



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 09 B 62/51

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



PATENT SCHRIFT A5

11

627 774

21 Gesuchsnummer: 14259/77

22 Anmeldungsdatum: 22.11.1977

30 Priorität(en): 25.11.1976 DE 2653478

24 Patent erteilt: 29.01.1982

45 Patentschrift
veröffentlicht: 29.01.1982

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

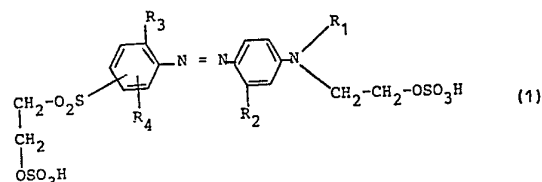
72 Erfinder:
Dr. Ernst Hoyer, Frankfurt a.M. (DE)
Dr. Ludwig Schläfer, Kelkheim (DE)

74 Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

54 Verfahren zur Herstellung neuer wasserlöslicher Farbstoffe.

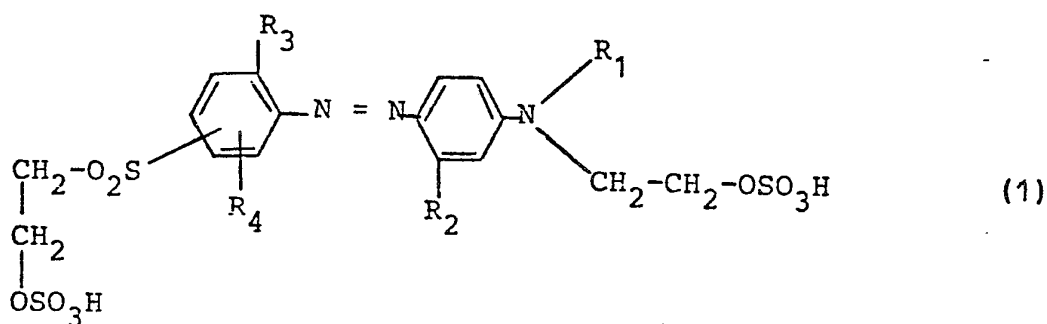
57 Wasserlösliche Farbstoffe der Formel I werden durch Diazotierung eines entsprechenden Amins und Kupplern mit einer entsprechenden Kupplungskomponente hergestellt. Die Substituenten in Formel I haben die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung. Sofern Ausgangsverbindungen eingesetzt werden, die anstelle der Sulfatgruppen Hydroxygruppen haben, wird das Kupplungsprodukt mit einem Sulfatisierungsmittel behandelt.

Die Farbstoffe der Formel I können zum Färben und Bedrucken von Cellulose- und von natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien verwendet werden.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung neuer wasserlöslicher Farbstoffe, die in Form der freien Säure die Formel 1



besitzen, und deren Salze, in welcher

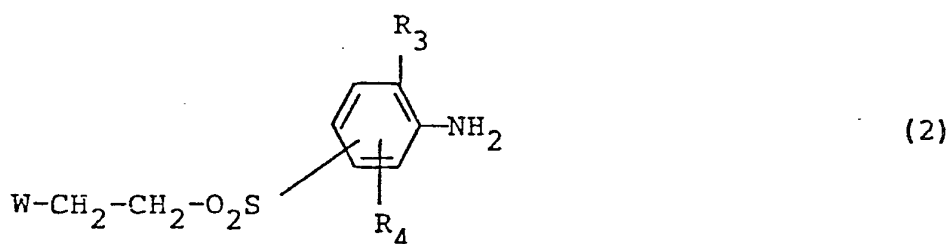
R₁ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Benzylgruppe, die gegebenenfalls durch Methyl und/oder Chlor substituiert sein kann, eine Hydroxyalkylgruppe von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine mit einer anorganischen oder organischen Säure veresterte Hydroxyalkylgruppe von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Cyanalkylgruppe von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Carboxy-, Carbonamido- oder Carbalkoxyalkylgruppe mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in dem Alkyl- bzw. Alkylrest, eine Halogenalkylgruppe von 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder eine Halogenalkyl-

kenylgruppe von 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R₂ ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Äthylgruppe oder ein Halogenatom ist,

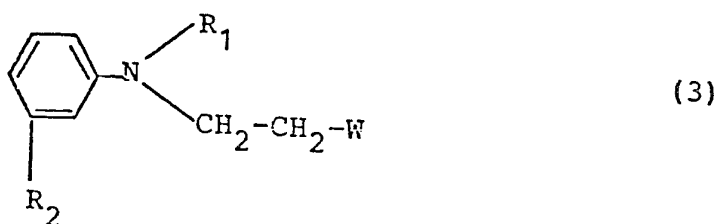
R₃ ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Methyl- oder Äthylgruppe, eine Methoxy- oder Äthoxygruppe oder eine Nitrogruppe darstellt,

R₄ für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Methyl- oder Äthylgruppe, eine Methoxy- oder Äthoxygruppe oder eine Nitrogruppe steht, dadurch gekennzeichnet, dass man ein aromatisches Amin der Formel 2



oder dessen Salz, in welcher R₃ und R₄ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und W die Hydroxy- oder Sulfato-

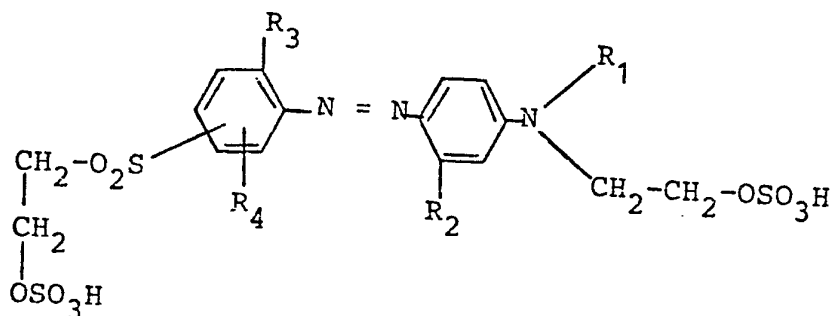
gruppe bedeutet, diazotiert und mit einer Kupplungskomponente der Formel 3



oder deren Salz kuppelt und, wenn eine oder beide Formelreste W für die Hydroxygruppe stehen, diese mittels eines Sulfatisierungsmittels in die Schwefelsäurehalbesterverbindung der For-

mel 1 oder dessen Salz überführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe, die in Form der freien Säure die Formel



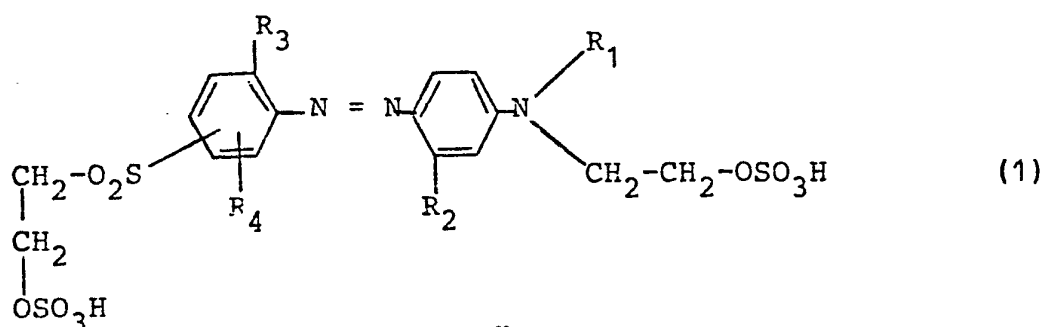
besitzen, und deren Salze herstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe, in welchen R₃ und R₄ jeweils für Wasserstoff stehen, herstellt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoff, in welchem R₂, R₃ und R₄ jeweils Wasserstoff bedeuten und R₁ für die Äthylgruppe steht, herstellt.

5

Es wurden neue, wertvolle, wasserlösliche Farbstoffe gefunden, die in Form der freien Säure die Formel 1



20

besitzen, in welcher die Formelreste R₁ bis R₄ die folgende Bedeutung haben:

R₁ ist ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Benzylgruppe, die gegebenenfalls durch Methyl und/oder Chlor substituiert sein kann, eine Hydroxyalkylgruppe von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine mit einer anorganischen oder organischen Säure veresterte Hydroxyalkylgruppe von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, beispielsweise eine Sulfatoalkyl-, Phosphatoalkyl-, Acetoxyalkyl-, Propionyloxyalkyl- oder Phenylsulfonyloxyalkylgruppe, eine Cyanalkylgruppe von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Carboxy-, Carbonamido- oder Carbalkoxyalkylengruppe mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen in dem Alkyl- bzw. Alkylrest, eine Halogenalkylgruppe von 2 oder 3 C-Atomen, bevorzugt eine Chloralkylgruppe, oder eine Halogenalkenylgruppe von 2 oder 3 C-Atome, wie eine Brom- oder Chloralkenylgruppe,

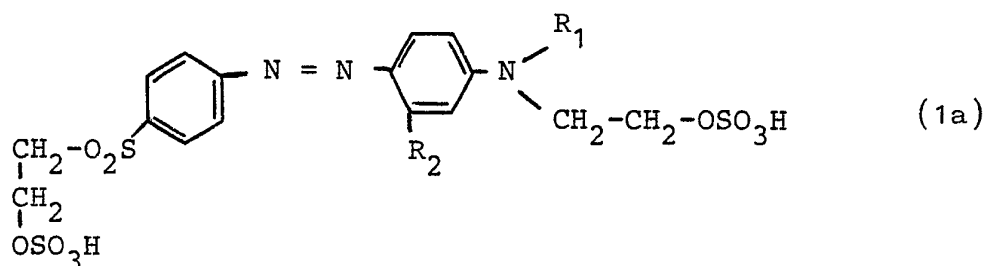
R₂ ist ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Äthylgruppe,

bevorzugt davon eine Methylgruppe, oder ein Halogenatom, wie Chlor-, Brom- oder Fluoratom, bevorzugt hiervon ein Chloratom,

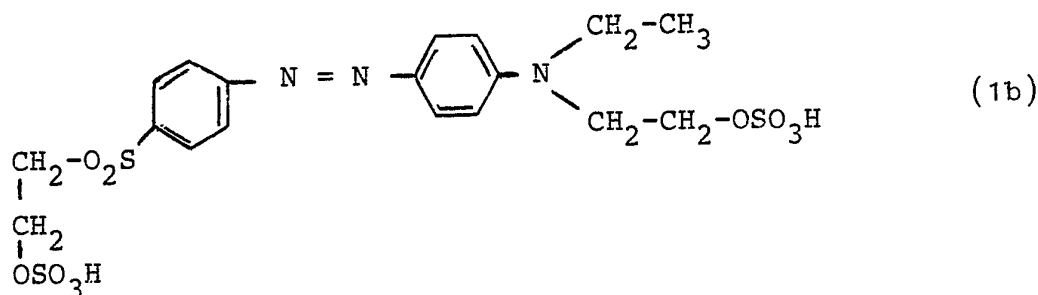
25 R₃ ist ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie Chlor-, Brom- oder Fluoratom, bevorzugt davon Chlor- oder Bromatom, eine Methyl- oder Äthylgruppe, bevorzugt davon eine Methylgruppe, eine Methoxy- oder Äthoxygruppe, bevorzugt davon eine Methoxygruppe, oder eine Nitrogruppe,

30 R₄ ist ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie Chlor-, Brom- oder Fluoratom, bevorzugt davon ein Chlor- oder Bromatom, eine Methyl- oder Äthylgruppe, bevorzugt davon eine Methylgruppe, eine Methoxy- oder Äthoxygruppe, bevorzugt davon eine Methoxygruppe, oder eine Nitrogruppe.

35 Hiervon sind bevorzugt diejenigen Farbstoffe hervorzuheben, die die β-Sulfatoäthylsulfonyl-Gruppe in der Diazokomponente paraständig zur Azogruppe enthalten, insbesondere die Farbstoffe der Formel (geschrieben in Form der freien Säure)

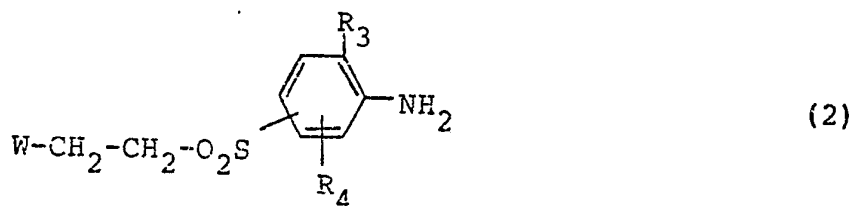


in welcher R₁ und R₂ die obengenannten Bedeutungen haben, insbesondere bevorzugt der Farbstoff, der, in Form der freien Säure geschrieben, die Formel



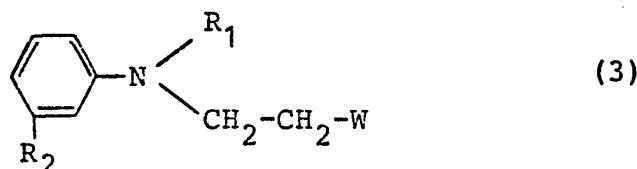
besitzt.

Die neuen Farbstoffe liegen bevorzugt in Form ihrer Salze, insbesondere Alkalimetallsalze, wie Natrium- oder Kaliumsalze oder Erdalkalimetallsalze, wie Calciumsalze, vor und finden bevorzugt in Form dieser Salze ihre Verwendung.



oder dessen Salz, bevorzugt Alkali- oder Erdalkalimetallsalz, mit R_3 und R_4 der oben genannten Bedeutung und W = der

Hydroxy- oder Sulfatogruppe, diazotiert und mit einer Kupplungskomponente der Formel (3)



oder deren Salz, bevorzugt Alkali- oder Erdalkalimetallsalz, mit R_1 , R_2 und W der oben genannten Bedeutung, kuppelt und wenn eine oder beide Formelreste W für die Hydroxygruppe stehen, diese mittels eines Sulfatisierungsmittels in dessen Schwefelsäurehalbesterverbindung der Formel (1) oder dessen Salz überführt.

Die Umwandlung der sauren Verbindungen der Formel 1 in deren Salze oder umgekehrt erfolgt nach dem Fachmann geläufigen Verfahren, beispielsweise durch Neutralisation oder Ansäuern mit einer starken anorganischen Säure, wie beispielsweise Schwefelsäure.

Als Diazokomponenten der Formel (2) zur Herstellung der Farbstoffe der Formel 1 können insbesondere folgende genannt werden:

4- β -Sulfatoäthylsulfonyl-anilin,
3- β -Sulfatoäthylsulfonyl-anilin,
2-Brom-4- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin,
2-Chlor-4- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin,
2-Chlor-5- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin,
2-Brom-5- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin,
2,6-Dichlor-4- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin,
2,6-Dibrom-4- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin,
2,5-Dichlor-4- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin,
2-Methyl-5- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin,
2-Methoxy-5- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin,
2-Methoxy-4- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin,
2-Methyl-6-chlor-4- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin,
2,6-Dimethyl-4- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin,
2,6-Dimethyl-3- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin,
2,5-Dimethoxy-4- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin,
2-Methoxy-5-methyl-4- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin,
2-Nitro-4- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin,
4-Nitro-2- β -sulfatoäthylsulfonyl-anilin,

oder deren β -Hydroxyäthylsulfonyl-Abkömmlinge.

Diese Verbindungen der Formel (2), die eine β -Sulfatoäthylsulfonylgruppe enthalten, können aus den entsprechenden β -Hydroxyäthylsulfonyl-anilinen durch Veresterung, beispielsweise durch wasserhaltige oder konzentrierte Schwefelsäure oder mittels Amidosulfonsäure, hergestellt werden, so beispielsweise durch Eintragen der entsprechenden β -Hydroxyäthylsulfonyl-aniline in eine äquimolare Menge 60%iger Schwefelsäure und anschließendes Erhitzen in analoger Weise zu dem in der deutschen Patentschrift 1 150 163 beschriebenen Verfahren, weiterhin beispielsweise durch Lösen der β -Hydroxyäthylsulfonyl-aniline in überschüssiger konzentrierter

Schwefelsäure oder 100%iger Schwefelsäure (Monohydrat) bei Raumtemperatur oder durch Umsetzung mit Amidosulfonsäure in Anwesenheit von Pyridin oder einer Pyridinbase in analoger Weise zu den in der deutschen Patentschrift 1 443 877 beschriebenen Veresterungsverfahren. Die so hergestellten β -Sulfatoäthylsulfonylaniline können für den Einsatz im erfindungsgemässen Verfahren auch in nicht isolierter Form in Form des aus der Veresterung anfallenden Reaktionsgemisches verwendet werden.

Als Kupplungskomponenten der Formel (3) zur Herstellung der Farbstoffe der Formel 1 können insbesondere folgende Verbindungen genannt werden:

N- β -Sulfatoäthyl-anilin, N- β -Sulfatoäthyl-N-äthyl-anilin, N- β -Sulfatoäthyl-N-methyl-anilin, N- β -Sulfatoäthyl-N-n-butyl-anilin, N- β -Sulfatoäthyl-N-äthyl-3-methyl-anilin, N- β -Sulfatoäthyl-N-äthyl-3-chlor-anilin, N- β -Sulfatoäthyl-N- β -hydroxyäthyl-3-chlor-anilin, N,N-Di- β -sulfatoäthyl-anilin, N,N-Di- β -sulfatoäthyl-3-chlor-anilin, N- β -Sulfatoäthyl-N-2-bromallyl-anilin, N- β -Sulfatoäthyl-N-2-chlorallyl-anilin, N- β -Sulfatoäthyl-N-benzyl-anilin, N- β -Sulfatoäthyl-N- β -carbonamidoäthyl-anilin, N- β -Sulfatoäthyl-N- β -carboxyäthyl-anilin, N- β -Sulfatoäthyl-N- β -carbäthoxyäthyl-anilin, N- β -Sulfatoäthyl-N- β -cyanäthyl-anilin, N- β -Sulfatoäthyl-N- β -acetoxyäthyl-anilin, N- β -Sulfatoäthyl-N- β -cyanäthyl-3-methyl-anilin, N- β -Sulfatoäthyl-N- β -hydroxyäthyl-anilin, oder deren β -Hydroxyäthyl-Abkömmlinge.

Die Kupplungskomponenten der Formel (3), die eine β -Sulfatoäthylaminogruppe enthalten, können beispielsweise nach den von K.H. Saunders, J. Chem. Soc. (London) 121, 2667-2675 (1922), beschriebenen Methoden hergestellt werden. Des weiteren lassen sie sich durch Veresterung ihrer β -Hydroxyäthyl-anilin-Abkömmlinge herstellen, beispielsweise durch Umsetzung mit Schwefelsäure, so in 100%iger Schwefelsäure in Gegenwart von Chlorsulfonsäure oder in Schwefeltrioxid enthaltender Schwefelsäure (Oleum). Die so veresterten Kupplungskomponenten der Formel (3) können zum Einsatz im erfindungsgemässen Verfahren auch in nicht-isolierter Form in Form des aus der Veresterung resultierenden Reaktionsgemisches verwendet werden.

Die Diazotierung der aromatischen Amine der Formel (2) im erfindungsgemässen Verfahren lässt sich nach allgemein bekannten Methoden durchführen. Für die weitere Verarbeitung ist zu beachten, dass Reaktionskomponenten, die die Gruppe der Formel $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ tragen, keinen stark alkalischen Bedingungen unterworfen werden. Die Kupp-

lung wird sowohl für diese als auch für Verbindungen, die die β -Hydroxyäthylsulfonylgruppe tragen, bevorzugt in einem pH-Bereich zwischen 1 und 7 und bei einer Temperatur von -5 bis $+25^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Die erfindungsgemäss hergestellten Farbstoffe der Formel (1) können durch Aussalzen mittels Elektrolyten, beispielsweise Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, vorteilhaft nach Einstellung des Reaktionsgemisches auf einen pH-Wert von 3,5 bis 7,0, aus der Reaktionslösung abgeschieden werden; nach Filtration werden sie getrocknet. Weiterhin lassen sich die verfahrensgemäss erhaltenen Farbstoffe der Formel (1) durch Eindampfen oder Sprühtrocknen isolieren. In Fällen, in denen in der anfänglichen Reaktionslösung grössere Mengen an Sulfationen vorliegen, empfiehlt es sich, die Sulfationen vor der Sprühtrocknung als schwerlösliche Salze auszufällen, beispielsweise durch Zugabe von Calciumcarbonat. Es ist auch möglich, die nach der Synthese erhaltenen Farbstofflösungen, gegebenenfalls nach Zusatz von Puffersubstanzen, direkt als Flüssigpräparation der färberischen Verwendung zuzuführen.

Wird nach dem Kupplungsverfahren bei Einsatz von Diazo- und/oder Kupplungskomponenten der Formel (2) oder (3), bei denen W die Hydroxygruppe bedeutet, der Zwischenfarbstoff mit $W = -\text{OH}$ erhalten, so kann dieser Farbstoff, da er in wässrigem Medium in den meisten Fällen nur schwer löslich ist, gegebenenfalls nach Einstellung eines pH-Wertes zwischen 3,5 und 7,0, direkt durch Filtration isoliert werden. Im Falle, dass dieser Farbstoff nicht vollständig ausgefallen ist, lässt sich dessen Ausfällung durch Elektrolytzusatz vervollständigen. Nach Trocknung werden die isolierten Zwischenfarbstoffe in die erfindungsgemässen Schwefelsäurehalbester-Farbstoffe der Formel (1) übergeführt. Die Veresterung kann durch sinngemässe Anwendung der oben genannten Verfahren nach K.H. Saunders erfolgen, so beispielsweise durch Umsetzung der Zwischenfarbstoffe im Überschuss an hochprozentiger Schwefelsäure, wie beispielsweise 80 bis 100%iger Schwefelsäure, oder mittels Chlorsulfonsäure in einem unpolaren, organischen Lösungsmittel. Andere Veresterungsmethoden, die für die Umsetzung der Zwischenfarbstoffe zu den Farbstoffen der Formel (1) in Frage kommen, verwenden Amidosulfonsäure als Sulfatisierungsmittel in Anwesenheit von Pyridin oder Pyridinbasen; die Veresterung ist auch mittels Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure in aprotischen polaren organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid oder Sulfolan (Tetramethylensulfon) möglich.

Die nach dieser Veresterung erhaltenen Farbstoffe der Formel (1) lassen sich folgendermassen isolieren: Im Falle der Veresterung in überschüssiger Schwefelsäure geht man vorzugsweise so vor, dass man das Veresterungsgemisch mit Eis verdünnt, sodann durch Zugabe von Calciumverbindungen, wie beispielsweise Calciumcarbonat, die überschüssige Schwefelsäure ausfällt, die Farbstofflösung abtrennt und aus dem erhaltenen Filtrat den Farbstoff durch Aussalzen oder Sprühtrocknen isoliert.

Im Falle der Veresterung in einem unpolaren, mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel mit einem der oben genannten Veresterungsmittel, beispielsweise mit Chlorsulfonsäure, kann man so verfahren, dass man nach Zugabe von Wasser oder Eis und gegebenenfalls Neutralisation die organische Phase abtrennt und den Farbstoff in der oben beschriebenen Weise aus der wässrigen Phase isoliert.

Bei der Veresterung mittels Amidosulfonsäure in Pyridin oder einer Pyridinbase wird das Veresterungsgemisch vorerst einer Vakuumdestillation unterworfen, um einen möglichst hohen Anteil des Pyridins oder der Pyridinbase zurückzugewinnen. Durch Zugabe von Wasser und nochmaliger Destillation ist es möglich, weiteres Pyridin oder Pyridinbasen in verdünnter Form abzutrennen.

Wird die Veresterung in einem polaren aprotischen organi-

schen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel mittels Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure durchgeführt, so kann der Farbstoff entweder nach Neutralisation mittels eines alkalischen Mittels, beispielsweise feingemahlenem Natriumcarbonat, durch Zugabe von Methanol ausgefällt und abgesaugt werden oder nach Verdünnung des Veresterungsgemisches mit Wasser, Neutralisierung und Extraktion der organischen Phase mit Methylenechlorid aus der wässrigen Farbstofflösung durch Sprühtrocknen oder Aussalzen isoliert werden.

Die in den Beispielen 1, 2 und 3 beschriebenen Farbstoffe sind besonders bevorzugt.

Die Farbstoffe der Formel (1) können zum Färben und Bedrucken von Cellulose- und natürlichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien verwendet werden. Als Cellulosefasermaterialien sind Baumwolle und regenerierte Cellulose, wie Viskoseseide, sowie Leinen, Hanf und Jute bevorzugt. Geeignete Polyamidfasermaterialien sind insbesondere Wolle und andere Tierhaare sowie Seide, von den synthetischen Polyamiden, insbesondere Polyamid-66, Polyamid-6, Polyamid-11 oder Polyamid-4.

Die neuen Farbstoffe der Formel (1) eignen sich insbesondere als Reaktivfarbstoffe und lassen sich auf den genannten Substraten nach den für Reaktivfarbstoffe bekannten Anwendungsverfahren echt fixieren. So erhält man mit ihnen auf Cellulosefasern nach dem Ausziehverfahren unter Verwendung verschiedenster Alkalizusätze aus langer Flotte Färbungen mit sehr guter Farbausbeute. Mit ebenfalls ausgezeichneten Farbausbeuten färben sie Cellulosefasern nach den bekannten Klotzverfahren, wobei der Farbstoff mittels Alkali durch Verweilen bei Raumtemperatur, durch Dämpfen oder mit Trockenhitze fixiert werden kann. Bei den Druckverfahren können ebenfalls die üblichen einphasigen Verfahren in Anwesenheit eines säurebindenden Mittels oder alkalispendingen Mittels, wie beispielsweise Natriumbicarbonat, Natriumcarbonat oder Natriumtrichloracetat, in der Druckpaste mit anschliessendem Fixieren durch Dämpfen, beispielsweise bei 101 bis 103°C , oder die zweiphasigen Verfahren unter Verwendung neutraler oder schwach saurer Druckpasten, nach deren Druck das Fasermaterial entweder durch ein heisses elektrolythaltiges alkalisches Bad geführt oder aber mit einer alkalischen elektrolythaltigen Klotzflotte überklotzt und der Farbstoff danach durch Dämpfen oder Trockenhitze fixiert wird, verwendet werden. Man erhält mit diesen Verfahren farbstärke Drucke mit gutem Stand der Konturen und einem klaren Weissfond. Die Qualität der Drucke wird von wechselnden Fixierbedingungen praktisch nicht beeinflusst, und zeigen somit eine befriedigende Nuancenkonstanz.

Die mit den Farbstoffen der Formel (1) erhaltenen Färbungen oder Drucke auf Cellulosefasermaterialien zeichnen sich durch beachtliche Echtheiten aus; hier sind insbesondere die wichtigsten Fabrikations- und Gebrauchsechtheiten hervorzuheben, insbesondere die Lichtechtheit, Nassechtheiten, wie Waschechtheiten bei 60 und 95°C , saure und die alkalische Walkechtheit, Wasserechtheit, Seewasserechtheit, saure Überfärbbarkeit, alkalische und saure Schweissechtheit, sowie die Plissier-, Bügel- und Reibechtheit. Des weiteren ist die Weissätzbarkeit der Färbungen sehr gut.

Sowohl die natürlichen als auch die synthetischen Polyamidfasermaterialien werden mit den neuen Farbstoffen der Formel (1) bevorzugt aus saurem wässrigem Färbebad oder -flotte gefärbt. Vorzugsweise wird der gewünschte pH-Wert des Färbebades oder der -flotte mit Essigsäure oder Essigsäure und Ammoniumacetat oder Natriumacetat eingestellt. Um eine gute Egalität der Färbungen zu erreichen oder deren Egalität zu verbessern, ist es vorteilhaft, übliche Egalisierungsmittel zuzusetzen, wie beispielsweise Verbindungen auf Basis eines Umsetzungsproduktes von einem Fettamin, wie beispielsweise Stearylamin, mit einem Alkylenoxid, wie Äthylenoxid, und/oder

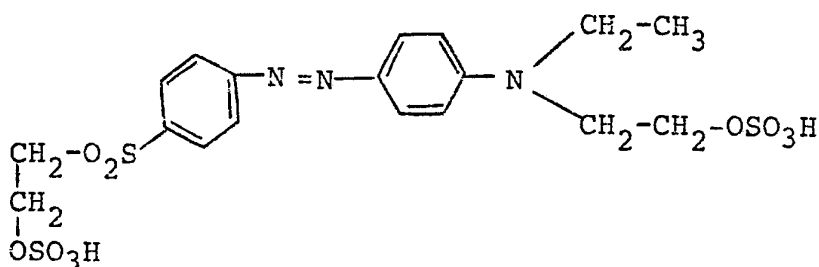
eines Umsetzungsproduktes von Cyanurchlorid mit der etwa 3fach molaren Menge einer Aminobenzolsulfonsäure und/oder einer Aminonaphthalinsulfonsäure. Die Färbungen können üblicherweise bei Temperaturen von 60 bis 100 °C, vorzugsweise im Ausziehverfahren, insbesondere bei Siedetemperatur des Färbekochens oder auch in einem Druckfärbeparat bei Temperaturen von etwa 110 bis 120 °C ausgeführt werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die dort genannten Teile sind Gewichtsteile, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile verhalten sich zu Volumenteilen wie das Kilogramm zum Liter.

Beispiel 1

112,4 Teile 4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-anilin werden unter Rühren in 1200 Volumenteile Wasser eingetragen; 143 Teile 31%ige Salzsäure werden zugegeben, und das ganze auf 0 bis 5 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden langsam 80 Volu-

menteile einer 5n-Natriumnitritlösung zugetropft. Anschliessend wird 15 Minuten lang nachgerührt, sodann überschüssige salpetrige Säure mit etwas Amidosulfonsäure zerstört. Durch Zugabe einer Lösung von 98 Teilen N-β-Sulfatoäthyl-N-äthylanilin in 400 Volumenteilen Wasser, die mit etwa 40 Teilen Natriumbicarbonat neutral gestellt war, erfolgt die Kupplung zum Azofarbstoff bei einem pH-Wert von etwa 1,8 bis 2,0. Nach beendeter Kupplung wird der pH-Wert durch Zugabe von etwa 65 Teilen Natriumbicarbonat auf 5,5 eingestellt und der Farbstoff durch Kaliumchlorid (in einer Menge von 15%, bezogen auf das Lösungsvolumen) ausgefällt, abgesaugt und bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Es wird ein orange-rotes Farbstoffpulver erhalten, mit dem auf Baumwolle nach für Reaktivfarbstoffe üblichen Fixiermethoden klare rotstichig-orange Färbungen und Druck erhalten werden. Der Farbstoff besitzt in Form seiner freien Säure die folgende Formel

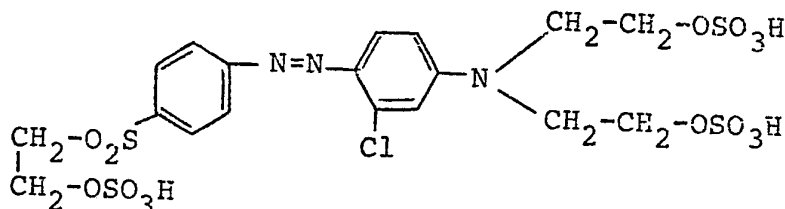


Beispiel 2

Diazotiert man 112,4 Teile 4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-anilin, wie in Beispiel 1 beschrieben, und kuppelt anschliessend an Stelle mit der in Beispiel 1 angegebenen Kupplungskomponente mit einer Lösung von 150 Teilen N,N-Di-β-sulfatoäthyl-3-chloranilin in 400 Volumenteilen Wasser von einem mit Natriumbicarbonat eingestellten pH-Wert von 6,5 bis 7,0, so erhält man nach Aussalzen mit Kaliumchlorid (in einer Menge von

25%, bezogen auf das Volumen der erhaltenen Farbstofflösung), Absaugen und Trocknen ein bräunliches Farbstoffpulver, mit dem auf Baumwolle nach für Reaktivfarbstoffe bekannte Fixierverfahren rotstichig-gelbe Färbungen und Drucke erhalten werden.

Der Farbstoff hat in Form seiner freien Säure die folgende Formel

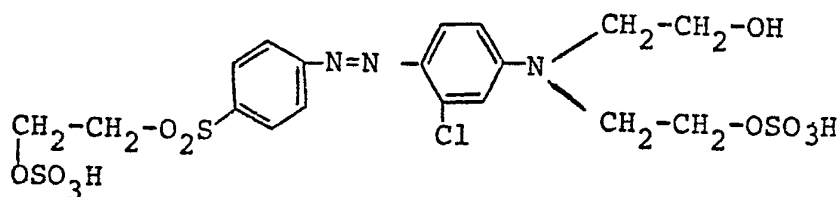


Beispiel 3

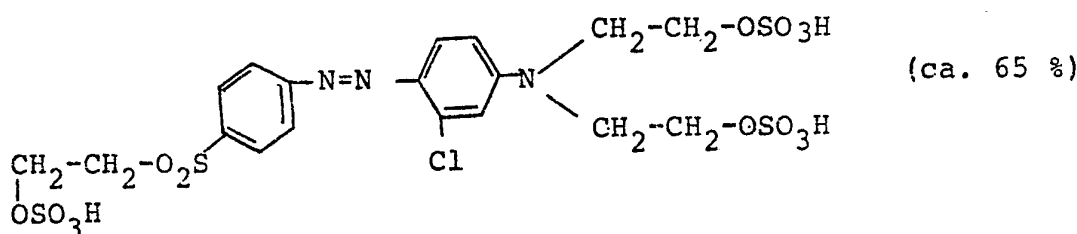
59,3 Teile N,N-Di-β-hydroxyäthyl-3-chloranilin werden innerhalb von etwa 25 Minuten in 49 Teile 100%ige Schwefelsäure bei einer Temperatur von 25 bis 28 °C eingetragen; im Verlauf einiger Stunden werden bei 70 bis 75 °C 43,8 Teile Chlorsulfonsäure zugetropft. Anschliessend wird das so erhaltene Veresterungsgemisch vorsichtig auf 200 Teile Eis gegossen und die erhaltene Lösung mit 63 Teilen Natriumbicarbonat auf einen pH-Wert von 1 eingestellt.

70,3 Teile 4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-anilin werden in 350 Volumenteilen Wasser und 150 Teilen Eis suspendiert; durch Zugabe von etwa 15 Teilen Natriumbicarbonat wird die Lösung neutral gestellt. Bei 0 bis 5 °C werden 43,5 Teile einer 40%igen wässrigen Natriumnitritlösung zugegeben; zur Diazotierung

wird diese Lösung unter Rühren langsam auf ein Gemisch aus 375 Teilen Eis und 70,5 Teilen 31%iger Salzsäure laufen lassen. Nach einer Stunde wird überschüssige salpetrige Säure mit etwas Amidosulfonsäure zerstört, sodann die anfangs beschriebene Kupplungslösung zugegeben und ein pH-Wert von 1,9 bis 2,0 eingestellt. Nach einer Rührzeit von einigen Stunden wird mittels Natriumbicarbonat ein pH-Wert von 5,5 bis 6,0 eingestellt und der Farbstoff durch Zugabe von 440 Teilen Kaliumchlorid ausgesalzen, abgesaugt und getrocknet. Es wird ein gelbbraunes Farbstoffpulver erhalten, mit dem auf Baumwolle nach für Reaktivfarbstoffe üblichen und bekannten Fixierverfahren rotstichig-gelbe Färbungen und Drucke erhalten werden. Der Farbstoff stellt ein Gemisch aus den beiden folgenden Farbstoffen im Molverhältnis von etwa 35:65 dar:



(ca. 35 %)

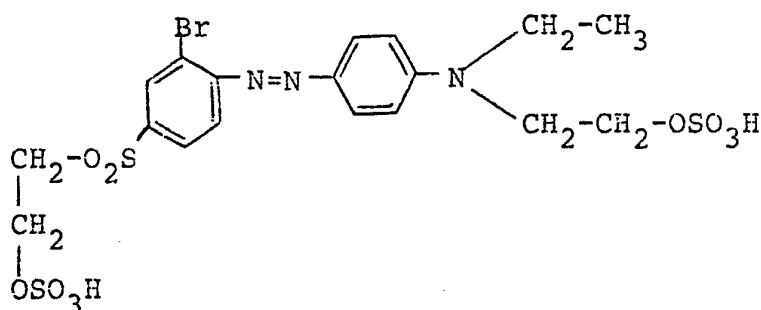


Beispiel 4

144 Teile 4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2-brom-anilin werden in 400 Volumenteilen Wasser unter Zugabe von 46 Teilen Natriumbicarbonat gelöst; sodann werden 82 Volumenteile einer wässrigen 5n-Natriumnitritlösung zugesetzt. Der gesamte Ansatz wird auf 0 bis 5 °C abgekühlt und auf ein Gemisch von 400 Teilen Eis und 143 Volumenteilen 31%iger Salzsäure fließen lassen. Hierbei fällt die gebildete Diazoniumverbindung aus. Es wird 15 Minuten lang bei 0 bis 5 °C weitergerührt, sodann überschüssige salpetrige Säure mit etwas Amidosulfonsäure zerstört. Zur Kupplungsreaktion wird zu dieser Diazolösung eine Lösung von 98 Teilen N-β-Sulfatoäthyl-N-äthyl-anilin und 40 Teilen Natriumbicarbonat in 400 Volumenteilen Wasser

zugegeben; die Kupplung wird bei einem pH-Wert von 1,8 bis 2,0 einige Stunden unter Rühren weitergeführt und beendet, sodann wird durch Zugabe von 65 Teilen Natriumbicarbonat ein pH-Wert von 5,0 bis 5,5 eingestellt und der Farbstoff aus der Farbstofflösung mit Kaliumchlorid (in einer Menge von 15%, bezogen auf das Volumen der Farbstofflösung), ausgesalzen, abgesaugt und bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird gemahlen; man erhält ein rotes Farbstoffpulver, mit dem nach für Reaktivfarbstoffe üblichen und bekannten Fixiermethoden auf einem Baumwollgewebe scharlachrote Färbungen und Drucke erhalten werden.

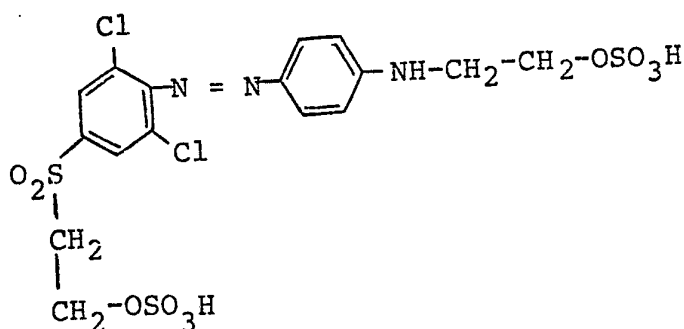
Der Farbstoff besitzt in Form der freien Säure die folgende Konstitution:



Beispiel 5

140 Teile 4-β-Sulfatoäthylsulfonyl-2,6-dichlor-anilin werden in analoger Weise wie in Beispiel 4 beschrieben nach der indirekten Methode diazotiert. Die nachfolgende Kupplung erfolgt mit einer Lösung von 86,8 Teilen N-β-Sulfatoäthyl-anilin und 40

Teilen Natriumbicarbonat in 400 Volumenteilen Wasser. Der so hergestellte Azofarbstoff wird in analoger Weise, wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben, isoliert; er besitzt in Form seiner freien Säure die Formel



und liefert unter Anwendung der für Reaktivfarbstoffe üblichen und bekannten Fixiermethoden auf Baumwollgewebe gelbstichig-orange Färbungen und Drucke.

Beispiel 6

20,1 Teile 4-β-Hydroxyäthylsulfonyl-anilin werden in ein Gemisch aus 30 Teilen konzentrierter Salzsäure und 300 Volumenteilen Wasser eingetragen, auf 0 bis 5 °C gekühlt und bei dieser Temperatur mit 20 Volumenteilen einer wässrigen 5n-Natriumnitritlösung diazotiert. Es wird 60 Minuten lang weitergerührt, sodann überschüssige salpetrige Säure mit Amidosulfonsäure zerstört. Die Kupplung erfolgt durch Zugabe einer Lösung von 13,7 Teilen N-β-Hydroxyäthyl-anilin in 30

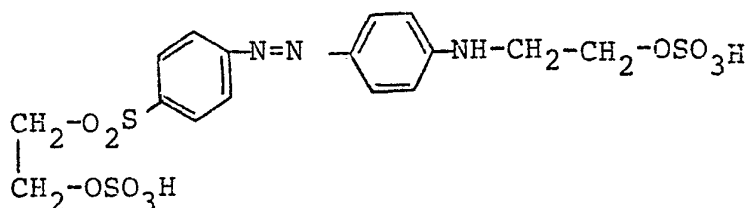
Volumenteilen Eisessig, wobei der pH-Wert des Kupplungsgemisches durch Zugabe von Natriumbicarbonat auf 1,8 bis 2,0 eingestellt und gehalten wird. Der Kupplungsansatz wird einige Stunden bei 10 bis 18 °C gerührt, der ausgefallene Farbstoff danach abgesaugt, mit etwa 5%iger Natriumsulfatlösung gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

Das trockene Produkt wird in 250 Teile 100%ige Schwefelsäure eingetragen, danach 4 Stunden lang bei 60 bis 70 °C gerührt. Nach Abkühlen wird das Veresterungsgemisch vorsichtig auf 1400 Teile Eis gegeben, und die überschüssige Schwefelsäure wird durch langsame portionsweise Zugabe von 235 Teilen Calciumcarbonat als Calciumsulfat ausgefällt, das heisst abgesaugt und mit heissem Wasser gewaschen wird. Die

als Filtrat erhaltene Farbstofflösung wird sprühgetrocknet.

Der so isolierte Farbstoff liefert auf Baumwolle nach für Reaktivfarbstoffe üblichen und bekannten Fixierverfahren

orange Färbungen und Drucke. Er besitzt in Form der freien Säure die Formel



Beispiele 7 bis 35

Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe wurden nach den Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt, insbesondere in analoger Weise, wie in den oben genannt

ten Beispielen 1 bis 6 beschrieben. Sie liefern auf Baumwolle ebenso wie die Farbstoffe nach Beispiele 1 bis 6 echte Färbungen oder Drucke mit den in der Tabelle angegebenen Nuancen.

Bsp.	Formel des Farbstoffes	Nuance auf Bw
7	$\text{HO}_3\text{SO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	Orange
8	$\text{HO}_3\text{SO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	Orange
9	$\text{HO}_3\text{SO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	Orange
10	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H})-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	blaustr. Rot
11	$\text{HO}_3\text{SO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	Rot
12	$\text{HO}_3\text{SO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	Orange
13	$\text{HO}_3\text{SO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H})_2$	Orange
14	$\text{HO}_3\text{SO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	Orange
15	$\text{HO}_3\text{SO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	Orange

Bsp.	Formel des Farbstoffes	Nuance auf Bw
16	$\text{HO}_3\text{SO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H} \end{cases}$	Orange
17	$\text{HO}_3\text{SO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H} \end{cases}$	Orange
18	$\text{HO}_3\text{SO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2-\overset{\text{Br}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H} \end{cases}$	Orange
19	$\text{HO}_3\text{SO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H} \end{cases}$	Orange
20	$\text{HO}_3\text{SO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H} \end{cases}$	Orange
21	$\text{HO}_3\text{SO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H} \end{cases}$	gelbst. Orange
22	$\text{HO}_3\text{SO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H} \end{cases}$	rotst. Orange
23	$\text{HO}_3\text{SO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H} \end{cases}$	gelbst. Orange
24	$\text{HO}_3\text{SO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H} \end{cases}$	Orange
25	$\text{HO}_3\text{SO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H} \end{cases}$	rotst. Orange

Bsp.	Formel des Farbstoffes	Nuance auf Bv
26		Orange
27		Orange
28		Orange
29		Orange
30		Orange
31		Orange
32		gelbst. Orange
33		Orange
34		Orange
35		Orange