



## Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

641 484

(21) Gesuchsnummer: 584/80

(62) Teilgesuch von: 13195/78

(22) Anmeldungsdatum: 27.12.1978

(30) Priorität(en): 30.12.1977 DE 2759103

(24) Patent erteilt: 29.02.1984

 (45) Patentschrift  
veröffentlicht: 29.02.1984

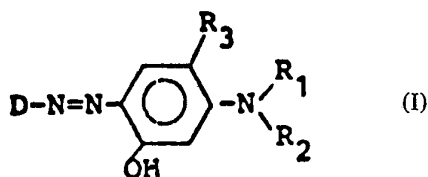
 (73) Inhaber:  
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

 (72) Erfinder:  
Rainer Hamprecht, Köln 40 (DE)

 (74) Vertreter:  
E. Blum & Co., Zürich

## (54) Azofarbstoffe.

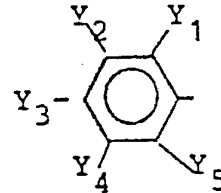
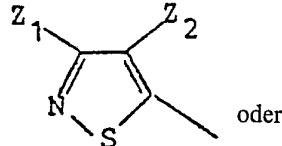
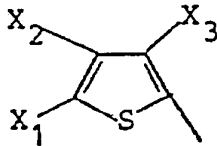
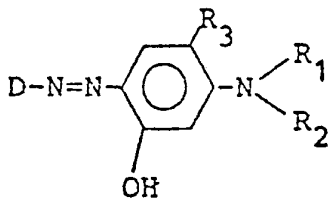
(57) Azofarbstoffe der Formel I



worin  $R_1$  für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl,  $R_2$  für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Aralkyl,  $R_3$  für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Cyan u. a. und D für den Rest einer Diazokomponente stehen, eignen sich zum Färben von synthetischen Textilmaterialien, insbesondere aus Polyäthylenterephthalat. Die insbesondere mit den bevorzugten Farbstoffen der Formel I, worin D für einen o,o'-Dicyanbenzolrest steht, erhaltenen scharlachfarbigen bis blauen Färbungen zeichnen sich durch gute Allgemeinchtheiten, hohe Farbstärke und einen besonders klaren Farbton aus.

## PATENTANSPRÜCHE

## 1. Azofarbstoffe der Formel I



stehen, wobei

V Alkyl, Alkenyl, Aralkyl oder Aryl

W Wasserstoff, oder V

X<sub>1</sub> Wasserstoff, Nitro, Cyan, Halogen, Alkyl, Aryl, Alkoxy-carbonyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, -SCN, -CONW<sub>2</sub>, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl oder Arylazo,

X<sub>2</sub> Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> gemeinsam den Rest -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> oder -CH=CH-CH=CH-,

X<sub>3</sub> Wasserstoff, Nitro, Cyan, Halogen, Alkyl, Aryl, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Arylcarbonyl, -CONVW oder X<sub>2</sub> und X<sub>3</sub> gemeinsam den Rest -CH=CH-CH=CH-,

Y<sub>1</sub> und Y<sub>5</sub> Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyan, -CF<sub>3</sub>, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Aryloxycarbonyl oder



Y<sub>2</sub> und Y<sub>4</sub> Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Halogen, -CF<sub>3</sub> oder VCONH-

Y<sub>3</sub> Wasserstoff, V, Cycloalkyl, Halogen, Cyan, -CF<sub>3</sub>, Aryloxy, Alkylsulfonyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, -CO<sub>2</sub>W, -SO<sub>2</sub>N(W)<sub>2</sub>, -CON(W)<sub>2</sub>, VC O- oder W<sub>2</sub>NC O-,

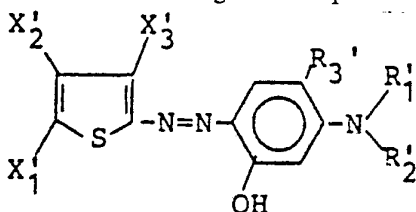
Z<sub>1</sub> Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Aryl

Z<sub>2</sub> Wasserstoff oder Nitro oder

Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> gemeinsam -CH=CH-CH=CH-

A und B V, OV oder N(W)<sub>2</sub> bedeuten, wobei die vorstehend im beliebigen Zusammenhang genannten Alkyl-, Aralkyl-, Alkenyl, Cycloalkyl- und Arylreste gegebenenfalls durch nichtionische Substituenten oder COOH substituiert sind.

## 2. Azofarbstoffe gemäss Anspruch 1 der Formel IIa



worin

X<sub>1</sub>' Wasserstoff, Cyan, Nitro, Phenyl, Alkyl, Chlor, Brom oder Alkoxy-carbonyl,

X<sub>2</sub>' Wasserstoff, Alkyl oder Phenyl,

worin

R<sub>1</sub> für Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl

R<sub>2</sub> für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Aralkyl

(I) <sup>5</sup> R<sub>3</sub> für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Cyan, -OV oder -COOW und

D für einen Rest der Formel

20

X<sub>3</sub>' Wasserstoff, Nitro, Cyan oder Alkoxy-carbonyl, R<sub>1</sub>' Wasserstoff, gegebenenfalls durch ein Cyan, Chlor, Brom, -COCH=CH<sub>2</sub>, Phenyl, -SO<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>Alkyl, -OCO-Alkyl, -OCO<sub>2</sub>-Alkyl, -OCO<sub>2</sub>-Phenyl, Alkoxy, Phe-

noxy, -OCONH-Alkyl, -OCONH-Phenyl, -OPO(OQ)<sub>2</sub>, -OPO(NUQ)<sub>2</sub>, -PO(OQ)<sub>2</sub>, -PO(OQ)(NUQ) oder -PO-(NUQ)<sub>2</sub> substituiertes Alkyl, -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>-U oder -(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>-COQ,

R<sub>2</sub>' Wasserstoff, Cyclohexyl, Phenyl oder R<sub>1</sub>'

R<sub>3</sub>' Wasserstoff, Chlor, Alkyl oder Alkoxy

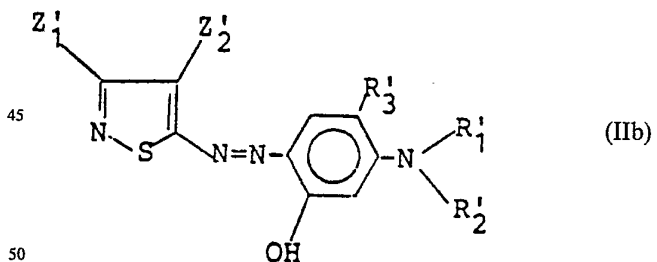
Q Alkyl, Alkenyl oder Phenyl

U Wasserstoff oder Q und

n 1, 2, 3, 4, 5 bedeuten wobei der Rest -NUQ auch den Rest eines Heterocyclus bilden, z.B. Piperidinyl, Morphidinyl oder Pyrrolidinyl und wobei die Alkyl- und Alkoxyreste 1-4 C-Atome, die Alkenylreste 3-5 C-Atome und die Phenylreste gegebenenfalls 1-3 Substituenten aus der Reihe Methyl, Methoxy, Äthoxy, Chlor oder Brom aufweisen kann.

40

## 3. Azofarbstoffe gemäss Anspruch 1 der Formel IIb



50

worin

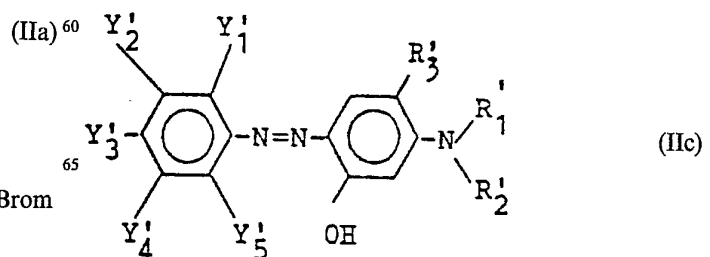
Z<sub>1</sub>' Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl oder Phenyl,

Z<sub>2</sub>' Wasserstoff, Nitro oder gemeinsam mit Z<sub>1</sub>' -CH=CH-CH=CH-, gegebenenfalls substituiert durch Nitro bedeuten

55 und

R<sub>1</sub>'-R<sub>3</sub>' die in Anspruch 2 gegenannte Bedeutung haben.

## 4. Azofarbstoffe gemäss Anspruch 1 der Formel IIc



60

65

(IIc)





Alkoxy)<sub>2</sub>, -PO(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy)<sub>2</sub>, -OCONH-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder -OCONH-Phenyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<sub>2</sub>' Wasserstoff oder R<sub>1</sub>'  
R<sub>3</sub>' Wasserstoff oder Chlor bedeuten.

Unter diesen Farbstoffen sind solche der angegebenen Formel ganz besonders bevorzugt, worin

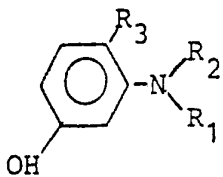
Y<sub>2</sub>' Wasserstoff  
Y<sub>3</sub>' Brom, Trifluormethyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-carbonyl, Acetyl oder Benzoyl  
Y<sub>5</sub>' Cyan  
R<sub>1</sub>' gegebenenfalls durch Phenyl, Alkylphenyl, Cyan, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenoxy substituiertes Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)  
R<sub>2</sub>' Wasserstoff oder R<sub>1</sub>' bedeuten.

Die Herstellung der neuen Azofarbstoffe der Formel (I) erfolgt in an sich bekannter Weise z.B. durch Kupplung diazotierter Aniline oder Formel (III)

D-NH<sub>2</sub>

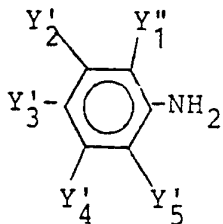
(III)

auf Kupplungskomponenten der Formel (IV)



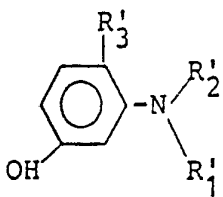
worin

D, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> die obengenannte Bedeutung haben.  
Die bevorzugten Farbstoffe der Formel (IIc), worin Y<sub>1</sub>'-Y<sub>5</sub>' und R<sub>1</sub>', R<sub>2</sub>' und R<sub>3</sub>' die vorgenannte Bedeutung haben, gewinnt man zweckmäßigerweise durch Kupplung diazotierter Aniline der Formel (V)



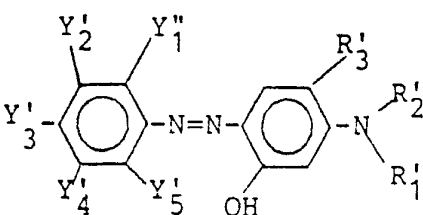
worin

Y<sub>2</sub>'-Y<sub>5</sub>' die obengenannte Bedeutung haben und Y<sub>1</sub>' Chlor, Brom oder Jod bedeuten, auf Kupplungskomponenten der Formel (VI)

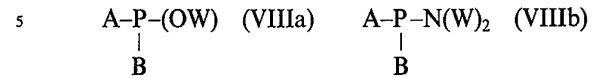


worin

R<sub>1</sub>'-R<sub>3</sub>' die obengenannte Bedeutung haben und Überführung der o-Halogenazofarbstoffe (VII)



durch ein- oder zweimalige nukleophile Substitution mit Cyaniden, Nitriten, Sulfiniten oder Phosphorverbindungen der Formeln (VIIIa) bzw. (VIIIb)



worin A, B, V und W die vorgenannte Bedeutung haben, in die Farbstoffe der Formel (IIc).

10 Vorzugsweise steht Y<sub>1</sub>' für Brom.

Diese Austauschreaktionen sind ebenfalls an sich bekannt und beispielsweise in folgender Patentliteratur beschrieben: DT-OS 1 544 563 = GB-PS 1 125 683; DT-OS 2 341 109 u. 2 456 495

15 DT-OS 1 809 921 = GB-PS 1 255 367

DT-OS 1 807 642 = GB-PS 1 226 950

DT-OS 2 706 854

DT-OS 2 717 091.

20 Besonders geeignet und bevorzugt ist der Halogen/Cyan-Austausch mittels eines Gemisches von Kupfer-(I)-cyanid und Zinkcyanid.

Während die Diazokomponenten allgemein bekannt sind (bevorzugt sind solche der Anilinreihe, die keine Sulfogruppen aufweisen), sind die Kupplungskomponenten nur zum Teil bekannt, z.B. JA 47 254 88 (1972).

Man erhält diese Verbindungen jedoch leicht in an sich bekannter Weise, z.B. durch Alkylieren von m-Aminophenol oder durch Umsetzung von Resorcin mit geeignet substituierten Aminen, gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren Kondensationsmittels.

Geeignete Kupplungskomponenten sind in den nachfolgenden Beispielen aufgeführt.

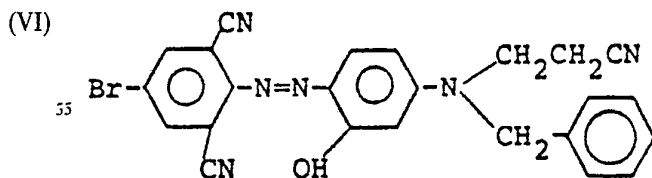
Die erfindungsgemäßen Azofarbstoffe eignen sich vorzugsweise zum Färben von synthetischen Textilmaterialien, insbesondere Textilmaterialien aus sekundärem Celluloseacetat und Cellulose-triacetat, Polyamid, wie z.B. Polyhexamethylenadipamid, und ganz besonders aromatischem Polyester, wie z.B. Polyäthylenterephthalat nach den für diese Faserarten üblichen Färbemethoden unter Verwendung wässriger oder nicht wässriger Flotten.

Die Farbstoffe können schliesslich auch auf synthetische Textilmaterialien durch Transferdruck aufgebracht werden.

Die insbesondere mit den bevorzugten Farbstoffen der Formel IIc erhaltenen scharlachfarbigen bis blauen Färbungen zeichnen sich durch gute Allgemeinheit, hohe Farbstärke und einen besonders klaren Farbton aus.

*Beispiel 1*

50 Herstellung des Farbstoffs der Formel



a) Herstellung der Kupplungskomponente

60 222,4 g 3-Amino-phenol, 132 ml Acrylnitril, 40 ml Wasser, 40 ml Eisessig und 4 g Zinkchlorid werden 5 Stunden zum Sieden unter Rückfluss erhitzt. Man extrahiert mit Methylenechlorid, trocknet über Natriumsulfat und engt im Vakuum ein. Ausbeute 315 g.

(VII) 65 81 g m-Hydroxy-N-β-cyanäthyl-anilin, 95 g Benzylchlorid, 106 g wasserfreie Soda, 2 g Kaliumjodid und 400 ml Äthanol werden 30 Stunden auf 130 °C im Autoklaven erhitzt. Man saugt das anorganische Material ab und engt im

Vakuum ein. Der Rückstand wird in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase verworfen. Die wässrige Phase wird auf pH = 4 gebracht und mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Ausbeute 78 g m-Hydroxy-N-β-cyanäthyl-N-benzyl-anilin

b) Herstellung von 3-Hydroxy-4-(2',4',6'-tribromphenylazo)-N-β-cyanäthyl-N-benzyl-anilin

9,6 g 2,4,6-Tribromanilin werden in 15 ml Wasser und 15 ml 96-proz. Schwefelsäure gelöst. Bei 38–40 °C tropft man in 30 Minuten 4,8 ml 42proz. Nitrosylschwefelsäure zu und rührt noch eine weitere Stunde bei dieser Temperatur. Bei 0–5 °C fügt man die Diazotierungslösung zu einer Lösung von 7,67 g m-Hydroxy-N-β-cyanäthyl-N-benzyl-anilin in 50 ml Eisessig und 20 ml 10-proz. wässriger Amidosulfonsäurelösung. Mit Natriumacetat wird auf pH = 3,5 abgestumpft.

Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausbeute 16,3 g oranges Pulver.

c) Herstellung von 3-Hydroxy-4-(2',6'-dicyan-4'-bromphenylazo)-N-β-cyanäthyl-N-benzyl-anilin

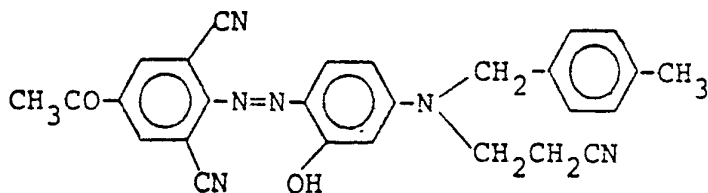
5 Eine Lösung bzw. Suspension von 12,5 g 3-Hydroxy-4-(2',4',6'-tribromphenylazo)-N-β-cyanäthyl-N-benzyl-anilin, 2,34 g Zinkcyanid und 0,4 g Kupfercyanid in 30 ml Dimethylformamid wird 30 Minuten auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf 50 °C fällt man den Farbstoff mit 60 ml Methanol, 10 saugt ab und wäscht mit 50 ml 10-proz. Salzsäure und Wasser. Ausbeute: 6,8 g. Das Massenspektrum ergibt ein Molgewicht von 485.

Der Farbstoff färbt Polyester in klarem Scharlach mit sehr guter Licht- und Sublimierbarkeit.

15

### Beispiel 2

Herstellung des Farbstoffs der Formel



a) Zu einer Suspension von 8,5 g 3,5-Dibrom-4-aminoacetophenon in 20 ml Wasser und 18 ml konz. Schwefelsäure (96%) tropfte man bei 35–40 °C in 30 Minuten 4,7 ml 42-proz. Nitrosylschwefelsäure und rührte noch eine weitere Stunde bei dieser Temperatur. Bei 0–5 °C fügte man die geklärte Diazotierungslösung zu einer Lösung von 8,1 g 3-Hydroxy-N-(4'-methyl-benzyl-N-β-cyanäthyl-anilin und 1 g Amidosulfonsäure in 100 ml Eisessig und 50 ml Dimethylformamid.

Nach Verdünnen mit 100 ml Wasser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 15,1 g

Die benötigte Kupplungskomponente wurde durch reduktive Alkylierung von m-Aminophenol mit 4-Methylbenzaldehyd und anschließende Umsetzung mit Acrylnitril in

verdünnter Essigsäure in Gegenwart von Zinkchlorid gewonnen.

b) Eine Lösung bzw. Suspension von 11,4 g 3-Hydroxy-4-(2',6'-dibrom-4'-acetyl-phenylazo)-N-(4'-methylbenzyl)-N-(β-cyanäthyl)-anilin, 2,23 g Zinkcyanid und 0,18 g Kupfer(I)-cyanid in 30 ml Dimethylformamid wurde 45 Minuten auf 100 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurde mit 50 ml Methanol gefällt, abgesaugt, mit Methanol, 35 10-proz. Salzsäure und Wasser gewaschen. Ausbeute: 6,45 g.

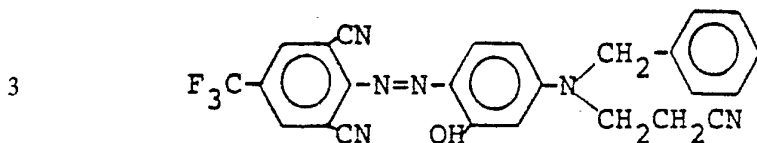
Der Farbstoff färbt Polyester in klarem blautichigen Rot mit sehr guter Licht- und Sublimierbarkeit.

Bei analoger oder ähnlicher Arbeitsweise können die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe in guter 40 Ausbeute erhalten werden.

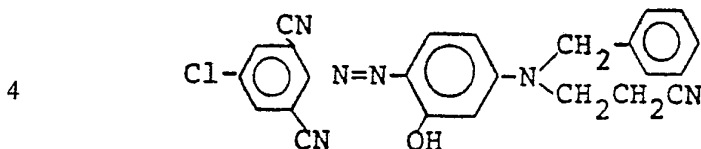
Beispiel-Nr.

Formel

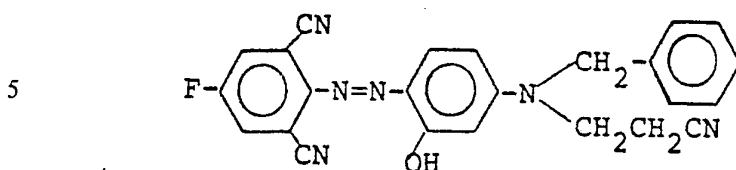
Nuance auf Polyester



blautichiges Scharlach



Scharlach



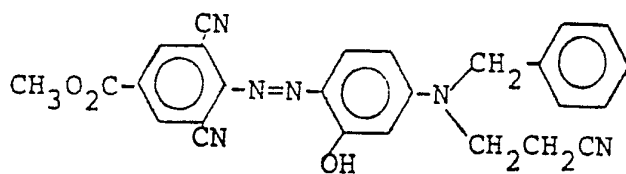
rotstichiges Orange

(Fortsetzung)  
Beispiel-  
Nr.

Formel

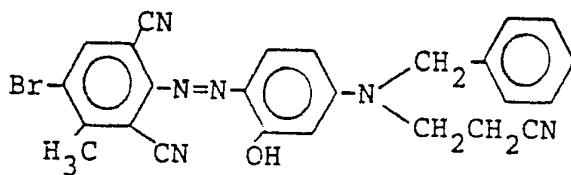
Nuance auf  
Polyester

6



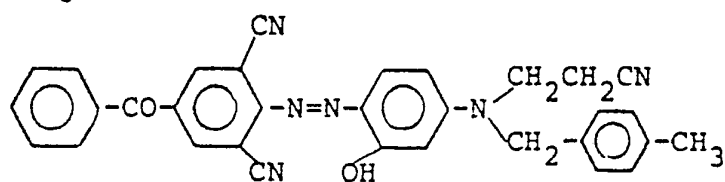
blaust. Rot

7



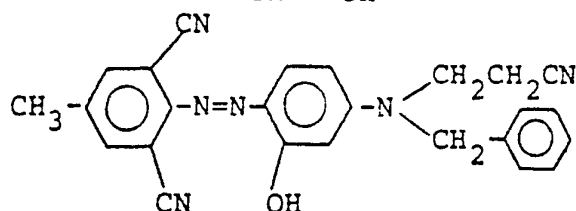
Scharlach

8



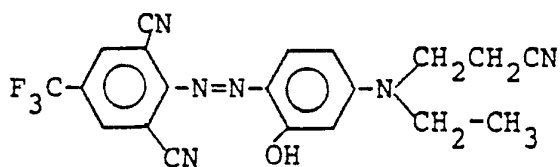
blaust. Rot

9

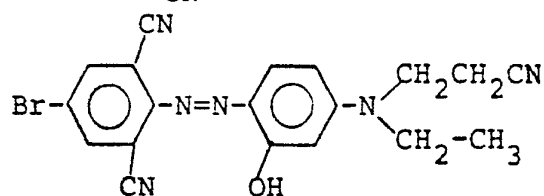


rotst. Orange

10

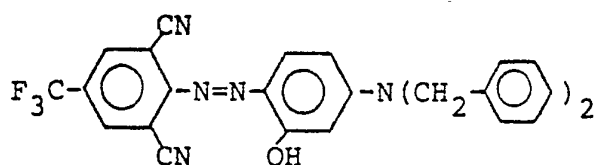
blaust.  
Scharlach

11



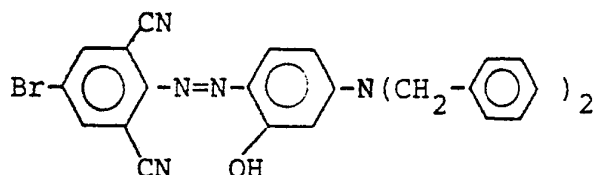
gelbst. Rot

12



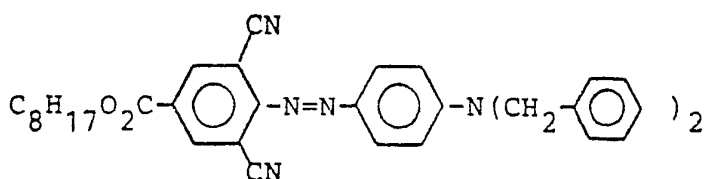
Rosa

13



blaust. Scharlach

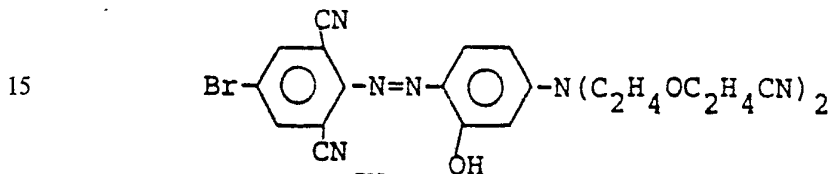
14



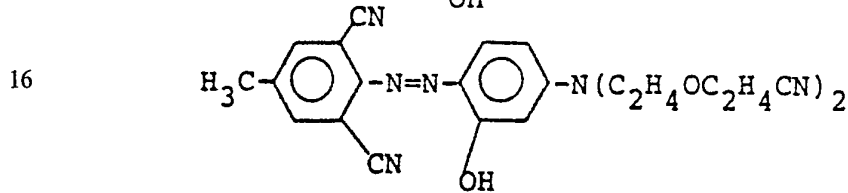
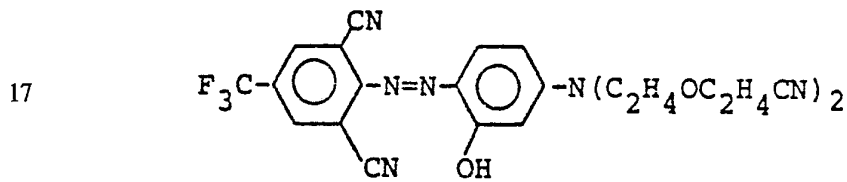
Rot

(Fortsetzung)  
Beispiel-  
Nr.

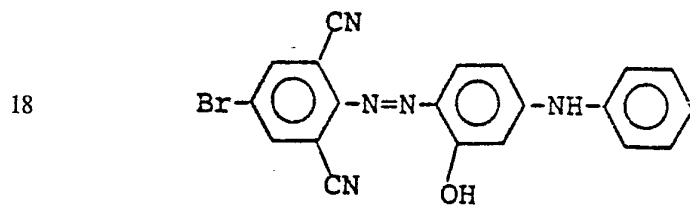
Formel

Nuance auf  
Polyester

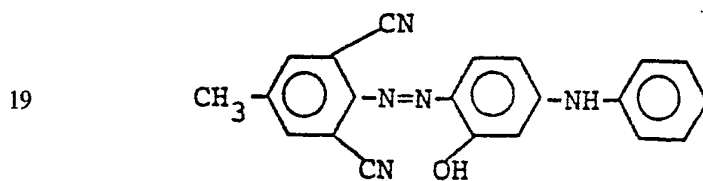
Scharlach

gelbst.  
Scharlach

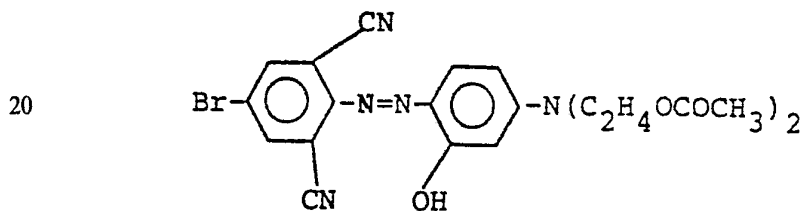
Rot



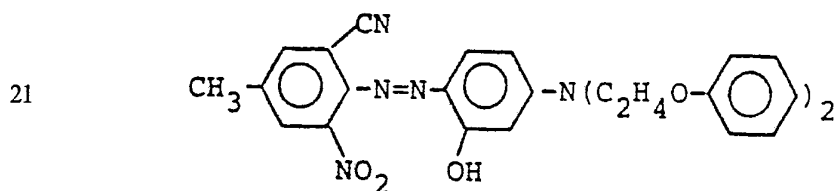
blaut. Rot



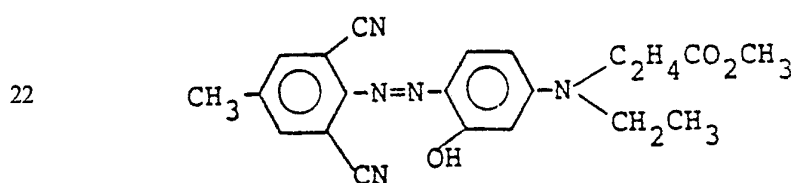
gelbst. Rot



Rot



Scharlach



Scharlach

(Fortsetzung)

Beispiel-  
Nr.

Formel

Nuance auf  
Polyester

23		Rot
24		Rot
25		Rot
26		Rot
27		Violett
28		gelbst. Rot
29		Violett
30		gelbst. Rot

(Fortsetzung)

Beispiel-  
Nr.

Formel

Nuance auf  
Polyester

31		Blau
32		Violett
33		Violett
34		Rot-Violett
35		Rot-Violett
36		Blau
37		Scharlach
38		Scharlach