



12 PATENTSCHRIFT A5

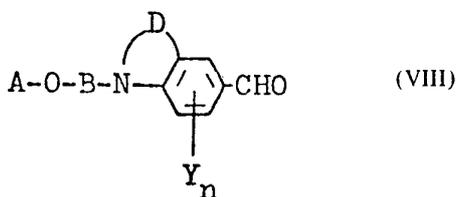


615 209

|   |  |
|---|--|
| 21 Gesuchsnummer: 12503/75                  | 73 Inhaber:<br>Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE) |
| 22 Anmeldungsdatum: 26.09.1975              |  |
| 30 Priorität(en): 01.10.1974 DE 2446759     | 72 Erfinder:<br>Hermann Beecken, Leverkusen (DE)         |
| 24 Patent erteilt: 15.01.1980               |  |
| 45 Patentschrift veröffentlicht: 15.01.1980 | 74 Vertreter:<br>E. Blum & Co., Zürich                   |

54 Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Styrylfarbstoffen.

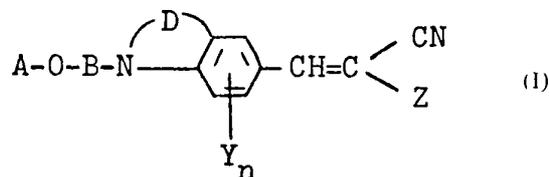
57 Durch Umsetzen von Aldehyden der Formel



oder deren funktionellen Derivate mit einer methylen-aktiven Verbindung der Formel



bilden sich neue Farbstoffe der Formel

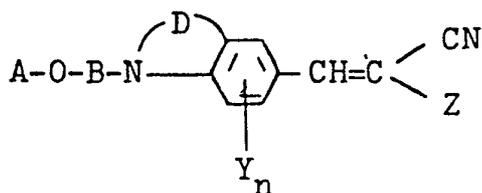


Die Substituenten finden sich in Anspruch 1 definiert. Die Knoevenagel-Reaktion findet bei einer Temperatur zwischen 20 und 160°C zumeist in einem bei Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel oder in der Schmelze statt. Sie kann mit einer hierzu üblichen Base katalysiert werden.

Die neuen Verbindung färben Polyester- und Cellulosetriacetatfasern grünstichig gelb mit guter Licht-, Nass- und Sublimierbarkeit bei einer ausgezeichneten Farbebadbeständigkeit.

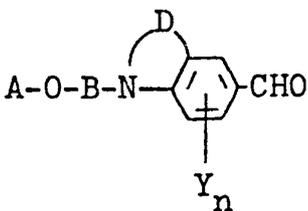
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Styrylfarbstoffen der Formel



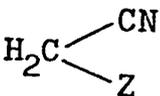
worin

- A einen Arylrest,
  - B eine Alkylenbrücke,
  - D die restlichen Glieder eines teilgesättigten 5- bis 7-gliedrigen Heterocyclus,
  - Y einen nichtionischen Substituenten,
  - n die Zahlen 0 bis 3 und
  - Z eine Cyan- oder Carbonsäureestergruppierung CO<sub>2</sub>R bedeuten, wobei R für einen Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest steht,
- und worin die genannten Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl, Aryl- und Alkylengruppen und Restglieder D des Heterocyclus weitere nichtionische Substituenten enthalten können, dadurch gekennzeichnet, dass man Aldehyde der Formel



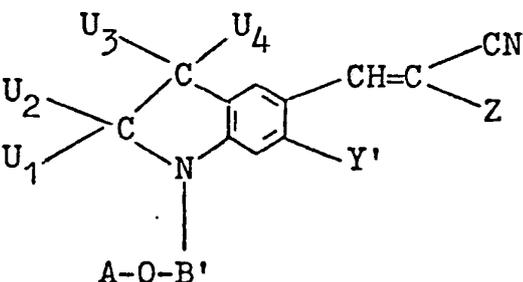
oder deren funktionelle Derivate, worin

A, B, D, Y und n die oben genannte Bedeutungen besitzen, mit methylenaktiven Verbindungen der Formel



umsetzt, wobei Z die oben angegebene Bedeutung besitzt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der folgenden Formel herstellt:



worin

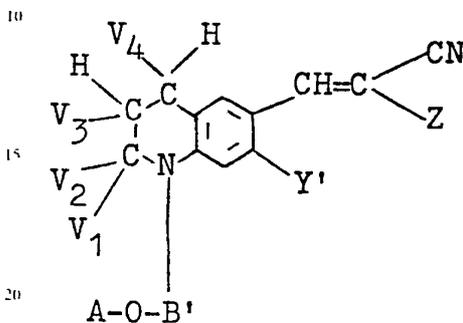
- A und Z die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben,
- B' für die Brücken  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-$  oder  $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-$

Y' für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Äthyl, Äthoxy, oder Chlor steht, während

- U<sub>1</sub> Methyl oder Äthyl,
- U<sub>2</sub> Wasserstoff und
- U<sub>3</sub> und U<sub>4</sub> Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder gemeinsam die restlichen Glieder eines Cyclopentyl- oder Cyclohexylringes

5 oder auch U<sub>2</sub> und U<sub>3</sub> gemeinsam die restlichen Glieder eines Cyclopentyl- oder Cyclohexylringes bezeichnen.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der folgenden Formel herstellt:

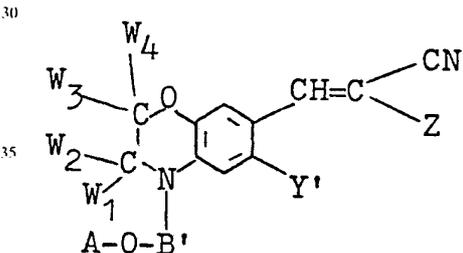


worin

A, B', Y' und Z die in den vorangegangenen Ansprüchen angegebenen Bedeutungen besitzen und

- V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub> und V<sub>4</sub> unabhängig für Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Propyl oder Butyl und
- V<sub>3</sub> für Wasserstoff oder Chlor steht.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der folgenden Formel herstellt:

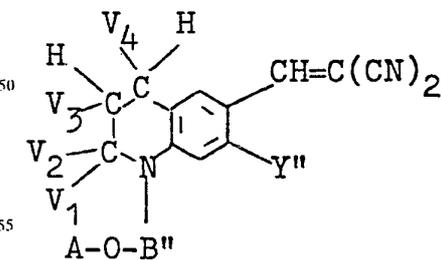


worin

A, B', Y' und Z die in den vorangegangenen Ansprüchen genannte Bedeutungen haben und

- W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, W<sub>3</sub> und W<sub>4</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Äthyl stehen.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der folgenden Formel herstellt:



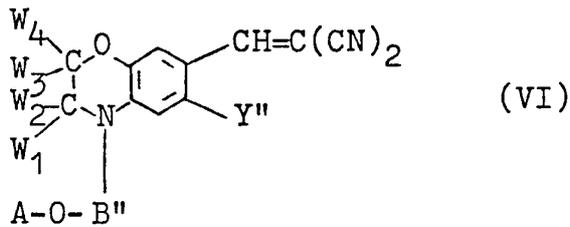
worin

A, V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub> und V<sub>4</sub> die in den vorangegangenen Ansprüchen genannte Bedeutungen besitzen,

- B'' für  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$  oder  $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-$

Y'' für H oder CH<sub>3</sub> steht.

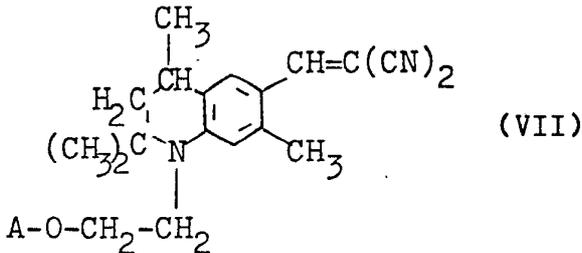
6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der folgenden Formel herstellt:



worin

A, B'', W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, W<sub>3</sub>, W<sub>4</sub> und Y'' die in den vorangegangenen Ansprüchen genannte Bedeutungen haben.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der folgenden Formel herstellt:



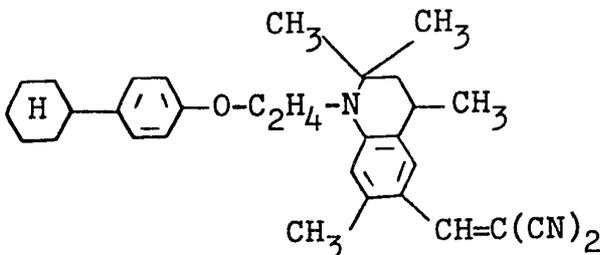
worin

A die in den vorangegangenen Ansprüchen genannte Bedeutung hat.

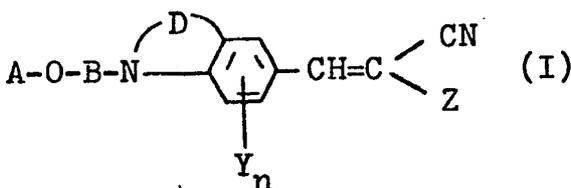
8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel VII herstellt, worin

A für einen Phenylrest, der 1 bis 5 Chlor- oder Methylsubstituenten aufweisen kann oder durch ein Bromatom, einen Cyclohexyl-, Phenyl-, Benzyl-,  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl-, Methoxy-, Äthoxy-, Phenoxy-, Benzoyloxy-, tert.-Butyl-, Methylmercapto-, Phenylmercapto-, Chlorphenoxy- oder Methylphenoxyrest substituiert sein kann, steht.

9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der folgenden Formel herstellt:



Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von in Wasser praktisch unlöslichen Styrylfarbstoffen der Formel



worin

A einen Arylrest,

B eine Alkylenbrücke,

D die restlichen Glieder eines teilgesättigten 5- bis 7-gliedrigen Heterocyclus,

Y einen nichtionischen Substituenten,

n die Zahlen 0 bis 3 und

Z eine Cyan- oder Carbonsäureestergruppierung CO<sub>2</sub>R

bedeuten, wobei R für einen Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl oder Aralkylrest steht,

und worin die genannten Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Aryl- und Alkylengruppen und Restglieder D des Heterocyclus weitere nichtionische Substituenten enthalten können.

Aus der US-PS 39 17 604 sind bereits ähnliche Farbstoffe bekannt, die anstelle des Arylätherrestes -O-A eine Arylurethangruppierung tragen.

Gegenüber diesen vorbekannten Farbstoffen zeigen jedoch die erfindungsgemäss erhältlichen Farbstoffe den überraschenden Vorteil der besseren Verkochungsbeständigkeit beim Färben von Polyesterfasern im Ausziehverfahren (bei Kochtemperatur).

«Nichtionische Substituenten» in Verbindungen aus dem erfindungsgemässen Verfahren können in der Styrylfarbstoffchemie übliche, in neutralem bis saurem pH-Bereich nicht wasserlöslich machende Substituenten sein, wie beispielsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl; C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkoxy; gegebenenfalls 1- bis 5-mal durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes oder/und an C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl gebundenes C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl; C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkenyl; C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkenyloxy; C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyloxy; C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylmercapto; C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkenylmercapto; C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkylmercapto; Phenyl; Phenoxy; Phenylmercapto; Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl; Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl; Phenylmercapto-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl; Halogen; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-carbonyl, Benzoyl oder Cyan, wobei die vorstehend im beliebigen Zusammenhang genannten Phenyl- oder Phenoxyreste 1- bis 3-mal durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Phenyl, Phenoxy, Halogen oder Phenylmercapto substituiert sein können. Unter den vorstehend im beliebigen Zusammenhang genannten Alkyl- und Alkoxyresten sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen bevorzugt; ganz besonders bevorzugt sind Methyl, Äthyl, Methoxy und Äthoxy. Unter «Halogen» soll neben F und Br, vor allem Cl verstanden werden.

Geeignete Arylreste A sind gegebenenfalls bis zu fünffach nichtionisch substituierte Phenyl-, Naphthyl-, Dibenzofuran- und Dibenzothiophenylreste, unter denen substituierte Phenylreste wie sie weiter oben näher definiert sind, besonders bevorzugt sind.

Geeignete Alkylenbrücken B in der Formel I der erfindungsgemäss hergestellten Verbindungen sind C<sub>2</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkylketten, die auch verzweigt und/oder durch eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkenyloxy-, durch eine gegebenenfalls 1-3 nichtionische Substituenten, wie z.B. Methyl, Äthyl, Brom oder Chlor, enthaltende Benzoyloxy-, Phenoxy- oder Phenylgruppe substituiert sein können.

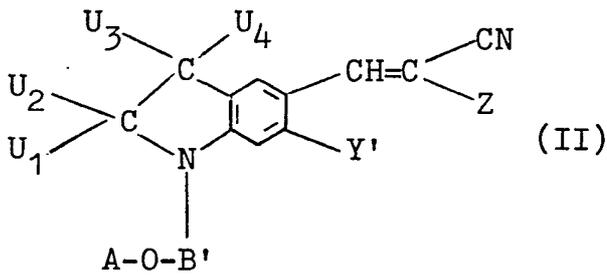
Bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl, Bicyclo [2,2,1]hept-2-yl, Bicyclo-[2,2,2]oct-2-yl und Cyclooctyl.

Besonders geeignete Aralkylreste sind gegebenenfalls 1-3 nichtionische Substituenten, wie vorzugsweise Methyl, Äthyl, Brom oder Chlor, aufweisende Benzyl-, Phenäthyl- und Phenpropylgruppen.

Bevorzugte Substituenten Y im aromatischen Kern des Chromophors, die unabhängig voneinander vorhanden sein können, sind Alkyl, Alkoxy, Phenoxy, Trifluormethyl oder Halogen, besonders Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Phenoxy und Chlor.

Bevorzugte Ketten D enthalten 2 bis 4 Kohlenstoffatome in unverzweigter Anordnung, von denen eines durch ein Heteroatom, wie Stickstoff, Schwefel und besonders Sauerstoff, ersetzt und die Wasserstoffatome durch niederes Alkyl oder Halogen, vorzugsweise durch Methyl, Äthyl oder Chlor, substituiert sein können. Vorzugsweise steht Z für Cyan.

Eine Gruppe bevorzugter Farbstoffe aus dem erfindungsgemässen Verfahren sind solche der Formel



worin

A und Z die unter Formel I genannten Bedeutungen haben, B' für die Brücken  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-$ ,

$-(\text{CH}_2)_3-$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{OCH}_3)-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{OC}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-$  oder  $-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-$ ,

Y' für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Äthyl, Äthoxy, oder Chlor steht, während

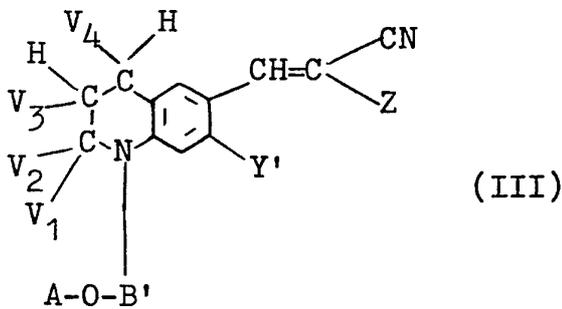
U<sub>1</sub> Methyl oder Äthyl,

U<sub>2</sub> Wasserstoff und

U<sub>3</sub> und U<sub>4</sub> Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder gemeinsam die restlichen Glieder eines Cyclopentyl- oder Cyclohexylringes oder auch

U<sub>2</sub> und U<sub>3</sub> gemeinsam die restlichen Glieder eines Cyclopentyl- oder Cyclohexylringes bezeichnen.

Eine weitere Gruppe bevorzugter erfindungsgemäss hergestellter Farbstoffe entspricht der Formel



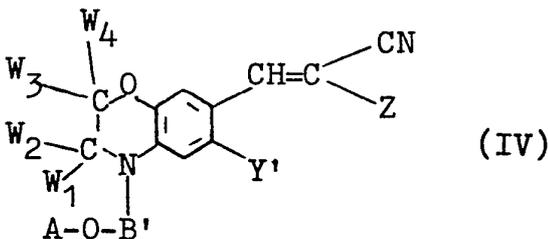
worin

A, B', Y' und Z die vorstehend angegebenen Bedeutungen besitzen und

V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub> und V<sub>3</sub> unabhängig für Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Propyl oder Butyl und

V<sub>4</sub> für Wasserstoff oder Chlor steht.

Bevorzugt sind ferner Farbstoffe entsprechend der Formel

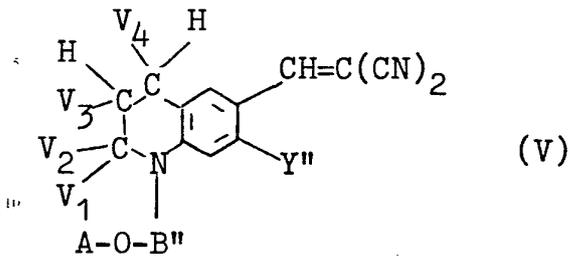


worin

A, B', Y' und Z die vorgenannte Bedeutungen haben und

W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, W<sub>3</sub> und W<sub>4</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Äthyl stehen.

Wegen ihrer guten färberischen Eigenschaften besonders hervorzuheben sind die Farbstoffe der Formel



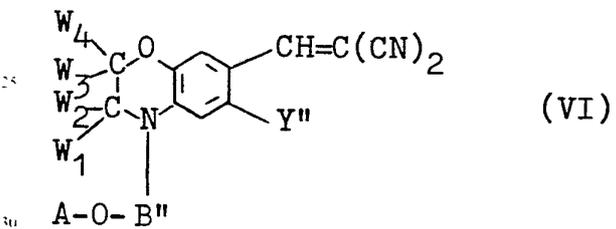
worin

A, V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub> und V<sub>4</sub> die bereits genannte Bedeutungen besitzen,

B'' für  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$  oder  $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-$  und

Y'' für H oder CH<sub>3</sub> steht,

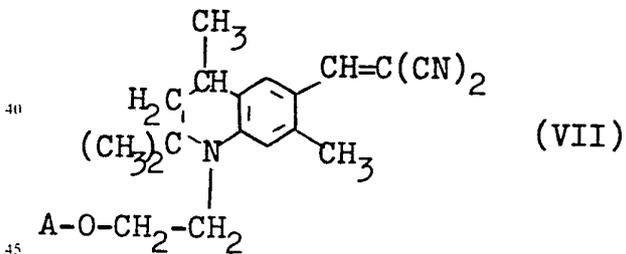
sowie die Farbstoffe der Formel



worin

A, B'', W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub>, W<sub>3</sub>, W<sub>4</sub> und Y'' die vorstehend angegebene Bedeutungen haben.

Besonders wertvolle erfindungsgemäss erhaltene Farbstoffe besitzen die Formel

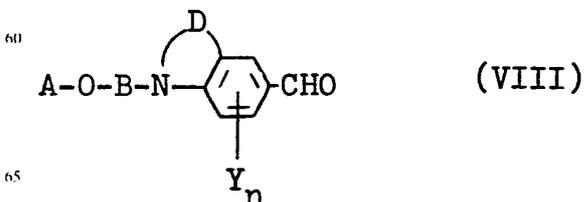


worin

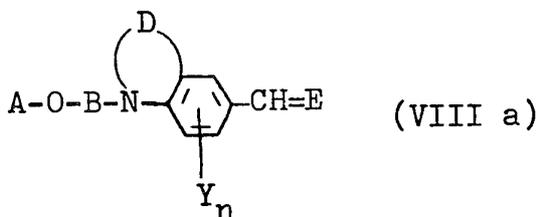
A die unter Formel I definierten Bedeutungen hat.

Unter den vorstehend genannten Farbstoffen der Formeln II bis VII sind wiederum solche bevorzugt, worin A für einen Phenylrest, der 1 bis 5 Chlor- oder Methylsubstituenten aufweisen kann oder durch ein Bromatom, einen Cyclohexyl-, Phenyl-, Benzyl-,  $\alpha, \alpha$ -Dimethylbenzyl-, Methoxy-, Äthoxy-, Phenoxy-, Benzyloxy-, tert.-Butyl-, Methylmercapto-, Phenylmercapto-, Chlorphenoxy- oder Methylphenoxyrest substituiert sein kann, steht.

Die Darstellung der neuen, erfindungsgemässen Farbstoffe erfolgt in an sich bekannter Weise, indem man Aldehyde der Formel

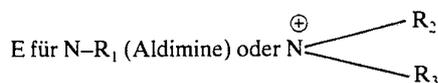


oder deren funktionelle Derivate, beispielsweise solche der Formel



worin

A, B, D, Y und n die unter Formel I aufgeführten Bedeutungen besitzen und



An<sup>⊖</sup> (Imoniumsätze) stehen kann, wobei R<sub>1</sub> vorzugsweise einen Phenyl-, Sulfohenyl- oder Carboxyphenylrest bezeichnet, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> beide für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und R<sub>3</sub> auch für Phenyl stehen und An<sup>⊖</sup> ein Säueranion darstellt, mit methylenaktiven Verbindungen der Formel



umsetzt, wobei Z die unter Formel I angegebene Bedeutung besitzen kann.

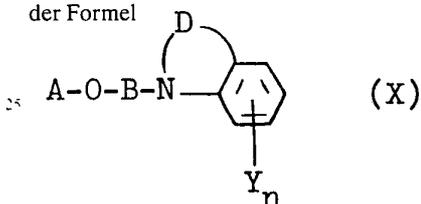
Die Umsetzungen können bei Temperaturen zwischen 20 und 160° C, vorzugsweise im Temperaturbereich von 50–120° C, in der Schmelze oder zumeist in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel erfolgen. Als geeignete Lösungsmittel seien beispielsweise niedere aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen genannt, insbesondere Methanol, Äthanol, die Propanole und Butanole, ferner Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzole, Chloroform, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Acetonitril. Zur Beschleunigung der Reaktion können die für die Knoevenagel-Reaktion gebräuchlichen basischen Katalysatoren zugesetzt werden wie beispielsweise Ammoniak, Diäthylamin, Triäthylamin, Piperidin, Morpholin, N-Äthylpiperidin, N-Methylmorpholin, basische Ionenaustauscherharze, Alkalihydroxide, Alkalialkoholate, Alkalicarbonate, Alkaliacetate, Acetate des Ammoniaks und organischer Basen, wie z.B. Ammoniumacetat oder Piperidinacetat. Die Reaktion kann jedoch auch in Gegenwart von Essigsäure und selbst in Eisessig als Lösungsmittel gut durchgeführt werden.

Mit Vorteil kann man auf die übliche, meist verlustreiche Isolierung der Aldehyde VIII auch verzichten und diese nach Zersetzung von überschüssigem Vilsmeier-Reagenz durch niedere aliphatische Alkohole und Einstellen eines pH-Wertes von etwa 6,5–8,5 unmittelbar für Kondensationen mit den methylenaktiven Komponenten IX verwenden. Hierbei kann die Gegenwart eines emulgierenden Zusatzes, beispielsweise von

Oxäthylierungsprodukten höherer Alkohole oder substituierter Phenole, nützlich sein, insbesondere wenn zur pH-Einstellung wässriges Alkali oder wässriger Ammoniak verwendet werden.

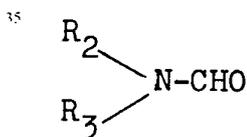
Geeignete methylenaktive Verbindungen IX sind beispielsweise Malonsäuredinitril, Cyanessigsäuremethylester, Cyanessigsäureäthylester, Cyanessigsäurepropylester, Cyanessigsäurebutylester, Cyanessigsäurecyclohexylester, Cyanessigsäure-γ-methoxypropylester, Cyanessigsäurecyanäthylester, Cyanessigsäure-β-chloräthylester, Cyanessigsäure-β-acetoxyäthylester, Cyanessigsäurebenzylester, Cyanessigsäure-4-chlorbenzylester, Cyanessigsäure-3,4-dichlorbenzylester, Cyanessigsäure-2,4,6-trichlorbenzylester, Cyanessigsäure-β-phenoxyäthylester, Cyanessigsäure-β-(4-chlorphenoxy)-äthylester, Cyanessigsäure-β-(4-methylphenoxy)-äthylester, Cyanessigsäure-β-(4-tert.-butylphenoxy)-äthylester, Cyanessigsäure-β-(4-cyclohexylphenoxy)-äthylester, Cyanessigsäure-γ-phenoxypropylester, Cyanessigsäure-β-phenyläthylester, Cyanessigsäure-γ-phenylpropylester, Cyanessigsäure-γ-phenylallylester, Cyanessigsäure-α-naphthylmethylester.

Zur Herstellung geeigneter Aldehyde VIII bzw. Imoniumsätze VIIIa geht man in der Regel von heterocyclischen Basen der Formel



aus, worin die Symbole A, B, D, Y und n die unter Formel I aufgeführten Bedeutungen haben.

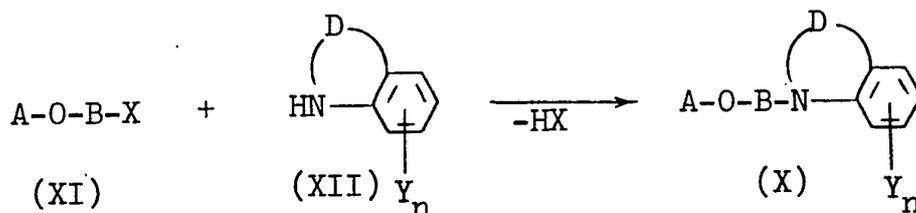
Die Basen werden im allgemeinen in an sich bekannter Weise mit sogenannten Vilsmeier-Reagenzien, d.h. Gemischen von N-Formyl-Verbindungen



und anorganischen Säurehalogeniden, vorzugsweise Phosphoroxchlorid, Thionylchlorid oder Phosgen, zur Reaktion gebracht oder nach Duff (Journal of the Chemical Society [London] 1952, Seiten 1159–1164), vorteilhaft in der Variante der Deutschen Patentschrift 1 206 879, formuliert. Geeignete Aldimine (VIIIa) erhält man beispielsweise nach den Angaben in der US-Patentschrift 2 583 551 (Beispiel 17).

Die Darstellung der Basen X kann auf mehreren an sich bekannten Wegen erfolgen; die folgenden seien hier aufgeführt:

a) Umsetzung von zur N-Alkylierung befähigten Verbindungen der Formel XI mit teilgesättigten heterocyclischen Basen der Formel XII in Gegenwart üblicher säurebindender Zusätze gemäss folgender Gleichung,





2,2,3-Trimethyl-6-methoxy-, 2,2,3-Trimethyl-6-chlor-, 2,2,3-Trimethyl-6-acetamino-, 3-Äthyl-6-methyl-2,3-dihydro-benzoxazin-(1,4), 3,3-Tetramethylen-2-methyl-, 3,3-Pentamethylen-2-methyl-, 3,3-Tetramethylen-2,6-dimethyl-, 3,3-Pentamethylen-2,6-dimethyl-, 2,3-Trimethylen-6-methyl-, 2,3-Tetramethylen- und 2,3-Tetramethylen-6-methyl-2,3-dihydroindol.

Setzt man die N-Hydroxyalkyl-Derivate der vorstehend genannten sekundären Base XII nach Vilsmeier um, beispielsweise mit Dimethylformamid und Phosphoroxchlorid, so lassen sich in bekannter Weise daraus die entsprechenden N-Chloralkyl-aldehyde XIV gewinnen, die zur Darstellung der Aldehyde VIII, wie vorstehend dargelegt, dienen können.

Aus der Vielfalt der herstellbaren und zur Umsetzung mit Phenolaten XIII geeigneten Aldehyde XIV seien einige beispielhaft genannt:

N-β-Chloräthyl-6-formyl-2-methyl-, N-β-Chloräthyl-6-formyl-2,7-dimethyl-, N-β-Chloräthyl-6-formyl-2,2,4-trimethyl-, N-β-Chloräthyl-6-formyl-2-methyl-7-methoxy-, N-β-Chloräthyl-6-formyl-2,2,4-trimethyl-7-chlor-, N-β-Chloräthyl-6-formyl-2,2,4,7-tetramethyl-, N-β-Chlorpropyl-6-formyl-2,2,4,7-tetramethyl-, N-γ-Chlorpropyl-2,2,4-trimethyl-, N-β-Chloräthyl-6-formyl-2-äthyl-7-methyl-, N-β-Chloräthyl-6-formyl-2,2,4-trimethyl-7-trifluormethyl-, 1,2,3,4-tetrahydrochinolin, N-β-Chloräthyl-7-formyl-3,6-dimethyl-, N-β-Chloräthyl-7-formyl-2,3,6-trimethyl-, N-β-Chloräthyl-7-formyl-3-methyl-6-chlor-, N-γ-Chlorpropyl-7-formyl-2,3,6-trimethyl-, N-β-Chlorpropyl-7-formyl-3-äthyl-5-methoxy-2,3-dihydro-benzoxazin-(1,4)-, N-δ-Chlorbutyl-5-formyl-2,3,3-trimethyl-, N-γ-Chlorpropyl-5-formyl-2,3,3-trimethyl-, N-β-Chlorpropyl-5-formyl-2,3,3-trimethyl- und N-β-Chloräthyl-5-formyl-2,3,3-trimethyl-2,3-dihydroindol.

Die erfindungsgemäss hergestellten Farbstoffe eignen im allgemeinen sich hervorragend zum Färben und Bedrucken hydrophober Fasermaterialien, insbesondere von Polyestern, beispielsweise solche aus Terephthalsäure und Äthylenglykol oder 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, von Polycarbonaten, z.B. solche aus α,α-Dimethyl-4,4'-dihydroxy-diphenylmethan und Phosgen, von Estern der Cellulose, beispielsweise Cellulosetriacetat, und von Fasern auf Polyvinylchlorid-Basis.

Die Farbstoffe können nach den bekannten Färbeverfahren angewandt werden, beispielsweise im Ausziehverfahren als wässrige Dispersionen in Gegenwart von üblichen Dispergiermitteln und gegebenenfalls üblichen Quellmitteln (Carrier) bei Temperaturen nahe 100° C oder ohne Carrier bei 120–140° C (HT-Verfahren).

Vorzüglich lassen sie sich ferner zum Färben nach dem bekannten Thermosol-Verfahren verwenden. Sie färben in der Regel gleichzeitig im Färbebad anwesende Wolle und Baumwolle nicht oder nur wenig an, so dass sie gut zum Färben von Polyester/Wolle- und Polyester/Cellulosefaser-Mischgeweben verwendbar sind. Sie besitzen im allgemeinen vorzügliche Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln und können zum Färben von Lacken, Ölen, Kunststoffen, wie Polystyrol und Polyäthylen, in der Masse und von Fasern nach den üblichen Spinnfärbeprozessen oder aus nichtwässrigen Färbeflotten dienen.

Die erfindungsgemäss erhaltenen Farbstoffe verleihen den genannten hydrophoben Materialien klare, gelbe Färbungen von sehr guter Lichtechtheit und guter Wasch- und Sublimierbarkeit.

Sie können mit blauen Azo- und Anthrachinon-Dispersionsfarbstoffen kombiniert gefärbt werden und ergeben dabei auf Cellulosetriacetat und auf Polyester Grünfärbungen von guten Lichtechtheiten, die kein «catalytic fading» zeigen.

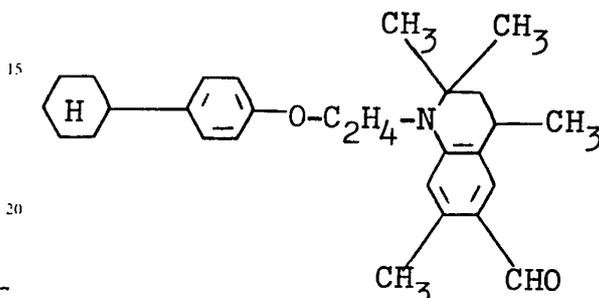
Besonders hervorzuheben ist die gute Färbebad- und Verkokungsbeständigkeit der erfindungsgemäss hergestellten Farbstoffe in neutralen bis mässig basischen Flotten bzw. Druckpasten (pH-Stabilität bis ca. pH 10), so dass sie auch gut

für das einbadige Färben (Thermosol-Thermofixier-Verfahren) und Bedrucken von Polyester/Baumwolle-Mischgeweben in Kombination mit Reaktivfarbstoffen verwendet werden können, welche die Gegenwart von Alkali (Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat) erfordern.

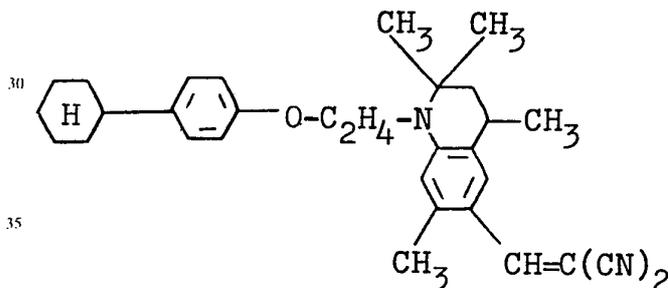
In den folgenden Beispielen bezeichnen Teile Gewichtsteile, falls nicht ausdrücklich anders angegeben; sie stehen zu Volumteilen (Vol.-Teile) im Verhältnis wie Gramm zu Milliliter. Die Temperaturangaben sind als Celsius-Grade zu verstehen.

#### Beispiel 1

41,9 Teile des Aldehyds der Formel



und 7 Teile Malodinitril werden in 400 Volumteilen Methanol unter Zusatz von 0,5 Teilen Piperidin 3 Stunden bei 70° C gerührt. Hierbei bildet sich der Farbstoff der Formel



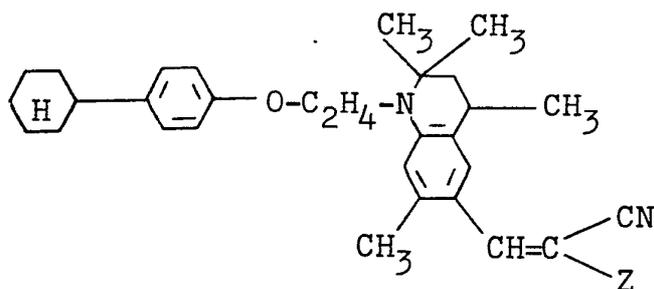
Es wird durch Filtration aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt und bildet ein gelbes, kristallines Pulver, welches durch Umkristallisation aus Äthanol unter Zugabe von Bleicherde gereinigt werden kann. Der Farbstoff schmilzt danach bei 136–137° C. Seine Ausbeute beträgt 40–42 Teile, er färbt Polyesterfasern und Cellulosetriacetatseide in brillanten grünstichig-gelben Tönen von guten Licht-, Nass- und Sublimierechtheiten und weist eine hervorragende Verkokungsbeständigkeit im Färbebad oberhalb pH 5, selbst noch bei pH 9–10, auf.

Werden an Stelle von Malodinitril äquivalente Mengen von Cyanessigsäuremethylester, Cyanessigsäureäthylester, Cyanessigsäurepropylester, Cyanessigsäure-n-butylester, Cyanessigsäurebenzylester, Cyanessigsäurecyclohexylester, Cyanessigsäure-4-chlorbenzylester, Cyanessigsäurephenyläthylester, Cyanessigsäure-γ-phenylpropylester oder Cyanessigsäure-β-(p-tolyl)-äthylester mit dem Aldehyd dieses Beispiels umgesetzt, so erhält man ebenfalls wertvolle Styrylfarbstoffe, bei denen eine der Cyangruppen in obiger Formel durch die jeweilige Carbonsäureestergruppe ersetzt ist. Zur Vermeidung von Umesterungen bei der Darstellung bzw. Umkristallisation der Farbstoffe arbeitet man zweckmässig in den zugehörigen Alkoholen oder in inerten Lösungsmitteln (Toluol, Dioxan, Acetonitril), die man nötigenfalls auch vor dem Umkristallisieren wieder abdestilliert, um dann aus unpolaren Solventien (Toluol/Cyclohexan, Methylcyclohexan) umzukristallisieren.

Die so hergestellten Farbstoffe weisen ähnliche koloristische Eigenschaften wie der zugehörige Malodinitril-Farbstoff auf, wohingegen die Nuancen durchweg etwas grünsticher ausfallen. Einige Beispiele sind in Tabelle 1 unter Angabe des Farbtons auf Polyester- und Cellulosetriacetatfasern aufgeführt.

Tabelle 1

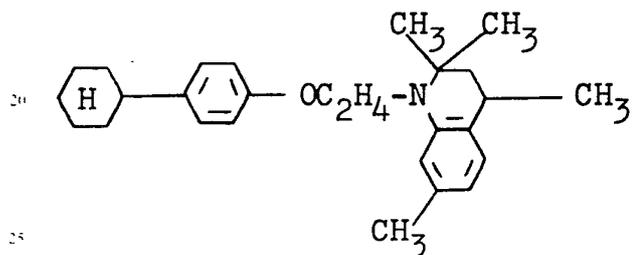
Styrylfarbstoffe der Formel



| Beispiel Nr. | Z   | Farbton auf Polyester |
|--------------|---|-----------------------|
| 2            | COOCH <sub>3</sub>  | grünstichiges Gelb    |
| 3            | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                  | grünstichiges Gelb    |
| 4            | COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                  | grünstichiges Gelb    |
| 5            | COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)                              | grünstichiges Gelb    |
| 6            | COOCH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | grünstichiges Gelb    |
| 7            | COO-  | grünstichiges Gelb    |
| 8            | COOCH <sub>2</sub> -  | grünstichiges Gelb    |
| 9            | COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | grünstichiges Gelb    |
| 10           | COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | grünstichiges Gelb    |
| 11           | COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -                                | grünstichiges Gelb    |

Der für die Herstellung der Farbstoffe der Beispiele 1 bis 11 eingesetzte Aldehyd wird folgendermassen gewonnen:

a) 12,7 Teile Natrium werden in 800 Volumteilen Äthanol gelöst, 97 Teile 4-Cyclohexylphenol und 120 Teile N-β-Chloräthyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (aus der N-β-Hydroxyäthyl-Verbindung in üblicher Weise durch Umsetzung mit Phosphoroxchlorid bei 80–90° C dargestellt; vgl. US-Patentschriften 3 247 211 und 3 453 280) hinzugefügt. Nach 6-stündigem Erhitzen des Gemisches zum Rückfluss ist die β-Chloräthyl-Verbindung praktisch vollständig umgesetzt (Dünnschichtchromatographie). Man lässt erkalten, entfernt das abgeschiedene NaCl durch Filtration, wäscht es mit Alkohol und dampft das Filtrat ein. Der ölige Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und die Lösung zur Beseitigung überschüssigen 4-Cyclohexylphenols mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Nach Neutralwaschen wird die Chloroformlösung durch Destillation vollständig vom Lösungsmittel befreit. Es verbleiben 177 Teile Base der Formel



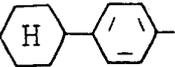
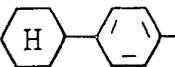
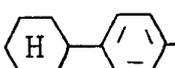
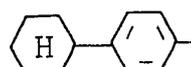
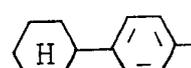
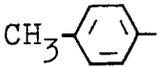
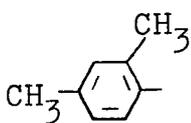
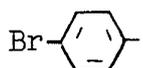
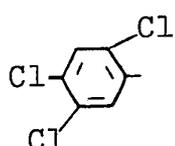
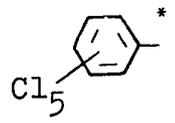
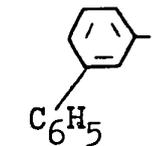
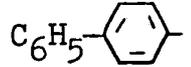
in Form eines bräunlichen Öls, das durch sein Massenspektrum charakterisiert (Molekulargewicht berechnet und gefunden bei  $m/e = 391$ ) und ohne besondere Reinigung zur Farbstoffsynthese eingesetzt wird.

b) 176,5 Teile der rohen Base nach a) werden in 110 Teilen Dimethylformamid gelöst, 92 Teile Phosphoroxchlorid unter Kühlung bei 40–50° C zugetropft und das Gemisch anschliessend 15 Stunden bei 50–60° C gerührt. Das Produkt der Vilsmeier-Formylierung wird darauf in üblicher Weise durch Austragen auf Eis, durch Alkalinisieren mit konzentrierter Natronlauge, Extrahieren mit Chloroform und durch Neutralwaschen der Chloroformlösung und Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert. Man erhält ca. 160 Teile rohen Aldehyd in Form eines bräunlichen Öls, das ohne weitere Reinigung zur Farbstoffherstellung geeignet ist. Das berechnete Molekulargewicht des Aldehyds wird massenspektroskopisch bestätigt ( $m/e = 419$ ).

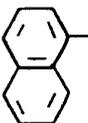
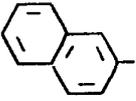
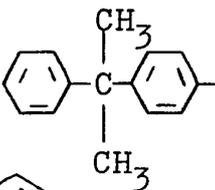
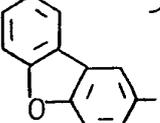
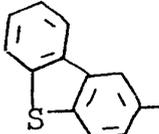
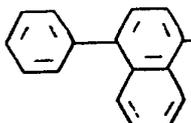
Andere N-Aryloxyalkyl-tetrahydrochinolin-6-aldehyde können wie vorstehend, ausgehend von den meist literaturbekannten oder nach literaturbekannten Methoden dargestellten N-Hydroxyalkyl-tetrahydrochinolinen, in grosser Vielfalt hergestellt und erfindungsgemäss zu wertvollen Styrylfarbstoffen umgesetzt werden. In der folgenden Tabelle 2 sind derartige Beispiele und die Nuance ihrer Ausfärbungen auf Polyester- und Cellulosetriacetatfasern zur Erläuterung zusammengestellt.

Tabelle 2

Styrylfarbstoffe der Formel III

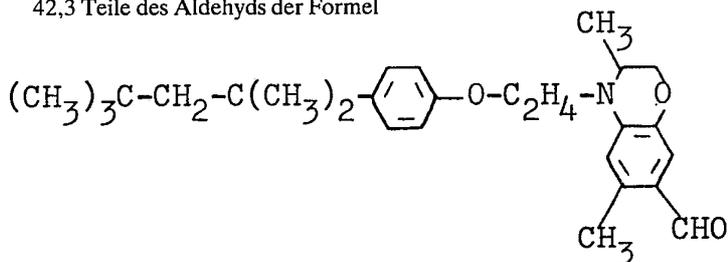
| Beispiel | A   | B'  | V <sub>1,2,3,4</sub> | Y'               | Z  | Farbton      |
|----------|---|---|----------------------|------------------|--|--------------|
| 12       |    | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | 2,2,4-Trimethyl      | H                | CN   | grünst.-Gelb |
| 13       |    | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | 2-Methyl             | CH <sub>3</sub>  | CN   | grünst.-Gelb |
| 14       |    | $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$              | 2-Methyl             | CH <sub>3</sub>  | CN   | grünst.-Gelb |
| 15       |    | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | 2,2,4-Trimethyl      | OCH <sub>3</sub> | CN   | grünst.-Gelb |
| 16       |    | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | 2,2,4-Trimethyl      | Cl               | CN   | grünst.-Gelb |
| 17       |    | $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$     | 2-Methyl             | H                | CN   | grünst.-Gelb |
| 18       |   | $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2-\text{OCH}_3 \end{array}$ | 2,2,4-Trimethyl      | CH <sub>3</sub>  | CN   | grünst.-Gelb |
| 19       |  | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -  | 2,2,4-Trimethyl      | H                | CN   | grünst.-Gelb |
| 20       |  | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -  | 2,2,4-Trimethyl      | CH <sub>3</sub>  | COOCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | grünst.-Gelb |
| 21       |  | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -  | 2,2,4-Trimethyl      | CH <sub>3</sub>  | CN   | grünst.-Gelb |
| 22       |  | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -  | 2,2,4-Trimethyl      | CH <sub>3</sub>  | CN   | grünst.-Gelb |
| 23       |  | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -  | 2,2,4-Trimethyl      | H                | CN   | grünst.-Gelb |
| 24       |  | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -  | 2,2,4-Trimethyl      | CH <sub>3</sub>  | CN   | grünst.-Gelb |

\*Dieses Symbol steht für Pentachlorphenyl

| Beispiel | A   | B'  | V <sub>1,2,3,4</sub>         | Y'              | Z  | Farbton      |
|----------|---|---|------------------------------|-----------------|----|--------------|
| 25       | $C_6H_5-C_2H_4$ -                                  | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -              | 2-Methyl                     | CH <sub>3</sub> | CN | grünst.-Gelb |
| 26       | $C_6H_5-O$ -                                       | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -              | 2,2,4-Trimethyl              | CH <sub>3</sub> | CN | grünst.-Gelb |
| 27       | $C_2H_5-O$ -                                       | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -              | 2,2,4-Trime-<br>thyl-3-chlor | H               | CN | grünst.-Gelb |
| 28       | $C_2H_5S$ -                                        | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -              | 2-Methyl                     | CH <sub>3</sub> | CN | grünst.-Gelb |
| 29       | $(CH_3)_3C$ -                                      | -CH-CH <sub>2</sub> -<br> <br>CH <sub>3</sub> | 2-Methyl                     | CH <sub>3</sub> | CN | grünst.-Gelb |
| 30       | $(CH_3)_3C-CH_2-$<br><br>$-C(CH_3)_2$ -            | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -           | 2-Methyl                     | H               | CN | grünst.-Gelb |
| 31       |    | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -           | 2,2,4-Trimethyl              | CH <sub>3</sub> | CN | grünst.-Gelb |
| 32       |    | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -           | 2,2,4-Trimethyl              | CH <sub>3</sub> | CN | grünst.-Gelb |
| 33       | $C_6H_5-S$ -                                     | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -           | 2,2,4-Trimethyl              | H               | CN | grünst.-Gelb |
| 34       |    | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -           | 2-Methyl                     | CH <sub>3</sub> | CN | grünst.-Gelb |
| 35       |    | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -           | 2-Methyl                     | CH <sub>3</sub> | CN | grünst.-Gelb |
| 36       |    | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -           | 2-Methyl                     | CH <sub>3</sub> | CN | grünst.-Gelb |
| 37       |    | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -           | 2-Methyl                     | CH <sub>3</sub> | CN | grünst.-Gelb |
| 38       |    | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -           | 2-Methyl                     | CH <sub>3</sub> | CN | grünst.-Gelb |
| 39       | $C_6H_5CH_2O$ -  [-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |   | 2-Methyl                     | CH <sub>3</sub> | CN | grünst.-Gelb |

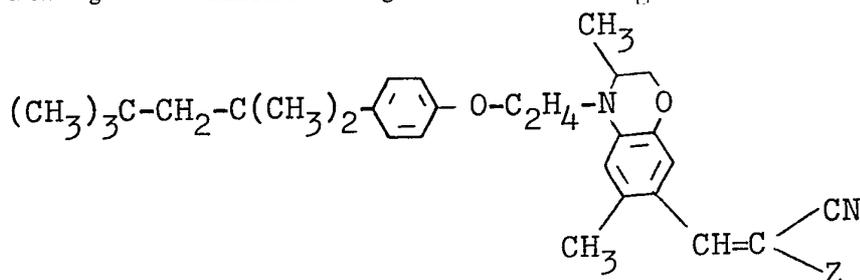
## Beispiel 40

42,3 Teile des Aldehyds der Formel



werden analog Beispiel 1 mit 7 Teilen Malodinitril unter Zusatz von 0,5 Teilen Piperidin in 400 Volumteilen Methanol durch ca. 2-stündiges Kochen zum Rückfluss umgesetzt. Man isoliert nach

Erkalten in üblicher Weise ca. 42–43 Teile des Farbstoffs der Formel



worin Z = CN ist. Das massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewicht,  $m/e = 471$ , entspricht dem für diesen Farbstoff berechneten. Er färbt Polyestermaterialien und Cellulosetriacetatfasern in klaren, etwas grünstichigen Gelbtönen. Diese Färbungen zeichnen sich durch sehr gute Licht-, Nass-, Sublimier- und Allgemeinechtheiten aus. Hervorragend ist die Färbestabilität des Farbstoffs im neutralen bis mässig basischen pH-Bereich, selbst noch bei pH 9–10.

und ohne besondere Reinigung zur Farbstoff-Synthese eingesetzt. Zum gleichen Aldehyd gelangt man bei ebenfalls hoher Ausbeute, indem man N-( $\beta$ -Chloräthyl)-3,6-dimethyl-benzomorpholin-7-aldehyd ca. 8 Stunden in Chlorbenzol mit der mindestens äquimolaren Menge Natrium-4-isooctylphenolat bei 140–150° C umsetzt, nach dem Erkalten vom abgeschiedenen Salz abfiltriert und das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation vollständig entfernt.

Durch Kondensation des gleichen Aldehyds mit Cyanessigsäureestern, Z-CH<sub>2</sub>-CN, an Stelle von Malodinitril kann man bei Beachtung der diesbezüglich unter Beispiel 1 genannten besonderen Bedingungen ebenfalls wertvolle verkochungsbeständige Styrylfarbstoffe erhalten, die Polyester- und Cellulosetriacetatfasern mit vergleichbaren Echtheiten, jedoch geringfügig grünstichiger gelb anfärben. Eine Auswahl zeigt Tabelle 3 unter Angabe des Farbtons auf Polyesterfasern.

Zum Farbstoff des Beispiel 40 gelangt man, ausgehend von 4-( $\beta$ -Chloräthyl)-3,6-dimethyl-7-( $\beta,\beta$ -dicyanvinyl)-benzomorpholin (vgl. US-Patentschrift 3 453 270), auch auf folgende Weise: 23 Teile trockenes Natrium-4-isooctylphenolat und 30 Teile 4-( $\beta$ -Chloräthyl)-3,6-dimethyl-7-( $\beta,\beta$ -dicyanvinyl)-benzomorpholin werden in 200 Volumteilen trockenem Chlorbenzol (oder N-Methylpyrrolidon) ca. 4–6 Stunden bei 130–140° C gerührt, bis der  $\beta$ -Chloräthyl-Farbstoff laut Chromatogramm praktisch vollständig umgesetzt ist. Nach Erkalten wird die Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, mit Bleicherde geklärt und das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation entfernt. Der zunächst ölige Rückstand wird beim Behandeln mit Äthanol kristallin. Man saugt das Produkt ab, wäscht es mit Äthanol und danach mit Wasser und erhält durch Trocknen ca. 34 Teile Farbstoff der erwarteten Struktur.

Tabelle 3

| Beispiel | Z   | Farbton auf Polyesterfasern |
|----------|---|-----------------------------|
| 41       | COOCH <sub>3</sub>  | grünstichiges Gelb          |
| 42       | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                | grünstichiges Gelb          |
| 43       | COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (i)                            | grünstichiges Gelb          |
| 44       | COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)                            | grünstichiges Gelb          |
| 45       | COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | grünstichiges Gelb          |
| 46       | COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN                             | grünstichiges Gelb          |
| 47       | COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  | grünstichiges Gelb          |

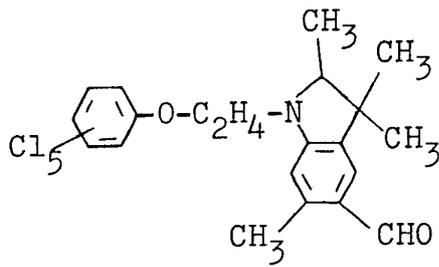
Der in den Beispielen 40–47 verwendete Aldehyd wird ausgehend von N-( $\beta$ -Hydroxyäthyl)-3,6-dimethyl-benzomorpholin (vgl. US-Patentschrift 3 453 270) analog der unter Beispiel 1 a) und b) mitgeteilten Verfahrensweise als Öl gewonnen

Durch Wahl entsprechend substituierter Benzomorpholine und Oxalkylierungsmittel kann man analog der US-Patentschrift 3 453 270 leicht eine Vielzahl von N-Hydroxyalkyl-benzomorpholinen als Ausgangsverbindungen für die Synthese weiterer wertvoller Styrylfarbstoffe gemäss den Beispielen 40–47 erhalten. Zur Erläuterung sind in der folgenden Tabelle 4 solche Beispiele von Farbstoffen zusammengestellt. Sie geben auf Polyester- und Cellulosetriacetatfasern ebenfalls brillante grünstichig-gelbe Färbungen von guten Licht-, Nass-, Sublimier- und Allgemeinechtheiten bei gleichzeitig hervorragenden Verkochungsbeständigkeiten in neutralen bis mässig basischen Färbädern (bis pH 9–10).

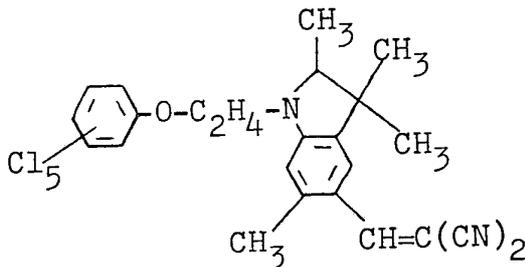
Tabelle 4  
Farbstoffe der Formel IV

| Beispiel | A | B'   | W <sub>1,2,3,4</sub>            | Y'                            | Z                                | Farbton auf Polyesterfasern |
|----------|---|--|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| 48       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -   | 3-Methyl                        | CH <sub>3</sub>               | CN                               | grünst.-Gelb                |
| 49       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -   | 2,2,3-Trimethyl                 | CH <sub>3</sub>               | CN                               | grünst.-Gelb                |
| 50       |   | -CH-CH <sub>2</sub> -<br> <br>CH <sub>3</sub>                                  | 3-Methyl                        | CH <sub>3</sub>               | CN                               | grünst.-Gelb                |
| 51       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -   | 3-Methyl                        | OCH <sub>3</sub>              | CN                               | grünst.-Gelb                |
| 52       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -   | 3-Methyl                        | H                             | CN                               | grünst.-Gelb                |
| 53       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -   | 3-Methyl                        | Cl                            | CN                               | grünst.-Gelb                |
| 54       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -   | 3-Methyl                        | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CN                               | grünst.-Gelb                |
| 55       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -   | 3-Methyl                        | CH <sub>3</sub>               | CN                               | grünst.-Gelb                |
| 56       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -   | 3-Methyl                        | H                             | CN                               | grünst.-Gelb                |
| 57       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -   | 2,2,3-Trimethyl                 | H                             | CN                               | grünst.-Gelb                |
| 58       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -   | 3-Methyl                        | H                             | CN                               | grünst.-Gelb                |
| 59       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -   | 3-Methyl                        | H                             | CN                               | grünst.-Gelb                |
| 60       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -   | 3-Methyl                        | CH <sub>3</sub>               | CN                               | grünst.-Gelb                |
| 61       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -   | 3-Methyl                        | CH <sub>3</sub>               | CN                               | grünst.-Gelb                |
| 62       |   | -CH-CH <sub>2</sub> -<br> <br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                    | 3-Methyl                        | H                             | CN                               | grünst.-Gelb                |
| 63       |   | -CH-CH <sub>2</sub> -<br> <br>CH <sub>2</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 3-Methyl                        | CH <sub>3</sub>               | CN                               | grünst.-Gelb                |
| 64       |   | -CH-CH <sub>2</sub> -<br> <br>CH <sub>3</sub>                                  | 2,2,3-Trimethyl                 | CH <sub>3</sub>               | CN                               | grünst.-Gelb                |
| 65       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -   | 3-Methyl                        | CH <sub>3</sub>               | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | grünst.-Gelb                |
| 66       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -   | 3-Äthyl                         | H                             | CN                               | grünst.-Gelb                |
| 67       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -   | 3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub>               | CN                               | grünst.-Gelb                |
| 68       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -   | 3-Methyl                        | CH <sub>3</sub>               | CN                               | grünst.-Gelb                |

Beispiel 69  
50 Teile des Aldehyds der Formel



und 7 Teile Malodinitril werden in 400 Volumteilen Äthanol unter Zusatz von 0,5 Teilen Piperidin analog Beispiel 1 durch 4-stündiges Erhitzen zum Rückfluss zum Farbstoff kondensiert. Man isoliert auf übliche Weise 44,5 Teile Produkt der Formel



als gelbes kristallines Pulver, welches durch Umkristallisieren aus Butanol unter Zusatz von Bleicherde weiter gereinigt werden kann und dann bei 183–185° C schmilzt. Der Farbstoff färbt Polyester- und Celluloseacetatfasern mit grünstichig-gelber Nuance und besitzt eine ausgezeichnete Färbeständigkeit im neutralen bis mässig basischen pH-Bereich, selbst bei pH 9–10. Die Färbungen zeigen gute Licht-, Nass-, Sublimier- und Allgemeineigenschaften.

Tabelle 6  
Styrylfarbstoffe der Formel II

| Beispiel | A | B'  | U <sub>1,2,3,4</sub> | Y'              | Z  | Farbton auf Polyesterfasern |
|----------|---|---|----------------------|-----------------|----|-----------------------------|
| 76       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -                                | 2,3,3-Trimethyl      | H               | CN | grünstichig Gelb            |
| 77       |   | -CH-CH <sub>2</sub> -   | 2,3,3-Trimethyl      | CH <sub>3</sub> | CN | grünstichig Gelb            |
| 78       |   | -CH-CH <sub>2</sub> -<br> <br>CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub> | 2,3,3-Trimethyl      | CH <sub>3</sub> | CN | grünstichig Gelb            |
| 79       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -                                | 2-Methyl             | H               | CN | grünstichig Gelb            |
| 80       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -                                | 2,3,3-Trimethyl      | CH <sub>3</sub> | CN | grünstichig Gelb            |
| 81       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -                                | 2,3,3-Trimethyl      | CH <sub>3</sub> | CN | grünstichig Gelb            |
| 82       |   | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -                                | 2,3,3-Trimethyl      | CH <sub>3</sub> | CN | grünstichig Gelb            |

Wird der Aldehyd dieses Beispiels statt mit Malodinitril mit Cyanessigsäureestern, Z-CH<sub>2</sub>-CN, in analoger Weise umgesetzt, so erhält man in der Regel weitere wertvolle Styrylfarbstoffe von ähnlichen koloristischen Eigenschaften. Einige derartige Beispiele enthält die folgende Tabelle 5 unter Angabe des Farbtons auf Polyesterfasern.

Tabelle 5

| Beispiel | Z   | Farbton auf Polyesterfasern |
|----------|---|-----------------------------|
| 70       | COOCH <sub>3</sub>  | sehr grünstichiges Gelb     |
| 71       | COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                | sehr grünstichiges Gelb     |
| 72       | COOCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                | sehr grünstichiges Gelb     |
| 73       | COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN                             | sehr grünstichiges Gelb     |
| 74       | COOC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OCH <sub>3</sub>               | sehr grünstichiges Gelb     |
| 75       | COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | sehr grünstichiges Gelb     |

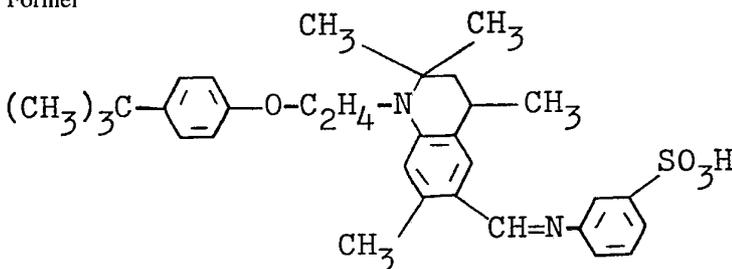
Zur Darstellung des Aldehyds für die Beispiele 69–75 setzt man Natrium-pentachlorphenolat in äthanolischer Lösung analog Beispiel 1 a) mit N-β-Chloräthyl-2,3,3,6-tetramethyl-indolin durch 8-stündiges Rückflusskochen zur N-β-(Pentachlorphenoxy)-äthyl-Base um, die gemäss Beispiel 1 b) in 5-Stellung nach Vilsmeier formyliert wird. Base und Aldehyd fallen ölig an und werden ohne weitere Reinigung verwendet.

Andere N-Aryloxyalkyl-indolin-5-aldehyde sind im allgemeinen auf analoge Weise leicht zugänglich und werden erfindungsgemäss ebenfalls zu wertvollen Styrylfarbstoffen umgesetzt, die ähnlich hervorragende Färbeständigkeiten und ähnlich gute koloristische Eigenschaften beim Färben von Polyester- und Cellulosetriacetatfasern zeigen, wie die vorhergehenden Beispiele 69–75. In der folgenden Tabelle 6 sind einige Farbstoffe dieses Typs zusammengestellt.

| Beispiel | A  | B'   | V <sub>1,2,3,4</sub> | Y'                     | Z  | Farbton auf Polyesterfasern |
|----------|--|--|----------------------|------------------------|----|-----------------------------|
| 83       |  | $-\text{CH}-\text{CH}_2-$<br> <br>$\text{C}_6\text{H}_5$ | 2,3,3-Trimethyl      | $\text{CH}_3$          | CN | grünstichig Gelb            |
| 84       | $\text{C}_6\text{H}_5$ -                 | $-\text{C}_2\text{H}_4-$                                 | 2,3,3-Trimethyl      | H                      | CN | grünstichig Gelb            |
| 85       | $\text{C}_6\text{H}_5$ -                 | $-\text{C}_2\text{H}_4-$                                 | 2,3,3-Trimethyl      | $\text{CH}_3$          | CN | grünstichig Gelb            |
| 86       | $\text{C}_6\text{H}_5$ -O-               | $-\text{C}_2\text{H}_4-$                                 | 2,3,3-Trimethyl      | $\text{CH}_3$          | CN | grünstichig Gelb            |
| 87       |  | $-\text{C}_2\text{H}_4-$                                 | 2,3,3-Trimethyl      | $\text{C}_2\text{H}_5$ | CN | grünstichig Gelb            |
| 88       |  | $-\text{C}_2\text{H}_4-$                                 | 2,3,3-Trimethyl      | $\text{CH}_3\text{O}$  | CN | grünstichig Gelb            |
| 89       |  | $-\text{C}_2\text{H}_4-$                                 | 2,3,3-Trimethyl      | $\text{CH}_3$          | CN | grünstichig Gelb            |
| 90       | $\text{C}_6\text{H}_5$ - $\text{CH}_2$ - | $-\text{C}_2\text{H}_4-$                                 | 2,3,3-Trimethyl      | $\text{CH}_3$          | CN | grünstichig Gelb            |
| 91       | $\text{Cl}$ -                            | $-\text{C}_2\text{H}_4-$                                 | 2,3,3-Trimethyl      | $\text{CH}_3$          | CN | grünstichig Gelb            |

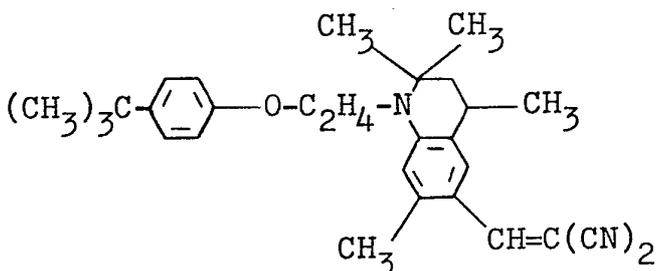
## Beispiel 92

7 Teile Malodinitril und 55 Teile des Azomethins der Formel



hergestellt analog Beispiel 17 der US-Patentschrift 2 583 551 aus N-β-(4-tert.-Butylphenoxy)-äthyl-2,2,4,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, werden in 800 Volumteilen Methanol unter Zusatz von 3 Teilen Piperidin etwa 3 Stunden zum

<sup>55</sup> Sieden erhitzt. Man isoliert und reinigt den abgeschiedenen Farbstoff in üblicher Weise und erhält ca. 32,5 Teile des Farbstoffs der Formel



Dieser kann durch Umkristallisieren aus Äthanol weiter gereinigt werden (Schmelzpunkt 124–125° C). Er besitzt eine hohe Verkochungsbeständigkeit im Färbebad und färbt Polyesterfasern bei guten Licht-, Nass- und Sublimierechtheiten in brillanten grünstichig-gelben Tönen.

Der gleiche Farbstoff kann erhalten werden, wenn man von anderen Azomethinen ausgeht, beispielsweise von denen, die sich an Stelle von Metanilsäure von der Sulfanilsäure, Anthranilsäure oder von Anilin ableiten und analog hergestellt und zum Styrylfarbstoff umgesetzt werden können.