



Ausschliessungspatent

Erteilt gemä 5 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **209 641**

Int.Cl.³ 3(51) C 09 B 29/085
C 09 B 29/24
C 09 B 43/40

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP C 09 B/ 2479 946

(22) 16.02.83

(44) 16.05.84

(71) siehe (73)
(72) BAUMANN, WERNER, DR.; CH;
(73) SANDOZ AG, BASEL, CH

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AZOVERBINDUNGEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Azoverbindungen für die Anwendung als Textilfarbstoffe. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Farbstoffen mit verbesserter Echtheit und Farbstärke. Erfindungsgemäß werden Azoverbindungen der Formel hergestellt, worin K der Rest eines in der Farbstoffchemie üblichen Kupplungskomponente ist. Formel

247 994 6

-1-

AP 009B/247 994/6

62 012 18

30.6.83

Verfahren zur Herstellung von Azoverbindungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Azoverbindungen. Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen werden angewandt als Farbstoffe, insbesondere zum Färben von Textilien.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind bereits isomere Farbstoffe bekannt, die jedoch in ihren Echtheiten und vor allem in der Farbstärke nicht zufrieden stellen.

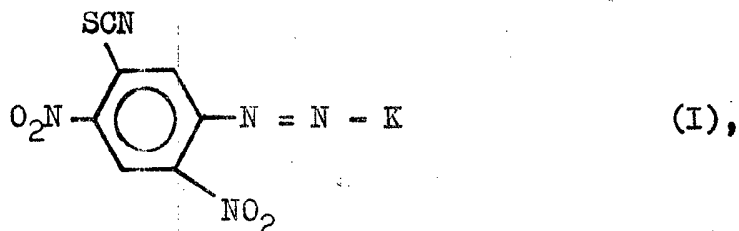
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Textilfarbstoffe mit verbesserter Echtheit und Farbstärke.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften und Verfahren zu ihrer Herstellung aufzufinden.

Erfindungsgemäß werden Azoverbindungen der Formel I

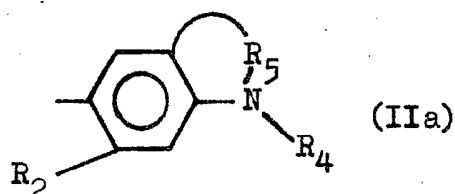
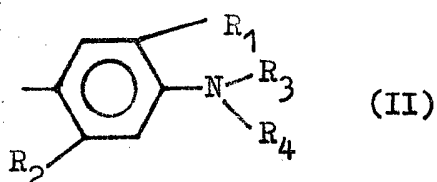


hergestellt, worin

K der Rest einer in der Farbstoffchemie üblichen Kupplungs-komponente ist.

Diese Verbindungen sind sehr wertvolle Farbstoffe und vor allem als Textilfarbstoffe sehr gut verwendbar. Bevorzugt sind die Azoverbindungen der Formel I, worin K der Rest einer in der Chemie der Dispersionsfarbstoffe üblichen Kupplungskomponente ist, vorzugsweise der Benzol- oder 1-Aminonaphthalinreihe, sie eignen sich hervorragend zum Färben und Bedrucken von Fasern oder Fäden oder daraus hergestellten Materialien aus voll- oder halbsynthetischen, hydrophoben, hochmolekularen organischen Stoffen, vor allem solchen aus Celluloseacetaten, synthetischen Polyamiden und insbesondere solchen aus linearen, aromatischen Polyestern.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I, worin K ein Rest der Formel II oder IIa ist



worin

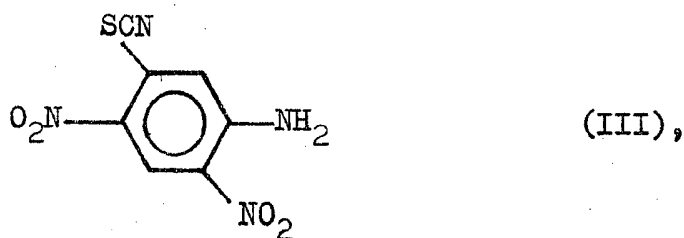
- R_1 Wasserstoff, Chlor, Brom, C_{1-2} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, C_{1-4} -Alkoxyäthoxy oder Benzyloxy,
 R_2 Wasserstoff, Chlor, Brom, C_{1-2} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, Phenyl- C_{1-3} -alkoxy, Acyloxy oder Acylamino und
 R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-12} -Alkyl, C_{3-4} -Alkenyl, C_{3-4} -Alkinyl, Benzyl oder C_{2-6} -Alkyl, das einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Hydroxy,

C_{1-4} -Alkoxy, Acyloxy, Chlor, Brom, Cyan, Phenyl, Phenoxy oder C_{1-3} -Alkoxy-carbonyl trägt und R_5 geradkettiges oder verzweigtes C_{3-7} -Alkylen oder eine Gruppe der Formel $-O-(C_{2-4})$ -Alkylen, wobei das Stickstoffatom der Gruppe der Formel IIa an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, bedeuten.

Bevorzugte Acylreste sind solche aus der Carbonyl- oder Sulfonylreihe, insbesondere, als Acyloxyreste, solche der Formeln $-O-CO-R$, $-O-CO-OR$, $-O-CO-NR'R''$, $-O-SO_2R$ und $-O-SO_2-NR'R''$, und als Acylaminoreste solche der Formeln $-NH-CO-R$, $-NH-CO-OR$, $-NH-CO-NH_2$, $-NH-CO-NHR$, $-NH-CO-NR'R''$, $-NH-SO_2R$ und $-NH-SO_2NR'R''$, worin R gegebenenfalls einmal durch Chlor, Brom, Hydroxyl, C_{1-3} -Alkoxy oder Phenoxy substituiertes C_{1-6} -Alkyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, gegebenenfalls durch Chlor oder Brom substituiertes C_{3-4} -Alkenyl, oder gegebenenfalls im Kern bis zu dreimal durch Chlor, Brom, C_{1-2} -Alkyl und/oder C_{1-2} -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Phenyl- C_{1-2} -alkyl, R' und R'' , unabhängig voneinander gegebenenfalls einmal durch Chlor, Brom, Hydroxyl oder C_{1-3} -Alkoxy substituiertes C_{1-4} -Alkyl oder gegebenenfalls bis zu dreimal durch Chlor, Brom, C_{1-2} -Alkyl und/oder C_{1-2} -Alkoxy substituiertes Phenyl oder R' und R'' gemeinsam mit dem an sie gebundenen Stickstoffatom ein heterocyclischer Ring, vorzugsweise ein Pyrrolidinyl-, Piperidino- oder Morpholinorest ist.

Insbesondere bevorzugt sind Reste von Kupplungskomponenten K der Formel II, worin R_1 Wasserstoff oder C_{1-2} -Alkoxy, R_2 Wasserstoff, Methyl, C_{1-2} -Alkyl-carbonylamino oder C_{1-2} -Alkoxy-carbonylamino und R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_{1-8} -Alkyl, C_{3-4} -Alkenyl oder einmal durch Hydroxyl, C_{1-2} -Alkyl-carbonyloxy, C_{1-2} -Alkoxy-carbonyloxy, C_{1-3} -Alkoxy-carbonyl oder Cyan substituiertes C_{2-4} -Alkyl bedeuten.

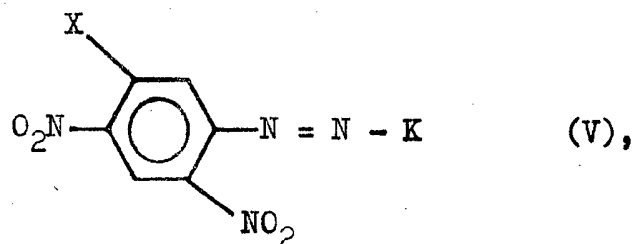
Die Herstellung der neuen Verbindungen der Formel I erfolgt entweder durch Kuppeln des diazotierten Amins der Formel III



mit einer Verbindung der Formel IV



oder durch Umsetzung einer Azoverbindung der Formel V



worin X ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chlor- oder Bromatom bedeutet, mit einem Salz der Rhodanwasserstoffsäure.

Die Verbindung der Formel III ist bekannt (Su-PS 436 817). Diazotieren und Kuppeln erfolgen analog zu allgemein bekannten Methoden.

Die Verbindungen der Formel V lassen sich, sofern sie nicht ebenfalls bekannt sind, leicht in Analogie zu bekannten Verfahren herstellen.

Die Umsetzung einer Verbindung der Formel V mit einem Salz der Rhodanwasserstoffsäure, vorzugsweise einem Alkali- oder dem Ammoniumsalz, geht ohne Schwierigkeiten vor sich, sie

wird im allgemeinen in einem polaren, aprotischen Lösungsmittel, z. B. Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Sulfolan oder Dimethylsulfoxid, durchgeführt, läßt sich aber auch in anderen Lösungsmitteln, z. B. Alkoholen oder Gemischen aus Wasser und organischen Lösungsmitteln, und unter Phasentransfer-Bedingungen durchführen.

Die von wasserlöslich machenden Gruppen freien Azofarbstoffe der Formel I ziehen aus wäßriger Suspension ausgezeichnet auf Textilmaterial aus vollsynthetischen oder halbsynthetischen, hydrophoben, hochmolekularen organischen Stoffen auf. Besonders geeignet sind sie zum Färben, Klotzen oder Bedrucken von Textilmaterial aus linearen, aromatischen Polyestern, sowie aus Cellulose-2 1/2-acetat, Cellulose-triacetat und synthetischen Polyamiden. Die Verarbeitung dieser Farbstoffe zu Färbepreparaten erfolgt auf allgemein bekannte Weise, z. B. durch Mahlen in Gegenwart von Dispergier- und/oder Füllmitteln. Mit den gegebenenfalls im Vakuum oder durch Zerstäuben getrockneten Präparaten kann man, nach Zugabe von mehr oder weniger Wasser, in sogenannter langer oder kurzer Flotte färben, klotzen oder bedrucken.

Man färbt, klotzt oder bedruckt nach an sich bekannten, z. B. den in der FR-PS Nr. 1 445 371 beschriebenen Verfahren.

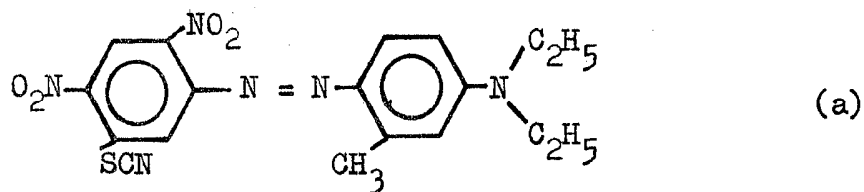
Die neuen Farbstoffe besitzen ausgezeichnete Echtheitseigenschaften; vor allem ist die hervorragende Lichtechtheit bemerkenswert. Hervorzuheben sind auch die gute Sublimierbarkeit und die große Farbstärke der neuen Verbindungen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert. In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1a

10 Teile 2,4-Dinitro-5-thiocyananilin in 120 Teilen 85 % ortho-Phosphorsäure werden bei -10° mit 13,5 Teilen einer 40%igen Lösung von Nitrosylschwefelsäure in konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Man rührt 6 Stunden bei dieser Temperatur nach und läßt dann die erhaltene Suspension langsam zu einer Mischung aus 6,3 Teilen N,N-Diethyl-m-toluidin, 70 Teilen konz. Salzsäure und 70 Teilen Eis laufen. Man läßt die Reaktionsmischung auf 10° erwärmen und rührt 16 Stunden nach. Der gebildete Farbstoff der Formel a

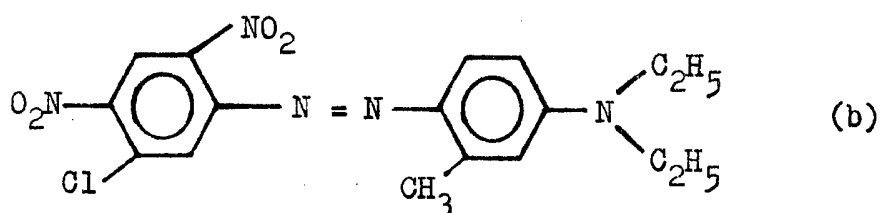


wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

max. dieses Farbstoffs (Methylenchlorid) = 602 nm.

Beispiel 1b

10 Teile des Farbstoffs der Formel b

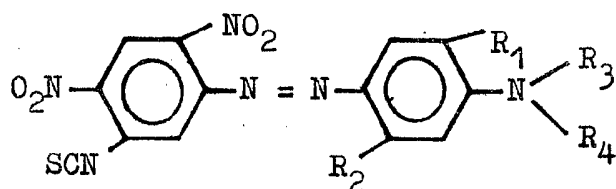


den man erhält, wenn man gemäß oben beschriebenem Verfahren 5-Chlor-2,4-dinitroanilin diazotiert und auf N,N-Diethyl-m-toluidin kuppelt, und 2,5 Teile Kaliumrhodanid in 100 Teilen Dimethylformamid werden während 16 Stunden bei 80° gerührt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 1500 Teilen Wasser versetzt. Der ausgefallene Farbstoff der Formel a) wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

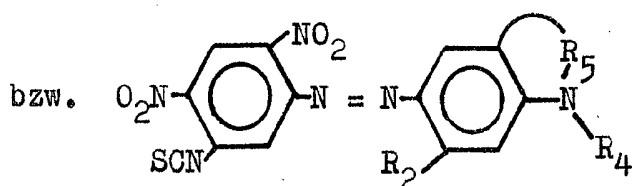
Färbebeispiel

7 Teile des gemäß Beispiel 1a bzw. 1b erhaltenen Farbstoffs werden mit 13 Teilen ligninsulfonsaurem Natrium, 25 Teilen Wasser und 100 Teilen Siliciumdioxidperlen gemahlen, bis der Durchmesser der Farbstoffteilchen im Mittel unter 1,0 µm liegt. Die Suspension wird von den Siliciumdioxidperlen abfiltriert und unter milden Bedingungen getrocknet und zerstäubt. 1 Teil des so erhaltenen Farbstoffpräparates wird mit 4000 Teilen 60° warmem, auf pH 5 abgepuffertem Wasser verrührt. Mit dieser Färbeflotte werden 100 Teile Polyesterfasergewebe 1 Stunde bei 130° unter erhöhtem Druck gefärbt. Nach dem Abkühlen, Spülen, Seifen, nochmaligem Spülen und Trocknen erhält man eine egale blaue Färbung von hohem Echtheitsniveau.

In den folgenden Tabellen sind weitere, gemäß den Vorschriften des Beispiels 1a und 1b herstellbare Farbstoffe angegeben, sie entsprechen der Formel



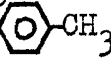
(Tabelle 1)



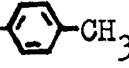
(Tabelle 2).

Tabelle 1

Bsp. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Nuance auf PES
2	-H	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	blau
3	-CH ₃	-H	do.	do.	do.
4	-C ₂ H ₅	-H	do.	do.	do.
5	-OCH ₃	-NHCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ - OCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ - OCOCH ₃	grün- blau
6	-OC ₂ H ₅	do.	do.	do.	do.
7	-OCH ₂ CH ₂ - OC ₂ H ₅	do.	do.	do.	do.
8	-OCH ₂ C ₆ H ₅	do.	do.	do.	do.
9	-H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	do.
10	-H	-Cl	-CH ₃	-CH ₃	violett
11	-H	-Br	do.	do.	do.
12	-H	-OCH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	blau
13	-H	-O(CH ₂) ₃ - CH ₃	do.	do.	do.
14	-H	-O-CH ₂ C ₆ H ₅	do.	do.	do.
15	-H	-O(CH ₂) ₃ - C ₆ H ₅	do.	do.	do.
16	-H	-OCOCH ₃	do.	do.	do.
17	-H	-OCOC ₆ H ₅	do.	do.	do.

Bsp. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Nuance auf PES
18	-H	-OCOOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	blau
19	-H	-OCON(CH ₃) ₂	do.	do.	do.
20	-H	-OSO ₂ CH ₃	do.	do.	do.
21	-H	-OSO ₂ (CH ₂) ₃ -CH ₃	do.	do.	do.
22	-H	-OSO ₂ -  -CH ₃	do.	do.	do.
23	-H	-OSO ₂ -N 	do.	do.	do.
24	-H	-NHCOCH ₃	do.	do.	do.
25	-H	-NHCOC ₂ H ₅	do.	do.	do.
26	-H	-NHCO(CH ₂) ₅ - CH ₃	do.	do.	do.
27	-H	-NHCOCH ₂ Cl	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	do.
28	-H	-NHCOCH ₂ Br	do.	do.	do.
29	-H	-NHCOCH ₂ - CH ₂ Cl	do.	do.	do.
30	-H	-NHCO(CH ₂) ₃ -OH	do.	do.	do.
31	-H	-NHCOCH ₂ - CH=CH ₂	do.	do.	do.
32	-H	-NHCO- 	do.	do.	do.
33	-H	-NHCOCH ₂ - OC ₆ H ₅	do.	do.	do.
34	-H	-NHCOOCH ₃	do.	do.	do.
35	-H	-NHCOOC ₂ H ₅	do.	do.	do.
36	-H	-NHCOOCH ₂ - CH(CH ₃) ₂	do.	do.	do.
37	-H	-NHCOOC ₆ H ₅	do.	do.	do.
38	-H	-NHCOOCH ₂ - C ₆ H ₅	do.	do.	do.
39	-H	-NHCOOCH ₂ - CH=CH ₂	do.	do.	do.

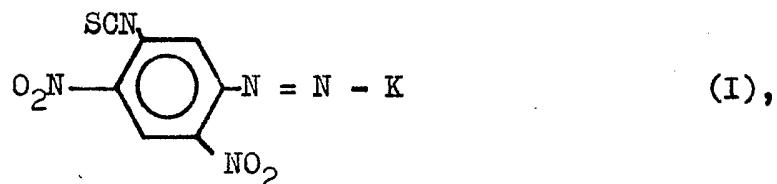
Bsp. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Nuance auf PES
40	-H	-NHCOOCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	blau
41	-H	-NHCONH ₂	do.	do.	do.
42	-H	-NHCONHCH ₃	do.	do.	do.
43	-H	-NHCONH(CH ₂) ₃ CH ₃	do.	do.	do.
44	-H	-NHCONHC ₆ H ₅	do.	do.	do.
45	-H	-NHCON(C ₂ H ₅)	do.	do.	do.
46	-H	-CH ₃	do.	-H	violett
47	-H	do.	do.	-CH ₃	blau
48	-H	do.	do.	-(CH ₂) ₃ CH ₃	do.
49	-H	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	do.
50	-H	do.	do.	-(CH ₂) ₅ CH ₃	do.
51	-H	do.	do.	-(CH ₂) ₉ CH ₃	do.
52	-H	do.	do.	-(CH ₂) ₁₁ CH ₃	do.
53	-H	do.	do.	-CH ₂ C ₆ H ₅	do.
54	-H	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	do.
55	-H	do.	do.	-(CH ₂) ₃ C ₆ H ₅	do.
56	-H	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ Cl	violett
57	-H	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ CN	do.
58	-H	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ OH	do.
59	-H	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	do.
60	-H	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ OCOC ₆ H ₅	do.
61	-H	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ OCONHC ₆ H ₅	do.
62	-H	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	do.
63	-H	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	do.
64	-H	do.	do.	-(CH ₂) ₃ OC ₆ H ₅	do.
65	-H	do.	do.	-(CH ₂) ₄ OC ₆ H ₅	do.
66	-H	do.	do.	-(CH ₂) ₅ OC ₆ H ₅	do.
67	-H	do.	do.	-(CH ₂) ₆ OC ₆ H ₅	do.
68	-H	do.	do.	-CH ₂ -CH=CH ₂	do.
69	-H	do.	do.	-CH ₂ -CH=CH-CH ₃	do.
70	-H	do.	do.	-CH ₂ -C≡CH	do.

Bsp. Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Nuance auf PES
71	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ - COOC ₂ H ₅	violett
72	-H	do.	do.	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ - OC ₆ H ₅	do.
73	-OCH ₃	-NHCOCH ₃	do.	-C ₂ H ₅	grün
74	-OC ₂ H ₅	do.	do.	do.	do.
75	-H	-NHCOC ₆ H ₅	do.	do.	blau
76	-H	-NHCO-  -CH ₃	do.	do.	do.
77	-H	-NHCO(CH ₂) ₂ - CH ₃	do.	do.	do.
78	-H	-NHCOCH(CH ₃) ₂	do.	do.	do.
79	-H	-NHCOCH ₂ - CH(CH ₃) ₂	do.	do.	do.
80	-H	-NHCO(CH ₂) ₄ CH ₃	do.	do.	do.
81	-H	-NHCOC(CH ₃) ₃	do.	do.	do.
82	-H	-CH ₃	-(CH ₂) ₃ CH ₃	-(CH ₂) ₃ CH ₃	do.
83	-H	do.	-CH ₂ CH ₂ CH- (CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	do.
84	-H	do.	-(CH ₂) ₅ CH ₃	-(CH ₂) ₅ CH ₃	do.
85	-H	-H	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -O-C ₆ H ₅	violett
86	-H	-H	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	rot
87	-H	-H	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	do.	violett
88	-CH ₃	-CH ₃	-H	-(CH ₂) ₅ CH ₃	do.
89	-OCH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ CH-CH ₂ -O-C ₆ H ₅ OH	blau

Bsp. Nr.	R ₂	R ₄	R ₅	Nuance auf PES
90	H	$-(CH_2)_5CH_3$	$-(CH_2)_3-$	blau
91	H	do	$-CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2-$	do.
92	H	-H	do.	do.
93	$-CH_3$	-H	do.	do.
94	$-CH_3$	$-(CH_2)_5CH_3$	do.	do.
95	-H	do.	$-O-CH_2-CH(CH_3)-$	do.

Erfindungsanspruch

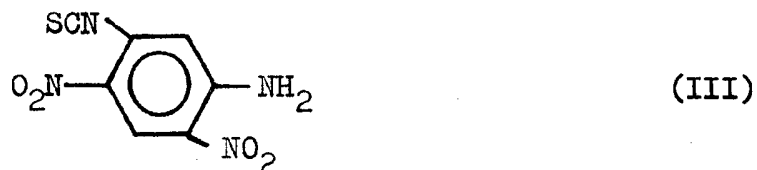
1. Verfahren zur Herstellung von Azoverbindungen der Formel



worin

K der Rest einer in der Farbstoffchemie üblichen Kupp-
lungskomponente ist,
gekennzeichnet dadurch, daß man

a) ein diazotiertes Amin der Formel III

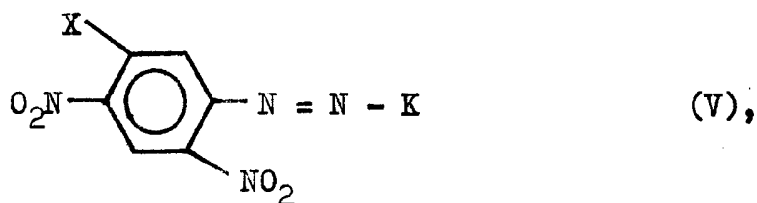


mit einer Verbindung der Formel IV



kuppelt;

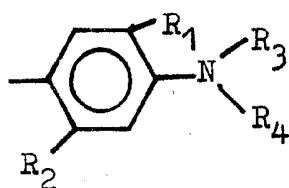
b) eine Azoverbindung der Formel V



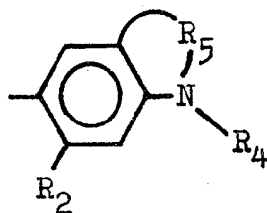
worin

X Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom bedeutet, mit
einem Salz der Rhodanwasserstoffsäure umgesetzt.

2. Verfahren zur Herstellung von Azoverbindungen der Formel I, gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß K der Rest einer in der Chemie der Dispersionsfarbstoffe übliche Kupplungskomponente ist.
3. Verfahren zur Herstellung von Azoverbindungen der Formel I, gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß K der Rest einer von wasserlöslich machenden Gruppen freien Kupplungskomponente der Benzol- oder 1-Aminonaphthalinreihe ist.
4. Verfahren zur Herstellung von Azoverbindungen der Formel I, gemäß Punkt 1, 2 oder 3, gekennzeichnet dadurch, daß K ein Rest der Formel II oder IIa ist



(II)



(IIa),

worin

- R_1 Wasserstoff, Chlor, Brom, C_{1-2} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, C_{1-4} -Alkoxyäthoxy oder Benzyloxy,
- R_2 Wasserstoff, Chlor, Brom, C_{1-2} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy, Phenyl- C_{1-3} -alkoxy, Acyloxy oder Acylamino,
- R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-12} -Alkyl, C_{3-4} -Alkenyl, C_{3-4} -Alkinyl, Benzyl oder C_{2-6} -Alkyl, das einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Hydroxy, C_{1-4} -Alkoxy, Acyloxy, Chlor, Brom, Cyan, Phenyl, Phenoxy oder C_{1-3} -Alkoxy-carbonyl trägt und
- R_5 geradkettiges oder verzweigtes C_{3-7} -Alkylen oder eine Gruppe der Formel $O-(C_{2-4})$ -Alkylen, wobei das Stickstoffatom an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, bedeuten.