



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 654 165 G A3

⑤① Int. Cl.4: C 09 B 23/00
C 09 B 57/02

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **AUSLEGESCHRIFT** A3

⑳ Gesuchsnummer: 719/79

㉔ Anmeldungsdatum: 24.01.1979

㉔ Priorität(en): 25.01.1978 DE 2803104
13.10.1978 DE 2844606

㉔ Gesuch bekanntgemacht: 14.02.1986

㉔ Auslegeschrift veröffentlicht: 14.02.1986

㉔ Patentbewerber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

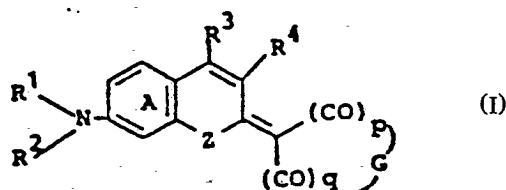
㉔ Erfinder:
Harnisch, Horst, Much (DE)

㉔ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

㉔ Recherchenbericht siehe Rückseite

㉔ **Heterocyclische Farbstoffe.**

㉔ Farbstoffe der Formel I



worin Z für Sauerstoff, Schwefel oder -N(R)-, G für die restlichen Glieder eines carbo- oder heterocyclischen Ring-systems, p und q je für die Zahlen 0 oder 1, jedoch nicht gleichzeitig für 0 stehen und worin die übrigen Substituenten die im Patentanspruch angegebenen Bedeutungen haben, eignen sich ausgezeichnet zum Färben von Fasern aller Art, auf denen sie klare gelbe bis violette Färbungen mit guten Gebrauchsechtheiten ergeben.



Eidgenössisches Amt für geistiges Eigentum
Bureau fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellettuale

RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

CH 719/79

OEB. Nr.:

HO 13 891

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
D	RESEARCH DISCLOSURE, Nr. 163, November 1977 HAVANT, HANTS (GB) W.W. WEBER: "Polymethine dyes from benzopyran", Seiten 29-32. * Seite 30, Formel 8 *	1
A	APPLIED PHYSICS, Band 8, Nr. 4, Dezember 1975 HEIDELBERG (DE) HAMMOND et al.: "Search for efficient, near UV lasing dyes. I. Substituent effects on bicyclic dyes", Seiten 311-314. * Seiten 311-314 *	
A	FR - A - 946 450 (GENERAL ANILINE)	
A	GB - B - 1 393 263 (BASF)	
A	FR - A - 1 597 509 (EASTMAN KODAK)	
D, A	DE - A - 2 363 459 (BASF)	
D, A	DE - A - 2 010 492 (UGINE KUHLMANN)	
D, A	DE - A - 2 129 565 (BASF)	
D, A	DE - A - 1 619 567 (J.R. GEIGY)	
Etendue de la recherche/Umfang der Recherche Revendications ayant fait l'objet de recherches Recherchierte Patentansprüche: alle Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches Nicht recherchierte Patentansprüche: Raison: Grund:		
Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche		Examineur / Prüfer
8 octobre 1980		

Domaines techniques recherchés
Recherchierte Sachgebiete
(INT. CL.)

C 09 B 57/00
C 09 B 57/02
C 07 D 405/04
C 07 D 407/04
C 07 D 311/56
C 07 D 311/58
C 07 D 239/60
C 07 D 491/16
C 07 D 491/04
C 09 B 23/10
G 03 C 1/22

Catégorie des documents cités
Kategorie der genannten Dokumente

X: particulièrement pertinent
von besonderer Bedeutung

A: arrière-plan technologique
technologischer Hintergrund

O: divulgation non-écrite
nichtschriftliche Offenbarung

P: document intercalaire
Zwischenliteratur

T: théorie ou principe à la base de
l'invention
der Erfindung zugrunde liegende
Theorien oder Grundsätze

E: demande faisant interférence
kollidierende Anmeldung

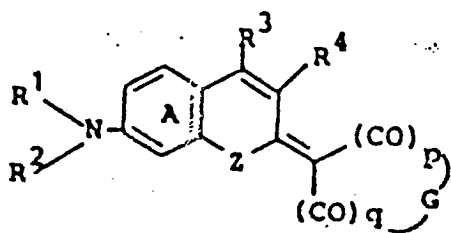
L: document cité pour d'autres raisons
aus andern Gründen angeführtes
Dokument

D: document cité dans la demande
in der Anmeldung angeführtes Dokument

&: membre de la même famille, document
correspondant.
Mitglied der gleichen Patentfamilie;
übereinstimmendes Dokument

PATENTANSPRÜCHE

Farbstoffe der Formel



worin

R¹ für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder einen mit der benachbarten ortho-Stellung des Ringes A verknüpften 2- oder 3-gliedrigen Alkylrest,

R² für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aralkyl oder einen mit der benachbarten ortho-Stellung des Ringes A verknüpften 2- oder 3-gliedrigen Alkylrest,

R¹ und R² auch gemeinsam für einen gegebenenfalls durch NH, O oder S unterbrochenen Alkylrest mit insgesamt 4-6 Gliedern,

R³ für Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, Cyan, Carboxy, Alkoxy-carbonyl, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl,

R⁴ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Nitro, Cyan, Carboxy, Alkoxy-carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Ureido, Amidino, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Sulfo oder ein mit einem Ring-N-Atom anknüpfendes heterocyclisches Ringsystem,

Z für Sauerstoff, Schwefel oder -N(R)-,

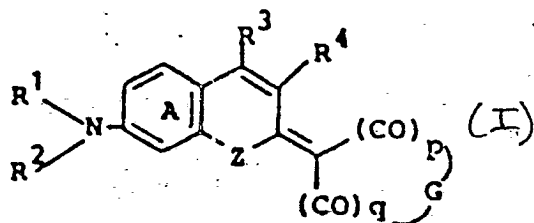
R für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl oder Acyl,

p und q je für die Zahlen 0 oder 1, jedoch nicht gleichzeitig für 0 und

G für die restlichen Glieder eines carbo- oder heterocyclischen Ringsystems stehen,

und worin die cyclischen und acylischen Reste nichtionische Substituenten sowie Carboxyl- und Sulfogruppen tragen können und worin Stickstoffatome gegebenenfalls quartärisiert sein können, mit der Massgabe, dass R³ Wasserstoff, Aryl, Alkoxy, Halogen, Cyan, Carboxy, Alkoxy-carbonyl, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl bedeutet, wenn G für die restlichen Glieder eines Ringes der Thiazolreihe steht.

Gegenstand der Erfindung sind Farbstoffe der allgemeinen Formel I



worin

R¹ für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder einen mit der benachbarten ortho-Stellung des Ringes A verknüpften 2- oder 3-gliedrigen Alkylrest,

R² für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aralkyl oder einen mit der benachbarten ortho-Stellung des Ringes A verknüpften 2- oder 3-gliedrigen Alkylrest,

R¹ und R² auch gemeinsam für einen gegebenenfalls durch NH, O oder S unterbrochenen Alkylrest mit insgesamt 4-6 Gliedern,

R³ für Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, Cyan, Carboxy, Alkoxy-carbonyl, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl,

R⁴ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Nitro, Cyan, Carboxy, Alkoxy-carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Ureido, Amidino, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Sulfo oder ein mit einem Ring-N-Atom anknüpfendes heterocyclisches Ringsystem,

Z für Sauerstoff, Schwefel oder -N(R)-,

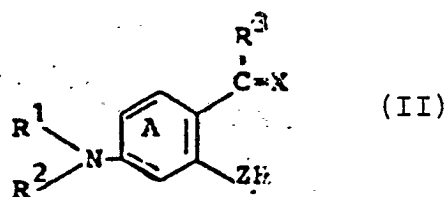
R für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl oder Acyl,

p und q je für die Zahlen 0 oder 1, jedoch nicht gleichzeitig für 0 und

G für die restlichen Glieder eines carbo- oder heterocyclischen Ringsystems stehen,

und worin die cyclischen und acylischen Reste nichtionische Substituenten sowie Carboxyl- und Sulfogruppen tragen können und worin Stickstoffatome gegebenenfalls quartärisiert sein können, mit der Massgabe, dass R³ Wasserstoff, Aryl, Alkoxy, Halogen, Cyan, Carboxy, Alkoxy-carbonyl, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl bedeutet, wenn G für die restlichen Glieder eines Ringes der Thiazolreihe steht.

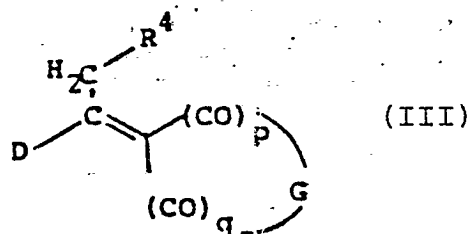
Die Farbstoffe der Formel I können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Eines der Verfahren, nach welchem auch Farbstoffe vom Typ der in Research Disclosure 1977, Referat 16 325 beschriebenen Nullmethinfarbstoffe vorteilhaft dargestellt werden können; ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel



worin

R¹, R², R³ und Z die oben angegebene Bedeutung besitzen,

X für =O, =N-C₆H₅ oder =N⁺(CH₃)₂ An⁻ und An⁻ für ein Äquivalent eines Anions stehen, mit Verbindungen der Formel



worin

R⁴, G, p und q die oben angegebene Bedeutung besitzen, D für -O-W¹, -S-W¹, -N(W²W³) oder Halogen

W¹ für Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl und

W² und W³ für C₁-C₄-Alkyl oder gemeinsam für -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅- oder -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂ stehen, unter Abspaltung von H₂X und DH kondensiert.

Gegenüber den aus Research Disclosure 1977, Referat 16 325 bekannten Verfahren zur Herstellung von Benzopyranylidinrhodanin-Farbstoffen zeichnet sich dieses Verfahren

durch eine bessere Zugänglichkeit, Stabilität und Handhabbarkeit der Ausgangskomponenten und höhere Ausbeute der Verfahrensprodukte aus.

Unter Halogenresten D werden insbesondere Chlor, Brom und Jod verstanden. Bevorzugt steht D für -OH.

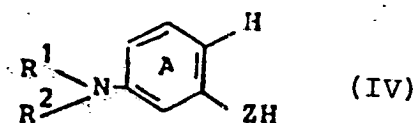
Die Kondensation wird zweckmässig in einem inerten Lösungsmittel im Temperaturbereich von 60–180 °C, vorzugsweise 80–150 °C durchgeführt.

Als inerte Lösungsmittel kommen neben anorganischen wie Schwefel-, Phosphor- oder Polyphosphorsäure insbesondere organische Lösungsmittel in Betracht, welche die Ausgangskomponenten II und III hinreichend zu lösen vermögen. Bei Verwendung von unpolaren, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln wie Toluol, Chlortoluol, Dichlortoluol, Xylol, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol empfiehlt es sich, das Kondensationswasser während der Reaktion laufend durch azeotrope Destillation, beispielsweise durch Kochen am Wasserabscheider, zu entfernen.

Geeignet sind jedoch auch polare organische Lösungsmittel wie Eisessig, Isopropanol, n-Butanol, Äthylenglykolmonomethyläther oder -äthyläther oder Dimethylformamid.

Im bevorzugten Fall D = OH führt man die Kondensation zweckmässig in Gegenwart eines basischen Kondensationsmittels aus, wobei in der Regel katalytische Mengen ausreichen. Geeignete basische Kondensationsmittel sind neben Alkalialkoholaten und Alkaliacetaten insbesondere cyclische sekundäre Amine wie Piperidin, Pyrrolidin oder Morpholin. Besonders geeignet ist Piperidin.

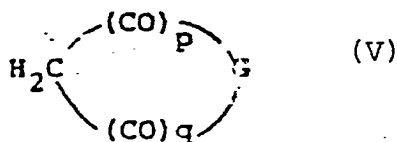
Verbindungen der Formel II sind grösstenteils bekannt oder nach bekannten Methoden zugänglich, insbesondere durch Reaktion einer Verbindung der Formel



worin

R^1 , R^2 und Z die oben angegebene Bedeutung haben, mit bekannten, die R^3 -(C=X)-Gruppe einführenden Reagenzien wie beispielsweise mit dem aus Dimethylformamid und POCl_3 oder Phosgen zugänglichen Vilsmeier Reagenz zur Einführung einer Aldehydgruppe ($R^3 = \text{H}$), wie es beispielsweise in DE-OS 2 363 459 beschrieben ist, oder mit Phthalsäureanhydrid zur Einführung des o-Carboxybenzoylrestes.

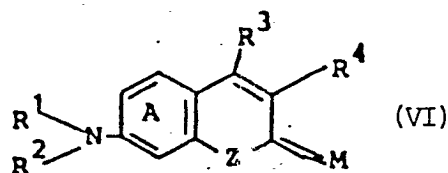
Verbindungen der Formel III, insbesondere solche mit D = OH, sind ebenfalls grösstenteils bekannt oder nach bekannten Methoden zugänglich, beispielsweise durch Reaktion einer methylenaktiven Verbindung der Formel



worin

p, q und G die oben genannte Bedeutung besitzen, mit einem Acylierungsmittel der Formel $R^4\text{-CH}_2\text{-COCl}$ oder $R^4\text{-CH}_2\text{-CO-O-CO-CH}_2\text{-R}^4$ (worin R^4 die oben genannte Bedeutung besitzt).

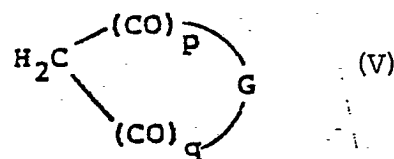
Ein zweites Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel



worin

R^1 - R^4 und Z die oben angegebene Bedeutung haben, M für = S oder = N-W und

W für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Benzyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toluyl, Chlorphenyl, Methoxyphenyl, C_1 - C_3 -Alkylcarbonyl, C_1 - C_2 -Alkoxy-carbonyl oder Benzoyl stehen, mit Verbindungen der Formel



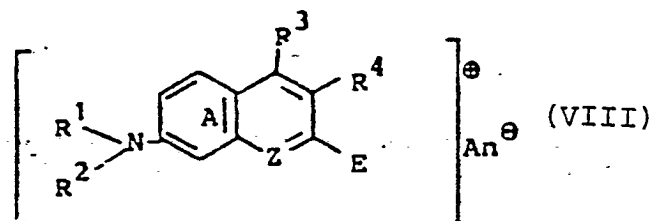
worin

p, q und G die oben genannte Bedeutung besitzen, unter Abspaltung von H_2M kondensiert.

Die Kondensation wird zweckmässig in einem inerten organischen Lösungsmittel im Temperaturbereich von 80–200 °C, vorzugsweise 100–160 °C durchgeführt. Als inerte organische Lösungsmittel eignen sich höhersiedende Lösungsmittel, deren Siedepunkt oberhalb von 90 °C liegt, wie Äthylenglykolmonomethyläther, Äthylenglykolmonoäthyläther, Äthylenglykoldiacetat, Äthylenglykol, Äthylenglykoldimethyläther, Äthylenglykoldiäthyläther, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Essigsäureanhydrid, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Xylol, Chlortoluole.

Verbindungen der Formel VI sind grösstenteils bekannt oder nach bekannten Methoden zugänglich, beispielsweise nach DE-OS 1 619 567, 2 010 492 und 2 129 565 sowie JAPS 2 042 880.

Eine Variante des zweiten Verfahrens zur Herstellung von Verbindungen der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel



worin

R^1 - R^4 , Z und An^- die oben, in Formel I, angegebene Bedeutung besitzen und

E für - $\text{S-C}_1\text{-C}_2$ -Alkyl oder - $\text{O-C}_1\text{-C}_2$ -Alkyl stehen, mit Verbindungen der Formel V unter Abspaltung von EH und gegebenenfalls HAn kondensiert.

Die Kondensation wird zweckmässig in einem inerten organischen Lösungsmittel im Temperaturbereich von 80–200 °C, vorzugsweise 100–160 °C durchgeführt, vorzugsweise in Gegenwart eines säurebindenden Mittels wie Triäthylamin, Pyridin, Tributylamin, Morpholin, Diäthylamin, Chinolin oder Natriumacetat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Magnesiumoxid. Als Lösungsmittel eignen sich von den oben genannten Flüssigkeiten insbeson-

dere die polaren, mit Wasser mischbaren sowie Essigsäureanhydrid.

Nitro-, Sulfo-, Chlorsulfonyl-Gruppen und Halogenatome können vorteilhaft auch nachträglich mit Hilfe bekannter elektrophiler Reagenzien wie Nitriersäure, Oleum, Chlorsulfonsäure oder mit Halogenierungsmitteln wie SO_2Cl_2 oder Brom eingeführt werden, wobei die elektrophile Substitution bevorzugt in gegebenenfalls vorhandenen geeigneten Aryl- oder Anilino-Substituenten wie Phenyl, Toluyll, Xylyl, Methoxyphenyl, Äthoxyphenyl, Acetaminophenyl, Chlorphenyl, den entsprechenden Anilinderivaten und/oder in einer freien Position R^4 erfolgt.

Die Farbstoffe der Formel I eignen sich zum Färben und Bedrucken von natürlichen, halbsynthetischen und synthetischen Faser- und Gewebematerialien und können auch als Laserfarbstoffe verwendet werden. Während die sulfogruppenhaltigen Farbstoffe sich insbesondere zum Färben und Bedrucken von Polyamid-, Polyurethan- und Wollfasern und die kationischen, von sauren Gruppen freien Verbindungen sich vorzugsweise für saure Gruppen enthaltende Fasern wie Polyacrylnitril, sauer modifizierte Polyester und sauer modifizierte Polyamide eignen, stellen die von wasserlöslich machenden ionischen Gruppen freien Farbstoffe der Formel I Dispersionsfarbstoffe zum Färben und Bedrucken von Polyester-, Polyamid-, Polyurethan-, Cellulose-2½-acetat-, Cellulosetriacetat- Polypropylen- und Polyacrylnitrilfasern dar.

Mit den erfindungsgemässen Farbstoffen der Formel I werden auf den genannten Fasern und Geweben klare, teilweise sehr brillante Färbungen in gelben bis violetten Tönen erzeugt, die sich durch gute Gebrauchsechtheiten auszeichnen.

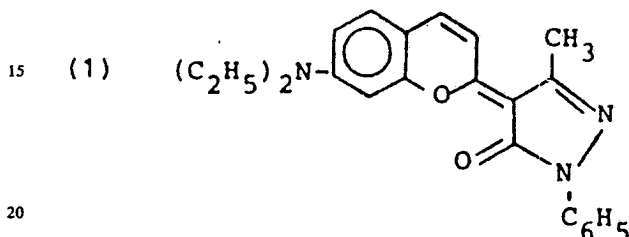
Neutrale Verbindungen der Formel I, die frei von sublimierechtheitserhöhenden Resten wie Sulfamoyl, und Carbamoylgruppen sind, können auch vorteilhaft im Transferdruckverfahren eingesetzt werden.

Beispiel 1

174 g 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) werden in 700 ml Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 6 g p-Toluolsulfonsäure 6 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschliessend wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, der Rückstand in 2 l 15%ig. Natronlauge heiss gelöst, die Lösung mit 8 g Aktivkohle geklärt, das Filtrat mit Salz-

säure bei Raumtemperatur angesäuert, der kristalline Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält 183 g 1-Phenyl-3-methyl-4-acetyl-pyrazolon-(5) in Form farbloser Kristallnadeln.

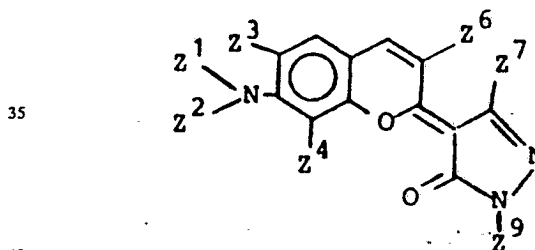
32,4 g dieser Verbindung und 30 g 4-Diäthylaminosalicylaldehyd werden in 75 ml Xylol unter Zusatz von 1,5 ml Piperidin 3 Stunden am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der kristalline Niederschlag abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält 34 g Verbindung der Formel



in Form dunkelroter Kristallnadeln. Der Farbstoff färbt Polyester im HT-Verfahren (130 °C) in einem klaren gelbstichigen Rotton mit guten Echtheitseigenschaften.

In analoger Weise werden die in der folgenden Tabelle angegebenen Farbstoffe aus den entsprechenden Ausgangsverbindungen hergestellt. Sie besitzen ähnliche färberische Eigenschaften.

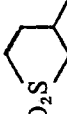
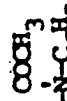
Verbindung der Formel



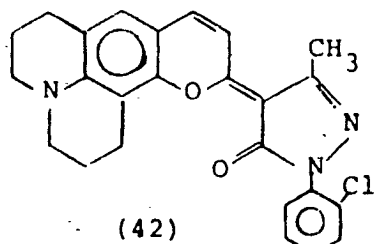
Färbeverfahren:

HT = 130 °C (Autoklav)

Th = Thermosolverfahren
(Fixiertemperatur: 220 °C)

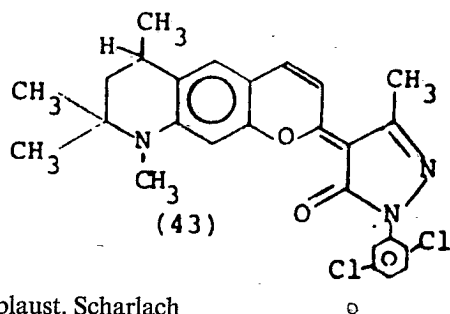
Nr.	Z ¹	Z ²	Z ³	Z ⁴	Z ⁶	Z ⁷	Z ⁹	Farbton (Polyester)	
(2)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Rot	HT
(3)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	CH ₃	gelbst. Rot	HT
(4)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₆ H ₅	CH ₃	gelbst. Rot	HT
(5)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl-(2)	blaustr. Scharlach	HT
(6)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₃ Cl ₂ -(2,5)	blaustr. Scharlach	HT
(7)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	gelbst. Rot	HT
(8)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₆ H ₄ OCH ₃ (4)	C ₆ H ₅	Rot	HT
(9)	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	gelbst. Rot	HT
(10)	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl-(2)	blaustr. Scharlach	HT
(11)	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₃ Cl ₂ -(2,5)	blaustr. Scharlach	HT
(12)	C ₆ H ₅ -CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl-(4)	gelbst. Rot	HT
(13)	C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₂	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₅	gelbst. Rot	HT
(14)	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₄ -Br(4)	gelbst. Rot	HT
(15)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	Orange	HT
(16)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	Orange	HT
(17)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CF ₃	C ₆ H ₅	gelbst. Rot	HT
(18)	Cl-CH ₂ -CH ₂	Cl-CH ₂ -CH ₂	H	H	H	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	gelbst. Rot	HT
(19)	-(CH ₂) ₅ -	H	H	H	H	H	C ₆ H ₅	gelbst. Rot	HT
(20)	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	n-C ₄ H ₉	H	H	H	H	C ₆ H ₄ CH ₃ -(2)	gelbst. Rot	HT
(21)	-(CH ₂) ₄ -	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl-(4)	gelbst. Rot	HT
(22)	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	Rotorange	HT
(23)	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₃ -CH ₃ -(3)-Cl(4)	gelbst. Rot	Th
(24)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	blaustr. Scharlach	Th
(25)		C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₄ SO ₂ CH ₃ -(4)	klares Orange	Th
(26)	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₃	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₃	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₄ SO ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃ (4)	klares Orange	Th
(27)	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₄ COOCH ₃ -(4)	klares Orange	Th
(28)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₄ COOC ₂ H ₅ (4)	klares Orange	Th
(29)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₂ Cl ₃ -(2,4,6)	brill. Scharlach	Th
(30)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₄ SO ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ -(4)	klares Orange	Th
(31)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₄ SO ₂ N(CH ₃) ₂ -(4)	klares Orange	Th
(32)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₄ COOH-(4)	Orange	Th
(33)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₄ SO ₂ NH ₂ -(4)	klares Orange	Th
(34)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₅ SO ₂ OC ₆ H ₅ -(4)	klares Orange	Th
(35)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃ (4)	gelbst. Rot	HT
(36)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	gelbst. Rot	HT
(37)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃		gelbst. Rot	HT
(38)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₄ SO ₂ (CH ₂)OCOCH ₃ -(4)	klares Orange	Th
(39)		CH ₃	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₅	Rot	HT
(40)	CH ₃ - 	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl-(2)	gelbst. Rot	HT
(41)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H		C ₆ H ₄ Cl-(4)	klares stark blaustr. Rot	Th

sowie die Verbindungen



klares blaust. Scharlach
(Polyester, HT)

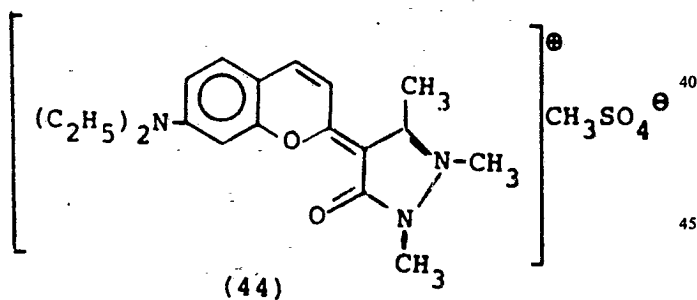
und



klares blaust. Scharlach
(Polyester, HT)

Beispiel 44

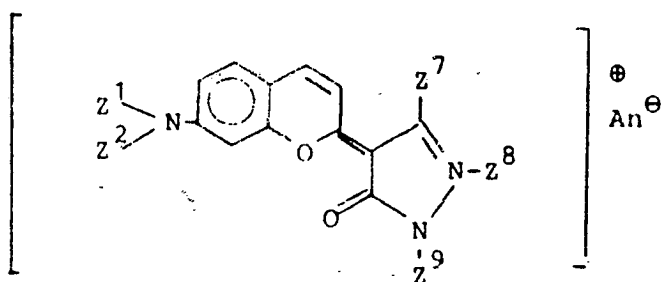
18 g Verbindung der Formel (3) werden in 250 ml Chlorbenzol unter Erwärmen gelöst, bei 60–70 °C mit 10 ml Dimethylsulfat versetzt, 10 Std. auf 70 °C erwärmt und dann abgekühlt. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit Toluol gewaschen und aus 800 ml Isopropanol umkristallisiert. Man erhält 15 g Quartärsalz der Formel



in Form blauvioletter Kristalle. Eine verbünnte Chloroformlösung zeigt starke orangefarbene Fluoreszenz. Auf Polyacrylnitril wird mit (44) eine intensiv fluoreszierende bläuliche Rotfärbung mit guten Echtheitseigenschaften erhalten. Er eignet sich als Laserfarbstoff.

In analoger Weise werden die folgenden, ebenfalls stark fluoreszierenden Quartärsalze hergestellt:

Verbindungen der Formel

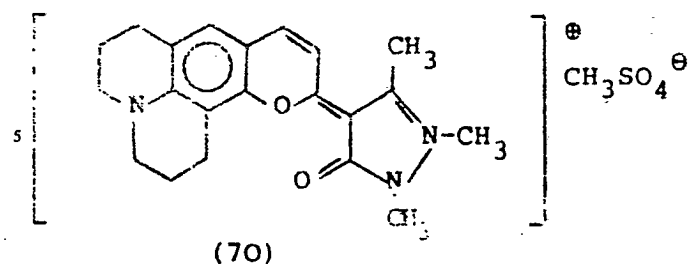


Nr.	Z ¹	Z ²	Z ⁷	Z ⁸	Z ⁹	An [⊖]	Reaktionsbedingungen	Farbton (PAN)
(45)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃ SO ₄ [⊖]	120 Std. 80 °C	fluor-blaust. Rot
(46)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅ SO ₄ [⊖]	15 Std. 80 °C	fluor-blaust. Rot
(47)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₃	Br [⊖]	10 Std. 120 °C (Autoklav)	fluor-blaust. Rot
(48)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₄ H ₉	CH ₃	Br [⊖]	10 Std. 135 °C	fluor-blaust. Rot
(49)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	Br [⊖]	5 Std. 140 °C	fluor-blaust. Rot
(50)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	CH ₃	Br [⊖]	7 Std. 135 °C (Autoklav)	fluor-blaust. Rot
(51)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	(CH ₂) ₂ OH	CH ₃	OCOCH ₃ [⊖]	Äthylennitrit Eisessig 3 Std. 90 °C	fluor-blaust. Rot
(52)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ -CH-CH ₃ OH	CH ₃	OCOCH ₃ [⊖]	Propylenoxid Eisessig 3 Std. 90 °C	fluor-blaust. Rot
(53)	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]	8 Std. 80 °C	fluor-blaust. Rot
(54)	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅ SO ₄ [⊖]	15 Std. 85 °C	fluor-blaust. Rot
(55)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃ SO ₄ [⊖]	8 Std. 80 °C	fluor-blaust. Rot
(56)	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]	8 Std. 80 °C	fluor-blaust. Rot
(58)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₄ COOCH ₃	CH ₃	Cl [⊖]	CH ₂ =CH-COOCH ₃ Eisessig, HCl 10 Std. 95 °C	fluor-blaust. Rot

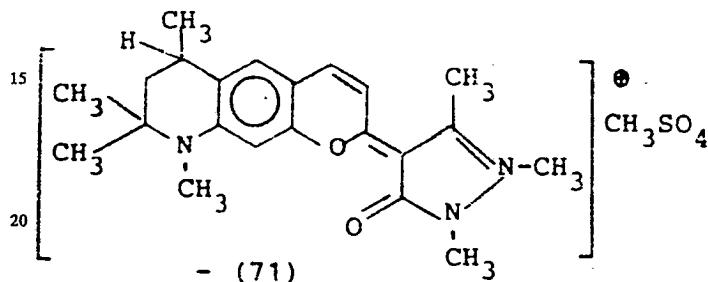
Fortsetzung

Nr.	Z ¹	Z ²	Z ⁷	Z ⁸	Z ⁹	An [⊖]	Reaktionsbedingungen	Farbton (PAN)
(59)		-(CH ₂) ₅ -	CF ₃	CH ₃	CH ₃	p-Tos [⊖]	20 Std.	fluor-blaust. Rot
(60)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]	10 Std.	fluor-blaust. Rot
(61)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃ SO ₄ [⊖]	10 Std.	fluor-blaust. Rot
(62)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CN	CH ₃ SO ₄ [⊖]	10 Std.	fluor-blaust. Rot
(63)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ -	CH ₂ -CH ₂ -OH	Br [⊖]	7 Std.	fluor-blaust. Rot
						(Autoklav)		
(64)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃ SO ₄ [⊖]	10 Std.	fluor-blaust. Rot
(65)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -O-C(=O)CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]	10 Std.	fluor-blaust. Rot
(66)	Cl-CH ₂ -CH ₂	Cl-CH ₂ -CH ₂	C ₆ H ₄ Cl(4)	CH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]	10 Std.	fluor-blaust. Rot
(67)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]	120 Std.	fluor-blaust. Rot
(68)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ Cl	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃ SO ₄ [⊖]	10 Std.	fluor-blaust. Rot
(69)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	O ₂ S	CH ₃ SO ₄ [⊖]	15 Std.	fluor-blaust. Rot

8



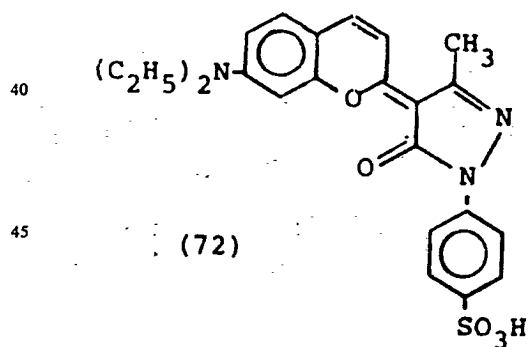
10 und



25

Beispiel 72

10 g Verbindung der Formel (1) werden bei 20–25 °C in 50 ml Oleum (20% freies SO₃) eingetragen und 15 Std. bei Raumtemperatur verrührt. Die homogene Lösung wird anschließend auf 200 g Eis ausgetragen und 1 Std. verrührt. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit 200 ml Aceton 1 Std. verrührt, abgesaugt, mit Aceton gewaschen und bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält 11,3 g Verbindung der Formel

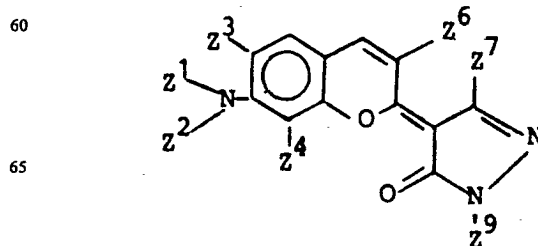


50

in Form tiefroter Kristalle. Ausfärbungen auf Polyamidgewebe zeigen einen lichtechten stark blaustichigen Scharlach-, auf Wolle einen lichtechten blaustichigen Rotton.

In analoger Weise werden die folgenden sauren Farbstoffe hergestellt:

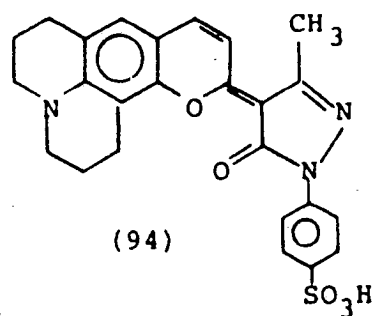
Verbindungen der Formel



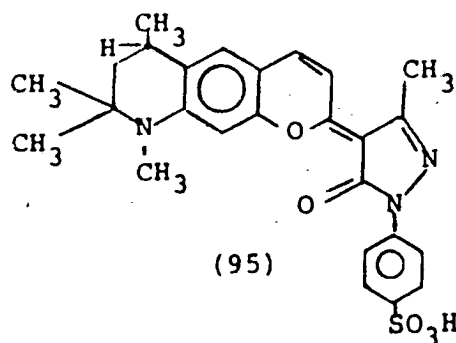
Nr.	Z ¹	Z ²	Z ³	Z ⁴	Z ⁶	Z ⁷	Z ⁹	Farbton (Polyamid)
(73)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃		klares blaust. Scharlach
(74)		CH ₃	H	H	H	CH ₃		brill. blaust. Scharlach
(75)	C ₂ H ₅		H	H	H	CH ₃		brill. blaust. Scharlach
(76)		CH ₃	H	H	H	CH ₃		blaust. Scharlach
(77)	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	H	H	H	CH ₃		blaust. Scharlach
(78)	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	H	H	CH ₃		blaust. Scharlach
(79)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H		Orange
(80)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H			klares blaust. Scharlach
(81)		CH ₃	H	H	H	CH ₃		blaust. Scharlach
(82)			H	H	H	CH ₃		klares Orange
(83)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H			blaust. Scharlach
(84)	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃		blaust. Scharlach

(Fortsetzung)

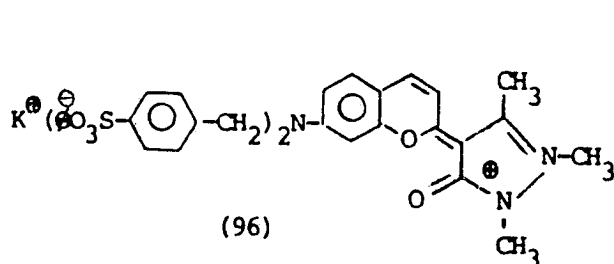
Nr.	Z ¹	Z ²	Z ³	Z ⁴	Z ⁶	Z ⁷	Z ⁹	Farbton (Polyamid)
(85)	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H	CH ₃		blaust. Scharlach
(86)	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H	CH ₃		blaust. Scharlach
(87)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl	CH ₃		Orange
(88)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₂ Cl		klares blaust. Scharlach
(89)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	HO ₃ S-		blaust. Scharlach
(90)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃		blaust. Scharlach
(91)	-(CH ₂) ₄ -		H	H	H	CH ₃		blaust. Scharlach
(92)	-(CH ₂) ₂ O-(CH ₂) ₂ -		H	H	H	CH ₃		blaust. Scharlach
(93)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H			blaust. Rot



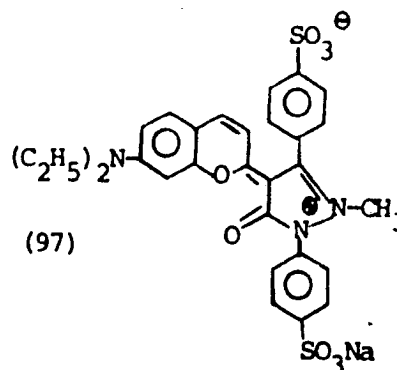
blaust. Scharlach
(Polyamid)



blaust. Scharlach
(Polyamid)



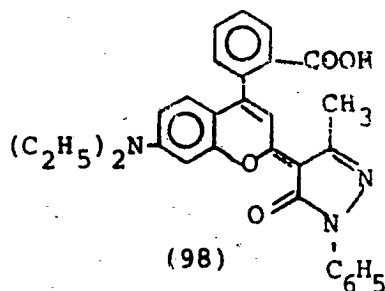
fluor-blaust. Rot
(Polyamid)



fluor-blaust. Rot
(Polyamid)

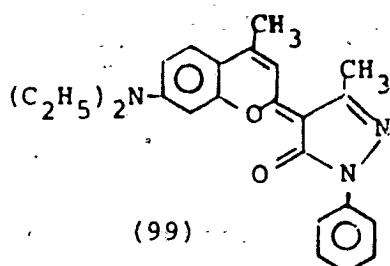
Beispiel 98

31,3 g 4-Diäthylamino-2-hydroxy-2'-carboxy-benzophenon und 21,6 g 1-Phenyl-3-methyl-4-acetyl-pyrazol-5-ol werden in 300 ml Essigsäureanhydrid 2 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und heiss filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Äthylenglykolmonomethyläther (140 ml) umkristallisiert. Man erhält 23 g Verbindung der Formel



in Form schwarzvioletter Kristalle. Der Farbstoff zeigt auf Polyester (130 °C, geschlossene Färbearratur) einen leuchtend roten Farbton mit guten Echtheitseigenschaften.

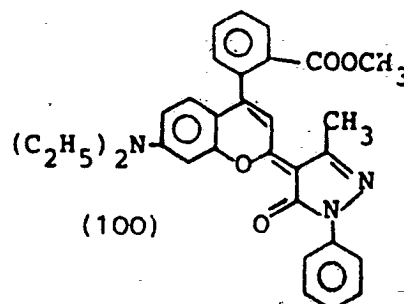
Ersetzt man 4-Diäthylamino-2-hydroxy-2'-carboxy-benzophenon durch eine äquivalente Menge 4-Diäthylamino-2-hydroxy-acetophenon, so erhält man 15 g Farbstoff der Formel



der Polyester gelbstichig rot färbt. In analoger Weise wird auch 4-Diäthylamino-2-hydroxybenzophenon eingesetzt.

Beispiel 100

10 g Verbindung (98) werden in 100 ml Methanol suspendiert, bei 20–25 °C mit trockenem HCl-Gas gesättigt und 20 Std. zum Sieden erhitzt. Anschliessend giesst man auf eine Mischung von gesättigter Natriumacetatlösung (150 ml) und Eis (300 g), saugt den kristallinen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn bei 50 °C im Vakuum. Man erhält 10,5 g Farbstoff der Formel



in Form violetter Kristalle. Eine Ausfärbung auf Polyester zeigt einen leuchtend roten Farbton mit guten Echtheitseigenschaften.

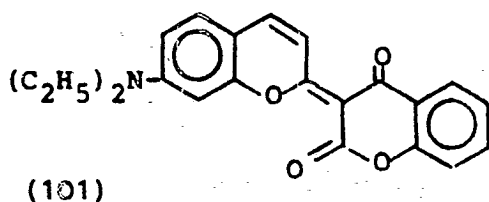
In analoger Weise erhält man bei Verwendung von Äthanol den Äthylester und bei Verwendung von n-Butanol den n-Butylester. Diese zeigen ähnliche gute färberische Eigenschaften wie (100).

Beispiel 101

120 g 4-Hydroxycumarin werden in 600 ml Eisessig zum Sieden erhitzt und innerhalb von 4 Stunden in der Siedehitze

tropfenweise mit 380 ml Phosphoroxidchlorid versetzt. Die Reaktionsmischung wird weitere 30 Minuten unter Rückfluss zum Sieden erwärmt, abgekühlt und auf 4 l Eiswasser ausgetragen. Der kristalline Rückstand wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält 127 g 3-Acetyl-4-hydroxycumarin.

51 g hiervon werden zusammen mit 50 g 4-Diäthylaminosalicylaldehyd und 5 ml Piperidin in 500 ml Toluol 4 Stunden am Wasserabscheider zum Sieden erwärmt und abgekühlt. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit Toluol gewaschen, aus 300 ml Methanol umkristallisiert, mit Methanol gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält 62 g Verbindung der Formel

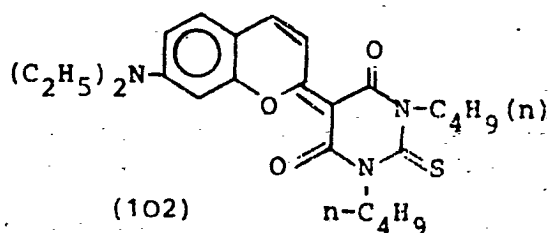


in Form dunkelroter Kristalle. Eine Ausfärbung auf Polyester (130 °C) zeigt einen leuchtenden gelbstichigen Scharlachton.

Beispiel 102

358 g N,N'-Dibutylthioharnstoff und 225 g Malonsäure werden in 850 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst, bei 60 °C unter Rühren tropfenweise mit 190 ml Essigsäureanhydrid versetzt, 2 Std. auf 70 °C erwärmt, tropfenweise mit 100 ml Essigsäureanhydrid versetzt, 1 Std. auf 70 °C erwärmt, nochmals tropfenweise mit 100 ml Essigsäureanhydrid versetzt, 3 Std. auf 90 °C erwärmt und bei 60–90 °C tropfenweise mit 70 ml Wasser versetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum bei 50–90 °C abdestilliert und der Rückstand mit 1 l Methanol verrührt. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält 212 g N,N'-Dibutyl-5-acetylthioarbitursäure.

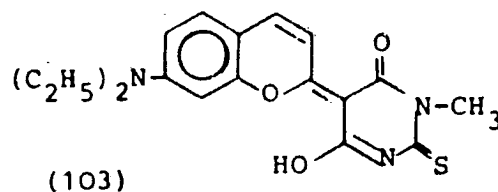
60 g hiervon und 40 g 4-Diäthylaminosalicylaldehyd werden in 300 ml Toluol in Gegenwart von 3 ml Piperidin 3 Std. am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird heiss filtriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus ca. 200 ml Äthylenglykolmonomethyläther umkristallisiert, mit Äthanol gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält den Farbstoff der Formel



in Form dunkelroter Kristalle, die Polyestergewebe in einem leuchtend gelbstichigen Scharlachton färben.

Ersetzt man N,N'-Dibutylthioharnstoff durch eine äquivalente Menge N-Methylthioharnstoff, so erhält man N-

Methyl-5-acetylthioarbitursäure, die in analoger Weise den Farbstoff der Formel

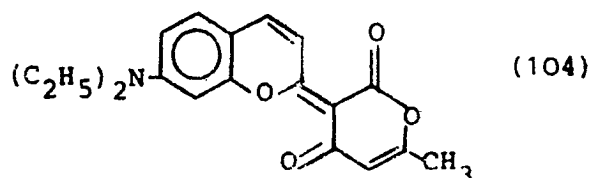


liefert, ein dunkelroter Kristallpulver, das Polyamid in einem leuchtend rotstichigen Orange färbt.

Ganz ähnliche färberische Eigenschaften besitzt der in analoger Weise aus N-Allyl-5-acetylthioharnstoff hergestellte N-Allyl-Farbstoff.

Beispiel 104

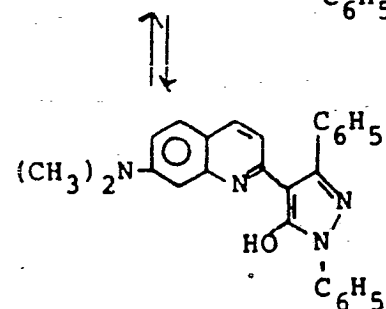
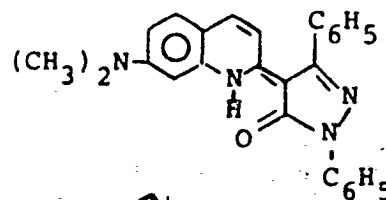
84 g Dehydracetsäure und 100 g 4-Diäthylaminosalicylaldehyd werden in 500 ml Toluol nach dem Zusatz von 10 ml Piperidin 6 Std. am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Die Farbstofflösung wird mit 5 g Bleicherde (Tonsil) heiss geklärt und das Filtrat auf etwa die Hälfte eingengt. Nach mehrtägigem Stehen wird der kristalline Niederschlag abgesaugt, mit eiskaltem Methanol gewaschen und aus 120 ml Methanol umkristallisiert. Man erhält 30 g Verbindung der Formel



in Form dunkelroter Kristalle. Auf Polyester liefert der Farbstoff einen leuchtend rotstichigen Orangeton.

Beispiele 105 und 106

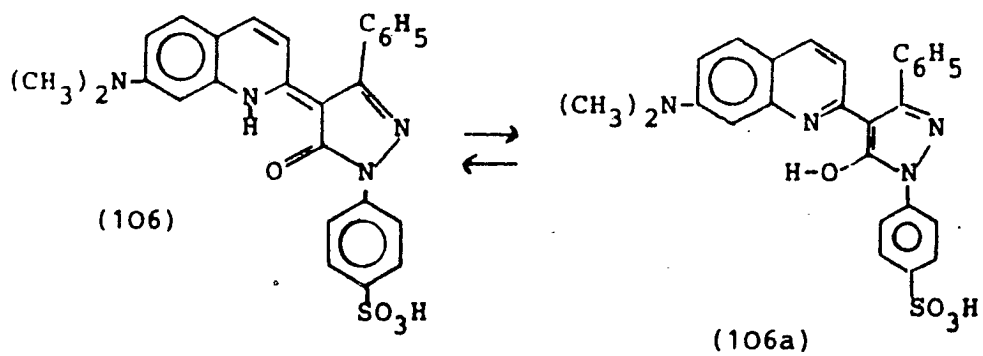
29,5 g 2-Amino-4-dimethylamino-benzaldehyd (hergestellt nach DE-OS 2 363 459) und 50 g 1,3-Diphenyl-4-acetyl-pyrazolon-(5) sowie 3 ml Piperidin werden in 300 ml Xylol 2 Stunden am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt und dann abgekühlt. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit Äthanol gewaschen, aus 350 ml Dimethylformamid umkristallisiert, mit Äthanol gewaschen und bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält 52 g Verbindung der Formel



Diese zeigt aus Polyester einen gelblichen Farbton.

8 g dieser Substanz löst man bei Raumtemperatur in 60 ml Oleum (20% SO_3) und trägt die Lösung nach 16 Std. auf Eis aus. Der kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit

Aceton verrührt, wiederum abgesaugt, mit Aceton gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält 8 g Verbindung der Formel



Diese zeigt auf Polyamid einen brillanten grünstichig gelben Farbton.

25

30

35

40

45

50

55

60

65