung der Formel 2 verwendet wird, wird die Reaktion vorzugsweise bei einer etwas höheren Temperatur, z. B. bei 30 bis 50 °C, bei pH = 6 bis 9 in Wasser ausgeführt.

Das Verfahren 2 umfasst die folgenden chemischen Reaktionen:

(a)



(b)



Diese Reaktionen werden vorzugsweise nach herkömmlichen Methoden in Gegenwart eines säurebindenden Mittels ausgeführt.

Die Reaktion einer Verbindung der Formel 5 mit einer Verbindung der Formel 3 und die Reaktion einer Verbindung der

Formel 5 mit einer Verbindung der Formel 6 können bei 10 °C oder darunter, vorzugsweise bei 0 bis 7 °C, ausgeführt werden, und die anschließende Reaktion einer Verbindung der Formel 7 mit einer Formel 6 und die anschließende Reaktion einer Verbindung der Formel 8 mit einer Verbindung der Formel 3

werden zweckmässig bei einer etwas höheren Temperatur, z. B. bei 30 bis 50 °C, ausgeführt.

Die Verbindungen der Formeln 7 und 8 können mit oder ohne Abtrennung aus der Reaktionslösung für die folgende Reaktion verwendet werden. Die auf diese Weise erhaltenen Anthrachinonderivate können aus der Reaktionslösung durch Aussalzen, Filtrieren oder Trocknen oder durch Sprühtrocknen der Reaktionslösung in Form eines Pulvers isoliert werden. Die Anthrachinonderivate sind sehr leicht löslich in Wasser, wenn sie in Form eines Alkalimetallsalzes, wie des Natrium- oder Kaliumsalzes, vorliegen.

Beispiele von Verbindungen der Formel 2 sind 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin, 2,4,5,6-Tetrabrompyrimidin, 2,4,6-Trichlortriazin, 2,4,6-Tribromtriazin, 2,4-Dichlortriazin oder 2,4-Dibromtriazin, die in der 6-Stellung einen Substituenten R₂ tragen.

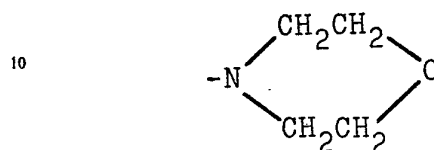
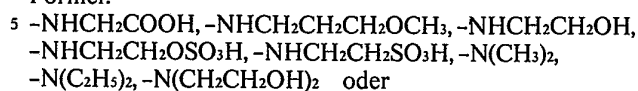
Verbindungen der Formel 2, worin R₃ eine Gruppe R₂ bedeutet, können hergestellt werden, indem man ein 2,4,6-Trihalogen-triazin mit einer Verbindung der Formel 6 umsetzt. Beispiele von Verbindungen der Formel 3 sind Natrium-1,4-diamino-2-(m oder p-aminophenoxy)-anthrachinon-3-sulfonat, Natrium-1,4-diamino-2-(m- oder p-N-methylaminophenoxy)-anthrachinon-3-sulfonat, Natrium-1,4-diamino-2-(m- oder p-aminophenoxy)-5-nitroanthrachinon-3-sulfonat, Natrium-1,4-diamino-2-(m- oder p-N-methylaminophenoxy)-5-nitroanthrachinon-3-sulfonat, Natrium-1,4-diamino-2-(m- oder p-aminophenylthio)-anthrachinon-3-sulfonat und Natrium-1,4-diamino-2-(m- oder p-N-methylaminophenylthio)-anthrachinon-3-sulfonat.

Beispiele von Verbindungen der Formel 5 sind 2,4,6-Trichlortriazin und 2,4,6-Tribromtriazin.

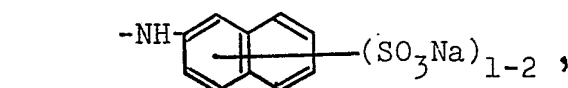
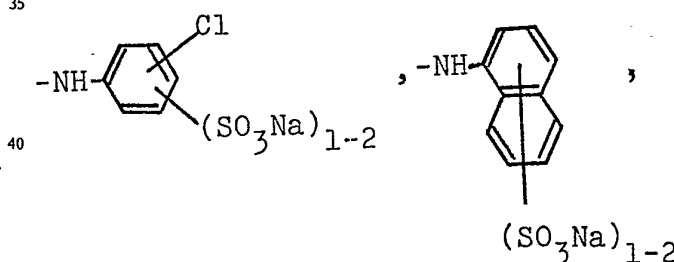
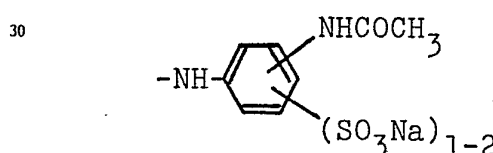
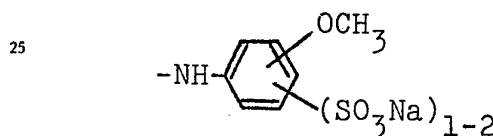
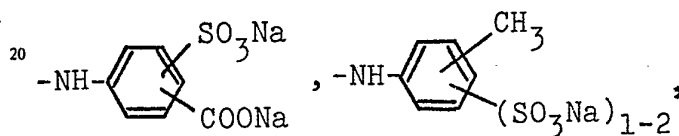
Beispiele von Verbindungen der Formel 6 sind Ammoniak, gegebenenfalls substituierte Alkylamine, wie Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Butylamin, Glycin, Methoxypropylamin, Äthanolamin, Äthanolaminsulfonat, Taurin, Dimethylamin, Diäthylamin und Diäthanolamin, Morphin, gegebenenfalls substituierte Arylamine, wie Anilin, o-, m- oder p-Chloranilin, o-, m- oder p-Toluidin, o-, m- oder p-Anisidin, o-, m- oder p-Phenetidin, o-, m- oder p-Sulfoanilin, 2,4-, 2,5- oder 3,5-Disulfoanilin, o-, m- oder p-Carboxyanilin, 4- oder 5-Sulfo-2-carboxyanilin, 2- oder 5-Sulfo-3-carboxyanilin, 2- oder 3-Sulfo-4-carboxyanilin, 4-, 5- oder 6-Sulfo-2-methylanilin, 2- oder 3-Sulfo-4-methylanilin, 3-Methyl-4-sulfoanilin, 2,4-Disulfo-6-methylanilin, 3,5-Disulfo-4-methylanilin, 2- oder 3-Sulfo-4-methoxyanilin, 5-Sulfo-2-methoxyanilin, 2- oder 6-Sulfo-3-chloranilin, 3- oder 5-Sulfo-2-chloranilin, 2- oder 3-Sulfo-4-chloranilin, N-Methylanilin, 2-, 3- oder 4-Sulfo-N-methylanilin, 2- oder 3-Sulfo-4-acetylaminoanilin, 2- oder 4-Sulfo-3-acetylaminoanilin, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Sulfo-α-naphthylamin, 1-, 5-, 6-, 7- oder 8-β-Naphthylamin, 3,8-, 4,6-, 4,7-4,8- oder 3,6-Disulfo-α-naphthylamin und 1,5-, 4,8-, 3,6- oder 6,8-Disulfo-β-naphthylamin, gegebenenfalls substituierte Alkohole, wie Methanol, Äthanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, Äthylenglycolmonomethyläther, Äthylenglycolmonoäthyläther, Äthylenglycolmonobutyläther, Diäthylenglycolmonomethyläther und γ-Methoxy-n-butanol, gegebenenfalls substituierte Phenole, wie Phenol selbst, o-, m- oder p-Chlorphenol, o-, m- oder p-Kresol, o-, m- oder p-Methoxyphenol, o-, m- oder p-Nitrophenol, o-, m- oder p-Sulfophenol und o-, m- oder p-Carboxyphenol, gegebenenfalls substituierte Alkylmercaptane, wie Methylmercaptan, Äthylmercaptan, Butylmercaptan und β-Hydroxyäthylmercaptan, Arylthiole, wie Thiophenol, o-, m- oder p-Methylthiophenol und o-, m- oder p-Methoxythiophenol, 2,6-Diaminopyrimidin und 2-Mercaptobenzthiazol.

Im Hinblick auf eine wirtschaftliche Herstellung der Verbindungen und die Farbeigenschaften der Verbindungen umfasst eine bevorzugte Klasse von erfindungsgemässen Anthrachinonderivaten die Farbstoffe der Formel 1, worin Y und Z die obigen Bedeutungen haben, R₁ Wasserstoff oder eine

Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, R₃ Chlor, Brom oder einen Rest R₂ bedeutet, worin R₂ Amino, eine Alkylaminogruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Gruppe der Formel:

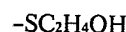


15 Anilino, Chloranilino, Toluidino, Anisidino, Phenetidino, Acetoaminoanilino, Monosulfoanilino, Disulfoanilino, Carboxyanilino, eine Gruppe der Formel:

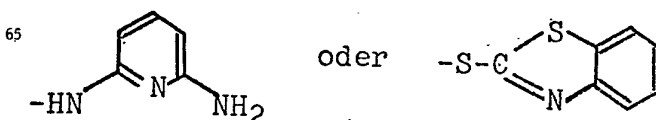


50 Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Gruppe der Formel:
-OCH₂CH₂OCH₃, -OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃, -OC₂H₄OC₂H₅,
-OCH₂CH₂OCH₂CH₂CH₃ oder -OCH₂CH₂CHCH₃

Phenoxy, Chlorphenoxy, Methylphenoxy, Methoxyphenoxy, Nitrophenoxy, Sulfophenoxy, Carboxyphenoxy, Methylthio, Äthylthio, Butylthio, eine Gruppe der Formel:



Phenylthio, Methylphenylthio, Methoxyphenylthio oder eine Gruppe der Formel:



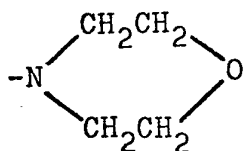
bedeutet, Q Stickstoff oder ein Chlor- oder Bromatom tragenden Kohlenstoff bedeutet, wenn R₃ Chlor oder Brom ist, aber Q Stickstoff bedeutet, wenn R₃ eine Gruppe R₂ ist, X Chlor oder Brom bedeutet und M Wasserstoff, Natrium oder Kalium bedeutet.

Eine zweite bevorzugte Klasse von erfindungsgemässen Anthrachinonderivaten umfasst die Farbstoffe der Formel 1, worin Y, Z, R₁, R₂, R₃, X und M die für die obige bevorzugte Klasse angegebene Bedeutungen haben und Q Stickstoff bedeutet.

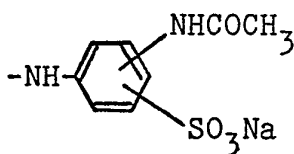
Eine dritte bevorzugte Klasse von erfindungsgemässen Anthrachinonderivaten umfasst die Farbstoffe der Formel 1, worin Y, R₁, R₂, R₃, X, Q und M die in der zweiten bevorzugten Klasse angegebenen Bedeutungen haben und Z Sauerstoff bedeutet.

Eine vierte bevorzugte Klasse von erfindungsgemässen Anthrachinonderivaten umfasst die Farbstoffe der Formel 1, worin Y, Z, R₂, R₃, X, Q und M die in der dritten bevorzugten Klasse angegebenen Bedeutungen haben und R₁ Wasserstoff bedeutet.

Eine fünfte bevorzugte Klasse von erfindungsgemässen Anthrachinonderivaten umfasst die Farbstoffe der Formel 1, worin Y, Z, R₁, X, Q und M die in der vierten bevorzugten Klasse angegebenen Bedeutungen haben und R₃ eine Gruppe R₂ bedeutet, wobei R₂ Amino, eine Gruppe der Formel: -NHCH₂CH₂OH, -NHCH₂CH₂SO₃H oder



Monosulfoanilino, Disulfoanilino, Carboxyanilino, eine Gruppe der Formel:



Methoxy oder eine Gruppe der Formel:



bedeutet.

Eine sechste bevorzugte Klasse von erfindungsgemässen Anthrachinonderivaten umfasst die Farbstoffe der Formel 1, worin Z, R₁, R₂, R₃, X, Q und M die in der fünften bevorzugten Klasse angegebenen Bedeutungen haben und Y Wasserstoff bedeutet.

Eine siebte bevorzugte Klasse von erfindungsgemässen Anthrachinonderivaten umfasst die Farbstoffe der Formel 1, worin Z, R₁, R₂, R₃, X, Q und M die in der fünften bevorzugten Klasse angegebenen Bedeutungen haben und Y eine Stickstoffgruppe bedeutet.

Die Anthrachinonderivate der Formel 1 können z. B. durch Tauchfärbung, Klotzen oder Bedrucken auf Cellulosefasern oder deren Mischgespinste in Gegenwart von säurebindenden Mitteln aufgebracht werden.

Natürlich können Anthrachinonderivate der Formel 1 im Gemisch miteinander und auch mit beliebigen anderen Farbstoffen für das Färben verwendet werden.

Beispiele für die beim Färben verwendeten säurebindenden Mittel sind Natriumhydrogencarbonat, Natriummetaphosphat, Natriumphosphat, Natriumorthosilicat, Natriummetasilicat, Natriumcarbonat, Natriumhydroxyd und dergleichen.

Wenn Färbebehandlungen mit einem längeren Verhältnis von Flotte zu Ware, wie die ansatzweise Tauchfärbung, angewandt werden, wird die Flotte gewöhnlich mit einem anorganischen Salz, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, und dem Farbstoff hergestellt; danach wird die Färbung vorzugsweise 10 bis 60 Minuten unter Erhitzen auf 30 bis 100 °C ausgeführt, ein säurebindendes Mittel zu der Flotte gegeben und die Färbung 20 bis 60 Minuten unter Erhitzen auf 30 bis 100 °C fortgesetzt. In diesem Falle kann ein säurebindendes Mittel bei Beginn des Färbens zugesetzt werden; überdies kann die Fixierung der Farbstoffe nach dem Färben unter neutralen Bedingungen in einem weiteren Bad, das ein säurebindendes Mittel enthält, aufgeführt werden.

Falls die Färbebehandlung mit einem etwas kürzeren Verhältnis von Flotte zu Ware, wie beim Klotzen, ausgeführt wird, wird die Färbeflotte gewöhnlich mit dem Farbstoff, einem säurebindenden Mittel, einem Durchfärbemittel und erforderlichenfalls Harnstoff hergestellt; nach einem kurzen Eintauchen der Fasern in die Flotte können die Fasern abgequetscht, bei Raumtemperatur oder unter Erhitzen stehengelassen oder kurze Zeit gedämpft oder trocken erhitzt werden. Die Fasern können aber auch erst in eine Lösung eines säurebindenden Mittels eingetaucht und dann in einer neutralen Flotte geklotzt werden, oder die Fasern können nach dem Klotzen in einer neutralen Flotte in einer Lösung eines säurebindenden Mittels, die mit einem anorganischen Salz gesättigt ist, behandelt und dann stehengelassen oder einer Wärmebehandlung unterworfen werden.

Falls eine Druckbehandlung angewandt wird, können die Fasern mit einer Farbpaste bedruckt werden, die gewöhnlich Natriumalginat oder eine Emulsionspaste als Verdickungsmittel, den Farbstoff, ein säurebindendes Mittel, Harnstoff und dergleichen enthält, dann zwischengetrocknet und zwecks Fixierung der Farbstoffe auf den Fasern einer Wärmebehandlung unterworfen oder bei Raumtemperatur oder unter Erhitzen stehengelassen werden. Gewünschtenfalls werden Fasern, die in eine Lösung eines säurebindenden Mittels eingetaucht worden sind, mit einer neutralen Farbpaste bedruckt oder überdruckt, worauf man die Fasern stehenlassen oder einer Wärmebehandlung unterwerfen kann.

Fasern, die mittels einer solchen Tauchfärb-, Klotz- oder Druckbehandlung gefärbt sind, können etwas mit Wasser gewaschen und dann gewöhnlich mit einem im Handel erhältlichen Fixierungsmittel für anionaktive Farbstoffe behandelt werden; vorzugsweise ist das Fixiermittel ein Polyäthylenpolyamin.

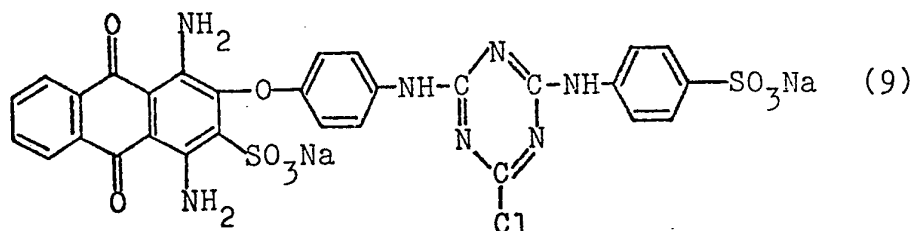
Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung; Teile und Prozente sind in den Beispielen auf das Gewicht bezogen.

Beispiel 1

Ein Gemisch aus 43 Teilen des Dinatriumsalzes von 1,4-Diaminoanthrachinon-2,3-disulfonsäure, 30 Teilen p-Acetylaminophenol, 11 Teilen Kaliumcarbonat und 80 Teilen Dimethylformamid wurde 3 Stunden lang bei 140 °C gerührt. Diese Reaktionslösung wurde in 1000 Teile Wasser gegossen. Das Gemisch wurde zur Entfernung von unlöslichen Komponenten filtriert. 300 Teile Natriumchlorid wurden zu dem Filtrat gegeben, worauf dieses wiederum filtriert wurde. Der Filterkuchen wurde mit 500 Teilen einer 20%igen wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen. Der so erhaltene Filterkuchen wurde in 450 Teilen Wasser gelöst, worauf 130 Teile Salzsäure zu der Lösung gegeben wurden. Die Lösung wurde auf 95 °C erhitzt und 10 Stunden lang gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtriert, wobei 1,4-Diamino-2-(4'-aminophenoxy)-anthrachinon-3-sulfonsäure erhalten wurde. 4 Teile Sulfanilsäure wurden zu 200 Teilen Wasser gegeben, worauf die Lösung mit wasserfreier Soda auf pH = 7 eingestellt wurde. Die Lösung wurde bei 0 °C mit 4,1 Teilen Cyanurchlorid versetzt; die Reaktion wurde

1 Stunde lang fortgesetzt, die Lösung neutralisiert und das überschüssige Cyanurchlorid durch Filtration entfernt. Das Filtrat wurde mit 9 Teilen 1,4-Diamino-2-(4'-aminophenoxy)-anthrachinon-3-sulfonsäure versetzt. Die Lösung wurde auf 35 bis 40 °C gehalten, mit einer 10%igen Lösung von wasserfreier

Soda versetzt und die Reaktion 2 Stunden lang ausgeführt, während man den pH-Wert auf 5 bis 7 hielt. 60 Teile Natriumchlorid wurden zu der Reaktionslösung gegeben. Der ausgefällte Farbstoff wurde abfiltriert und getrocknet. Es wurden 13 Teile eines Farbstoffes der Formel:



erhalten. $\lambda_{\max}$: 580 m μ in reinem Wasser. Eine durch Säulenchromatographie gereinigte Probe wurde der Elementaranalyse unterworfen und ergab folgende Werte:

	Gefunden	Berechnet
C	46,20 %	46,18 %
H	2,40 %	2,39 %
N	13,01 %	13,01 %
Cl	4,70 %	4,71 %
S	8,50 %	8,49 %

Färbvorschrift 1

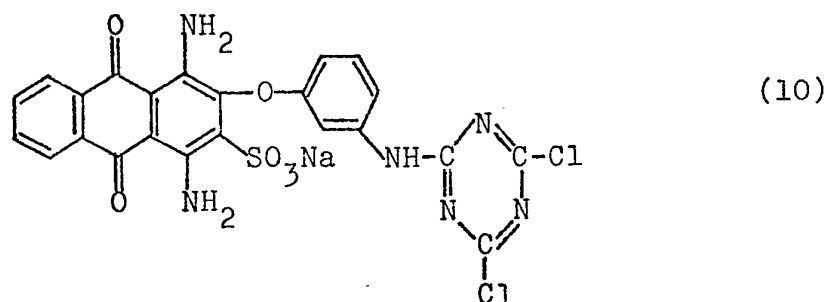
Eine Färbeflotte wurde aus 1 Teil des Farbstoffes der Formel 9, 60 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat und 1000 Teilen Wasser hergestellt. 50 Teile Baumwollwirkware wurden in die Färbeflotte eingetaucht und bei 80 °C 30 Minuten lang behandelt. Dann wurden 20 Teile Natriumcarbonat zu der Färbeflotte gegeben, worauf die Färbung bei der gleichen Temperatur 60 Minuten lang fortgesetzt wurde. Nach dem Waschen mit Wasser wurden die gefärbten Waren gründlich mit Scourol #900 (ein nichtionogenes oberflächenaktives Mittel, hergestellt

von Kao Soap Co., Ltd.) geseift, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die so erhaltenen gefärbten Waren zeigten einen leuchtenden rötlichblauen Farbton.

20

Beispiel 2

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben wurde 1,4-Diamino-2-(3'-aminophenoxy)-anthrachinon-2-sulfonsäure unter Verwendung von 1,4-Diaminoanthrachinon-2,3-disulfonsäure und m-Acetylaminophenol hergestellt. 4,5 Teile dieses Anthrachinonderivates wurden zu 100 Teilen Wasser gegeben, worauf die Lösung mit einer 10%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung auf pH = 6,5 eingestellt wurde. Dann wurde Eis zuge-
 25 setzt, um die Lösung auf 0 °C zu kühlen, worauf 1,9 Teile Cyanurchlorid zugesetzt wurden. Die Reaktion wurde 1 Stunde lang bei 0 bis 3 °C ausgeführt, wobei die Lösung unter Verwendung einer 10%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung auf pH = 5 bis 6 gehalten wurde. Nach Entfernen der unlöslichen
 30 Komponenten wurde die Lösung mit 20 Teilen Natriumchlorid versetzt und der ausgefällte Farbstoff abfiltriert und getrocknet. Die resultierende Verbindung entsprach der Formel:



$\lambda_{\max}$: 578 m μ (in reinem Wasser). Eine durch Säulenchromatographie gereinigte Probe wurde der Elementaranalyse unterworfen und ergab folgende Werte:

	Gefunden	Berechnet
C	46,41 %	46,39 %
H	2,18 %	2,18 %
N	14,05 %	14,12 %
Cl	11,82 %	11,93 %
S	5,36 %	5,38 %

Färbvorschrift 2

Eine Färbeflotte wurde aus 1 Teil des Farbstoffes der Formel 10, 50 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat und 1000 Teilen Wasser hergestellt. 50 Teile Viskosefasergespinnst wurden in die

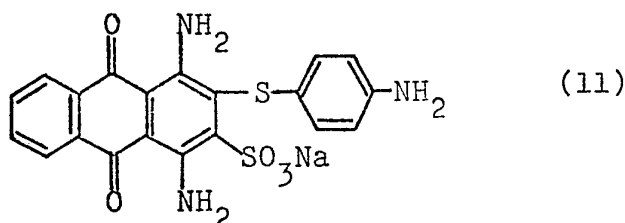
Färbeflotte eingetaucht und 30 Minuten lang bei 30 °C behandelt. Dann wurden 20 Teile Natriumcarbonat zugesetzt, worauf die Färbung bei der gleichen Temperatur 60 Minuten lang ausgeführt wurde. Durch Behandeln in ähnlicher Weise wie in Färbvorschrift 1 beschrieben wurde eine rötlichblaue Färbung erhalten.

60

Beispiel 3

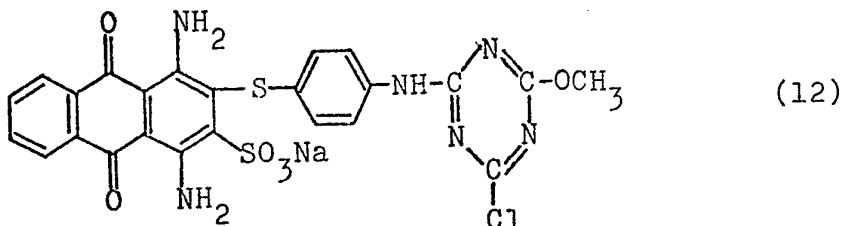
Eine Lösung von 43 Teilen Dinatrium-1,4-diaminoanthrachinon-2,3-disulfonat, 25 Teilen p-Aminothiophenol und 8 Teilen Natriumbicarbonat in 500 Teilen Wasser wurde 3 Stunden lang bei 25 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 100 Teilen Natriumchlorid versetzt und der so erhaltene Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Es wurde eine Verbindung der Formel:

65



erhalten. Eine Lösung von 80 Teilen Methanol und 2 Teilen Natriumbicarbonat wurde auf 0 °C gekühlt und mit 4,45 Teilen Cyanurchlorid versetzt. Nachdem die Reaktion 1 Stunde lang bei 0 bis 3 °C ausgeführt worden war, wurde eine Lösung von 9,5 Teilen des Anthrachinonderivates der Formel 11 in 200 Teilen Wasser zu der Reaktionslösung gegeben und diese mit einer

10%igen Lösung von wasserfreier Soda auf pH = 6,5 eingestellt. Dann wurde die Lösung auf 35 °C erwärmt und die Reaktion 1 Stunde lang fortgesetzt, während man den pH-Wert auf 5 bis 6 hielt. Die Reaktionslösung wurde mit 60 Teilen Natriumchlorid versetzt und der so erhaltene Farbstoff abfiltriert und getrocknet. Der Farbstoff entspricht der Formel:



$\lambda_{\max}$: 656 m μ (in einer 20%igen wässrigen Lösung von Pyridin). Eine durch Säulenchromatographie gereinigte Probe wurde der Elementaranalyse unterworfen und ergab folgende Werte:

	Gefunden	Berechnet
C	47,58 %	47,49 %
H	2,74 %	2,64 %
N	13,75 %	13,85 %
Cl	5,80 %	5,85 %
S	10,58 %	10,55 %

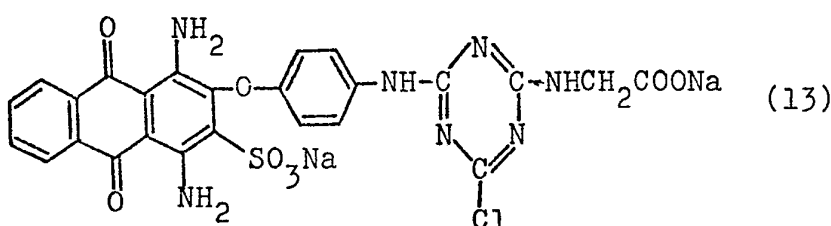
Gewebe so ausgequetscht, dass sein Gewicht das Doppelte des ursprünglichen Gewichtes betrug, einer Zwischentrocknung unterworfen und dann 2 Minuten lang bei 160 °C wärmebehandelt. Das gefärbte Gewebe wurde gewaschen und geseift, wobei man eine grünlichblaue Färbung erhielt.

Beispiel 4

Färbvorschrift 3

Ein Baumwollgewebe wurde in eine Lösung eingetaucht, die durch Mischen von 20 Teilen des Farbstoffes der Formel 12, 200 Teilen Harnstoff und 740 Teilen Wasser und Zugabe von 20 Teilen eines 10%igen Natriumalginatverdickungsmittels und 20 Teilen Natriumcarbonat hergestellt war. Dann wurde das

4,5 Teile Natrium-1,4-diamino-2-(4'-aminophenoxy)-anthrachinon-3-sulfonat wurden zu 100 Teilen Wasser gegeben; diese Lösung wurde mit einer Lösung von 2,3 Teilen 2-Carboxymethylamino-4,6-dichlortriazin in 100 Teilen Wasser versetzt. Während man die Lösung auf 40 °C hielt und ihren pH-Wert mit einer 10%igen Natriumcarbonatlösung auf 6,5 bis 7,5 hielt, wurde die Reaktion ausgeführt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde der erhaltene Farbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet. Der Farbstoff entsprach der Formel:



$\lambda_{\max}$: 580 m μ (in reinem Wasser). Eine durch Säulenchromatographie gereinigte Probe wurde der Elementaranalyse unterworfen und ergab folgende Werte:

	Gefunden	Berechnet
C	45,72 %	45,77 %
H	2,46 %	2,44 %
N	14,91 %	14,95 %
Cl	5,40 %	5,42 %
S	4,85 %	4,88 %

Färbvorschrift 4

20 Teile des Farbstoffes der Formel 13, 2 Teile Liponox

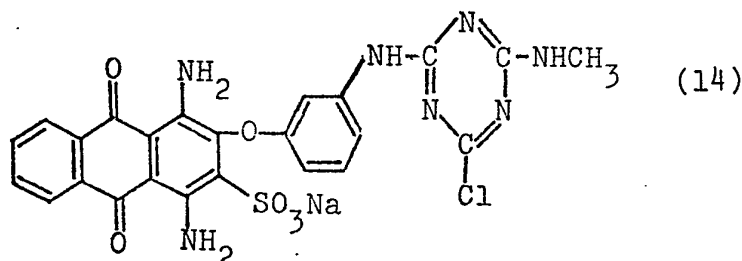
OCS (ein nichtionogenes Durchfärbemittel, hergestellt von Lion Fat & Oil Co., Ltd.), 20 Teile Natriumcarbonat, 200 Teile Harnstoff und 505 Teile Wasser wurden gemischt, worauf diese Lösung mit 250 Teilen einer 10%igen Natriumalginatlösung versetzt wurde, um eine Farbpaste herzustellen. Ein Baumwollgewebe wurde mit der Farbpaste bedruckt, einer Zwischentrocknung unterworfen, dann 2 Minuten lang bei 102 °C gedämpft, mit Wasser gewaschen, bei 60 °C 20 Minuten lang in einer Flotte behandelt, die mit 2 Teilen Suprefix WF New (ein Polyamin-Fixiermittel, hergestellt von Nippon Senka Co., Ltd.) und 1000 Teilen Wasser hergestellt worden war, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise wurde eine sehr leuchtende, tief rötlichblaue Färbung erhalten.

Färbvorschrift 5

Eine Färbeflotte wurde mit 1,2 Teilen des Farbstoffes der Formel 9, 0,8 Teilen C.I. Reactive Blue 71 und 60 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat in 1000 Teilen Wasser hergestellt. 50 Teile Baumwollgewirke wurden in die Flotte eingetaucht und bei 80 °C 30 Minuten lang behandelt. 20 Teile Natriumcarbonat wurden dann zu der Flotte gegeben, worauf die Färbung bei der gleichen Temperatur 60 Minuten lang ausgeführt wurde. Das gefärbte Gewirke wurde mit Wasser gewaschen und dann gründlich geseift und getrocknet. Das so erhaltene gefärbte Gewirke hatte eine sehr gute leuchtende, tief blaue Farbe.

Beispiel 5

6 Teile des Farbstoffes der Formel 10 wurden in 200 Teilen Wasser gelöst. Während man die Lösung auf 35 bis 40 °C hielt, wurden 0,35 Teile Methylamin in Form einer 40%igen wässrigen Lösung zugesetzt. Die Reaktion wurde 3 Stunden lang ausgeführt, während man den pH-Wert mit einer 10%igen wässrigen Lösung von wasserfreier Soda auf 6,5 bis 7,5 hielt. 25 Teile Natriumchlorid wurden zugesetzt, um den Farbstoff auszufällen, der darauf abfiltriert und getrocknet wurde. Der so erhaltene Farbstoff entsprach der Formel:



Er färbte Baumwollfasern rötlichblau.

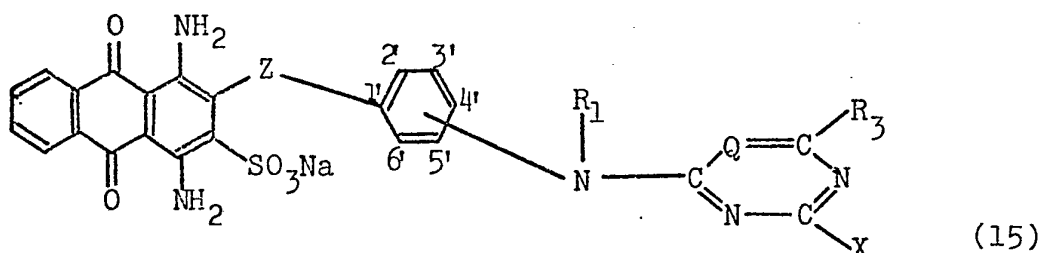
$\lambda_{\max}$: 579 m μ (in reinem Wasser). Eine durch Säulenchromatographie (Adsorbens: aktives Aluminiumoxyd, Lösungsmittel: n-Butanol/Pyridin/Wasser = 1:1:1) gereinigte Probe wurde der Elementaranalyse unterworfen und ergab folgende Werte:

H	2,89 %	2,88 %
N	16,75 %	16,62 %
Cl	6,06 %	6,02 %
S	5,40 %	5,43 %

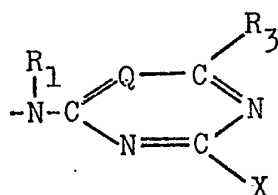
Beispiel 6

In ähnlicher Weise wie die in den Beispielen 1 bis 5 wurden die Farbstoffe der Formel:

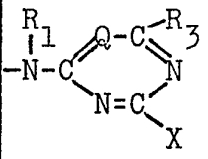
	Gefunden	Berechnet
C	48,75 %	48,85 %

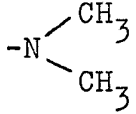
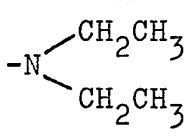
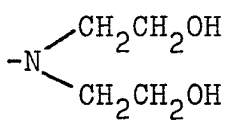
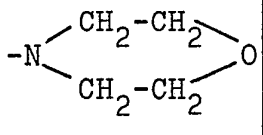
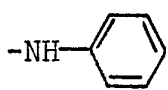
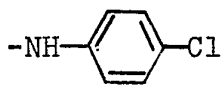
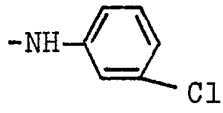
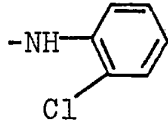
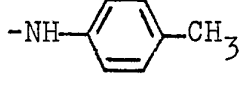
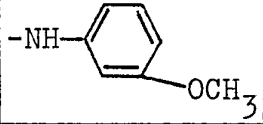


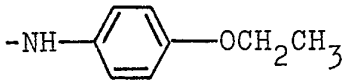
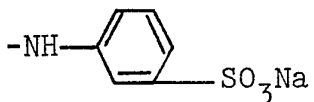
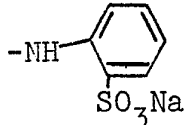
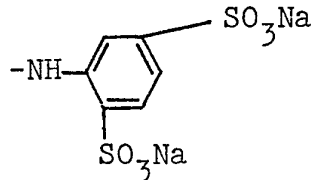
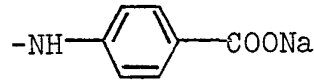
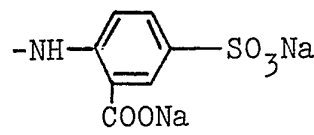
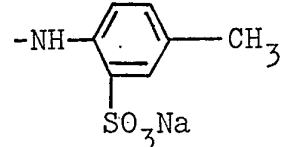
erhalten; die Bedeutungen von Z, R₁, R₃, Q und X und die Bindungsstelle des Restes der Formel:

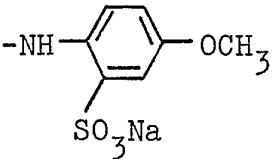
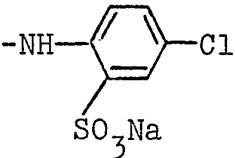
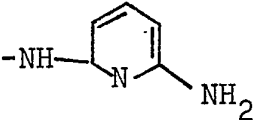
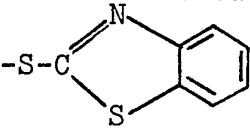
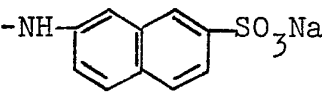
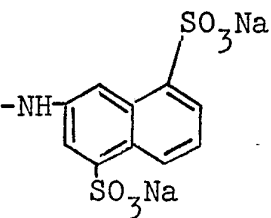
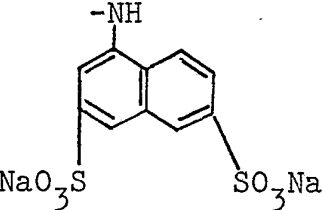
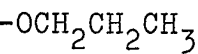


sind in der folgenden Tabelle angegeben. Die Farbstoffe ergaben echte Färbungen mit den in der Tabelle angegebenen Farbtönen.

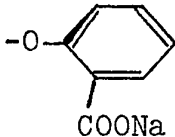
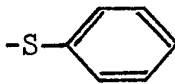
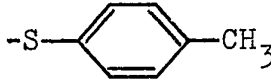
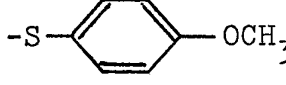
Nr.	Z	R ₁	R ₃	Stellung des Restes 	Q	X	Farbe
1	S	H	-Cl	4'	N	Cl	Grünlich- blau
2	S	H	-Br	4'	N	Br	"
3	S	H	-Cl	4'	$\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \\ \text{C} \end{smallmatrix}$	Cl	"
4	S	CH ₃	-Cl	4'	N	Cl	"
5	S	-CH ₂ CH ₃	-NH ₂	4'	N	Cl	"
6	S	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-NHCH ₂ CH ₃	3'	N	Cl	"
7	S	H	-NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	4'	N	Cl	"
8	S	CH ₃	-NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	3'	N	Cl	"
9	S	H	-NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	3'	N	Cl	"
10	S	CH ₂ CH ₃	-Cl	3'	C-Cl	Cl	"
11	S	H	-NHCH ₂ CH ₂ OH	3'	N	Br	"
12	S	H	-NHCH ₂ CH ₂ OSO ₃ Na	4'	N	Cl	"
13	S	H	-NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ Na	4'	N	Cl	"

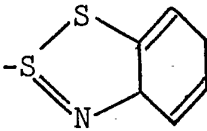
14	S	CH ₃		4'	N	Cl	Grünlich-blau
15	S	H		4'	N	Cl	"
16	S	CH ₂ CH ₃		3'	N	Cl	"
17	S	CH ₃		4'	N	Cl	"
18	S	H		3'	N	Cl	"
19	S	H		3'	N	Br	"
20	S	H		4'	N	Cl	"
21	S	CH ₃		3'	N	Cl	"
22	S	H		4'	N	Cl	"
23	S	H		4'	N	Br	"

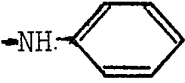
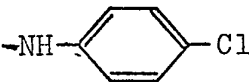
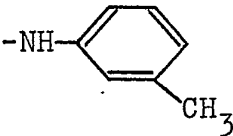
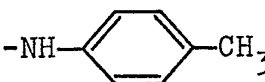
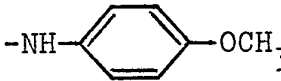
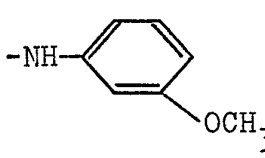
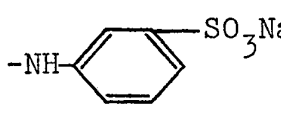
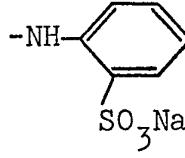
24	S	H		4'	N	Cl	Grünlich-blau
25	S	H		4'	N	Cl	"
26	S	H		3'	N	Cl	"
27	S	H		3'	N	Cl	"
28	S	H	 Gemisch von meta- und para-Isomeren	3'	N	Cl	"
29	S	CH ₃		4'	N	Cl	"
30	S	H		4'	N	Cl	"
31	S	H		4'	N	Cl	"
32	S	H		3'	N	Cl	"

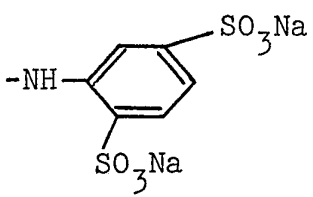
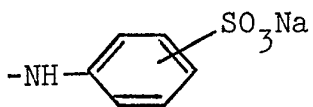
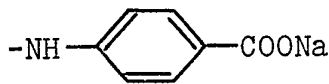
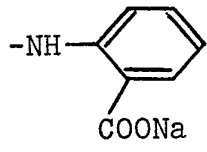
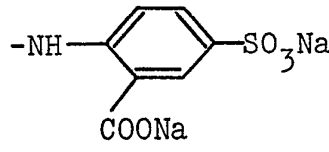
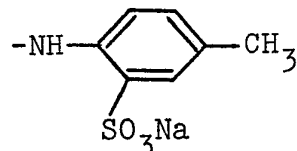
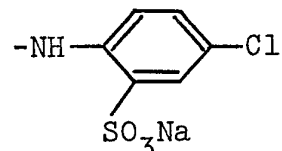
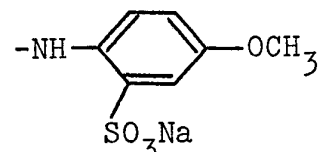
33	S	H		4'	N	Cl	Grünlich-blau
34	S	H		4'	N	Cl	"
35	S	H		4'	N	Cl	"
36	S	H		4'	N	Cl	"
37	S	H		3'	N	Cl	"
38	S	H		3'	N	Cl	"
39	S	H		3'	N	Cl	"
40	S	H		3'	N	Cl	"

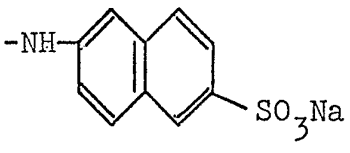
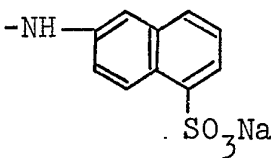
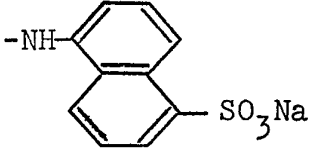
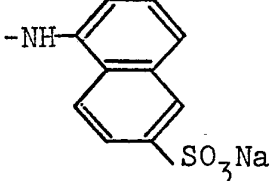
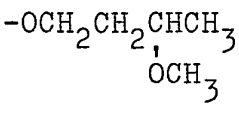
41	S	H	$-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	4'	N	Cl	Grünlich-blau
42	S	H	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	4'	N	Cl	"
43	S	CH_3	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	4'	N	Cl	"
44	S	CH_2CH_3	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	4'	N	Cl	"
45	S	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	4'	N	Cl	"
46	S	H	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	4'	N	Cl	"
47	S	CH_3	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})$	4'	N	Cl	"
48	S	H	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	4'	N	Cl	"
49	S	$-\text{CH}_3$	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)$	3'	N	Cl	"
50	S	H	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$	3'	N	Cl	"

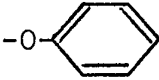
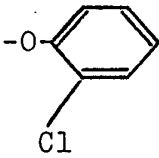
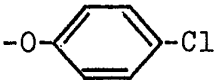
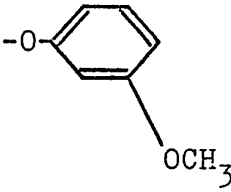
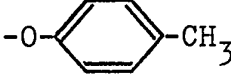
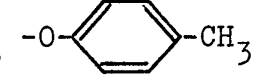
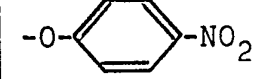
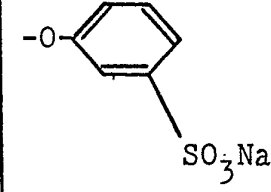
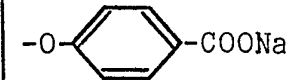
51	S	H		4'	N	Cl	Grün- lich- blau
52	S	CH ₃	-SCH ₃	4'	N	Cl	"
53	S	H	-SCH ₂ CH ₂ OH	4'	N	Cl	"
54	S	H	-SCH ₂ CH ₃	3'	N	Cl	"
55	S	H	-SCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	3'	N	Cl	"
56	S	H		4'	N	Cl	"
57	S	H		4'	N	Cl	"
58	S	H		3'	N	Cl	"
59	O	H	-Cl	4'	C-Cl	Cl	Röt- lich- blau
60	O	H	-Br	3'	N	Br	"

61	0	CH ₃	-NH ₂	4'	N	Cl	Röt-lich-blau
62	0	CH ₂ CH ₃	-NHCH ₂ CH ₂ OH	4'	N	Cl	"
63	0	H	-N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$	4'	N	Cl	"
64	0	CH ₃	-NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ Na	4'	N	Br	"
65	0	H	-NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	4'	N	Cl	"
66	0	H	-NHCH ₂ CH ₂ OSO ₃ Na	4'	N	Cl	"
67	0	CH ₂ CH ₃	-NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	3'	N	Cl	"
68	0	H	-NH $\begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{cases}$ O	3'	N	Cl	"
69	0	H	-NH $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{N} \end{array}$ NH ₂	4'	N	Cl	"
70	0	CH ₃		4'	N	Cl	"

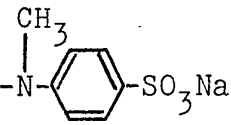
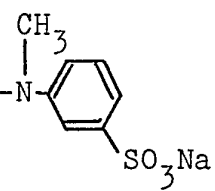
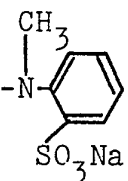
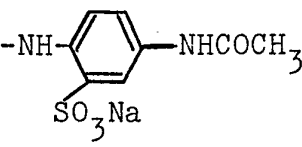
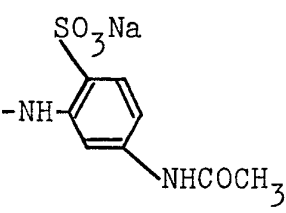
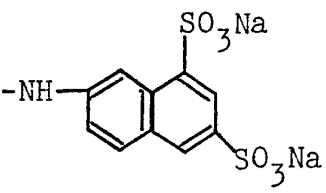
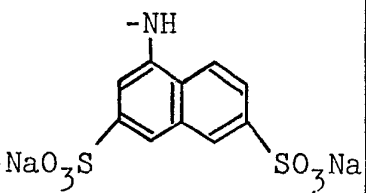
71	O	H		3'	N	Cl	Rötlich-blau
72	O	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$		4'	N	Cl	"
73	O	H		4'	N	Cl	"
74	O	H		4'	N	Cl	"
75	O	H		4'	N	Cl	"
76	O	H	-NHCH_3	4'	N	Cl	"
77	O	H		4'	N	Cl	"
78	O	H		4'	N	Cl	"
79	O	H		4'	N	Cl	"

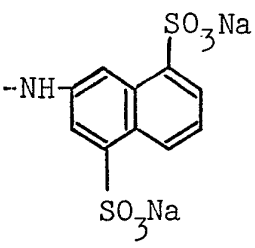
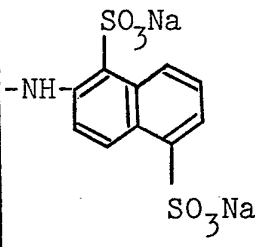
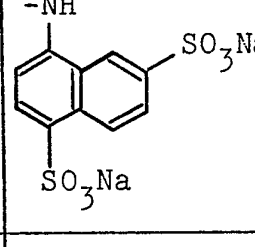
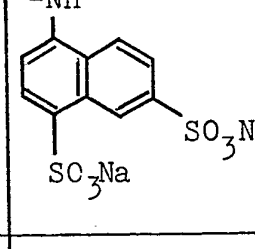
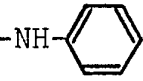
80	O	H		4'	N	Cl	Rötlich-blau
81	O	H	 Gemisch von meta- und para-Isomeren	3'	N	Cl	"
82	O	H		4'	N	Br	"
83	O	CH ₃		4'	N	Cl	"
84	O	H		4'	N	Cl	"
85	O	H		4'	N	Cl	"
86	O	H		3'	N	Cl	"
87	O	H		3'	N	Cl	"

88	O	H		4'	N	Cl	Rötlich-blau
89	O	H		4'	N	Cl	"
90	O	H		3'	N	Cl	"
91	O	H		4'	N	Cl	"
92	O	CH ₃	-OCH ₃	4'	N	Cl	"
93	O	H	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	3'	N	Cl	"
94	O	H		4'	N	Cl	"
95	O	H	-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	4'	N	Cl	"

96	O	H	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	4'	N	Cl	Rötlich-blau
97	O	H		4'	N	Br	"
98	O	H		4'	N	Cl	"
99	O	H		4'	N	Cl	"
100	O	H		4'	N	Cl	"
101	O	H		4'	N	Cl	"
102	O	CH_2CH_3		3'	N	Cl	"
103	O	H		4'	N	Cl	"
104	O	H		4'	N	Cl	"
105	O	H		4'	N	Cl	"
106	O	H	$-\text{OCH}_3$	4'	N	Cl	"
107	O	H	Cl	4'	N	Cl	"

108	O	H	$-\text{SCH}_3$	4'	N	Cl	Rötlich-blau
109	O	CH_3	$-\text{SCH}_2\text{CH}_3$	4'	N	Br	"
110	O	H	$-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	3'	N	Cl	"
111	O	H	$-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	4'	N	Cl	"
112	O	H	$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$	3'	N	Cl	"
113	O	H	$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	4'	N	Cl	"
114	O	H	$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	4'	N	Cl	"
115	O	H	$-\text{NHCH}_3$	4'	N	Cl	"
116	O	H	$-\text{NHC}_2\text{H}_5$	4'	N	Cl	"
117	O	H	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	4'	N	Cl	"
118	O	H	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	4'	N	Cl	"
119	O	H	$-\text{NH}_2$	4'	N	Cl	"
120	O	H	$-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$	4'	N	Cl	"

121	0	H		4'	N	Cl	Rötlich-blau
122	0	H		4'	N	Cl	"
123	0	H		4'	N	Cl	"
124	0	H		3'	N	Cl	"
125	0	H		4'	N	Cl	"
126	0	H		4'	N	Cl	"
127	0	H		4'	N	Cl	"
128	0	H		3'	N	Cl	"

129	O	H		4'	N	Cl	Rötlich-blau
130	O	H		3'	N	Cl	"
131	O	H		4'	N	Cl	"
132	O	H		3'	N	Cl	"
133	O	H	$-NHCH_2CH_2SO_3Na$	4'	N	Cl	"
134	O	H		4'	N	Cl	"
135	O	H	$-OC_2H_4OC_2H_5$	3'	N	Cl	"

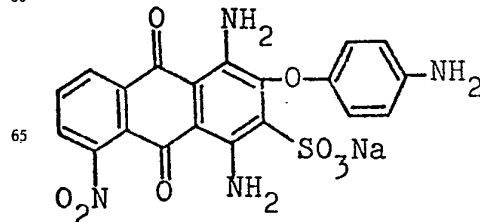
55

Beispiel 7

1,9 Teile Metanilsäure wurden zu 100 Teilen Wasser gegeben, worauf das Gemisch mit wasserfreier Soda auf pH = 6,5 bis 7,0 eingestellt wurde. Das Gemisch wurde mit Eis versetzt, um es auf 0 °C abzukühlen, und mit 2,0 Teilen Cyanurchlorid versetzt und danach 1 Stunde lang bei 0 bis 5 °C gerührt. Die Lösung wurde mit einer 10%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung auf pH = 6,5 bis 7,0 eingestellt und filtriert, um überschüssiges Cyanurchlorid zu entfernen. Das Filtrat wurde mit

4,9 Teilen des Anthrachinonderivates der Formel:

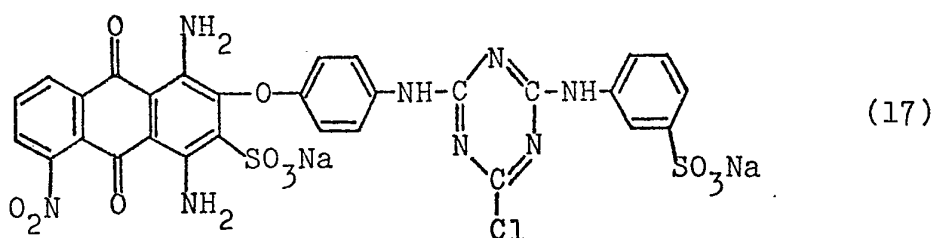
60



(16)

versetzt. Die Reaktion wurde bei 35 bis 40 °C 1 Stunde lang fortgesetzt, während der pH-Wert auf 6,0 bis 7,0 gehalten wurde. Nach Beendigung der Umsetzung wurden 20 Teile

Natriumchlorid zugesetzt, worauf der Niederschlag ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet wurde. Die so erhaltene Verbindung entsprach der Formel:



$\lambda_{\max}$: 590 m μ (in 20% Pyridin enthaltendem Wasser). Die durch Dünnschichtchromatographie (Lösungsmittel: Butanol/Pyridin/Wasser = 1:1:1) gereinigte Verbindung wurde der Elementaranalyse unterworfen und ergab folgende Werte:

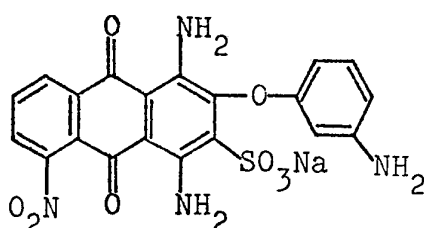
	Gefunden	Berechnet
C	43,45 %	43,58 %
H	2,24 %	2,13 %
N	14,10 %	14,03 %
Cl	4,39 %	4,45 %
S	7,99 %	8,02 %

Die in diesem Beispiel verwendete Verbindung der Formel 16 wurde nach folgendem Verfahren erhalten:

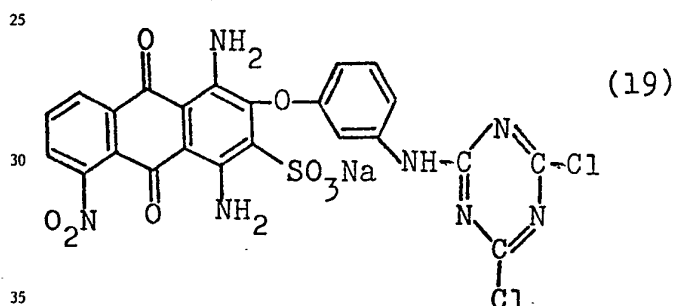
Ein Gemisch aus 200 Teilen 90%iger Schwefelsäure, 16 Teilen Borsäure und 35,2 Teilen 1,4-Diamino-2,3-dichlor-5-nitroanthrachinon wurde 2 Stunden lang bei 80 °C gerührt, um einen Borsäureester zu bilden. Eine Lösung von 300 Teilen Natriumcarbonat und 38 Teilen Natriumsulfit in 1000 Teilen Wasser wurde tropfenweise mit einer Schwefelsäurelösung des obigen Borsäureesters versetzt, während die Temperatur durch Zugabe von Eis auf 10 bis 15 °C gehalten wurde. Nach der Zugabe wurde der pH-Wert mit einer 10%igen Natriumhydroxydlösung auf 10,0 eingestellt. Die Temperatur wurde langsam auf 80 °C erhöht, worauf 1 Stunde lang gerührt wurde. Die Farbe der Lösung ging von Gelbgrün in Blau über. Die Lösung wurde dann heiss filtriert, um unlösliche Komponenten zu entfernen. Das Filtrat wurde mit 300 Teilen Natriumchlorid versetzt, worauf die ausgefallenen Kristalle abfiltriert wurden. Die Kristalle bestanden aus Dinatrium-1,4-diamino-5-nitroanthrachinon-2,3-disulfonat. Ein Gemisch aus 49 Teilen 1,4-Diamino-5-nitroanthrachinon-2,3-disulfonsäure, 30 Teilen p-Acetylaminophenol, 6,9 Teilen Kaliumcarbonat und 80 Teilen Dimethylformamid wurde 4 Stunden lang bei 110 °C gerührt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch in 1000 Teilen Wasser gegossen und mit 300 Teilen Natriumchlorid gemischt. Der Niederschlag wurde ausgesalzen und abfiltriert. Der gesamte, Wasser enthaltende Filterkuchen wurde zu 350 Teilen Wasser gegeben, worauf 100 Teile konzentrierte Salzsäure zugesetzt wurden und das Gemisch bei 95 °C 10 Stunden lang hydrolysiert wurde. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert, wobei man die Verbindung der Formel 16 erhielt.

Beispiel 8

5 Teile der Verbindung der Formel:



wurden bei pH = 6,5 bis 7,0 in 200 Teilen Wasser gelöst. Die Temperatur wurde durch Zugabe von Eis auf 0 bis 3 °C gebracht. 2,0 Teile Cyanurchlorid wurden zugesetzt, worauf die Reaktion 1 Stunde lang bei 0 bis 5 °C ausgeführt wurde. Der pH-Wert wurde mit einer 10%igen Natriumcarbonatlösung auf 6,5 eingestellt und das Reaktionsgemisch filtriert, um überschüssiges Cyanurchlorid zu entfernen. Das Filtrat wurde mit 20 Teilen Natriumchlorid versetzt und danach ausgesalzen und der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Die so erhaltene Verbindung entsprach der Formel:

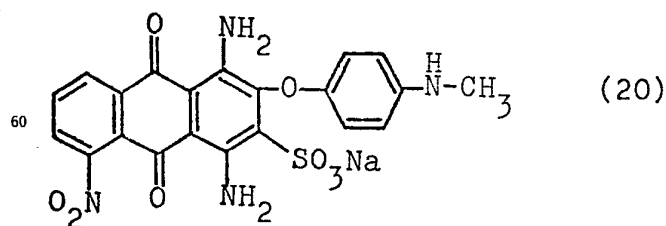


$\lambda_{\max}$ = 588 m μ . Eine durch Dünnschichtchromatographie (Lösungsmittel: Butanol/Pyridin/Wasser = 1:1:1) gereinigte Probe wurde der Elementaranalyse unterworfen und ergab folgende Werte:

	Gefunden	Berechnet
C	35,01 %	34,89 %
H	2,43 %	2,38 %
N	19,39 %	19,43 %
Cl	7,01 %	7,04 %
S	6,29 %	6,34 %

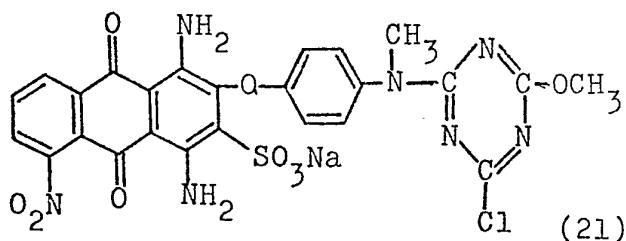
Beispiel 9

Eine Lösung von 2 Teilen Natriumbicarbonat in 80 Teilen Methanol wurde auf 0 °C abgekühlt und mit 4,45 Teilen Cyanurchlorid versetzt. Die Reaktion wurde 1 Stunde lang bei 0 bis 3 °C fortgesetzt, worauf eine Lösung von 10,2 Teilen der Verbindung der Formel:



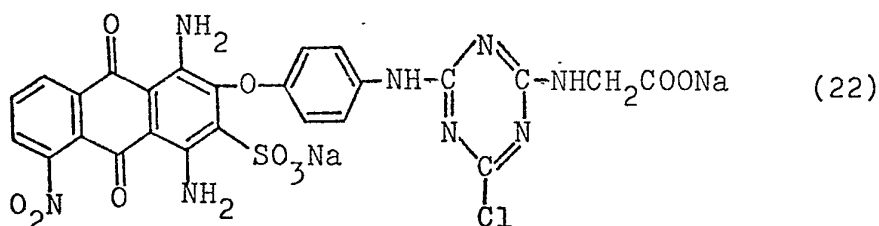
in 200 Teilen Wasser zugesetzt und der pH-Wert mit einer 10%igen Natriumcarbonatlösung auf 6,5 eingestellt wurde. Die Temperatur wurde auf 35 °C erhöht und die Reaktion 1 Stunde

lang ausgeführt, während man den pH-Wert mit einer 10%igen Natriumcarbonatlösung auf 6 bis 7 hielt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, um unlösliche Komponenten zu entfernen, worauf 30 Teile Natriumchlorid zugesetzt wurden und der Niederschlag abfiltriert und getrocknet wurde. Auf diese Weise wurde der Farbstoff der Formel:



erhalten.

$\lambda_{\max}$ 591 m μ (in einer 20%igen Lösung von Pyridin in Wasser). Eine durch Dünnschichtchromatographie gereinigte



erhalten.

$\lambda_{\max}$ 590 m μ (20% Pyridin enthaltendes Wasser). Eine durch Chromatographie gereinigte Probe wurde der Elementaranalyse unterworfen und ergab folgende Werte:

	Gefunden	Berechnet
C	44,85 %	44,88 %
H	2,29 %	2,24 %
N	16,73 %	16,75 %
Cl	5,27 %	5,31 %
S	4,83 %	4,79 %

Beispiel 11

5 Teile der Verbindung der Formel 16 wurden zu 200 Teilen Wasser gegeben und gelöst, indem man den pH-Wert auf 6,5 einstellte. Die Temperatur wurde auf 3 °C oder darunter gebracht, worauf 1,9 Teile Cyanurchlorid zugesetzt wurden. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde lang bei 3 °C oder darunter gerührt. Nach Beendigung der Umsetzung wurden 1,9 Teile Metanilsäure zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde lang bei 30 bis 35 °C gerührt, wobei man den pH-Wert mit einer 10%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung auf 6,5 bis 7,0 hielt. 25 Teile Natriumchlorid wurden zu dem Reaktionsgemisch gegeben, worauf der Niederschlag abfiltriert und getrocknet wurde. Auf diese Weise wurde das Anthrachinonderivat der Formel 17 erhalten.

Färbvorschrift 6

Eine Färbeflotte wurde mit 1 Teil des Farbstoffes der Formel 17, 80 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat und 1000 Teilen Wasser hergestellt. 50 Teile Baumwollgewirke wurden in die Flotte eingetaucht und 30 Minuten lang bei 80 °C behandelt. Dann wurden 20 Teile Natriumcarbonat zugesetzt, worauf die Färbung 60 Minuten lang bei der gleichen Temperatur ausgeführt wurde. Nach dem Waschen mit Wasser wurde das gefärbte Produkt gründlich mit Scourole Nr. 900 (ein nicht-ionogenes oberflächenaktives Mittel, hergestellt von Kao Soap Co., Ltd.) geseift, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise wurde eine leuchtende blaue Färbung erhalten.

Probe wurde der Elementaranalyse unterworfen und ergab folgende Werte:

	Gefunden	Berechnet
C	46,10 %	46,19 %
H	2,68 %	2,62 %
N	15,02 %	15,09 %
Cl	5,44 %	5,47 %
S	4,95 %	4,93 %

Beispiel 10

Eine Lösung von 5 Teilen der Verbindung der Formel 16 in 100 Teilen Wasser wurde mit einer Lösung von 2,3 Teilen 2-Carboxymethylamino-4,6-dichlortriazin in 100 Teilen Wasser gemischt und die Temperatur auf 40 °C gehalten. Die Reaktion wurde ausgeführt, während man den pH-Wert mit einer 10%igen Natriumcarbonatlösung auf 6,5 bis 7,5 hielt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Niederschlag ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet. Auf diese Weise wurde der Farbstoff der Formel:

Färbvorschrift 7

50 Teile Viskosefasergespinnst wurde in eine Flotte eingetaucht, die 1 Teil des Farbstoffes der Formel 19, 50 Teile wasserfreies Natriumsulfat und 1000 Teile Wasser enthielt, und 30 Minuten lang bei 30 °C behandelt. Dann wurden 20 Teile Natriumcarbonat zugesetzt, worauf die Färbung 1 Stunde lang bei der gleichen Temperatur ausgeführt wurde. Das gefärbte Produkt wurde in der gleichen Weise wie in Färbvorschrift 6 behandelt. Auf diese Weise wurde eine leuchtende blaue Färbung erhalten.

Färbvorschrift 8

Baumwollgewebe wurde in eine Flotte eingetaucht, die ein Gemisch aus 20 Teilen des Farbstoffes der Formel 21, 200 Teilen Harnstoff und 740 Teilen Wasser sowie 20 Teile eines 10%igen Natriumalginatverdickungsmittels und 20 Teile Natriumcarbonat enthielt. Das Gewebe wurde abgequetscht, so dass es doppelt so viel wog wie sein ursprüngliches Gewicht, einer Zwischentrocknung unterworfen und bei 160 °C 2 Minuten lang wärmebehandelt. Das gefärbte Gewebe wurde mit Wasser gewaschen und geseift, wobei man eine leuchtende blaue Färbung erhielt.

Druckvorschrift

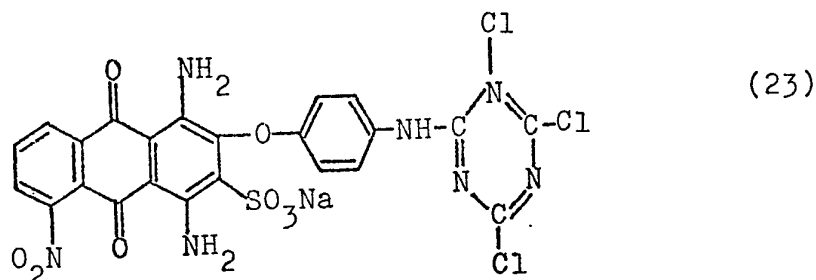
Eine Farbpaste wurde hergestellt, indem man 20 Teile des Farbstoffes der Formel 22 mit 2 Teilen Liponox OCS (ein nicht-ionogenes Durchfärbemittel, hergestellt von Lion Ft & Oil Co., Ltd.), 20 Teilen Natriumcarbonat, 200 Teilen Harnstoff und 505 Teilen Wasser mischte, worauf man dem Gemisch 250 Teile einer 10%igen wässrigen Natriumalginatlösung zusetzte und gut rührte.

Ein Baumwollgewebe wurde mit der Farbpaste bedruckt, einer Zwischentrocknung unterworfen, 2 Minuten lang bei 102 °C gedämpft, mit Wasser gewaschen, bei 60 °C 20 Minuten lang in einer Flotte behandelt, die 2 Teile Suprafix WF New (ein Polyamin-Fixierungsmittel, hergestellt von Nippon Senka Co., Ltd.) und 1000 Teile Wasser enthielt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise wurde ein leuchtender blauer Druck erhalten.

Beispiel 12

5,1 Teile der Verbindung der Formel 16 wurden in 200 Teilen Wasser gelöst, indem man den pH-Wert mit einer 10%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung auf 6 bis 7 einstellte. Dann wurden 2,2 Teile 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin zugesetzt, worauf

der gleichen Temperatur gerührt wurde, während der pH-Wert mit einer 10%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung auf 5 bis 6 gehalten wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 Teilen Natriumchlorid versetzt. Der Niederschlag wurde ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet. Die resultierende Verbindung entsprach der Formel:



$\lambda_{\max}$ 590 m μ (in 20% Pyridin enthaltendem Wasser). Eine durch Chromatographie (Lösungsmittel Butanol/Pyridin/Wasser = 1:1:1) gereinigte Probe wurde der Elementaranalyse unterworfen und ergab folgende Werte:

	Gefunden	Berechnet
C	42,59 %	42,76 %
H	1,92 %	1,78 %
N	12,33 %	12,47 %
S	4,67 %	4,75 %
Cl	15,68 %	15,81 %

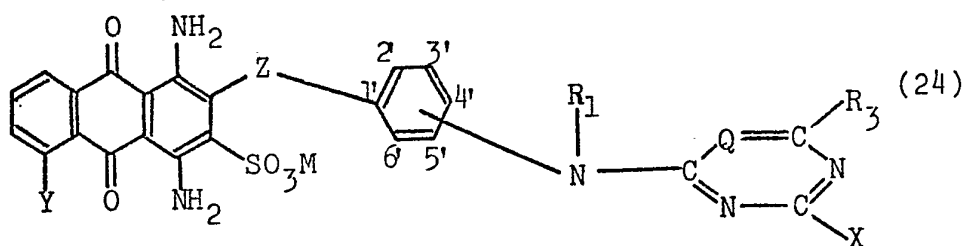
Wasser enthält. Die Flotte wurde auf 40 °C erhitzt und mit 110 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat sowie 30 Teilen Natriumcarbonat versetzt. Dann wurde die Temperatur im Verlauf von 30 Minuten erhöht und 20 Minuten lang auf dem erhöhten Wert gehalten. 100 Teile wasserfreies Natriumsulfat und 50 Teile Natriumcarbonat wurden zugesetzt. Das Bad wurde 1 Stunde lang gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das gefärbte Gewirke herausgenommen, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise wurde eine leuchtende rötlich-blaue Färbung erhalten.

Färbvorschrift 9

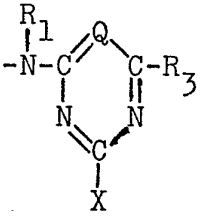
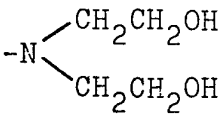
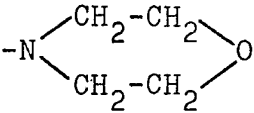
100 Teile Baumwollgewirke wurden in eine Flotte eingetaucht, die 2 Teile des Farbstoffes der Formel 23 und 4000 Teile

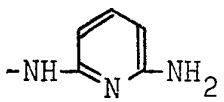
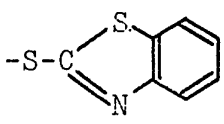
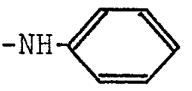
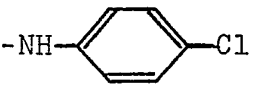
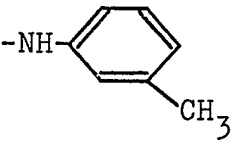
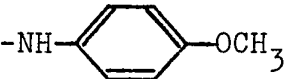
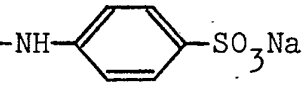
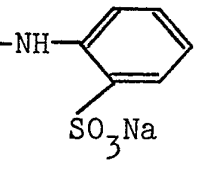
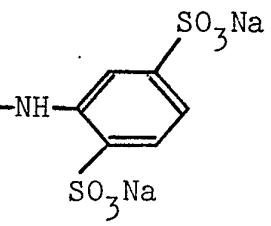
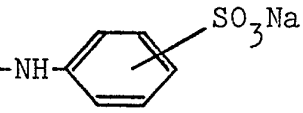
Beispiel 13

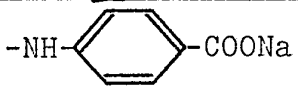
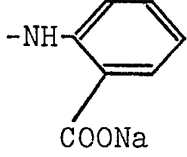
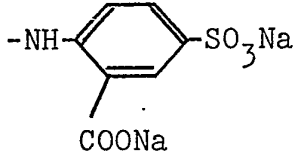
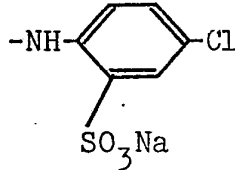
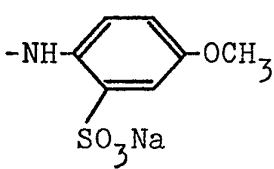
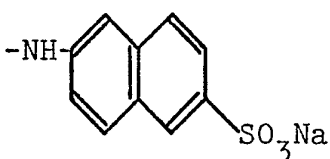
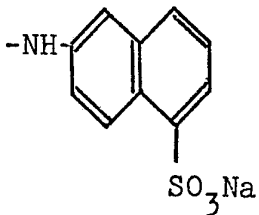
In ähnlicher Weise wie in den Beispielen 7 bis 11 wurden Farbstoffe der Formel:

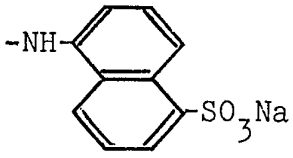
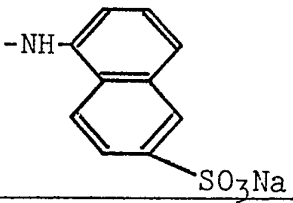
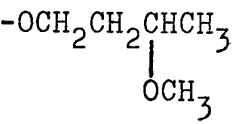
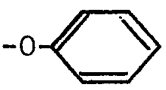
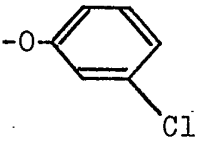
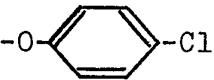
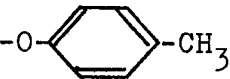


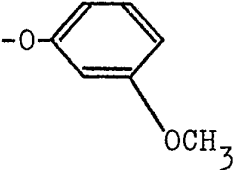
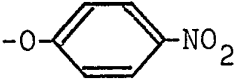
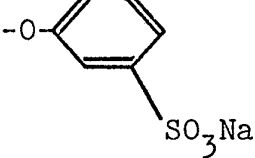
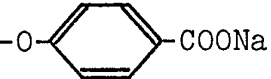
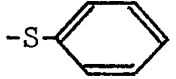
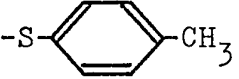
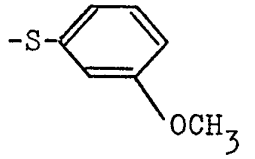
erhalten, worin Z, R₁, R₃ und X die in der folgenden Tabelle angegebenen Bedeutungen haben. Diese Farbstoffe ergaben echte blaue Färbungen.

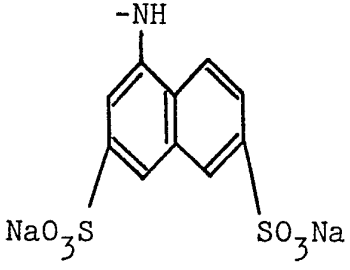
Nr.	R_1	R_3	Stellung des Restes 	Q	X
1	H	-Cl	4'	C-Cl	Cl
2	H	-Br	3'	N	Br
3	CH_3	$-\text{NH}_2$	4'	N	Cl
4	CH_2CH_3	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	4'	N	Cl
5	H		4'	N	Cl
6	CH_3	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	4'	N	Br
7	H	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	4'	N	Cl
8	H	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$	4'	N	Cl
9	CH_2CH_3	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	4'	N	Cl
10	H		3'	N	Cl

11	H		4'	N	Cl
12	CH ₃		4'	N	Cl
13	H		3'	N	Cl
14	CH ₂ CH ₃		4'	N	Cl
15	H		3'	N	Cl
16	H		4'	N	Cl
17	H		4'	N	Cl
18	H		4'	N	Cl
19	H		4'	N	Cl
20	H	 Gemisch von meta- und para-Isomeren	3'	N	Cl

21	H		4'	N	Cl
22	H		4'	N	Cl
23	H		4'	N	Cl
24	H		4'	N	Cl
25	H		3'	N	Cl
26	H		3'	N	Cl
27	H		4'	N	Cl
28	H		4'	N	Cl

29	H		3'	N	Cl
30	H		4'	N	Cl
31	H	$-\text{OCH}_3$	4'	N	Cl
32	H	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	3'	N	Cl
33	H		4'	N	Cl
34	H	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	4'	N	Cl
35	H	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	4'	N	Cl
36	H		4'	N	Br
37	H		4'	N	Cl
38	H		4'	N	Cl
39	H		4'	N	Cl

40	H		3'	N	Cl
41	H		4'	N	Cl
42	H		4'	N	Cl
43	CH ₃		3'	N	Cl
44	H	-NHCH ₃	4'	N	Cl
45	H	-NHCH ₂ CH ₂ OH	4'	N	Cl
46	H	-SCH ₃	3'	N	Cl
47	H	-SCH ₂ CH ₂ OH	4'	N	Cl
48	H	-SCH ₂ CH ₃	4'	N	Cl
49	H	-SCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	4'	N	Cl
50	H		3'	N	Cl
51	H		4'	N	Cl
52	H		3'	N	Cl

53	H	$-\text{NH}_2$	4'	N	Cl
54	H		4'	N	Cl
55	H	$-\text{NH}_2$	4'	N	Cl