CH 658 771 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 658 771 A5

(51) Int. Cl.[4]: A 01 N 43/90
C 09 B 47/04
D 06 L 3/12

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

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 2609/84

(22) Anmeldungsdatum: 28.05.1984

(24) Patent erteilt: 15.12.1986

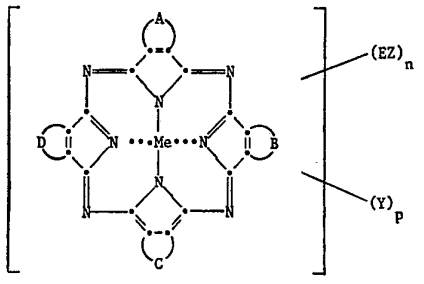
(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.12.1986

(73) Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

(72) Erfinder:
Reinert, Gerhard, Dr., Allschwil
Hölzle, Gerd, Dr., Liestal
Graf, Gregor, Dr., Basel

(54) Azaphthalocyanine und deren Verwendung als Photoaktivatoren.

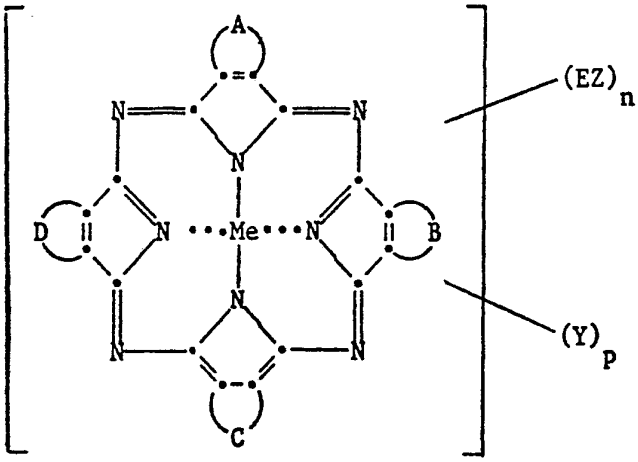
(57) Es werden neue Azaphthalocyanine beschrieben, die der Formel



entsprechen,
worin Me ein Zentralatom oder eine Zentralatomgruppierung auf Basis von Al(III), Zn(II), Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(IV),
E eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe,
Z ein Kation
Y einen nicht wasserlöslichmachenden neutralen Substituenten,
n Null oder eine beliebige Zahl von 1 bis 6 und p Null oder eine beliebige Zahl von 1 bis 6 bedeuten, wobei die im Molekül vorhandenen Gruppen EZ und Y jeweils gleich oder verschieden sein können und die Summe n + p höchstens 8 beträgt und
A, B, C und D unabhängig voneinander für die Ergänzung zu einem Benzolring oder einem 5- oder 6-gliedrigen, ein oder zwei Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Ring stehen, wobei mindestens ein ankondensierter Ring A, B, C oder D ein heterocyclischer Ring ist und wobei heterocyclische Ringe A, B, C oder D einen anellierten Benzo- oder Naphthoring und die Benzolringe einen anellierten Benzo- oder Naphtho- oder aromatischen 5- oder 6-gliedrigen, ein oder zwei Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Ring tragen können. Die neuen Verbindungen können als Photoaktivatoren, insbesondere zum Bleichen von Textilien ausserhalb der Textilindustrie und zum Bekämpfen von Mikroorganismen in oder auf organischen oder anorganischen Substraten, verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Azaphthalocyanine der Formel



worin Me ein Zentralatom oder eine Zentralatomgruppierung auf Basis von Al(III), Zn(II), Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(IV),

E eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe,

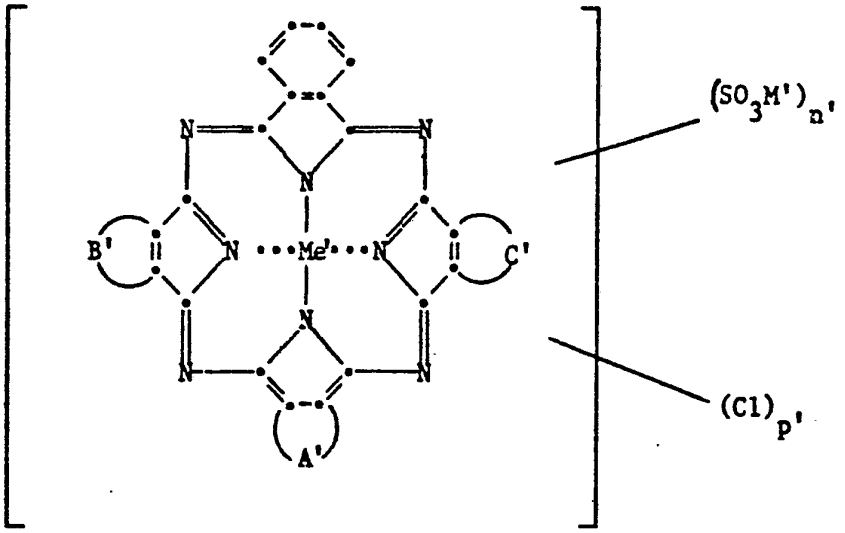
Z ein Kation,

Y einen nicht wasserlöslichmachenden neutralen Substituenten,

n Null oder eine Zahl von 1 bis 6 und p Null oder eine Zahl von 1 bis 6 bedeuten, wobei die im Molekül vorhandenen Gruppen EZ und Y jeweils gleich oder verschieden sein können und die Summe n + p höchstens 8 beträgt und

A, B, C und D unabhängig voneinander für die Ergänzung zu einem Benzolring oder einem 5- oder 6-gliedrigen, ein oder zwei Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischer Ring stehen, wobei mindestens ein ankondensierter Ring A, B, C oder D ein heterocyclischer Ring ist und wobei heterocyclische Ringe A, B, C oder D einen anellierten Benzo- oder Naphthoring und die Benzolringe einen anellierten Benzo- oder Naphtho- oder aromatischen 5- oder 6-gliedrigen, ein oder zwei Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Ring tragen können.

2. Azaphthalocyanine nach Anspruch 1 der Formel



worin B′ die Ergänzung zu 2,3- oder 3,4-Pyridino, A′ und/oder C′ die Ergänzung zu Benzo bzw. falls nur eines dieser beiden Symbole Benzo das andere die Ergänzung zu 2,3- oder 3,4-Pyridino, M′ Wasserstoff, Natrium, Kalium oder Ammonium, n′ eine Zahl von 1 bis 3, p′ Null oder die Zahl 1 oder 2 und Me′ ein Zentralatom oder eine Zentralatomgruppierung auf Basis von Zn(II), Al(III) oder Ge(IV) bedeuten.

3. Photosensibilisatoren, Photoaktivatoren und/oder Singlett-Sauerstoff-Produzenten, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein oder mehrere der im Anspruch 1 definierten Azaphthalocyanine enthalten.

4. Antimikrobiell wirksames Mittel und/oder Bleichmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es ein oder mehrere der im Anspruch 1 definierten Azaphthalocyanine enthält.

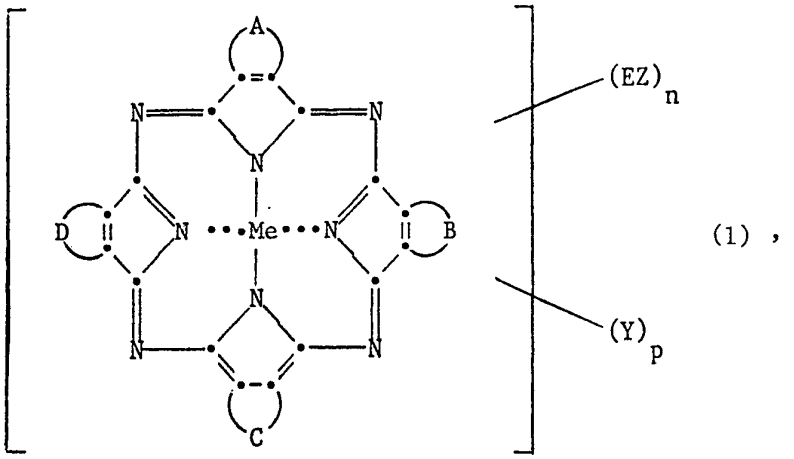
5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es ein oder mehrere der im Anspruch 1 definierten Azaphthalocyanine sowie Waschmittelbestandteile enthält.

6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es einen oder mehrere optische Aufheller aus der Klasse der Distyrylbiphenylsulfonsäuren und deren Salzen und/oder der 4,4′-Bis-(1,2,3-triazol-2-yl)-2,2′-stilbendisulfonsäuren und deren Salzen in einer Menge von 0,005 bis 1,5%, bezogen auf das Gewicht des Gesamtmittels, enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue insbesondere wasserlösliche Azaphthalocyanine, und deren Verwendung als Photoaktivatoren, Photosensibilisatoren und/oder Singlett-Sauerstoff-Produzenten ausserhalb der Textilindustrie sowie antimikrobiell wirksame Mittel, die die neuen Azaphthalocyaninverbindungen enthalten.

Es ist bekannt, dass verschiedene wasserlösliche Phthalocyaninverbindungen, insbesondere solche mit Zink und Aluminium als Zentralatom, photosensibilisierende Wirkung zeigen und daher als Photobleichmittel bzw. antimikrobielle Wirkstoffe verwendet werden können. Siehe dazu, unter anderen, US-A-3 927 967, 4 033 718, 4 166 718 und 4 094 806; DE-A-2 222 829, 2 627 449 und 2 812 261; EP-A-3149, 3371, 3861, 26 744, 35 470, 47 716, 54 992 und 81 462. Die genannten Publikationen beschreiben auch Mittel, die die genannten wasserlöslichen Phthalocyaninverbindungen enthalten.

Die neuen Azaphthalocyanine gemäss vorliegender Erfindung entsprechen der allgemeinen Formel



(1),

worin

Me ein Zentralatom oder eine Zentralatomgruppierung auf Basis von Al(III), Zn(II), Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(IV),

E eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe,

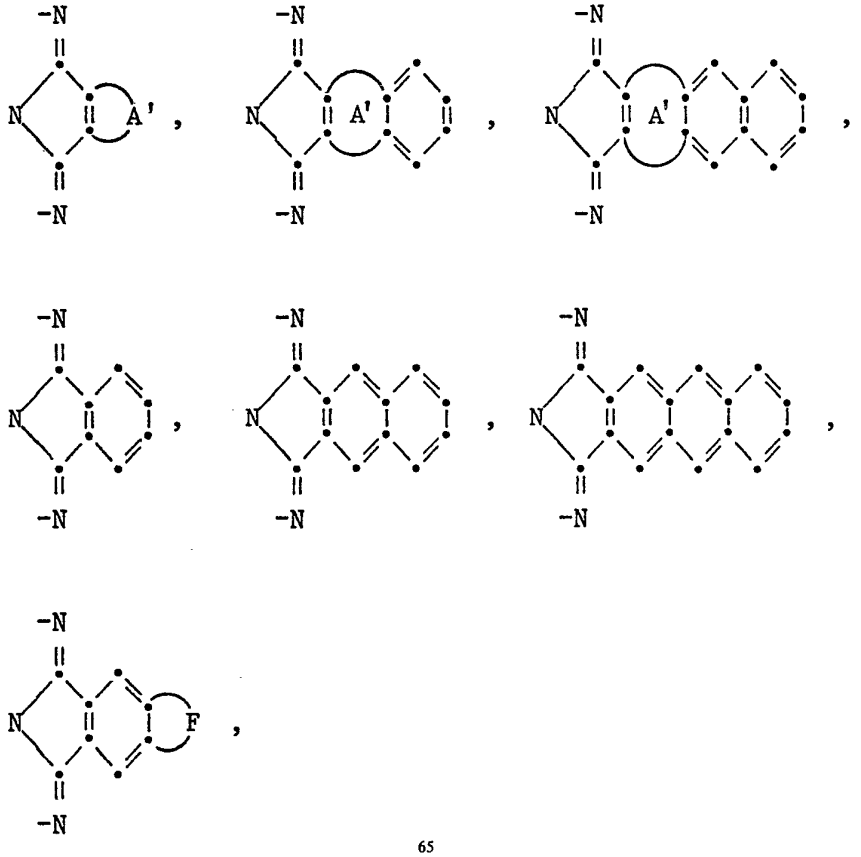
Z ein Kation,

Y einen nicht wasserlöslichmachenden neutralen Substituenten,

n Null oder eine Zahl von 1 bis 6 und p Null oder eine Zahl von 1 bis 6 bedeuten, wobei die im Molekül vorhandenen Gruppen EZ und Y jeweils gleich oder verschieden sein können und die Summe n + p höchstens 8 beträgt und

A, B, C und D unabhängig voneinander für die Ergänzung zu einem Benzolring oder einem 5- oder 6-gliedrigen, ein oder zwei Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Ring stehen, wobei mindestens ein ankondensierter Ring A, B, C oder D ein heterocyclischer Ring ist und wobei heterocyclische Ringe A, B, C oder D einen anellierten Benzo- oder Naphthoring und die Benzolringe einen anellierten Benzo- oder Naphtho- oder aromatischen 5- oder 6-gliedrigen, ein oder zwei Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Ring tragen können.

Die Zahl der an das Tetraazaporphingerüst ankondensierten stickstoffhaltigen heterocyclischen Ringe beträgt also 1 bis 4. Die Zahl der ankondensierten Benzoringe beträgt somit 3 bis 0. Sowohl Benzo- als auch heterocyclische Ringe können anellierte Benzo- oder Naphthoringe tragen. Die ankondensierten Benzoringe können auch 5- oder 6-gliedrige aromatische, ein oder zwei Stickstoffatome enthaltende heterocyclische Ringe anelliert tragen. Somit sind folgende Teilstrukturen möglich (gezeigt am Beispiel des Ringes A):



worin

A' die Ergänzung zu einem 5- oder 6-gliedrigen, 1 bis 2 Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Ring und

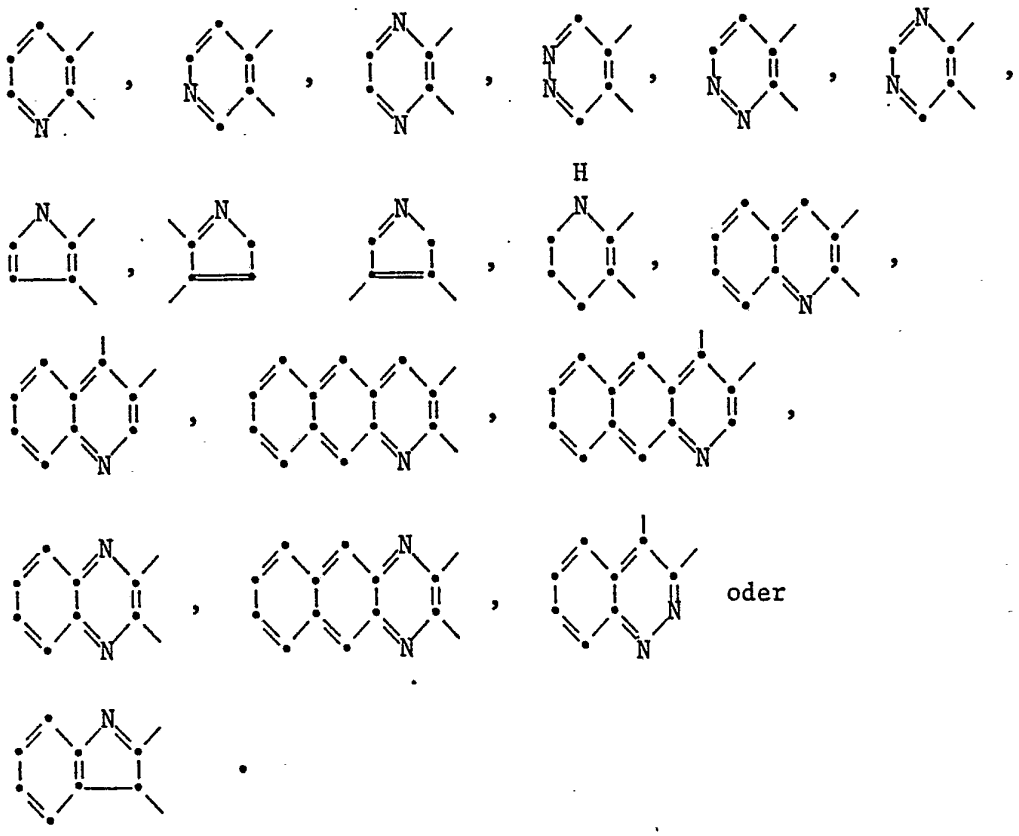
F die Ergänzung zu einem 5- oder 6-gliedrigen aromatischen, ein oder zwei Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Ring ist.

Bevorzugt sind die ankondensierten heterocyclischen Ringe A, B, C und D aromatisch, insbesondere 6-gliedrig. Besonders bevorzugt ist dabei der Pyridinring.

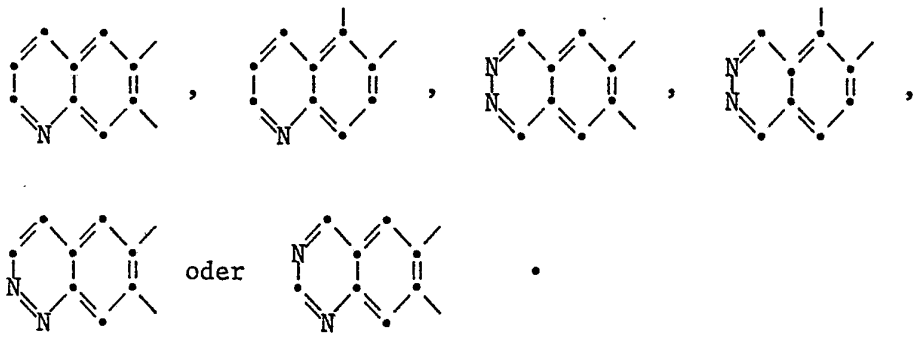
Sofern ankondensierte Benzo- oder heterocyclische Ringe A, B, C und D weitere anellierte Ringe tragen, sind von letzteren Benzoringe bevorzugt. Sofern Bezoringe A, B, C und D anellierte aromatische heterocyclische Ringe tragen, sind von letzteren 6-gliedrige, insbesondere Pyridinringe bevorzugt.

Sofern die Ringe A, B, C und D keine weiteren anellierten Ringe tragen, beträgt die Zahl der heterocyclischen Ringe vorzugsweise 1 oder 2, die restlichen Ringe (3 oder 2) sind dann Benzoringe.

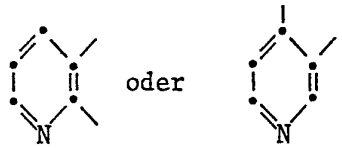
Beispiele für ankondensierte heterocyclische Ringe A, B, C und/oder D (inklusive gegebenenfalls daran anellierte Benzo- oder Naphthoringe) sind solche der Formeln



Beispiele für Benzoringe A, B, C oder/und D, die noch einen aromatischen Stickstoffheterocyclus anelliert enthalten, sind solche der Formeln



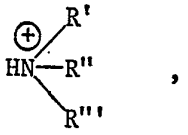
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), worin ein oder zwei Ringe A, B, C und D für



und die übrigen (3 oder 2) für Benzoringe stehen.

Die wasserlöslichmachenden Gruppen E sind an die Ringe A, B, C und/oder D oder an diese anellierte Ringe gebunden. Wie aus der Phthalocyaninchemie bekannt, ist es schwierig, die genaue Stellung der Substituenten zu ermitteln. Die substituierten Phthalocyanine sind, wie auch die erfindungsgemässen Azaphthalocyanine, häufig keine einheitlichen Substanzen, sondern Gemische. Daher ist die im Molekül vorhandene Anzahl der Substituenten (Substitutionsgrad) selten eine ganze Zahl (n, p nicht ganzzahlig). Ebenso ist festzuhalten, dass die einzelnen Substituenten E bzw. Y jeweils gleich oder verschieden sein können, d.h., dass in einem Molekül auch durchaus verschiedene wasserlöslichmachende bzw. neutrale Substituenten vorhanden sein können.

Z bedeutet ein beliebiges Kation zu einer anionischen Gruppe E. Enthält eine Gruppe E mehrere anionische Reste, kann Z die gleiche Wertigkeit wie die Gruppe E haben oder es können entsprechend viele einwertige Gegenionen Z vorhanden sein. Beispiele für Kationen Z sind: Wasserstoffion, Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und unsubstituierte und substituierte Ammoniumionen. Substituierte Ammoniumionen leiten sich beispielsweise von primären, sekundären oder tertiären aliphatischen oder cyclischen Aminen ab. Beispiele hierfür sind Ammoniumionen der Formel



worin

R', R'' und R''' unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls mit Halogen, Hydroxy, Phenyl oder Cyano substituiertes Alkyl (vorzugsweise mit 1–4 C-Atomen) bedeutet, wobei mindestens ein R-Substituent von Wasserstoff verschieden ist. Zwei R-Reste zusammen können auch die Ergänzung zu einem gesättigten 5- oder 6-gliedrigen Stickstoffheterocyclus bilden, der gegebenenfalls noch zusätzlich ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom als Ringglied enthält. Beispiele für solche Heterocyclen sind: Piperidin, Piperazin, Morpholin, Pyrrolidin, Imidazolidin usw.

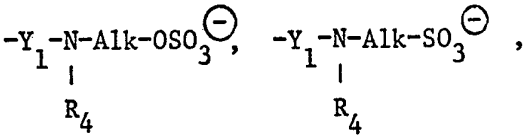
Bevorzugte kationische Gegenionen sind das Wasserstoffion, Alkalimetall- (insbesondere Na^+ und K^+) und Ammoniumionen.

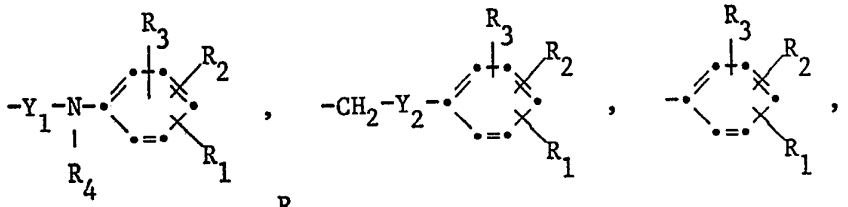
Als wasserlöslichmachende anionische Gruppen E kommen alle anionischen Gruppen oder solche Gruppen enthaltende Reste in Betracht, die den Azaphthalocyaninverbindungen eine hinreichende Wasserlöslichkeit vermitteln, insbesondere solche, die aus der Phthalocyaninchemie bereits bekannt sind.

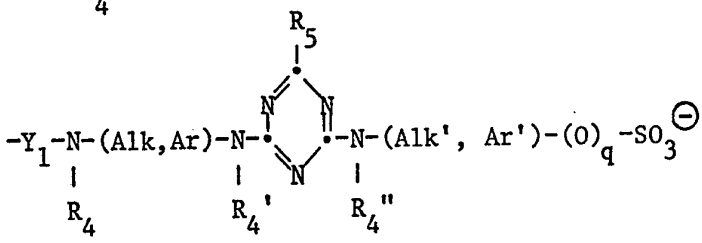
Beispiele für solche anionische wasserlöslichmachende Gruppen sind Sulfo-, Carboxyl-, Phosphat-, Sulfat-, Sulfinyl-, Disulfimid- und Sulfocyanimidgruppen oder eine oder mehrere der vorgenannten Gruppen enthaltende Reste.

Beispielsweise kann E eine oder mehrere der Gruppen der folgenden Formeln bedeuten:

$-SO_3^{\ominus}$, $-COO^{\ominus}$, $-SO_2^{\ominus}$, $-SO_2-Alk-OSO_3^{\ominus}$, $-SO_2-Alk-SO_3^{\ominus}$,







$-SO_2^{\ominus}N-CN$ oder $-SO_2^{\ominus}N-SO_2-R_6$,

worin

R_1, R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Hydroxy, $SO_3^{\ominus}$ oder $COO^{\ominus}$, wobei mindestens einer dieser Substituenten für $SO_3^{\ominus}$ oder $COO^{\ominus}$ steht, R_4, R'_4 und R''_4 unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Wasserstoff, R_5 Wasserstoff oder Halogen, R_6 gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl, Ar und Ar' unabhängig voneinander jeweils einen gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Naphthylrest, Alk und Alk' unabhängig voneinander jeweils eine gegebenenfalls substituierte Alkylengruppe, Y_2 $N-R_4$ oder S, Y_1 $-SO_2-$ oder $-CO-$, vorzugsweise $-SO_2-$, und q 0 oder 1 bedeuten, wobei q im Falle Ar' für 0 steht; Y_1 bedeutet dabei vorzugsweise $-SO_2-$; von den Resten R_1, R_2 und R_3 bedeutet R_1 vorzugsweise $SO_3^{\ominus}$, R_2 vorzugsweise Wasserstoff, $SO_3^{\ominus}$, Alkyl oder Hydroxy, insbesondere Wasserstoff, R_3 vorzugsweise Wasserstoff.

Sofern Phenyl- oder Naphthylringe substituiert sind, enthalten sie beispielsweise 1 bis 3 Substituenten, vorzugsweise einen Substituenten. Beispiele für solche Substituenten sind: Alkyl oder Alkoxy, Nitro, Halogenalkyl, Halogen, Alkoxycarbonyl, Cyano, Alkylsulfonyl, Acylamino, Carboxy und deren Derivate, Sulfo und deren Derivate, Acyloxy, Trifluormethyl, Dialkylamino.

Halogen ist insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor. Als Derivate der Carboxy- und Sulfogruppen sind z.B. deren Salze, Ester und Amide zu nennen.

Sofern Alkylen- oder Alkylgruppen substituiert sind (z.B. Reste R_4, R_6, Alk, Alk'), kommen als Substituenten z.B. folgende in Betracht: Hydroxy, Alkoxy, Halogen, Cyano, Aryl (insbesondere Phenyl oder Naphthyl, gegebenenfalls substituiert wie die aromatischen Gruppen R_6), Carbalkoxy, Aminocarbonyl oder Dialkylamino.

Alkyl-, Alkylen- und Alkoxygruppen haben als solche oder in Alkyl- oder Alkoxygruppen enthaltenden zusammengesetzten Gruppen z.B. 1 bis 8, insbesondere 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome. Alkylreste in Carbonsäureester- oder -amidgruppen oder in Sulfonamidgruppen haben vorzugsweise 1 bis 8 C-Atome. Diese bevorzugten Kettenlängen gelten für alle Alkyl-, Alkylen- und Alkoxygruppen in der vorliegenden Beschreibung, sofern nichts anderes angegeben ist.

R_4 bedeutet vorzugsweise Wasserstoff oder unsubstituiertes Alkyl, insbesondere Wasserstoff. Alkylengruppen (Alk, Alk') sind vorzugsweise unsubstituiert.

Bevorzugte anionische wasserlöslichmachende Gruppen E sind solche der Formeln $-SO_3^{\ominus}$, $-COO^{\ominus}$, $-SO_2^{\ominus}$, $-SO_2^{\ominus}N-CN$ oder $-SO_2^{\ominus}N-SO_2-R_6'$, worin R_6'ür C_1-C_4-Alkyl, Phenyl, (C_1-C_4-Alkyl)phenyl, Chlorphenyl oder Methoxyphenyl steht. Als Kation Z kommt dann vorzugsweise ein Wasserstoff-, Alkalimetall- oder Ammoniumion, insbesondere ein Wasserstoff-, Natrium- oder Ammoniumion in Frage.

Als neutrale, nicht wasserlöslichmachende Substituenten Y sind beispielsweise zu erwähnen: Halogen (z.B. Fluor, Chlor, Brom, Jod, insbesondere Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor), Cyano, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl. Alkylgruppen weisen dabei vorzugsweise 1–6, insbesondere 1–4 C-Atome auf. Sofern solche Alkylgruppen substituiert sind, kommen als Substituenten beispielsweise Hydroxy, Alkoxy, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Carbalkoxy oder Aminocarbonyl in Betracht. Mögliche Substituenten für Phenylgruppen (auch für Phenylalkyl) sind z.B. Alkyl, Alkoxy, Nitro, Halogenalkyl, Halogen, Alkoxycarbonyl, Cyano, Alkylsulfonyl, Acylamino, Acyloxy, Trifluormethyl.

Bevorzugte Substituenten Y sind Halogen (insbesondere Chlor und Brom), Alkyl, Phenyl, Halogenphenyl, Alkylphenyl und Alkoxyphenyl, insbesondere Chlor, Brom, C_1-C_4-Alkyl oder Phenyl.

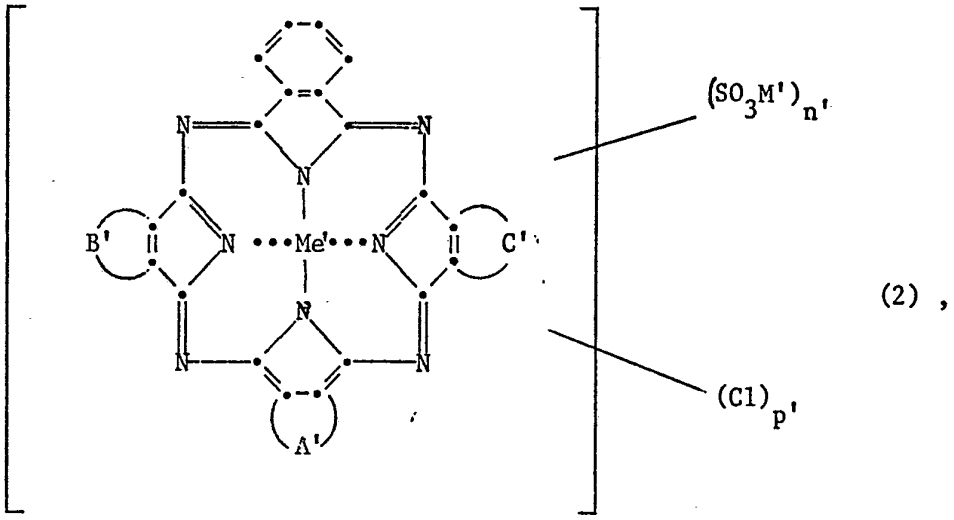
In Formel (1) bedeutet n vorzugsweise eine beliebige Zahl von 1 bis 4, insbesondere von 1 bis 3, und p eine beliebige Zahl von 0 bis 4, insbesondere von 0 bis 2. Die Zahl der wasserlöslichmachenden Substituenten, die im Molekül mindestens vorhanden sein müssen, hängt auch von der Zahl der vorhandenen Substituenten Y ab. Unabhängig davon, ob nicht wasserlöslichmachende Gruppen vorhanden sind oder nicht (p = 0), müssen in jedem Fall so viele wasserlöslichmachende Gruppen im Molekül vorhanden sein, dass eine ausreichende Wasserlöslichkeit gewährleistet ist. Es kann bereits eine Mindestlöslichkeit von 0,001 g/l ausreichend sein, im allgemeinen ist eine solche von 0,1 bis 20 g/l zweckmässig.

Die Indices n und p (sofern p nicht ohnehin null ist), können beliebige Zahlen im angegebenen Bereich darstellen. Wie in der Phthalocyaninchemie üblich, bestehen die einzelnen Produkte häufig aus Mischungen, da bei der Herstellung (z.B. Sulfonierung, Sulfochlorierung, Halogenierung usw.) oft keine einheitlichen Produkte entstehen. Die Indices zeigen daher den «Substitutionsgrad» an, der selbstverständlich nicht ganzzahlig sein muss.

Die erfindungsgemässen Azaphthalocyanine enthalten das Zentralatom Me. Bei Zentralatomen mit Wertigkeiten über 2 sind, wie aus der Phthalocyaninchemie hinreichend bekannt, die freien Valenzen mit einem oder mehreren zusätzlichen Liganden abgesättigt. Aus diesem Grund wurde die Formulierung «eine Zentralatomgruppierung auf Basis von ...» gewählt. Diese zusätzlichen Liganden können z.B. Anionen sein. Diese Anionen können etwa mit den Anionen der jeweiligen Verbindung identisch sein, die zur Herstellung des Komplexes benutzt wurde. Beispiele für solche Anionen sind etwa Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Phosphat-, Hydroxylionen, Ionen von organischen Carbonsäuren (z.B. Acetat-, Formiation) oder Sulfonsäuren (z.B. Tosylation). Einige höherwertige Zentralatome können auch als Oxo-Ionen vorliegen, z.B. ZrO^{2+}, TiO^{2+}, CrO_2^{2+} usw. Alle diese Gruppierungen sind unter dem Begriff «Zentralatom» zu verstehen.

Bevorzugte Zentralatome sind Zn(II), Al(III), Si(IV), P(V), Ti(IV), Sn(IV), Cr(VI), Ga(III), Ge(IV) und Zr(IV), vor allem Zn(II), Al(III), Ti(IV), Ga(III), Ge(IV) und Zr(IV). In besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (1) bedeutet Me Al(III), Zn(II) oder Ge(IV), insbesondere Al(III) oder Zn(II).

Praktisch besonders wichtige erfindungsgemässe Azaphthalocyanine entsprechen der Formel



(2),

worin B' die Ergänzung zu 2,3- oder 3,4-Pyridino, A' und/oder C' die Ergänzung zu Benzo und im Fall «oder» eines dieser beiden Symbole die Ergänzung zu 2,3- oder 3,4-Pyridino, M' Wasserstoff, Natrium, Kalium oder Ammonium, n' eine beliebige Zahl von 1 bis 3, p' eine beliebige Zahl von 0 bis 2 und Me' ein Zentralatom oder eine Zentralatomgruppierung auf Basis von Zn(II), Al(III) oder Ge(IV) bedeuten.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (1) können nach an sich bekannten, in der Phthalocyaninchemie üblichen Verfahren hergestellt werden. Dabei kann im wesentlichen nach drei verschiedenen Methoden vorgegangen werden:

A) In ein die Substituenten EZ und gegebenenfalls Y enthaltendes metallfreies (d.h. kein Zentralatom Me enthaltendes) Azaphthalocyanin (Verbindung der Formel (1) ohne Me) wird das Zentralatom durch Umsetzung mit einer geeigneten Verbindung (z.B. einem Salz) des letzteren eingerührt.

B) Die wasserlöslichmachenden Substituenten werden durch geeignete Reaktionen in die entsprechenden Azaphthalocyanine mit Zentralatom (Azaphthalocyaninpigmente) eingeführt.

C) Die wasserlöslichmachenden Substituenten sind bereits in den für den Aufbau des Azaphthalocyaninringsystems benötigten Ausgangsprodukten (z.B. Phthalsäurean-

hydrid, Phthalodinitril und die entsprechenden Naphthalindicarbonsäurederivate, bzw. Dicarbonsäurederivate der Stickstoffheterocyclen A bis D) enthalten. Der Aufbau des Ringsystems und der Einbau des Zentralatoms erfolgen dann entweder gleichzeitig oder nacheinander durch übliche Verfahren.

Die nicht wasserlöslichmachenden Substituenten können – je nach ihrer Natur – ebenfalls bereits in den Ausgangsprodukten enthalten sein oder sie können nachträglich, z.B. durch Halogenierung, in das aufgebaute Ringsystem eingeführt werden, und zwar vor oder nach dem Einbau des Zentralatoms. Bei manchen Herstellungsverfahren für das Azaphthalocyaninringsystem werden solche Substituenten (z.B. Chlor) auch direkt eingeführt, z.B. bei der Verwendung von Chloriden als Katalysatoren und Salze des einzubauenden Zentralatoms.

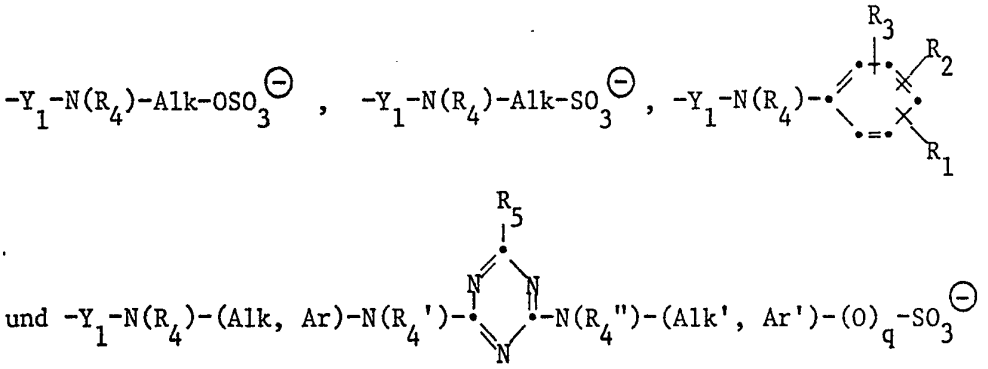
Wird obiges Verfahren A) angewendet, kann man beispielsweise die entsprechend substituierten Azaphthalocyanine ohne Zentralatom mit einer Verbindung des entsprechenden Zentralatoms, z.B. mit einem Salz davon oder auch mit einem Alkoholat, wenn das Zentralatom ein Metall ist, das Alkoholate bildet, umsetzen. Als Lösungsmittel kommen dabei z.B. Gemische aus Wasser und organischen Lösungsmitteln, etwa tertiäre Amine, oder wasserfreie Lösungsmittel wie z.B. Pyridin und Chlorbenzole in Betracht. Erhaltene Metallkomplexe können selbstverständlich auch in andere Metallkomplexe übergeführt werden. Die Verfahrensvariante A) ist z.B. auch in der US-A-4 318 883 beschrieben.

Die Methoden zur Einführung von Substituenten in das Ringsystem (obige Möglichkeit B) sind sehr vielfältig und variieren je nach Art der Substitution. Im folgenden seien nur einige Beispiele für solche Methoden angegeben:

Die Einführung von Sulfonsäuregruppen ($E = SO_3^{\ominus}$) kann beispielsweise durch Sulfonierung, etwa mit Hilfe von Oleum erfolgen. Alternativ können entsprechende unsulfonierte Phthalocyanine auch mit Chlorsulfonsäure zu den entsprechenden Phthalocyaninsulfochloriden umgesetzt und anschliessend zu den Sulfonsäuren hydrolysiert werden. In beiden Fällen können die freien Sulfonsäuregruppen nachträglich in ihre Salze übergeführt werden. Derartige Sulfonierungsmethoden sind z.B. in der US-A-4 318 883 und der EP-A-47 716 beschrieben.

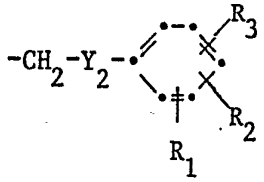
Carboxylgruppen lassen sich in die unsubstituierten Azaphthalocyanine durch Umsetzung mit Phosgen und Aluminiumchlorid und Hydrolyse des gebildeten Säurechlorids oder durch Umsetzung mit Trichloressigsäure einführen. Die Säurechloride können in bekannter Weise auch in andere wasserlösliche Carbonsäurederivate übergeführt werden.

Aus den weiter oben beschriebenen SO_2Cl- bzw. $COCl-$ substituierten Azaphthalocyaninen (erhalten durch Umsetzung mit Chlorsulfonsäure bzw. mit Phosgen und $AlCl_3$) erhält man durch Umsetzung mit entsprechend substituierten aliphatischen oder aromatischen Aminen die mit Sulfonamid- bzw. Carbonsäureamidgruppen vom Typ der Formeln



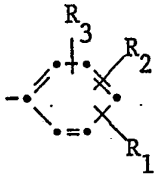
substituierten Verbindung der Formel (1).

Verbindungen der Formel (1), die durch eine Gruppe der Formel



substituiert sind, können durch Chlormethylierung von unsubstituierten metallfreien oder metallisierten Azaphthalocyaninen, z.B. durch Umsetzung mit Paraformaldehyd oder Bis-chlormethyläther und wasserfreiem Aluminiumchlorid in Gegenwart von Triäthylamin, und anschliessender Umsetzung der Chlormethylverbindungen mit entsprechend substituierten Anilinen oder Thiophenolen erhalten werden.

Verbindungen der Formel (1), die mit wasserlöslichmachenden Gruppen der Formel

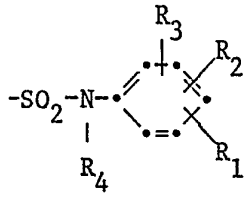


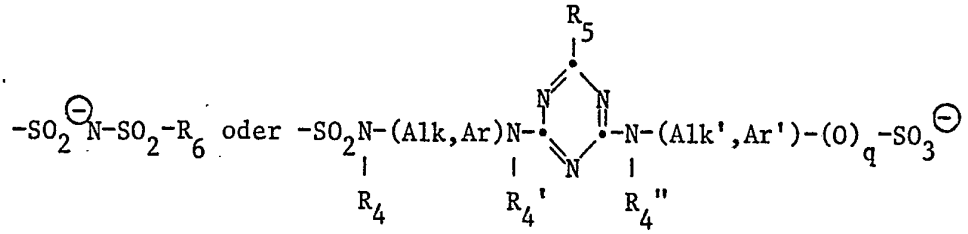
substituiert sind, können beispielsweise erhalten werden, wenn man von entsprechend substituiertem Phthalsäureanhydrid oder Phthalodinitril bzw. den entsprechenden Naphthalindicarbonsäurederivaten und Dicarbonsäurederivaten der Stickstoffheterocyclen A bis D ausgeht und diese in bekannter Weise zum Azaphthalocyaninringsystem umsetzt (siehe unten). Bei Verwendung von substituiertem Dinitril wird dieses z.B., gegebenenfalls zusammen mit einem Metallsalz, geschmolzen oder in Lösung oder Suspension zum Azaphthalocyaninringsystem cyclisiert. Bei Verwendung der entsprechenden Säuren, Anhydride oder Imide wird zusätzlich Harnstoff und gegebenenfalls ein Katalysator, wie z.B. Borsäure oder Ammoniummolybdat vor der Reaktion zugegeben. Auch andere substituierte Azaphthalocyanine, z.B. auch die sulfonierten Azaphthalocyanine, können auf diese Weise erhalten werden.

Die vorstehend genannten Verfahren sind für nicht heterocyclische Phthalocyanine auch in der US-A-4 318 883 beschrieben.

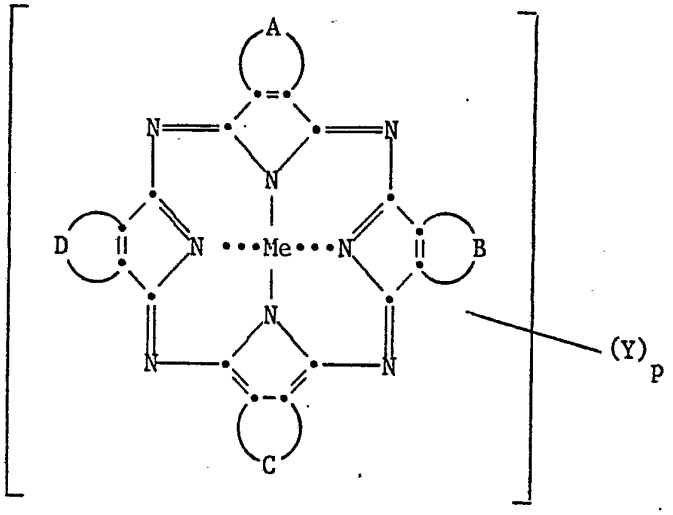
Verbindungen der Formel (1), worin E eine Gruppe der Formel $-SO_2^{\ominus}N-CN$, $-SO_2^{\ominus}N-SO_2-R_6$ oder $-SO_2^{\ominus}$ bedeutet, stellt man beispielsweise her durch Umsetzung des entsprechenden Azaphthalocyanins mit Chlorsulfonsäure und weitere Umsetzung des erhaltenen Sulfochlorids mit Cy-

anamid, bzw. mit Ammoniak und einem Halogenid der Formel $Hal-SO_2-R_6$ (Hal = Halogen, insbesondere Chlor) bzw. mit Hydrazin oder einem Hydrazinderivat. Die entsprechenden Verfahren sind z. B. in der EP-A-81 462 für nichtheterocyclische Phthalocyanine beschrieben.

Bevorzugte Azaphthalocyanine der Formel (1), worin E eine Gruppe der Formel $-SO_3^{\ominus}$, $-SO_2-\underset{\underset{R_4}{|}}{N}-Alk-OSO_3^{\ominus}$, $-SO_2-\underset{\underset{R_4}{|}}{N}-Alk-SO_3^{\ominus}$, , $-SO_2-\overset{\ominus}{N}-CN$,

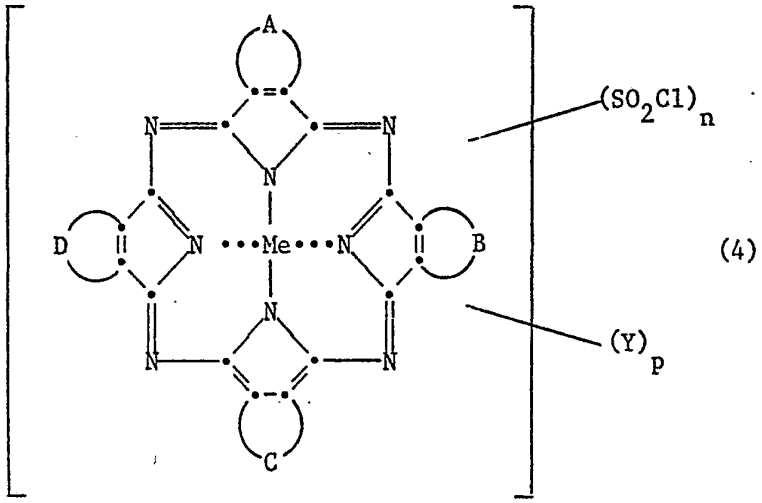


bedeutet, können beispielsweise hergestellt werden, indem man ein Azaphthalocyanin der Formel



(3),

worin die allgemeinen Symbole wie in Formel (1) definiert sind, mit Chlorsulfonsäure zu einem Azaphthalocyanin der Formel

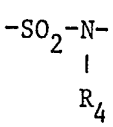


(4)

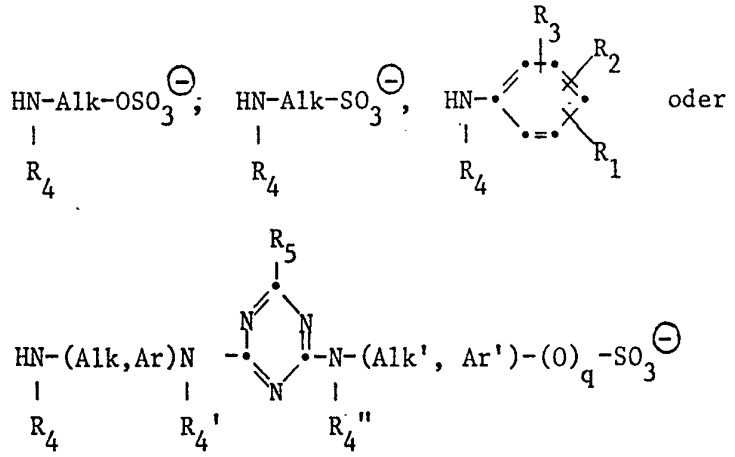
umsetzt und letzteres

a) zur Herstellung von Verbindungen mit $E = -SO_3^{\ominus}$ hydrolysiert,

b) zur Herstellung von Verbindungen mit Substituenten, die die Gruppierung



enthalten, mit einem Amin der Formel

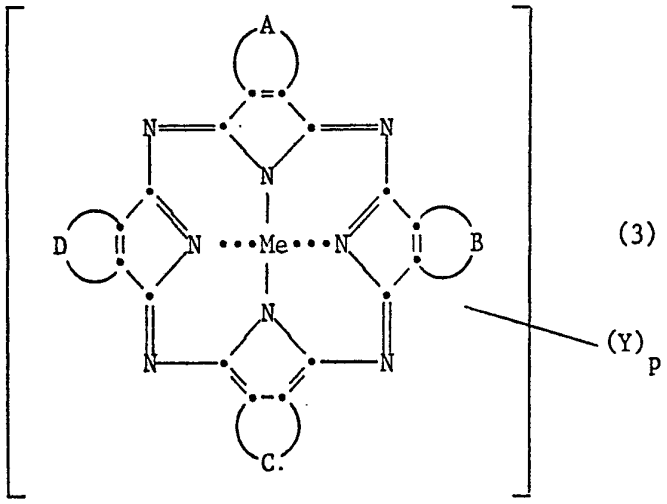


umsetzt,

c) zur Herstellung von Verbindungen mit E = $-SO_2^{\ominus}N-CN$ mit Cyanimid oder einem Salz davon umsetzt oder

d) zur Herstellung von Verbindungen mit E = $-SO_2^{\ominus}N-SO_2-R_6$ mit Ammoniak und das erhaltene Sulfonamid mit einem Halogenid der Formel $Hal-SO_2-R_6$ umsetzt, wobei Hal für ein Halogenatom, insbesondere Chlor, steht.

Variante a) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (1), die Sulfogruppen enthalten, ist bevorzugt. Derartige sulfosubstituierte Azaphthalocyanine der Formel (1) (E = $SO_3^{\ominus}$) können auch dadurch hergestellt werden, dass man ein Azaphthalocyanin der Formel



(3)

mit Oleum sulfoniert.

Bevorzugte Reaktionsbedingungen für obige Variante a) (Sulfochlorierung und anschliessende Hydrolyse) und für die Oleum-Sulfonierung sind beispielsweise in der US-A-4 318 883 und der EP-A-47 716 beschrieben. Bezüglich bevorzugte Reaktionsbedingungen für obige Varianten c) und d) siehe z.B. EP-A-81 462.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (1) zeigen ausgezeichnete photosensibilisierende Eigenschaften und sind hervorragende Singlett-Sauerstoff-Produzenten. Sie können daher erfindungsgemäss als Photosensibilisatoren, Photoaktivatoren (diese beiden Begriffe werden in der Literatur häufig synonym gebraucht) und/oder Singlett-Sauerstoff-Produzenten verwendet werden. Die Anwendungsgebiete sind sehr vielfältig. Die Verbindungen der Formel (1) können überall dort eingesetzt werden, wo photokatalysierte Reaktionen, insbesondere mit Hilfe von Singlett-Sauerstoff, ablaufen sollen. Dies können beispielsweise photokatalysierte Reaktionen in der organischen Chemie sowie auch in der Polymerchemie sein. Die erfindungsgemässen Verbindungen weisen überraschenderweise in mancher Hinsicht bessere bzw. günstigere Eigenschaften auf als bekannte Photoaktivatoren.

Bevorzugt werden die erfindungsgemässen Verbindungen jedoch als photodynamisch wirksame Mittel (d.h. als Mittel, die unter Einwirkung von Licht vor allem gegen Mikroorganismen wirken) und insbesondere als Photobleichmittel verwendet. Sie werden daher beispielsweise zum Bleichen von bzw. Fleckenentfernen aus Textilien und zum Bekämpfen von Mikroorganismen in oder auf organischen oder anorganischen Substraten bzw. zum Schützen derselben vor dem Befall durch Mikroorganismen verwendet, insbesondere als Bleichmittel bzw. antimikrobielle Wirkstoffe in Waschmitteln und Waschlaugen, aber auch als Desinfektionsmittel für Wäsche, feste Oberflächen, Schwimmbecken und Effluenten aus Kläranlagen.

Zur Durchführung einer photosensibilisierten (photoaktivierten) bzw. durch Singlett-Sauerstoff katalysierten Reaktion kann man so vorgehen, dass man ein oder mehrere Azaphthalocyanine der Formel (1) in Gegenwart von Sauerstoff mit dem Medium, in oder an dem die genannte Reaktion stattfinden soll, in Berührung bringt oder in dieses Medium einverleibt und mit Licht bestrahlt.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemässen Verbindungen zum Bleichen von bzw. Fleckenentfernen aus Textilien und zum Bekämpfen von Mikroorganismen in oder auf

organischen oder anorganischen Substraten bzw. zum Schützen derselben vor dem Befall durch Mikroorganismen, in dem man die Textilien bzw. die von Mikroorganismen zu befreienden oder zu schützenden Substrate mit in Formel (1) definierten Azaphthalocyaninen in Gegenwart von Wasser und unter Bestrahlung mit Licht behandelt.

Zur Entfaltung ihrer antimikrobiellen Aktivität benötigen die erfindungsgemässen Phthalocyaninverbindungen die Gegenwart von Sauerstoff und Wasser sowie eine Bestrahlung durch Licht. Man arbeitet daher im allgemeinen in wässrigen Lösungen oder auf feuchten Substraten, als Sauerstoffquelle dient der im Wasser gelöste Sauerstoff oder der Luftsauerstoff.

Die Bestrahlung kann mit einer künstlichen Lichtquelle oder durch Sonnenlicht erfolgen. Gute Wirkung wird z.B. durch Licht im Bereich zwischen etwa 300 und 2500 nm erzielt. So kann beispielsweise mit einer handelsüblichen Glühlampe bestrahlt werden. Die Beleuchtungsintensität kann in weiten Grenzen schwanken. Sie richtet sich nach der Konzentration an Wirkstoff, nach der Beschaffenheit des Substrates bzw. den zusätzlich vorhandenen Stoffen, durch die die Lichtausbeute beeinflusst wird. Als weiterer Parameter kann die Belichtungszeit variiert werden, d.h. bei geringerer Lichtintensität muss für die gleiche Wirkung länger belichtet werden als bei grösserer Intensität. Im allgemeinen sind, je nach Anwendungsgebiet, Belichtungszeiten von einigen Minuten bis zu einigen Stunden möglich.

Wird das Verfahren in einem wässrigen Bad durchgeführt (z.B. Entkeimung von Textilien), kann die Bestrahlung mit Licht entweder direkt im Behandlungsbad durch eine innerhalb oder ausserhalb desselben angebrachte künstliche Lichtquelle erfolgen oder die Substrate können nachträglich in feuchtem Zustande entweder ebenfalls mit einer künstlichen Lichtquelle bestrahlt oder dem Sonnenlicht ausgesetzt werden.

Bereits mit sehr geringen Konzentrationen an Wirksubstanz, z.B. mit 0,001 ppm können gute antimikrobielle Effekte erzielt werden. Bevorzugt ist, je nach Anwendungsgebiet und je nach eingesetztem Azaphthalocyaninderivat, eine Konzentration zwischen 0,005 und 100, vorzugsweise 0,01 und 50 ppm. Da die Wirksubstanzen Farbstoffe sind, ist die obere Konzentrationsgrenze dadurch gegeben, dass bei deren Überschreitung eine unerwünschte Anfärbung der Substrate zu beobachten wäre. Die obere Konzentrationsgrenze ist also durch die Stärke der Eigenfarbe der eingesetzten Mittel begrenzt, kann aber 1000 ppm und mehr betragen.

Die in dem Verfahren eingesetzten Azaphthalocyaninverbindungen der Formel (1) weisen ein ausserordentlich breites Spektrum von Wirksamkeit gegen Mikroorganismen auf. So können durch das Verfahren vor allem grampositive, aber auch gramnegative Bakterien bekämpft werden bzw. verschiedene Substrate vor dem Befall durch diese geschützt werden. Eine Wirkung wird auch gegen Pilze und Hefen beobachtet.

Im Verfahren können zusätzlich wirkungssteigernde Substanzen zugesetzt werden, unter anderem Elektrolyte, z.B. anorganische Salze, etwa Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumacetat, Ammoniumacetat, Alkalimetallphosphate, Alkalimetalltripolyphosphate, insbesondere Natriumchlorid und Natriumsulfat. Diese Salze können den erfindungsgemässen Mitteln oder direkt beim Applikationsverfahren zugesetzt werden, so dass sie in einer Konzentration von vorzugsweise 0,1 bis 10% in der Applikationslösung vorhanden sind.

Aufgrund des erwähnten breiten Wirkungsspektrums gegen Mikroorganismen können die erfindungsgemässen Mittel in einer Reihe von Anwendungsgebieten eingesetzt werden, die nachstehend beispielsweise angeführt sind.

Als wichtige Applikation sei die Entkeimung von Textilien synthetischer oder natürlicher Herkunft erwähnt. So kann Waschgut im Haushalt oder in der Industrie mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens desinfiziert werden. Das Waschgut kann dazu mit wässrigen Lösungen der erfindungsgemässen Phthalocyaninderivate unter Bestrahlung mit Licht in der oben erwähnten Weise behandelt werden. In der Behandlungsflotte kann der Azaphthalocyaninfarbstoff vorteilhaft in einer Konzentration von 0,01 bis 50 mg/l enthalten sein. Die Entkeimung kann mit Vorteil auch zusammen mit dem Waschvorgang durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wird das Waschgut mit einer Waschflotte behandelt, die übliche Waschaktivsubstanzen, ein oder mehrere erfindungsgemässe Azaphthalocyaninderivate und gegebenenfalls anorganische Salze und/oder weitere antimikrobiell wirksame Substanzen enthält. Der Waschvorgang kann dabei manuell, z.B. in einem Bottich oder auch in einer Waschmaschine durchgeführt werden. Die nötige Belichtung kann während des Waschvorganges durch geeignete Lichtquellen erfolgen oder das feuchte Waschgut kann auch nachträglich, z.B. während des Trocknens entweder mit einer geeigneten künstlichen Lichtquelle belichtet oder auch einfach dem Sonnenlicht ausgesetzt werden.

Die Verbindungen der Formel (1) können der Desinfektions- bzw. Bleich- oder Waschflotte direkt zugesetzt werden. Sie können aber auch in Seifen oder Waschmittel eingearbeitet werden, die bekannte Mischungen von Waschaktivsubstanzen, wie beispielsweise Seife in Form von Schnitzeln und Pulver, Synthetika, lösliche Salze von Sulfonsäurehalbestern höherer Fettalkohole, höher und/oder mehrfach alkylsubstituierten Arylsulfonsäuren, Sulfocarbonsäureester mittlerer bis höherer Alkohole, Fettsäureacylaminoalkyl- oder -aminoarylglycerinsulfonate, Phosphorsäureester von Fettalkoholen usw., Aufbaustoffe, sogenannte «Builders», z.B. Alkalipoly- und -polymetaphosphate, Alkalipyrophosphate, Phosphatersatzstoffe, wie Na-Aluminiumsilikate, Polyacrylate usw., und Additive wie Alkalisalze der Carboxymethylcellulose und andere «Soil-redepositionsinhibitoren», ferner Alkalisilikate, Nitrilotriessigsäure, Äthylendiaminotetraessigsäure, Schaumstabilisatoren wie Alkanolamide höherer Fettsäuren sowie gegebenenfalls antistatische Mittel, rückfettende Hautschutzmittel wie Lanolin, Enzyme, Parfüme und Farbstoffe, optische Aufheller, weitere anorganische Salze und/oder weitere antimikrobielle Wirkstoffe bzw. Bleichmittel enthalten.

Ein weiteres Anwendungsgebiet der erfindungsgemässen Mittel ist die Desinfektion von Spitalwäsche, medizinischen Gebrauchs- und Ausrüstungsgegenständen sowie von Böden, Wänden und Mobiliar (Oberflächendesinfektion) im allgemeinen sowie auch besonders in Spitälern. Die Desinfektion von Spitalwäsche kann in der für allgemeines Waschgut oben beschriebenen Weise erfolgen. Die übrigen Gegenstände sowie Boden- und Wandflächen können mit wässrigen Lösungen, die erfindungsgemässe Phthalocyaninverbindungen enthalten, behandelt werden und dabei oder nachträglich mit geeigneten Lichtquellen belichtet werden. Die Desinfektionslösungen können zusätzlich noch waschaktive Substanzen, andere antimikrobiell wirksame Verbindungen und/oder anorganische Salze enthalten.

Zur Oberflächendesinfektion kann beispielsweise auf die betreffende Oberfläche eine wässrige Lösung der erfindungsgemässen Azaphthalocyaninverbindungen aufgebracht werden (z.B. durch Aufsprühen), welche Lösung vorzugsweise etwa 0,001 – 50 ppm an Wirksubstanz enthält. Die Lösung kann auch noch andere übliche Zusätze enthalten, z.B. Netz-, Dispergier- oder Emulgiermittel, Waschaktivsubstanzen und gegebenenfalls anorganische Salze. Die Oberfläche wird nach dem Aufbringen der Lösung einfach dem Sonnen-

licht ausgesetzt oder es kann bei Bedarf zusätzlich mit einer künstlichen Lichtquelle, z.B. einer Glühlampe, bestrahlt werden. Es empfiehlt sich, während der Belichtung die Oberfläche feucht zu halten.

Die erfindungsgemässen Mittel können vorteilhaft auch zur Entkeimung bzw. Desinfektion von Schwimmbädern eingesetzt werden. Dem Wasser im Schwimmbad wird dazu zweckmässig eine oder mehrere der Verbindungen der Formel (1), vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 50, insbesondere von 0,01 bis 10 ppm, zugesetzt. Die Belichtung erfolgt einfach durch das Sonnenlicht. Gegebenenfalls kann eine zusätzliche Belichtung durch eingebaute Lampen vorgesehen werden. Durch das beschriebene Verfahren kann man das Wasser von Schwimmbecken frei von unerwünschten Keimen halten und eine ausgezeichnete Wasserqualität aufrechterhalten.

Auch zur Entkeimung von Effluenten aus Kläranlagen kann das Verfahren angewendet werden. Dazu setzt man dem Effluenten beispielsweise 0,001 – 100, insbesondere 0,01 – 10 ppm einer oder mehrerer der Verbindungen der Formel (1) zu. Die Bestrahlung erfolgt zweckmässig durch das Sonnenlicht, gegebenenfalls kann zusätzlich mit künstlichen Lichtquellen bestrahlt werden.

Die vorerwähnten Anwendungsmöglichkeiten stellen nur eine beispielhafte Aufzählung für die sehr breite Anwendbarkeit des Verfahrens und damit der erfindungsgemässen Azaphthalocyanine der Formel (1) dar.

Das Bleich- und Fleckenentfernungsverfahren, in dem die erfindungsgemässen Azaphthalocyanine verwendet werden, d.h. die Behandlung von Textilien mit diesen Verbindungen, wird bevorzugt in einem wässrigen Bad, insbesondere in neutralem oder alkalischem pH-Bereich ausgeführt.

Die erfindungsgemässen Azaphthalocyanine werden mit Vorteil in Mengen von 0,01 bis 100, insbesondere 0,01 bis 50 mg/l Behandlungsbad eingesetzt, wobei die eingesetzte Menge je nach Anzahl der wasserlöslichmachenden Gruppen und des Substituenten Y variieren kann.

Das Verfahren wird vorzugsweise als kombiniertes Wasch- und Bleichverfahren ausgeführt, in welchem Falle das wässrige Bad auch ein organisches Waschmittel, wie Seife oder synthetische Waschmittel (Waschaktivsubstanzen) enthält, und gegebenenfalls auch andere Waschmittelzusätze, wie Schmutzsuspendiermittel, beispielsweise Natriumcarboxymethylcellulose, Komplexbildner wie Natriumtripolyphosphat, Natriumsilikat und Natriumäthylendiamintetraacetat und optische Aufhellungsmittel enthalten kann. Als Waschaktivsubstanzen kommen z.B. jene in Betracht, die weiter oben in Zusammenhang mit dem Einsatz der Verbindungen der Formel (1) in Desinfektions- bzw. Bleich- oder Waschflotten und den zugehörigen Waschmitteln aufgezählt wurden. Das erfindungsgemässe Azaphthalocyanin kann daher entweder bereits in das entsprechende Waschmittel eingearbeitet sein oder kann nachträglich zur Waschflotte zugesetzt werden. Das Verfahren kann allerdings auch als reines Bleichverfahren ohne Waschmittelzusätze ausgeführt werden. In diesem Falle ist es vorteilhaft, dass das Behandlungsbad einen Elektrolyt, z.B. Natriumchlorid, Natriumsulfat oder Natriumtripolyphosphat enthält, um das Aufziehen des Azaphthalocyaninfarbstoffes zu gewährleisten. Die Mengen an Elektrolyt können etwa 0,5 bis 20 g/l betragen.

Wie oben erwähnt, können die Wasch- bzw. Bleichflotten gegebenenfalls auch einen oder mehrere optische Aufheller enthalten. Dies können übliche Waschmittelaufheller sein. Bevorzugt werden aber Aufheller aus den Klassen der Distyrylbiphenylsulfonsäuren und deren Salzen und/oder der 4,4'-Bis-(1,2,3-triazol-2-yl)stilbendisulfonsäuren und deren Salzen eingesetzt. Mit Hilfe dieser Aufheller werden in Kombination mit den erfindungsgemässen Photoaktivatoren ganz besonders gute Bleicheffekte erzielt, die höher sind als aus der additiven Wirkung der Einzelkomponenten zu erwarten wäre. Als derartige Aufheller kommen insbesondere solche der weiter unten angegebenen Formel (A1), z.B. der Formel (A2), ganz besonders bevorzugt der Formel (A3) im Betracht. Auch Aufheller der Formel (A4) ergeben gute Resultate, ebenso wie Mischungen aus den Aufhellern der Formeln (A3) und (A4).

Das Bleichverfahren wird zweckmässigerweise bei Temperaturen im Bereich von etwa 20 bis 100, insbesondere von 20 bis 85 °C, während eines Zeitraumes von 15 Minuten bis 5 Stunden, vorzugsweise 15 bis 60 Minuten, ausgeführt.

Für das Bleichverfahren ist die Anwesenheit von Sauerstoff und die Bestrahlung mit Licht erforderlich. Als Sauerstoffquelle genügt der im Wasser gelöste bzw. in der Luft vorhandene Sauerstoff.

Die Bestrahlung kann mit einer künstlichen Lichtquelle (z.B. Glühlampe, Infrarotlampe) erfolgen, wobei das Bleich- bzw. Waschbad direkt bestrahlt werden kann, sei es durch eine Lichtquelle innerhalb des Behälters, in dem sich die Flotte befindet (z.B. Lampe in der Waschmaschine), sei es durch eine Lichtquelle ausserhalb des Behälters. Ebenso kann die Bestrahlung aber auch erst nach der Entnahme der Textilien aus dem Behandlungsbad erfolgen. In diesem Fall sollen die Textilien jedoch noch feucht sein bzw. sie müssen nachträglich wieder befeuchtet werden. Als Lichtquelle kann aber besonders vorteilhaft Sonnenlicht dienen, wobei die Textilien entweder während einer Behandlung im Einweichbad, oder nach der Behandlung im Wasch- bzw. Bleichbad in feuchtem Zustand dem Sonnenlicht ausgesetzt werden. Vorzugsweise soll die verwendete Lichtquelle Licht im Wellenlängenbereich von 300 – 800 nm liefern.

Obwohl die Verbindungen der Formel (1) im allgemeinen sehr gute Bleicheffekte liefern, sind für den Einsatz in üblichen Wasch-, Bleich- und Einweichmitteln, die üblicherweise anionische und/oder nichtionische waschaktive Substanzen enthalten, jene mit Gruppen der Formeln $SO_3^{\ominus}$, $COO^{\ominus}$, $SO_2^{\ominus}$, $SO_2^{\ominus}NCN$ und $SO_2^{\ominus}N-SO_2-R_6$ substituierten, vor allem jene mit $E = SO_3^{\ominus}$, bevorzugt.

Das Verfahren zum Bleichen mit Hilfe von Verbindungen der Formel (1) kann auch in Gegenwart von Reduktionsmitteln ausgeführt werden. Diese «reduktive» Bleiche kann in einigen Fällen (je nach Substrat, Schmutzart usw.) eine Verbesserung des Bleicheffekts bringen. Vorzugsweise wird ein Reduktionsmittel verwendet, dessen Reduktionspotential $E_0 < 3{,}0$ eV, insbesondere $< 0{,}8$ eV beträgt. Diese Reduktionsmittel können dem Bleich(Wasch-)bad direkt zugegeben werden oder sie können bereits in entsprechenden Wasch-, Einweich-, Spül- oder Bleichmitteln zusammen mit dem Photobleichmittel und den üblichen Waschaktivsubstanzen und anderen Waschmittelbestandteilen enthalten sein. Der Zusatz der genannten Reduktionsmittel ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn die Photobleiche im Einweichprozess durchgeführt wird. Bevorzugte Reduktionsmittel, die im Bleichverfahren in Frage kommen, sind nachstehend bei der Beschreibung der die erfindungsgemässen Photoaktivatoren enthaltenden Mittel angeführt. Die vorliegende Erfindung betrifft auch photosensibilisierende (photoaktivierende) oder/und Singlett-Sauerstoff produzierende Mittel, die ein oder mehrere in Formel (1) definierte Azaphthalocyanine enthalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch antimikrobiell wirksame Mittel und/oder Bleichmittel. Diese Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie ein oder mehrere erfindungsgemässe Azaphthalocyanine der Formel (1) enthalten. Die genannten Mittel können zusätzlich Waschmittelbestandteile enthalten.

Bevorzugte derartige Mittel können ein oder mehrere er-

findungsgemässe Azaphthalocyanine, ein oder mehrere anorganische Salze, wie z.B. NaCl, KCl, NaBr, KBr, K_2SO_4, Na_2SO_4, K_2CO_3, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ u.a., insbesondere NaCl oder/und Na_2SO_4 und gegebenenfalls Wasser enthalten. Beispielsweise besteht ein derartiges Mittel aus etwa 1–80% einer Verbindung der Formel (1), 1–40% NaCl und/oder Na_2SO_4 und 0 bis 95% Wasser. Diese Mittel können also in fester Form (z.B. Granulate) oder auch als wässrige Lösung vorliegen, z.B. in Form einer 5–50%igen, z.B. 5–20%igen Lösung.

Erfindungsgemässe Mittel mit Bleichwirkung können zusätzlich zum Azaphthalocyaninwirkstoff als Waschmittelbestandteile beispielsweise ein oder mehrere organische Detergentien, gegebenenfalls alkalische Gerüststoffsalze und gegebenenfalls weitere Bleichmittel, z.B. Perverbindungen wie etwa ein Perborat oder Percarbonat enthalten.

Die erfindungsgemässen Mittel können z.B. die bekannten Mischungen von Waschaktivsubstanzen wie beispielsweise Seife in Form von Schnitzeln und Pulver, Synthetika, lösliche Salze von Sulfonsäurehalbestern höherer Fettalkohole, höher und/oder mehrfach alkylsubstituierter Arylsulfonsäuren, Sulfocarbonsäureester mittlerer bis höherer Alkohole, Fettsäureacylaminoalkyl- oder -aminoarylglycerinsulfonate oder Phosphorsäureester von Fettalkoholen enthalten. Als Additive, Komplexbildner, Bleichmittel usw. kommen z.B. Alkalisalze der Carboxymethylcellulose und andere «Soilredepositionsinhibitoren», ferner Alkalisilikate, Alkalicarbonate, Alkaliborate, Alkaliperborate, Alkalipercarbonate, Nitrilotriessigsäure, Äthylendiaminotetraessigsäure, Schaumstabilisatoren wie Alkanolamide höherer Fettsäuren, in Betracht. Ferner können in den Waschmitteln beispielsweise enthalten sein: antistatische Mittel, rückfettende Hautschutzmittel wie Lanolin, Enzyme, Antimikrobika, Parfüme und optische Aufheller.

Die erfindungsgemässen Mittel enthalten die Azaphthalocyanine der Formel (1) vorzugsweise in einer Menge von 0,0005 bis 1,5, insbesondere 0,005–1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtwasch- oder -einweichmittel.

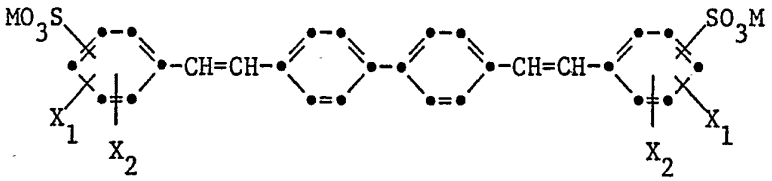
Beispielsweise enthalten die Mittel mit Bleichwirkung 0,005–1 Gew.-% der genannten Azaphthalocyanine, 10–50 Gew.-% einer anionischen, nichtionischen, semipolaren, ampholytischen und/oder zwitterionischen oberflächenaktiven Substanz, 0–80% eines alkalischen Gerüststoffsalzes und gegebenenfalls weitere übliche Waschmittelbestandteile, beispielsweise solche, die vorstehend erwähnt sind.

Als oberflächenaktive Substanzen in besagten Mitteln kommen beispielsweise auch wasserlösliche Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate, äthoxylierte Alkyläthersulfate, Paraffinsulfonate, α-Olefinsulfonate, α-Sulfocarbonsäuren, deren Salze und Ester, Alkylglyceryläthersulfonate, Fettsäuremonoglyceridsulfate oder -sulfonate, Alkylphenolpolyäthoxyäthersulfate, 2-Acyloxyalkansulfonate, β-Alkyloxyalkansulfonate, Seifen, äthoxylierte Fettalkohole, Alkylphenole, Polypropoxyglykole, Polypropoxy-äthylendiamine, Aminoxide, Phosphinoxide, Sulfoxide, aliphatische sekundäre und tertiäre Amine, aliphatische quaternäre Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen oder Mischungen der genannten Substanzen in Betracht.

Beispiele für alkalische Gerüststoffsalze, die etwa in einer Menge von 10–60 Gew.-% in den erfindungsgemässen Mitteln vorhanden sein können, sind unter anderen:

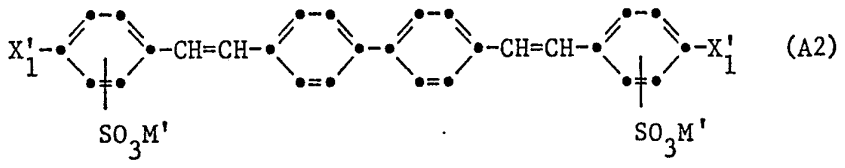
wasserlösliche Alkalimetallcarbonate, -borate, -phosphate, -polyphosphate, -bicarbonate und -silicate, wasserlösliche Aminopolycarboxylate, Phytate, Polyphosphonate und -carboxylate, sowie wasserunlösliche Aluminiumsilicate.

Die erfindungsgemässen Mittel können, wie bereits erwähnt, auch optische Aufheller enthalten. Als derartige Aufheller kommen alle in der Waschmittelindustrie üblichen Aufheller in Betracht. Besonders bevorzugt werden aber optische Aufheller aus den Klassen der Distyrylbiphenylsulfonsäuren und deren Salzen oder/und 4,4′-Bis-(1,2,3-triazol-2-yl)-2,2′-stilbendisulfonsäuren und deren Salzen oder Mischungen davon eingesetzt. Falls erfindungsgemässe Mittel solche Aufheller enthalten, sind letztere vorzugsweise in einer Menge von 0,005–1,5%, insbesondere von 0,01–0,5%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, in letzterem vorhanden. Als optische Aufheller können insbesondere solche der Formel



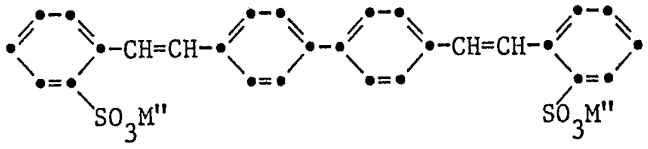
, (A1)

worin X_1 Wasserstoff, Chlor, Brom oder Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen, X_2 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und M Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalzion bedeuten, vor allem der Formel



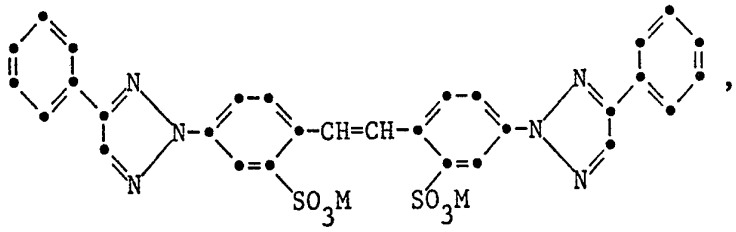
(A2)

worin X_1' Wasserstoff oder Chlor und M′ Wasserstoff, Natrium, Kalium oder Ammonium bedeuten, vorzugsweise der Formel



, (A3)

worin M″ Wasserstoff, Natrium oder Kalium bedeutet, oder/und der Formel



(A4)

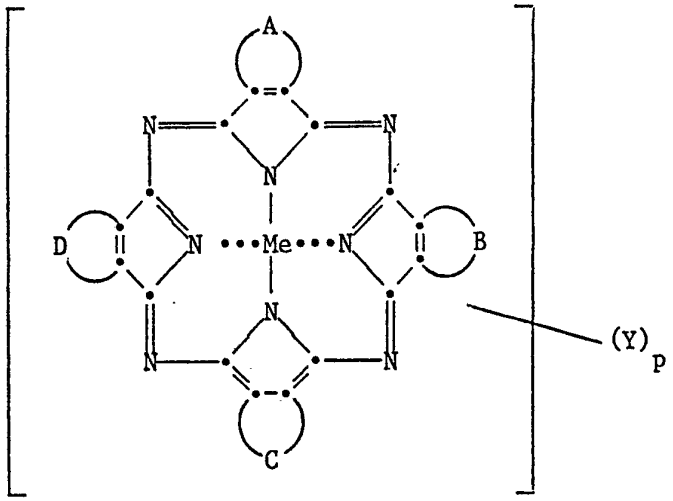
worin M Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalzion bedeutet, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemässen antimikrobiell wirksamen Mittel enthalten die erfindungsgemässen Azaphthalocyanine vorzugsweise in einer Menge von 0,0005 bis 1,5, insbesondere 0,005 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtwaschmittel.

In den vorstehend beschriebenen Wasch-, Bleich- und Einweichmitteln, die als Waschaktivsubstanzen insbesondere anionische, nichtionische, semipolare, ampholytische oder/und zwitterionische oberflächenaktive Substanzen enthalten, ist die Verwendung von solchen Azaphthalocyaninenverbindungen der Formel (1) bevorzugt, die anionische Gruppen der Formeln $SO_3^{\ominus}$, $COO^{\ominus}$, $SO_2^{\ominus}$, $SO_2^{\ominus}NCN$ oder/und $SO_2^{\ominus}N-SO_2-R_6$, insbesondere $SO_3^{\ominus}$, enthalten.

Werden nach dem weiter oben beschriebenen Verfahrensprinzip B) die erfindungsgemässen wasserlöslichen Verbindungen der Formel (1) durch Einführung der wasserlöslichmachenden Gruppen EZ in die entsprechenden nicht wasserlöslichen Azaphthalocyaninpigmente hergestellt, so benötigt man letztere (n = Null) als Ausgangsprodukte. Diese entsprechen der weiter oben angegebenen Formel (3). Einige dieser Pigmente sind bekannt, und zwar einige Zink- Tetraazaporpyrazine. Siehe z.B. C. A. 76 (1972), 140 752r, C. A. 72 (1970), 112 779d, C. A. 91 (1979), 203 526c, C. A. 94 (1981), 83 264d und C. A. 98 (1983), 41 394y. Der Grossteil davon ist jedoch neu.

Die neuen Azaphthalocyaninpigmente der Formel (3) sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Sie entsprechen der allgemeinen Formel



(3a)

worin Me ein Zentralatom oder eine Zentralatomgruppierung auf Basis von Al(III), Zn(II), Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(IV) bedeutet, A, B, C und D unabhängig voneinander für die Ergänzung zu einem Benzolring oder einem 5- oder 6-gliedrigen, ein oder zwei Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Ring stehen, wobei mindestens ein ankondensierter Ring A, B, C oder D ein heterocyclischer Ring ist und wobei heterocyclische Ringe A, B, C oder D einen anellierten Benzo- oder Naphthoring und Benzolringe einen anellierten Benzo- oder Naphtho- oder aromatischen 5- oder 6-gliedrigen, ein oder zwei Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Ring tragen können, Y einen neutralen, nicht wasserlöslichmachenden Substituenten und p Null oder eine beliebige Zahl von 1 bis 6 bedeuten, mit der Massgabe, dass Me nicht für Zn(II) steht, wenn A, B, C und D gleich sind und die Ergänzung zu einem gegebenenfalls anellierten sechsgliedrigen aromatischen Stickstoffheterocyclus bedeuten und gleichzeitig p = Null ist.

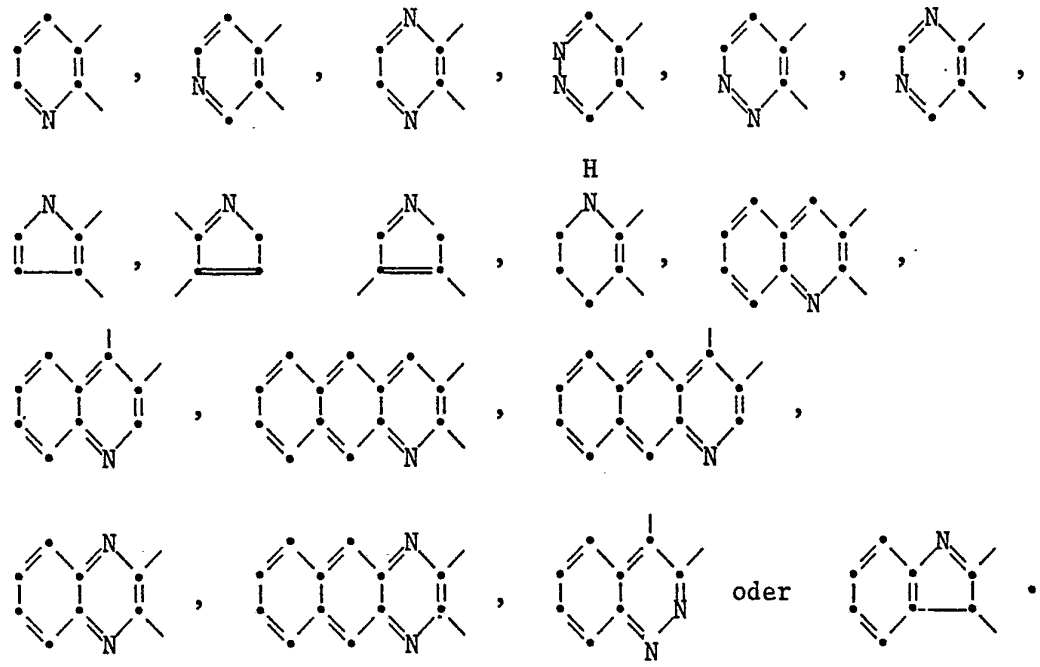
Bezüglich der Ringe A, B, C und D sind die gleichen Teilstrukturen möglich, wie sie eingangs unter Formel (1) erläutert wurden.

Bevorzugt sind die ankondensierten heterocyclischen Ringe A, B, C und D aromatisch, insbesondere 6-gliedrig. Besonders bevorzugt ist dabei der Pyridinring.

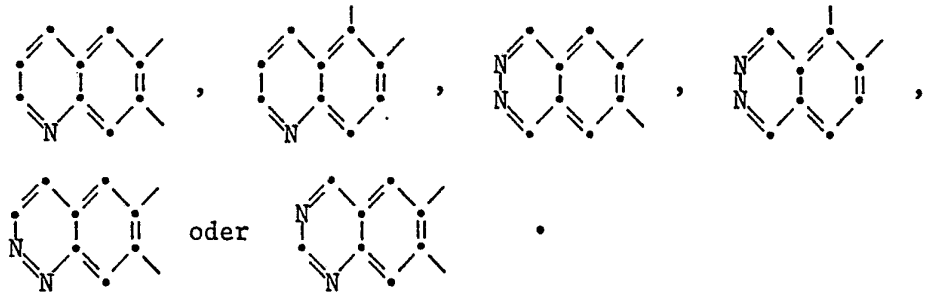
Sofern ankondensierte Benzo- oder heterocyclische Ringe A, B, C und D weitere anellierte Ringe tragen, sind von letzteren Benzoringe bevorzugt. Sofern Benzoringe A, B, C und D anellierte aromatische heterocyclische Ringe tragen, sind von letzteren 6-gliedrige, insbesondere Pyridinringe bevorzugt.

Sofern die Ringe A, B, C und D keine weiteren anellierten Ringe tragen, beträgt die Zahl der heterocyclischen Ringe vorzugsweise 1 oder 2, die restlichen Ringe (3 oder 2) sind dann Benzoringe.

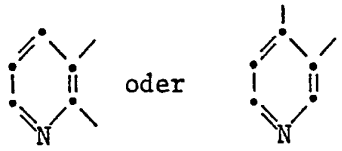
Beispiele für ankondensierte heterocylische Ringe A, B, C und/oder D (inklusive gegebenenfalls daran anellierte Benzo- oder Naphthoringe) sind solche der Formeln



Beispiele für Benzoringe A, B, C oder/und D, die noch einen aromatischen Stickstoffheterocyclus anelliert enthalten, sind solche der Formeln



Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (3a), worin ein oder zwei Ringe A, B, C und D für



und die übrigen (3 oder 2) für Benzoringe stehen.

Bezüglich der Zentralatome (Zentralatomgruppierungen) gilt das in Zusammenhang mit Formel (1) Gesagte.

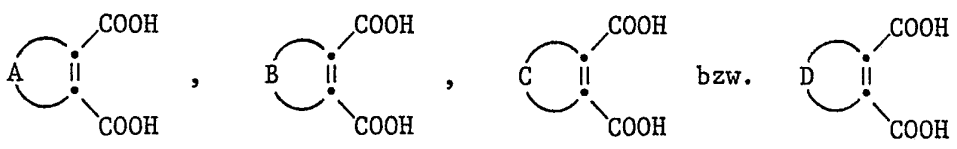
Bevorzugte Zentralatome sind Zn(II), Al(III), Si(IV), P(V), Ti(IV), Sn(IV), Cr(VI), Ga(III), Ge(IV) und Zr(IV), vor allem Zn(II), Al(III), Ti(IV), Ga(III), Ge(IV) und Zr(IV). In besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (3a) bedeutet Me Al(III), Zn(II) oder Ge(IV), insbesondere Al(III) oder Zn(II).

In den erfindungsgemässen Azaphthalocyaninen der Formel (3a) hat Y dieselben bevorzugten Bedeutungen wie in Formel (1). p ist insbesondere Null oder die Zahl 1 oder 2, bevorzugt jedoch Null.

Die Azaphthalocyanine der Formel (3a) können nach an sich bekannten Verfahren erhalten werden. Der Aufbau des entsprechenden Azaphthalocyaninringgerüstes kann analog zu jenem des nicht-heterocyclischen Phthalocyaninringgerüstes erfolgen, wie z.B. in Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Band 18, Seite 501 ff und bei F.H. Moser,A.L. Thomas, «Phthalocyanine» (1963), Seite 104 ff beschrieben. An Stelle der entsprechenden Phthalsäurederivate benötigt man für den Einbau von Stickstoffheterocyclen die entsprechenden ortho-Dicarbonsäuren (oder deren Derivate) der gewünschten Stickstoffheterocyclen. Sind A, B, C und D gleich, setzt man 4 Moläquivalent der entsprechenden Dicarbonsäurederivate ein. Im Fall von «gemischten» Azaphthalocyaninen (z.B. verschiedene Heterocyclen A, B, C, D oder Mischungen von Benzo- und Heteroringen A, B, C und D) setzt man die entsprechenden Dicarbonsäurederivate im gewünschten molaren Mischungsverhältnis ein.

Methoden zur Herstellung von Azaphthalocyaninen sind auch den oben vor Formel (3a) angegebenen C.A. Referenzen sowie der DE-A-879 100, der DE-A-2 441 648 und dem J. Am. Chem. Soc. 85 (1963), 668–671 zu entnehmen.

Das Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemässen Azaphthalocyaninen der Formel (3a) ist dadurch gekennzeichnet, dass man ortho-Dicarbonsäuren der Formeln



oder deren Derivate, die gegebenenfalls Substituenten Y tragen, nach den in der Phthalocyaninchemie üblichen Methoden zum entsprechenden Azaphthalocyaninringsystem kondensiert, wobei die oben genannten Carbonsäuren bzw. deren Derivate gleich oder verschieden sein können und im letzteren Fall das molare Mengenverhältnis so gewählt wird, dass im resultierenden Azaphthalocyanin das gewünschte Verhältnis von A, B, C und D erreicht wird, wobei die Dicarbonsäuren gegebenenfalls Substituenten Y enthalten können, und wobei in Gegenwart einer Verbindung, z. B. eines Salzes, des Elementes Me gearbeitet wird oder das Zentralatom Me nachträglich in das Azaphthalocyanin ohne Zentralatom eingeführt wird.

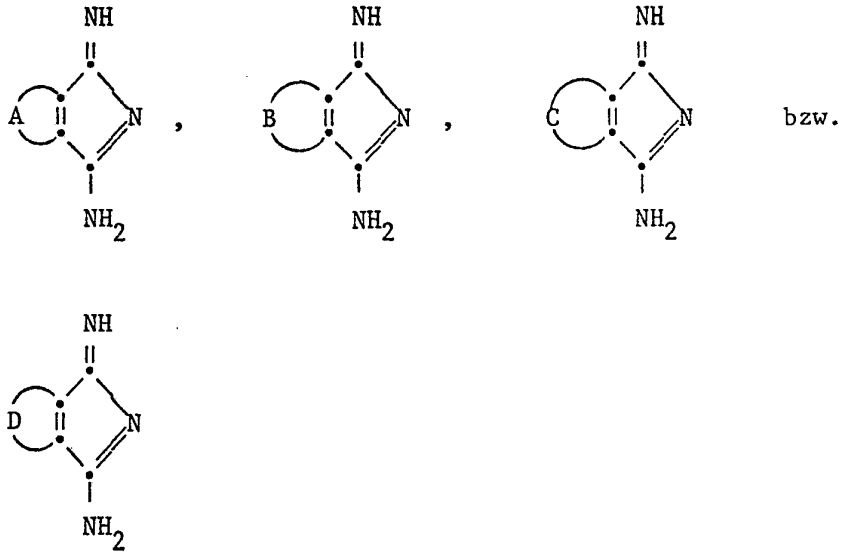
Als Derivate der genannten ortho-Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht:

- Dinitrile
- Anhydride
- Imide
- Derivate vom Typ der 1-Amino-3-imino-isoindolenine
- Die freien Carbonsäuren oder deren Salze können ebenfalls als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden.

Geht man von ortho-Dinitrilen aus, werden diese, vorteilhaft in Gegenwart eines Salzes des Elementes Me in der Schmelze oder in Lösung oder Suspension zum gewünschten Azaphthalocyanin cyclisiert. Wird nicht ein Salz des Elementes Me zugefügt, muss das Zentralatom nachträglich eingeführt werden (siehe die weiter oben beschriebene Methode A).

Verwendet man aus Ausgangsstoffe die ortho-Dicarbonsäuren oder deren Salze, deren Anhydride oder Imide, so erfolgt die Cyclisierung in Gegenwart von Harnstoff (Harnstoffmethode). Die Reaktion wird vorteilhaft in der Schmelze ausgeführt, kann aber auch in einem Lösungsmittel stattfinden. Zweckmässig wird bei erhöhter Temperatur, z. B. bei einer solchen von 50–250 °C, vorzugsweise zwischen 100 und 200 °C gearbeitet. (Diese bevorzugten Temperaturbereiche gelten auch für die oben geschriebene Cyclisierung der Dinitrile). Vorzugsweise wird in Gegenwart eines Salzes des Elementes Me gearbeitet, worauf direkt das Azaphthalocyanin mit Zentralatom entsteht. Besonders vorteilhaft ist es, neben Harnstoff auch noch einen Katalysator zuzufügen, beispielsweise Borsäure oder insbesondere Ammoniummolybdat.

Die ebenfalls als Ausgangsverbindungen einsetzbaren o-Dicarbonsäurederivate vom Typ der 1-Amino-3-iminoisoindolenine entsprechen den Formeln



Die Cyclisierung dieser Derivate zum Azaphthalocyaninringsystem erfolgt ebenfalls zweckmässig in Gegenwart eines Salzes des Elementes Me und vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, z. B. zwischen 50 und 250 °C, insbesondere zwischen 100 und 200 °C. Man kann auch diese Cyclisierung in der Schmelze durchführen, vorzugsweise arbeitet man jedoch in einem organischen Lösungsmittel. Weitere bevorzugte Reaktionsparameter sowohl für dieses als auch für die beiden vorgenannten Verfahren (Dinitril- und Harnstoffmethode) sind u. a. der DE-A-879 100 sowie den weiter unten folgenden Herstellungsbeispielen zu entnehmen.

Der Substituent Y in den Verbindungen der Formel (3a) (sofern p nicht ohnehin Null ist), kann bereits in den Ausgangsmaterialien vorhanden sein und somit beim Aufbau des Azaphthalocyaninringsystems direkt in letzteres eingeführt werden. Er kann auch nachträglich durch Substitutionsreaktionen eingeführt werden, was besonders im Falle von Halogenatomen durch nachträgliche Halogenierung möglich ist. Gewisse Substituenten, namentlich Chlor, können auch während der Cyclisierungsreaktion in das Ringsystem eingeführt werden, wenn z. B. in Gegenwart von Chloriden des Elementes Me gearbeitet wird.

Besonders bei Verwendung von o-Dinitrilen als Ausgangsmaterial ist dieser Effekt zu beobachten, z. B. wenn in Gegenwart von $AlCl_3$ gearbeitet wird.

Die als Ausgangsverbindungen benötigten oben genannten ortho-Dicarbonsäuren und deren Derivate sind bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren erhalten werden. Einige davon sind z. B. in der DE-A-879 100 beschrieben, insbesondere jene vom Typ der 1-Amino-3-iminoisoindolenine.

Die erfindungsgemässen Azaphthalocyaninpigmente der Formel (3a) können als Zwischenprodukte für die Herstellung der wasserlöslichen Azaphthalocyanine der Formel (1) verwendet werden. Sie zeigen jedoch auch selbst ausgezeichnete photosensibilisierende (photoaktivierende) Eigenschaften und sind ausgezeichnete Singlett-Sauerstoffproduzenten. Da sie jedoch in Wasser unlöslich sind, können sie diese Wirkungen nur in solchen Systemen entfalten, in denen sie hinreichend löslich sind, also z. B. in bestimmten organischen Lösungsmitteln, oder in heterogenen Systemen, wenn sie z. B. auf oder in einem Träger aktiv dispergiert sind. Ein derartiger heterogener Sensibilisator kann auch in wässrigen Systemen wirksam sein. Die Herstellung derartiger heterogener

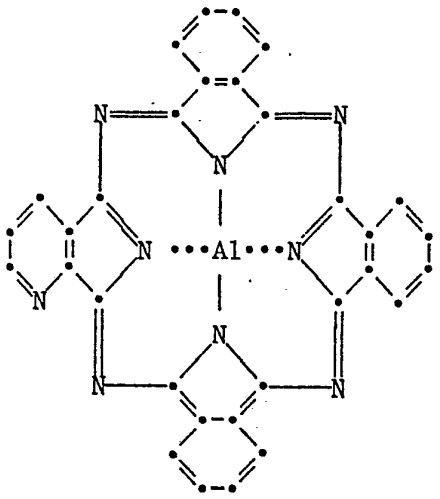
Sensibilisatoren mit Hilfe der erfindungsgemässen Azaphthalocyaninpigmente der Formel (3a) und deren Verwendung kann in der in der DE-A-3 006 886 beschriebenen Weise erfolgen.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der Azaphthalocyanine der Formel (3a) als Photosensibilisatoren, Photoaktivatoren und/oder Singlett-Sauerstoffproduzenten in organischen Systemen, in denen sie löslich sind oder in heterogenen Systemen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemässen Azaphthalocyaninverbindungen, ohne dass damit eine Beschränkung auf den Inhalt dieser Beispiele ausgedrückt wird. Teile- und Prozentangaben bedeuten in den Beispielen ebenso wie in der übrigen Beschreibung immer Gewichtsteile und Gewichtsprozent, sofern nichts anderes angegeben ist. Die in den Herstellungsbeispielen angegebenen λ_{max}-Werte wurden in Dimethylformamid bestimmt, soweit nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

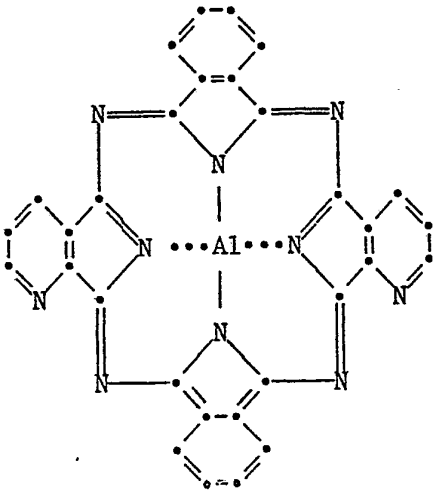
In eine Mischung von 100 ml 1,2-Dichlorbenzol und 100 ml N,N-Dimethylanilin werden 0,05 Mol 4- bzw. 7-Aza-1-amino-3-iminoisoindolenin-nitrat (bekannt aus DE-A-879 100, Beispiel 14), 0,15 Mol 1-Amino-3-iminoisoindolenin-nitrat (bekannt aus DE-A-879 100, Beispiel 3) und 0,05 Mol Aluminiumacetat eingetragen. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 3 Stunden auf 175 °C erhitzt und dann 1 $^1/_2$ Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das ausgefallene Produkt wird bei Raumtemperatur abgenutscht und mit 200 ml Aceton gewaschen. Dann wird der Rückstand $^1/_2$ Stunde in 10%iger Natronlauge bei 75 °C verrührt, abgenutscht und mit Wasser neutral gewaschen. Man erhält so 19 g des Azaphthalocyanins der Formel



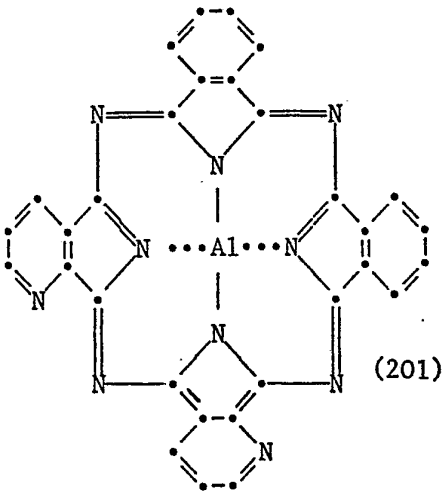
(101)

Beispiel 2

Verfährt man wie in Beispiel 1, setzt jedoch 0,1 Mol 4- bzw. 7-Aza-1-amino-3-iminoisoindolenin-nitrat und 0,1 Mol 1-Amino-3-iminoisoindolenin-nitrat ein, so erhält man ein Aluminiumazaphthalocyanin der Formel



bzw.



(201)

Beispiel 3

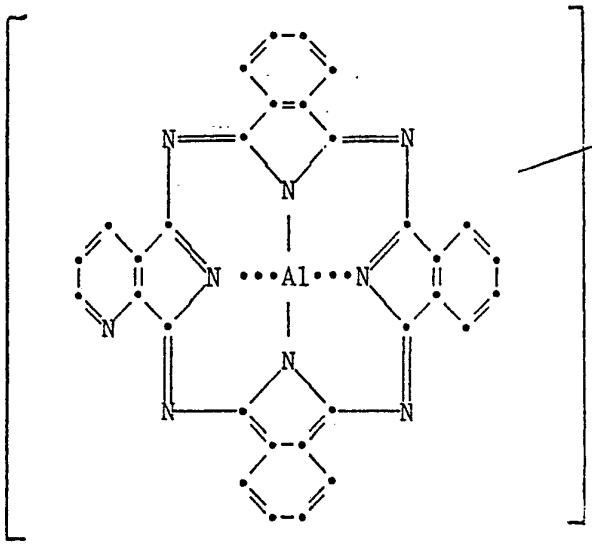
Ersetzt man in Beispiel 1 das Aluminiumacetat durch 0,05 Mol $ZnCl_2$, so erhält man das Azaphthalocyanin der Formel (101), worin Al durch Zn ersetzt ist (= Verbindung Nr. 301).

Beispiel 3a

Ersetzt man in Beispiel 2 das Aluminiumacetat durch 0,05 Mol $ZnCl_2$, so erhält man das Azaphthalocyanin der Formel (201), worin Al durch Zn ersetzt ist (= Verbindung Nr. 302).

Beispiel 4

20 g des nach Beispiel 1 erhaltenen Azaphthalocyanins der Formel (101) werden in 200 ml Chlorsulfonsäure eingetragen. Die Reaktionstemperatur wird unter Rühren innerhalb 2 Stunden auf 130 bis 135 °C gesteigert und dann 5 Stunden gehalten. Nach Abkühlen auf 70 °C werden 41 ml Thionylchlorid zugetropft und die Reaktionsmischung unter Rückfluss bei 85 bis 90 °C gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird auf Eis/Wasser ausgetragen. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht und mit Eiswasser gewaschen. Der Rückstand wird mit 500 ml Wasser verrührt, mit Natronlauge auf pH 10 eingestellt und bis zur vollständigen Lösung auf 80 °C erhitzt. Die erhaltene Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingedampft. Man erhält so das sulfonierte Aluminiumazaphthalocyanin der ungefähren Formel



(401)

in Form eines gut wasserlöslichen Pulvers.
λ_{max} = 672 nm; x steht für eine Zahl von etwa 1,5 bis 3,5.