



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 668 979 A5

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑤① Int. Cl. 4: C 09 B 62/022
C 09 B 62/04
C 09 B 62/12
C 07 D 403/12

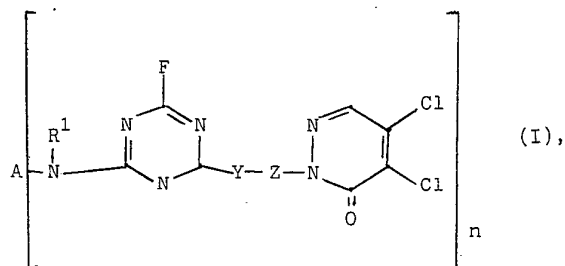
⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer:	2632/86	㉗ Inhaber:	BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh. (DE)
㉑ Anmeldungsdatum:	30.06.1986		
㉓ Priorität(en):	10.08.1985 DE 3528734	㉘ Erfinder:	Bergmann, Udo, Dr.-Ing., Darmstadt (DE) Hackenberger, Alfred, Dr.-Chem., Ludwigshafen a.Rh. (DE) Patsch, Manfred, Dr.-Chem., Wachenheim (DE)
㉔ Patent erteilt:	15.02.1989		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	15.02.1989	㉙ Vertreter:	Schmauder & Wann, Patentanwaltsbüro, Zürich

⑤④ **Reaktivfarbstoffe.**

⑤⑦ Die Reaktivfarbstoffe sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

Die erfindungsgemässen Verbindungen eignen sich sehr gut zum Färben von hydroxylgruppenhaltigem Textilmaterial.



worin

A einen Farbstoff;

Y Sauerstoff, Schwefel, R¹-N oder eine direkte Bindung;

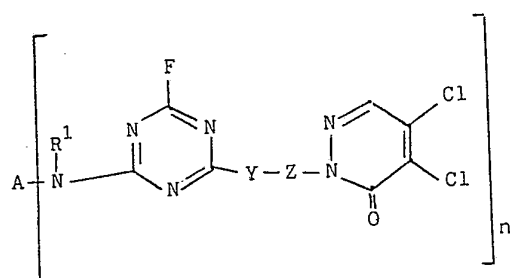
n die Zahl 1 oder 2;

R¹ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl;

Z ein Brückenglied bedeuten.

PATENTANSPRUCH

Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



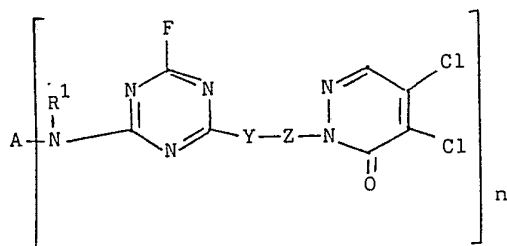
worin

A ein Farbstoff;
 Y Sauerstoff, Schwefel, R¹-N oder eine direkte Bindung;
 n die Zahl 1 oder 2;
 R¹ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl;
 Z ein Brückenglied
 bedeuten.

BESCHREIBUNG

Reaktivfarbstoffe

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

A ein Farbstoff;
 Y Sauerstoff, Schwefel, R¹-N oder eine direkte Bindung;
 n die Zahl 1 oder 2;
 R¹ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl;
 Z ein Brückenglied
 bedeuten.

Bevorzugt für Y ist R¹-N. Alkylreste R¹ sind dabei z.B. Propyl, Butyl und Ethyl und vorzugsweise Methyl. Bevorzugt für R¹ ist Wasserstoff.

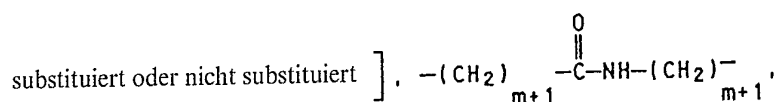
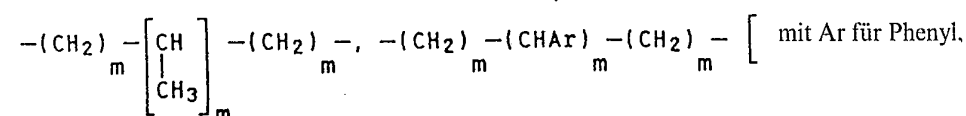
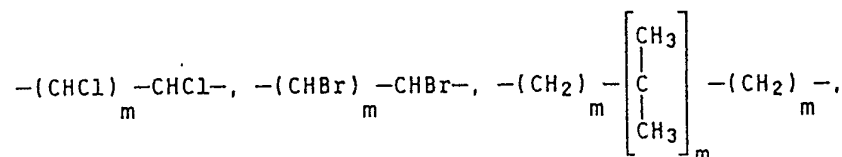
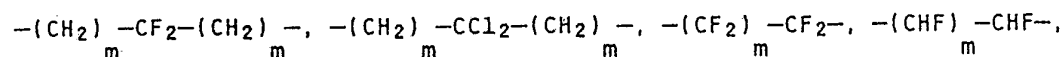
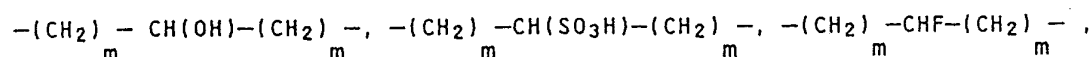
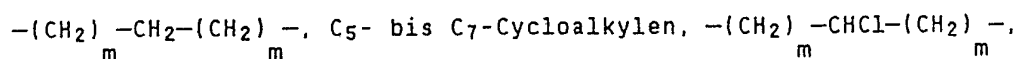
Z ist eine (cyclo)aliphatische, aromatische, heteroaromatische oder araliphatische Gruppe, die weitere Substituenten tragen kann. (Cyclo)aliphatische Gruppen sind z.B. (Cyclo)hexylen, (Cyclo)pentylen, Butylen und vorzugsweise Propylen, Ethylen und Methyl. Aromatische Gruppen stammen beispielsweise aus der Naphthalin-, Furan-, Thiophen- oder Pyridinreihe. Bevorzugt für aromatische Z ist Phenyl. Als araliphatische Gruppe sei z.B. Benzyl genannt. Alle Gruppen von Z können einen oder mehrere Substituenten tragen, z.B.: Fluor, Chlor, Brom, eine (Cyclo)Alkyl- oder (Hetero)-Arylgruppe, die Amino-, Acetylamin-, Perhaloalkyl-, Cyano-, Ureido-, Alkoxy-, Hydroxy-, Hydroxycarbonyl-, Aminocarbonyl- oder Alkoxycarbonylgruppe. Bevorzugt ist Hydroxysulfonyl.

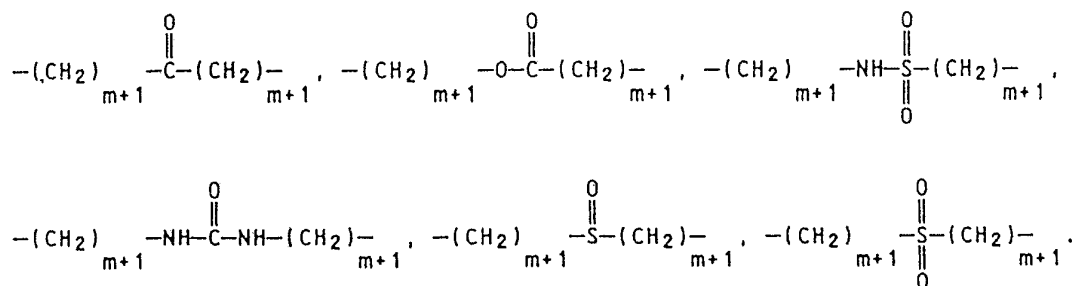
Im Falle (cyclo)aliphatischer oder araliphatischer Gruppen für Z kann die Kohlenstoffkette durch ein oder mehrere Heteroatome oder durch eine oder mehrere Heteroatome enthaltende Gruppen unterbrochen sein, z.B.: Sauerstoff,

Schwefel, die N-R¹-, Carbonamido-, Carboxylat-, Aminosulfonyl-, Ureido-, Carbonyl-, SO- oder SO₂-Gruppe.

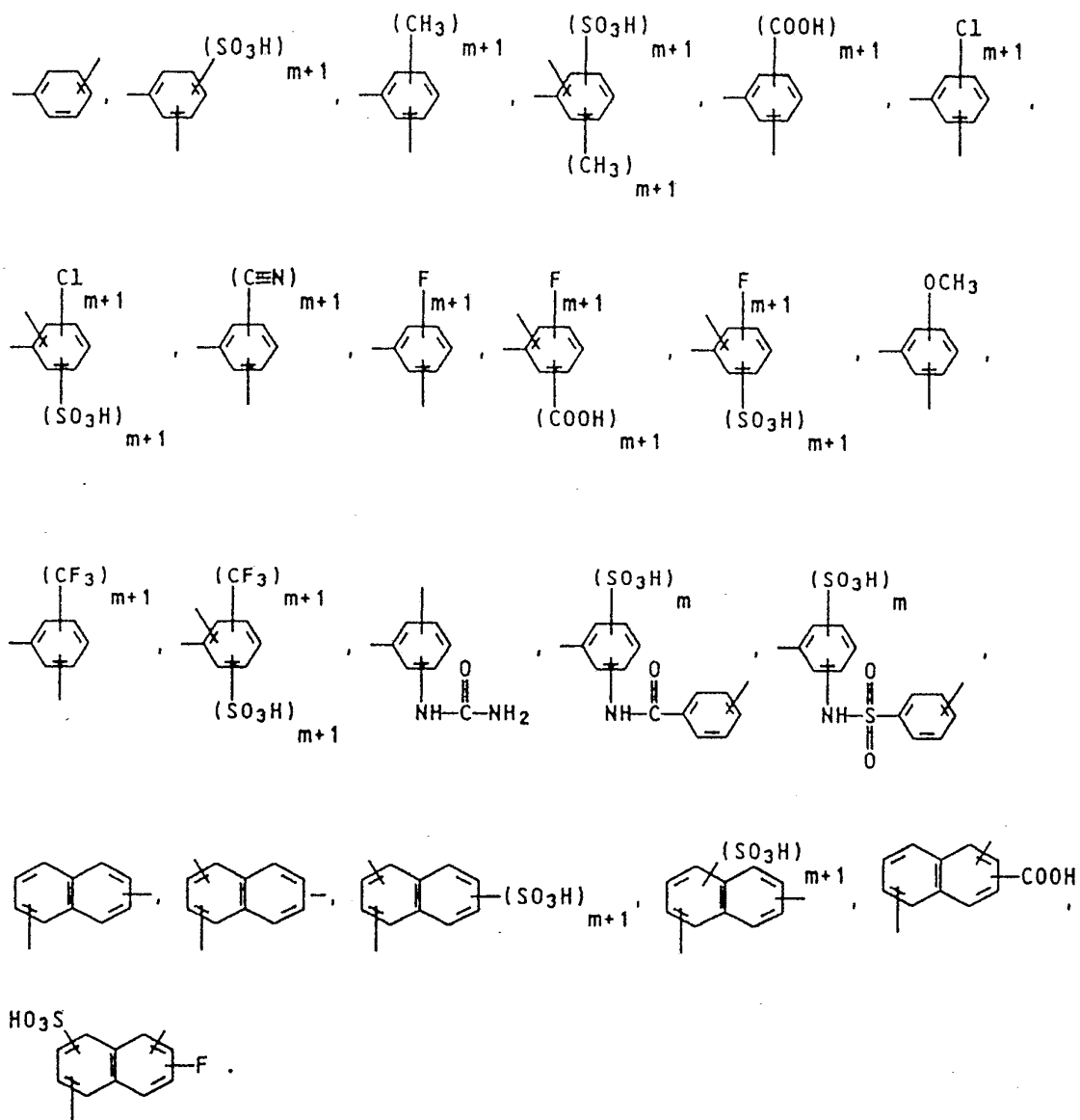
Einzelne Brückenglieder Z sind z.B. die folgenden Gruppen, an die Y in der oben angegebenen Bedeutung jeweils über eine der beiden freien Bindungen gebunden sein kann.

m bedeutet unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 3. Einzelne (cyclo)aliphatische Brückenglieder Z sind z.B.:



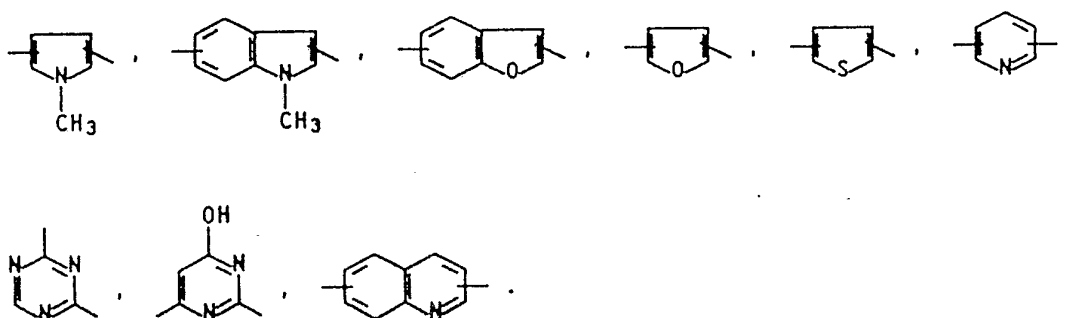


Einzelne aromatische Brückenglieder Z sind zum Beispiel:

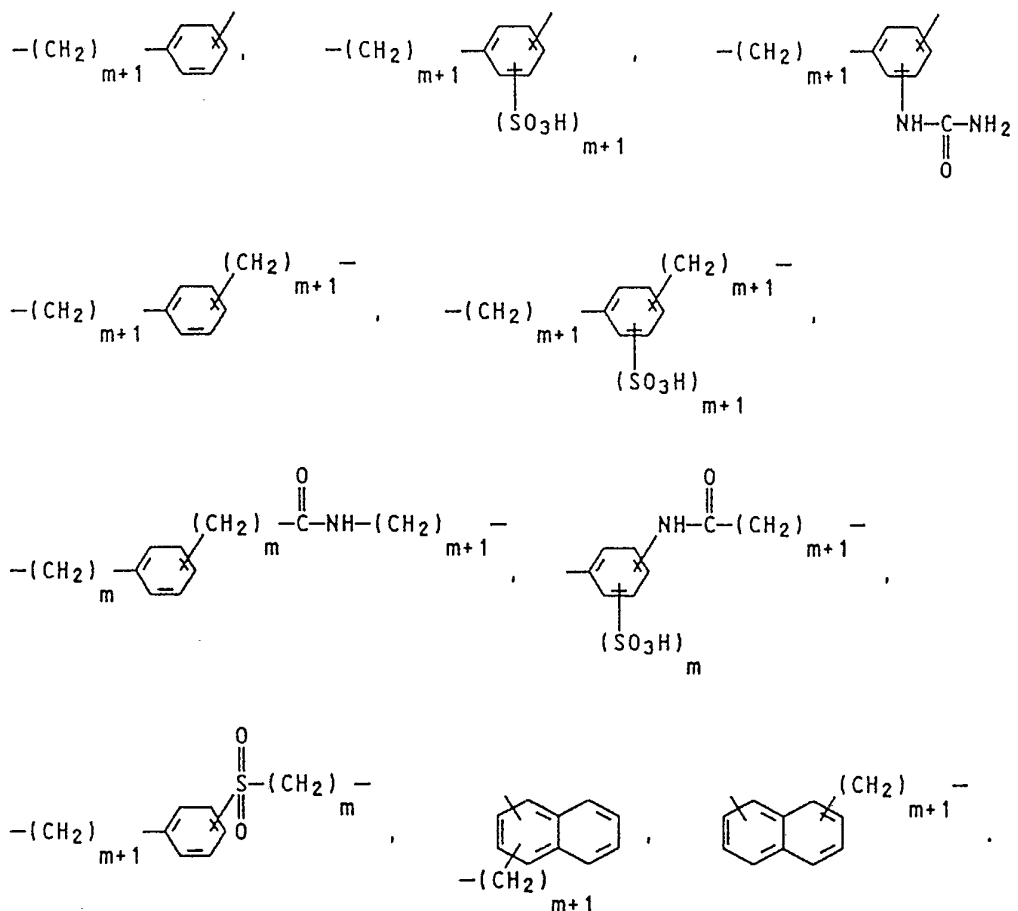


55

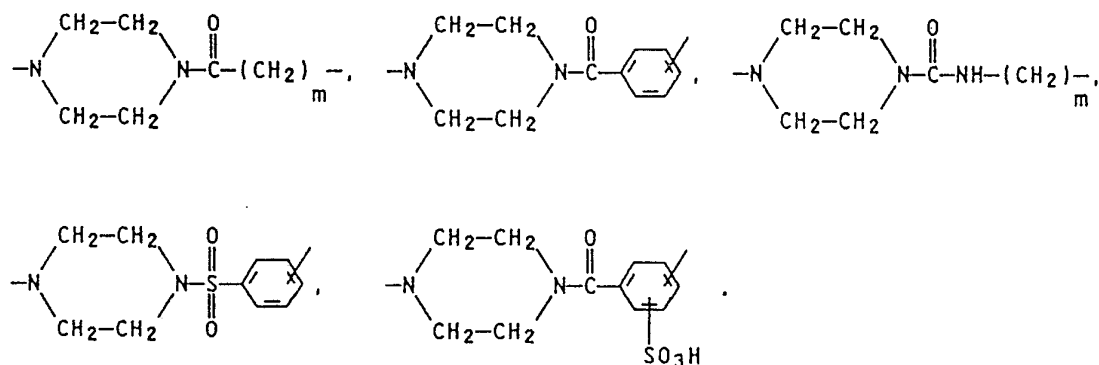
Heterocyclische Brückenglieder Z sind beispielsweise:



Araliphatische Brückenglieder Z sind beispielsweise:



Wenn Y für eine direkte Bindung steht, kann Y-Z auch die folgende Bedeutung haben:



Bevorzugt für Z ist C₁- bis C₅-Alkylen und mit Alkyl und/oder Hydroxysulfonyl substituiertes Phenylen.

Die Reste A stammen beispielsweise aus der Azo-, Anthrachinon-, Formazan-, Phthalocyanin- oder Triphenyldioxa-
zine, wobei die Farbstoffe auch metallisiert sein können. Der A-Rest kann ferner weitere übliche Reaktivgruppen enthalten.

Bevorzugte Farbstoffe sind solche mit 1 bis 6 Sulfogruppen. Geeignete Farbstoffe A bzw. den Farbstoffen (I) zugrunde liegende aminogruppenhaltige Farbstoffe sind in der Literatur in sehr grosser Zahl beschrieben. Beispielfhaft erwähnt seien hier:

Belgische Patentschriften: 606 947, 617 435; 567 435, 701 273, 683 734; 683 573; 693 749; 708 003; 707 307;

Deutsche Auslegeschriften: 1 242 553; 1 212 655; 1 225 322;

55 Deutsche Offenlegungsschriften: 2 633 255; 2 103 299; 2 305 206; 2 418 283; 2 623 224; 1 809 388; 1 912 178; 2 057 867; 1 769 205; 2 107 427; 2 303 601; 2 600 490.

Schweizer Patentschriften: 536 353; 521 403;

Britische Patentschriften: 1 299 881; 1 300 742 sowie

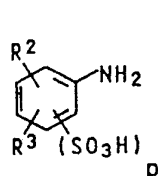
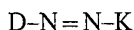
60 Venkataraman: The Chemistry of Synthetic Dyes, Band VI, Kapitel II, Seite 211 bis 325; New York, London; 1972.

Besonders wertvolle Farbstoffe dieser Reihe sind wasserlösliche Azofarbstoffe, und insbesondere solche, die Sulfonsäure- und oder Carbonsäuregruppen aufweisen. Dabei besitzen aber auch sulfon- und carbonsäuregruppenfreie reaktive Dispersionsfarbstoffe der Azoreihe Interesse. Die Azofarbstoffe können sowohl metallfrei als auch metallhaltig sein, wobei unter den Metallkomplexen die Kupfer-, Chrom-

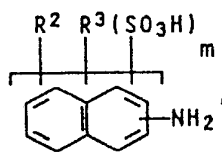
und Kobaltkomplexe bevorzugtes Interesse haben.

Wichtige Azofarbstoffe sind beispielsweise solche der Benzol-azo-naphthalin-, Benzol-azo-1-phenyl-5-pyrazolon-, Benzol-azo-benzol-, Naphthalin-azo-benzol-, Benzol-azo-aminonaphthalin-, Naphthalin-azo-naphthalin-, Naphthalin-azo-1-phenylpyrazolon-5-, der Benzol-azo-pyridon, der Benzol-azo-aminopyridin, der Naphthalin-azo-pyridon-, der Naphthalin-azo-amino-pyridin und der Stilben-azo-benzol-Reihe, wobei auch hier die sulfonsäuregruppenhaltigen Farbstoffe bevorzugt sind. Im Falle von Metallkomplexazofarbstoffen befinden sich die metallkomplexgebundenen Gruppen vorzugsweise in den o-Stellungen zur Azogruppe, z.B. in Form von o,o'-Dihydroxy-, o-Hydroxy-o'-carboxy-, o-Carboxy-o'-amino und o-Hydroxy-o'-amino-azogruppierungen.

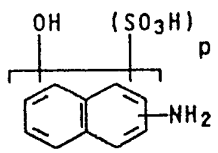
Folgende azogruppenhaltige Farbstoffreste A-N- entsprechen dabei insbesondere der Formel:



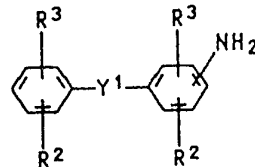
IIa



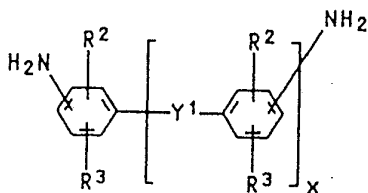
IIb



IIc

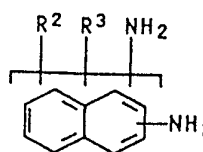


IIId



IIe

oder



IIIf

worin m eine ganze Zahl von 0 bis 3 und p eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeuten und

R² Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetyl, Cyan, Hydroxycarbonyl, Hydroxysulfonyl, C₁- bis C₄-Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Aminocarbonyl, C₁- bis C₄-Alkylaminocarbonyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl,

R³ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyan, Hydroxycarbonyl, Hydroxysulfonyl, Acetylamin, C₁- bis C₄-Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl, C₁- bis C₄-Alkylaminocarbonyl, Fluor, Chlor, Nitro, Aminosulfonyl, C₁- bis C₄-Alkylaminosulfonyl, C₁- bis C₄-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder Phenoxy,

x die Zahl 0 oder 1 und

Y¹ eine direkte Bindung oder eine der Gruppen -NHCO-, -CONH-, -CO-, -NHSO₂-, -SO₂NH-, -SO₂-, -CH=CH-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-, -NH-, -O-, -S- oder -N=N- sind.

Bevorzugt sind für

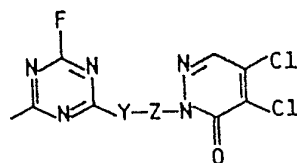
R² H, CH₃, CH₃O, Cl, COOH, SO₃H oder OH,

R³ H, CH₃, CH₃O, Cl, COOH, SO₃H oder NHCOCH₃ und

Y¹ -SO₂-, -CO-, -CH=CH-, -N=N-, -CH₂-CH₂- und -CH₂-.

Als aromatische Amine ohne faserreaktive Gruppe, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Farbstoffe als Diazokomponenten eingesetzt werden können und beispiels-

wobei D den Rest einer Diazokomponente und K den Rest einer Kupplungskomponente bedeuten und der faserreaktive Rest



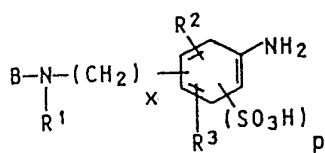
- der im folgenden mit B bezeichnet werden soll - sowohl über den Rest D der Diazokomponente als auch über den Rest K der Kupplungskomponente oder falls n = 2 über D und K mit dem Farbstoff verknüpft sein kann.

Aromatische Reste D der Diazokomponenten der Anilin- und Aminonaphthalinreihe, die keine faserreaktiven Gruppen tragen, leiten sich beispielsweise von Aminen der Formel IIa-f ab:

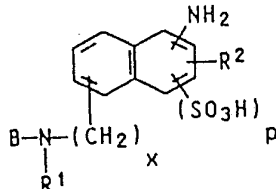
weise den allgemeinen Formeln (IIa), (IIb), (IIc) und (IIId) entsprechen, sind im einzelnen beispielsweise zu nennen: Anilin, 2-Methoxy-anilin, 2-Ethoxy-anilin, 2-Methyl-anilin, 4-Nitro-2-amino-anisol, 4-Chlor-2-amino-anisol, 4-Methyl-anilin, 4-Methoxy-anilin, 2-Nitro-4-amino-anisol, 2-Methoxy-5-methyl-anilin, 4-Nitro-anilin, 2-Chlor-4-nitro-anilin, 2,6-Dichlor-4-nitro-anilin, 2-Nitro-4-methyl-anilin, 2,5-Dimethoxy-anilin, 2,5-Dimethyl-anilin, 2,4-Dimethyl-anilin, 4-Butyl-anilin, 2-Cyano-4-nitro-anilin, 2,5-Diethoxy-anilin, 4-Cyano-anilin, 2-Chloranilin, 3-Chloranilin, 4-Chloranilin, 2,5-Dichloranilin, 4-Chlor-2-nitroanilin, 4-Chlor-2-methyl-anilin, 3-Chlor-2-methyl-anilin, 4-Chlor-2-aminotoluol, 4-(p-Tolyl-sulfonyl)-anilin, 2-Ethoxy-1-naphthylamin, 1-Naphthylamin, 2-Naphthylamin, 4-Benzoylamin-2-ethoxyanilin, 3-Amino-4-methyl-benzonitril, 4-Methylsulfonyl-anilin, 2-Trifluormethyl-anilin, 1-Trifluormethyl-3-chloranilin, 2,4-Dichlor-anilin-5-carbonsäure, 2-Aminobenzoessäure, 4-Amino-benzoessäure, 3-Amino-benzoessäure, 3-Chlor-anilin-6-carbonsäure, Anilin-2- oder -3- oder -4-sulfonsäure, 2,5-Disulfoanilin, 2,4-Disulfo-anilin, 3,5-Disulfoanilin, 2-Aminotoluol-4-sulfonsäure, 2-Amino-anisol-4-sulfonsäure, 2-Amino-anisol-5-sulfonsäure, 2-Ethoxy-anilin-5-sulfonsäure, 2-Ethoxy-anilin-4-sulfonsäure, 4-Sulfo-2-amino-benzoessäure, 2,5-Dimethoxy-anilin-4-sulfonsäure, 2,4-Dimethoxyanilin-5-sulfonsäure, 2-Methoxy-5-methyl-anilin-4-sulfonsäure, 4-Amino-anisol-3-sulfonsäure, 4-Amino-toluol-3-sulfonsäure, 2-Amino-toluol-5-sulfonsäure, 2-Chloranilin-4-sulfonsäure, 2-Chlor-anilin-5-sulfonsäure, 2-Brom-

anilin-4-sulfonsäure, 2,6-Dichlor-anilin-4-sulfonsäure, 2,6-Dimethyl-anilin-3-sulfonsäure, oder -4-sulfonsäure, 3-Acetyl-amino-6-sulfonsäure, 4-Acetyl-amino-2-sulfo-anilin, 1-Aminonaphthalin-4-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-3-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-5-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-3,7-disulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure, 2-Naphthylamin-5-sulfonsäure oder -6- oder -8-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-6,8-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1,6-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1,5-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure, 2-Aminophenol-4-sulfonsäure, 2-Aminophenol-5-sulfonsäure, 3-Aminophenol-6-sulfonsäure, 4- oder 5-Nitro-2-aminophenol, 4-Nitro-6-sulfo-2-aminophenol, 1-Hydroxy-2-amino-naphthalin-5,8- oder 4,6-disulfonsäure, 6-Nitro-2-hydroxy-4-sulfoaminonaphthalin, 6-Nitro-2-aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure, 4-Amino-diphenylamin, 4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin, 4-Amino-4'-methoxy-diphenylamin-3-sulfonsäure, 4-(2'-Methylphenyl-azo)-2-methylanilin, 4-Aminoazobenzol, 4'-Nitrophenyl-azo-1-amino-naphthalin, 4-(6'-Sulfo-naphthyl-azo)-1-aminonaphthalin, 4-(2',5'-Disulfophenyl-azo)-1-amino-naphthalin, 4'-Amino-3'-methyl-3-nitro-benzophenon, 4-amino-benzophenon, 4-(4'-Aminophenylazo)-benzolsulfonsäure, 4-(4'-Amino-3'-methoxyphenylazo)-benzolsulfonsäure, 2-Ethoxy-1-naphthylamin-6-sulfonsäure.

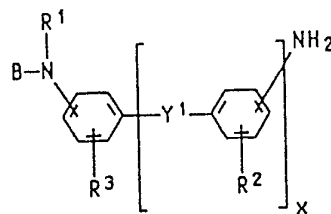
Als aromatische Diamine ohne faserreaktive Gruppe, die als Tetrakomponenten zur Herstellung der erfindungsgemässen Farbstoffe verwendet werden können und die beispielsweise der allgemeinen Formel (IIe) oder (IIf) entsprechen, sind im einzelnen beispielsweise zu nennen:



IIIa



IIIb



IIIc

worin

R^1 , R^2 , R^3 , p , x , Y^1 und B die angegebene Bedeutung haben.

Die aromatischen, den faserreaktiven Rest B tragenden Verbindungen entsprechend den Formeln IIIa-c, stammen im einzelnen beispielsweise von folgenden Diaminen ab:

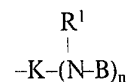
1,3-Diaminobenzol, 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, 1,3-Diaminobenzol-4,6-disulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol, 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol-2,5-disulfonsäure, 1,4-Diamino-2-methyl-benzol, 1,4-Diamino-2-methoxy-benzol, 1,3-Diamino-4-methyl-benzol, 1,4-Diamino-benzol-2,6-disulfonsäure, 1,5-Diamino-4-methylbenzol-2-sulfonsäure, 1,5-Diamino-4-methoxy-benzol-2-sulfonsäure, 1,6-Diamino-2-naphthol-4-sulfonsäure, 1,6-Diamino-naphthalin-4-sulfonsäure, 2,6-Diamino-4,8-disulfonaphthalin, 2,6-Diamino-1-naphthol-4,8-disulfonsäure, 1,3-Diaminobenzol-5-sulfonsäure, 1,3-Diamino-5-methylbenzol, 2,6-Diaminophenol-4-sulfonsäure, 5-(ω -Aminomethyl)-2-aminonaphthalin-1-sulfonsäure, 5-(ω -N-Methylaminomethyl)-2-aminonaphthalin-1-sulfonsäure, 4,4'-Diaminostilben-3,3'-dicarbonsäure, 4-(ω -N-Methylamino-methyl)-anilin-2-

1,3-Diaminobenzol, 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol, 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure, 1,4-Diamino-2-methyl-benzol, 1,4-Diamino-2-methoxy-benzol, 1,3-Diamino-4-methyl-benzol, 1,3-Diaminobenzol-5-sulfonsäure, 1,3-Diamino-5-methyl-benzol, 1,6-Diamino-naphthalin-4-sulfonsäure, 2,6-Diamino-4,8-disulfo-naphthalin, 3,3'-Diamino-diphenylsulfon, 4,4'-Diamino-diphenylsulfon, 3,3'-Diamino-diphenyl-sulfon-disulfonsäure, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, 2,7'-Diamino-diphenylsulfon, 2,7'-Diamino-diphenylsulfon-4,5-disulfonsäure, 4,4'-Diamino-benzophenon, 4,4'-Diamino-3,3'-dinitro-benzophenon, 3,3'-Diamino-4,4'-dichlorbenzophenon, 4,4'- oder 3,3'-Diamino-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dichlor-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dichlor-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxy- oder 3,3'-dimethyl- oder 2,2'-dimethyl- oder 2,2'-dichlor- oder 3,3'-diethoxydiphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-6,6'-dinitro-diphenyl, 4,4'-Diamino-2,2'- oder 3,3'-disulfo-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl- oder -3,3'-dimethoxy- oder -2,2'-dimethoxy-6,6'-disulfo-diphenyl, 4,4'-Diamino-2,2',5,5'-tetrachlor-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dinitro-diphenyl, 4,4'-Diamino-2,2'-dichlor-5,5'-dimethoxy-diphenyl, 4,4'-Diamino-2,2'- oder -3,3'-dicarbonsäure, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenyl-5,5'-disulfonsäure, 4,4'-Diamino-2-nitro-diphenyl, 4,4'-Diamino-3-ethoxy- oder -3-sulfo-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-5-sulfo-diphenyl, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethan, 4,4'-Diamino-2,2',3,3'-tetramethyl-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylethan, 4,4'-Diaminostilben oder 4,4'-Diamino-diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure.

Aromatische Reste D der Diazokomponente der Anilin- und Aminonaphthalinreihe, die einen faserreaktiven Rest B tragen können, leiten sich beispielsweise von Aminen der Formel III a-c ab:

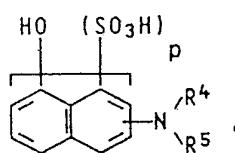
sulfonsäure oder 3-(ω -N-Methylamino-methyl)-anilin-6-sulfonsäure.

Die Reste K der Kupplungskomponente entstammen vorzugsweise der Anilin-, Naphthalin-, Pyrazol-, Pyridin-, Pyrimidin-, Indol-, Acylacetarid- oder Barbitursäure-Reihe und können auch faserreaktive Gruppen tragen. Sie können daher der Formel

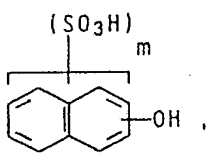


entsprechen, in der B , K , R^1 und n die angegebene Bedeutung haben. Kupplungskomponenten der Anilin- und Naphthalinreihe sind z.B.: Aniline, N-monosubstituierte Aniline, m-Phenylendiaminderivate, Naphtholsulfonsäuren, Aminonaphthaline, Naphthole, Hydroxynaphthoesäurederivate, Aminonaphthalinsulfonsäuren oder Aminonaphtholsulfonsäuren.

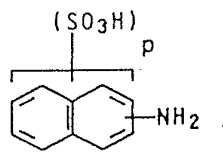
Faserreaktivgruppenfreie Kupplungskomponenten der Anilin- und Naphthalinreihe entsprechen beispielsweise Verbindungen der Formel IVa-g:



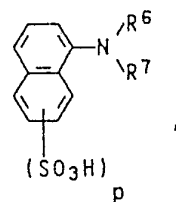
IVa



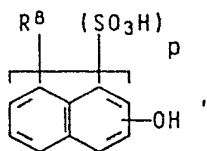
IVb



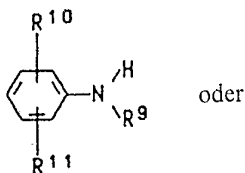
IVc



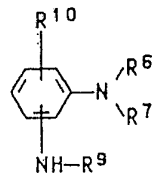
IVd



IVe



IVf



IVg

in denen

R⁴ für Wasserstoff oder einen C₁ bis C₄-Alkylrest,

R⁵ für Wasserstoff, C₁ bis C₄-Alkyl oder einen Phenylrest, der durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe C₁ bis C₄-Alkyl, C₁ bis C₄-Alkoxy, Chlor, Brom oder Hydroxysulfonyl substituiert sein kann,

R⁶ für Wasserstoff oder eine C₁ bis C₄-Alkylgruppe, die durch Hydroxy, Cyan, Hydroxycarbonyl, Hydroxysulfonyl, Hydroxysulfonyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann,

R⁷ für Wasserstoff, eine C₁ bis C₄-Alkylgruppe, die durch Hydroxy, Cyan, Hydroxycarbonyl, Hydroxysulfonyl, Hydroxysulfonyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann, eine Benzylgruppe oder einen Phenylrest, der durch C₁ bis C₄-Alkyl, C₁ bis C₄-Alkoxy, Chlor und oder Hydroxysulfonyl substituiert sein kann,

R⁸ für eine C₁ bis C₆-Alkylureido- und Phenylureido-gruppe, die durch Chlor, Methyl, Methoxy, Nitro, Hydroxysulfonyl und oder Hydroxycarbonyl substituiert sein kann, eine C₁ bis C₆-Alkanoylamin-, z.B. Acetamino-, Propionylamino- oder Cyclohexanoylamino- oder eine Benzoylamino-gruppe, die durch Chlor, Methyl, Methoxy, Nitro, Hydroxysulfonyl und oder Hydroxycarbonyl substituiert sein kann oder eine Hydroxygruppe,

R⁹ für Wasserstoff, eine C₁ bis C₆-Alkylgruppe, insbesondere C₁ bis C₄-Alkylgruppe, die durch einen Arylrest, z.B. einen Phenylrest oder durch C₁ bis C₄-Alkoxy, Hydroxy, Phenoxy oder C₁ bis C₄-Alkanoyloxy substituiert sein kann, einen Cycloalkylrest, z.B. einen Cyclohexylrest oder einen Arylrest, z.B. einen Phenylrest, der eine Hydroxysulfonylgruppe enthalten kann,

R¹⁰ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Brom, Acetylamin, Amino, Ureido, Methylsulfonylamin, Ethylsulfonylamin, Dimethylaminosulfonylamin, Methylamin, Ethylamin, Dimethylamin oder Diethylamin,

R¹¹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor oder Brom stehen und

p und m die angegebene Bedeutung haben.

Im einzelnen sind beispielsweise zu nennen:

Anilin-N-methansulfonat, o- und m-Toluidin, o- und m-Anisidin, Kresidin, 2,5-Dimethylanilin, 2,5-Dimethoxyanilin, m-Aminoacetanilid, 3-Amino-4-methoxyacetanilid, 3-Amino-4-methylacetanilid, m-Aminophenylharnstoff, N-Methylanilin, N-Methyl-m-toluidin, N-Ethylanilin, N-Ethyl-m-toluidin, N-β-Hydroxyethylamin oder n-β-Hydroxy-m-toluidin.

Naphtholsulfonsäuren sind beispielsweise:

1-Naphthol-3-sulfonsäure, 1-Naphthol-4-sulfonsäure,

- 20 1-Naphthol-5-sulfonsäure, 1-Naphthol-8-sulfonsäure, 1-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 1-Naphthol-3,8-disulfonsäure, 2-Naphthol-5-sulfonsäure, 2-Naphthol-6-sulfonsäure, 2-Naphthol-7-sulfonsäure, 2-Naphthol-8-sulfonsäure, 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure, 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure, 2-Naphthol-3,6,8-trisulfonsäure, 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2,6-Dioxynaphthalin-8-sulfonsäure oder 2,8-Dioxynaphthalin-6-sulfonsäure.

Weiterhin sind beispielsweise zu nennen:

- α-Naphthylamin, N-Phenyl-α-naphthylamin, N-Ethyl-α-naphthylamin, N-Phenyl-β-naphthylamin, 1,5-Naphthylendiamin, 1,8-Naphthylendiamin, α-Naphthol, β-Naphthol, 1,5-Dioxynaphthalin, 1,6-Dioxynaphthalin, 1,7-Dioxynaphthalin, 2,7-Dioxynaphthalin, 2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäure-N-phenylamid, 2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäure-N-(2'-methoxyphenyl)-amid- oder 2-Hydroxy-naphthalin-3-carbonsäure-N-(2',5'-dimethoxyphenyl)-amid.

Aminonaphthalinsulfonsäuren sind beispielsweise:

- 1-Naphthylamin-6-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-6/7-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-7-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-8-sulfonsäure, 2-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure oder 2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure.

Als Aminonaphtholsulfonsäuren sind z.B. zu nennen:

- 1-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-2,4-disulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure, 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-1,7-disulfonsäure, 1-Acetylamin-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Acetylamin-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure, 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure, 1-Acetylamin-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 2-Methylamin-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Methylamin-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure oder 2-(3'- und 4'-Sulfophenyl)-amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure.

Von besonderer Bedeutung sind sulfo- und/oder carbonylgruppenhaltige, gegebenenfalls Azogruppen tragenden Kupplungskomponenten, die in o- oder p-Stellung zu einer Hydroxy- und oder Aminogruppen kuppeln.

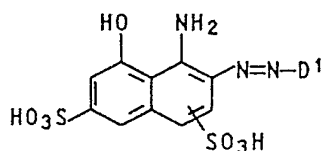
Als Beispiele für solche Kupplungskomponenten seien beispielsweise genannt:

2-Acetylamin-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure,

2-Acetylamino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure, 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Benzoylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Acetylamino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure oder 1-Benzoylamino-8-hydroxy-naphthalin-4,6-disulfonsäure.

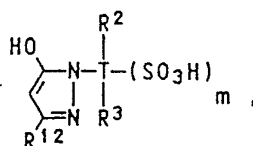
Als Kupplungskomponenten sind weiterhin besonders zu nennen:

1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6- und 4,6-disulfonsäure sowie deren durch saure Kupplung erhaltene Arylazokupplungsprodukte der Formel:

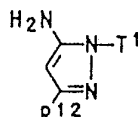


in der

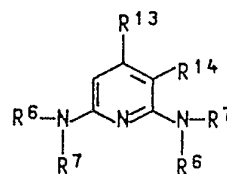
D¹ der Rest einer Diazokomponente, beispielsweise ein Rest der Formeln



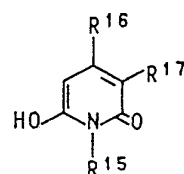
Va



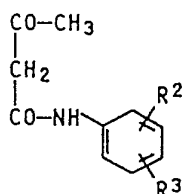
Vb



Vc

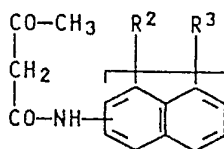


Vd



Ve

oder



Vf

worin

T für einen Benzol- oder Naphthalinkern,

T¹ für eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe, einen Cyclohexyl- oder Benzylrest oder einen einfach oder mehrfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Nitro, Hydroxysulfonyl, Hydroxycarbonyl, Acetyl, Acetylamino, Methylsulfonyl, Aminosulfonyl oder Aminocarbonyl substituierten Phenylrest,

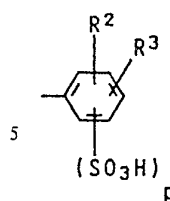
R¹² für eine Methyl-, Hydroxycarbonyl-, Methoxycarbonyl- oder Ethoxycarbonylgruppe oder einen Phenylrest,

R¹³ für ein Wasserstoffatom, eine Methyl- oder Ethylgruppe oder eine durch Methoxy, Ethoxy oder Cyan substituierte C₁- bis C₄-Alkylgruppe,

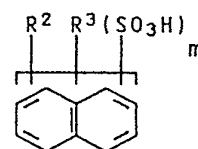
R¹⁴ für ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Sulfomethylen-, Hydroxysulfonyl-, Cyan- oder Aminocarbonylgruppe,

R¹⁵ für ein Wasserstoffatom, eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe, die durch Phenyl oder Sulfophenyl substituiert sein kann, eine durch Hydroxy, Amino, Methoxy, Ethoxy oder durch eine Hydroxycarbonyl-, Hydroxysulfonyl-, Acetylamino-, Benzoylamino- oder Cyangruppe substituierte C₁- bis C₄-Alkylgruppe, eine Cyclohexylgruppe, die Phenylgruppe oder eine durch Hydroxycarbonyl-, Hydroxysulfonyl-, Benzoylami-

8



oder



sein kann, worin R², R³, p und m die angegebene Bedeutung haben.

Einzelne Reste D¹ leiten sich beispielsweise von folgenden Aminen ab: Anilin, Anilin-2-, -3- und -4-sulfonsäure, Anilin-2,4-, -2,5- und -3,5-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-1,5- und -4,8-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-3,6,8- und -4,6,8-trisulfonsäure, 1-Naphthylamin-3,6,8- und -4,6,8-trisulfonsäure, 1-Naphthylamin-4-sulfonsäure, 2-Naphthylamin-1-sulfonsäure, 3- und 4-Aminoacetanilid, 4- und 5-Acetamido-2-sulfoanilin, 4-Nitroanilin, 4-Nitroanilin-2-sulfonsäure und 2-Amino-6-acetamino-naphthalin-4,8-disulfonsäure.

Kupplungskomponenten der weiteren Reihen sind beispielsweise: Pyrazolone und Aminopyrazolone, 2,6-Diaminopyridine, Pyridone, Hydroxy- und Aminopyrimidine, Indole, Barbitursäurederivate oder Acetoacetylde.

Faserreaktivgruppenfreie Kupplungskomponenten dieser Reihe entsprechen dabei beispielsweise den Formeln Va-f:

no, Acetylamino, Methyl, Methoxy, Cyan oder Chlor substituierte Phenylgruppe oder eine Aminogruppe, die durch Phenyl, C₁- bis C₄-Alkyl, Acetyl oder Benzoyl substituiert ist,

R¹⁶ für eine C₁- bis C₄-Alkyl-, Phenyl-, Hydroxy-, Cyan-, Acetyl-, Benzoyl-, Hydroxycarbonyl-, Methoxycarbonyl-, Aminocarbonyl- oder Sulfomethylengruppe,

R¹⁷ für ein Wasserstoffatom, Chlor- oder Bromatom oder einen Acetylamino-, Amino-, Nitro-, Hydroxysulfonyl-, Aminosulfonyl-, Methylsulfonyl-, Phenylsulfonyl-, Hydroxycarbonyl-, Methoxycarbonyl-, Acetyl-, Benzoyl-, Aminocarbonyl-, Cyan- oder Sulfomethylenrest stehen und R², R³, R⁶, R⁷ und m die angegebene Bedeutung haben.

Als Pyrazolon-Kupplungskomponenten sind beispielsweise 3-Methyl-, 3-Carboxy- und 3-Alkoxycarbonyl-5-pyrazolone zu nennen, die in 1-Stellung Wasserstoff, gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Cyano, Phenoxy, Phenylsulfonyl, Methylsulfonyl, Hydroxysulfonyl, Benzoyl, Acetyl, Acetylamino, Nitro, Hydroxyl, Carboxyl, Carbamyl oder Sulfamyl substituierte Phenylreste oder durch Hydroxysulfonyl substi-

tuerte α - oder β -Naphthylreste tragen können, beispielsweise also:

1-Phenyl-, 1-(2'-Chlorphenyl)-, 1-(2'-Methoxyphenyl)-, 1-(2'-Methylphenyl)-, 1-(2', 5'-Dichlorphenyl)-, 1-(2', 6'-Dichlorphenyl)-, 1-(2'-Methyl-6'-chlorphenyl)-, 1-(2'-Methoxy-5'-methylphenyl)-, 1-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-, 1-(2'-Methoxy-5'-sulfophenyl)-, 1-(2-Methyl-4'-sulfophenyl)-, 1-(2', 5'-Dichlor-4'-sulfophenyl)-, 1-(2', 5'-Disulfophenyl)-, 1-(2'-Carboxyphenyl)-, 1-(3'-Sulfophenyl)-, 1-(4'-Sulfophenyl)-, 1-(3'-Sulfamylphenyl-3-carboxy-5-pyrazolon, 1-(3'- oder 4'-Sulfophenyl)-, 1-(2'-Chlorphenyl)-, 1-(2'-Chlor-4'-oder-5'-sulfophenyl)-, 1-(2'-Methyl-4'-sulfophenyl)-, 1-(2', 5'-Dichlorphenyl)-, 1-(4', 8'-Disulfo-8-naphthyl)-, 1-(6'-Sulfo- α -naphthyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureethylester, 5-Pyrazolon-3-carbonsäureethylester oder 5-Pyrazolon-3-carbonsäure.

Andere aus der Pyrazolreihe stammende Kupplungskomponenten sind beispielsweise 1-Methyl-, 1-Ethyl-, 1-Propyl-, 1-Butyl-, 1-Cyclohexyl-, 1-Benzyl- oder 1-Phenyl-5-aminopyrazol, 1-(4'-Chlorphenyl)-, 1-(4'-Methylphenyl)-5-aminopyrazol oder 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol.

Acetoacetanilide sind vor allem Acetessiganilid und dessen im Phenylkern durch Chlor, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Acetylamino, Hydroxysulfonyl, Hydroxycarbonyl, Aminocarbonyl oder Aminosulfonyl ein- oder mehrfach substituierte Derivate.

Vom Pyridin abgeleitete Kupplungskomponenten sind beispielsweise die in der DE-OS 22 60 827 beschriebenen Derivate.

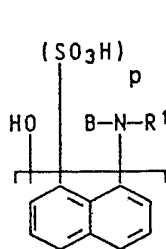
Als Pyrimidinkupplungskomponenten sind z.B. die in den DE-OSen 22 02 820, 23 08 663 und 31 19 349 ausgeführten Verbindungen geeignet. Weiterhin sind Barbitursäure und deren N-Substitutionsprodukte zu nennen. Als N-Substituenten sind dabei insbesondere C₁- bis C₄-Alkyl und gegebenenfalls substituiertes Phenyl anzuführen.

Als Indolkupplungskomponenten sind beispielsweise zu nennen: 2-Methylindol, 2-Phenylindol, 2-Phenylindol-5-sulfonsäure, 1-Methyl-2-phenylindol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-, 1-(2'-Carboxyethyl)-, 1-(2'-Carbamoyl-ethyl)-2-methylindol oder -2-phenylindol.

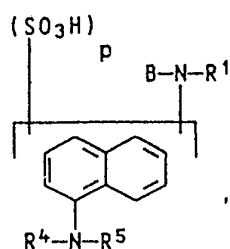
Als Pyridonkupplungskomponenten sind beispielsweise zu nennen:

1-Ethyl-2-hydroxy-4-methyl-5-carbonamidopyridon-6, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2-hydroxy- 4-methyl- 5-carbonamidopyridon-6, 1-Phenyl- 2-hydroxy- 4-methyl- 5-carbonamidopyridon-6, 1-Ethyl- 2-hydroxy- 4-methyl- 5-cyanpyridon-6, 1-Ethyl- 2-hydroxy- 4-sulfomethyl- 5-carbonamidopyridon-6, 1-Ethyl- 2-hydroxy- 4-methyl- 5-sulfomethylpyridon-6, 1-Methyl- 2-hydroxy- 4-methyl- 5-cyanpyridon-6, 1-Methyl- hydroxy- 5-acetylpyridon-6, 1,4-Dimethyl- 2-hydroxy- 5-cyanpyridon-6, 1,4-Dimethylhydroxy- 5-carbonamidopyridon-6, 2,6-Dihydroxy- 4-ethyl- 5-cyanpyridin, 2,6-Dihydroxy- 4-ethyl- 5-carbonamidopyridin, 1-Ethyl- 2-hydroxy- 4-methyl- 5-sulfomethylpyridon-6, 1-Methyl- 2-hydroxy- 4-methyl- 5-methylsulfonylpyridon-6 oder 1-Carboxymethyl- 2-hydroxy- 4-ethyl- 5-phenylsulfonylpyridon-6.

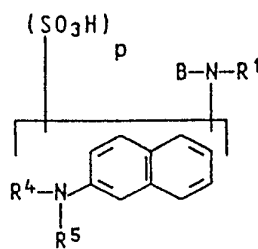
Faserreaktivgruppenhaltige Kupplungskomponenten K der Anilin- und Naphthalinreihe sind beispielsweise Verbindungen der Formel VIa-e:



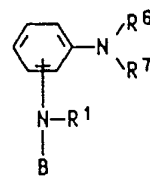
VIa



VIb

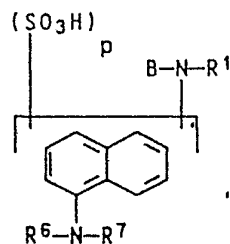


VIc



VIId

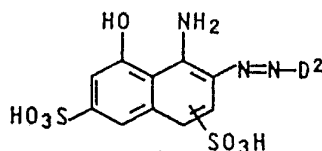
oder



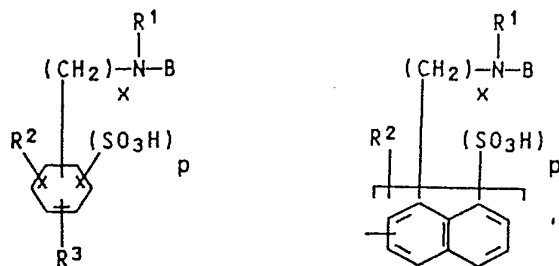
VIe

worin R¹, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, B und p die angegebene Bedeutung haben.

Weiterhin sind besonders zu nennen die durch saure Kupplung erhaltenen Arylazokupplungsprodukte der 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6- und -4,6-disulfonsäure der Formel



wobei D² ein reaktivgruppenhaltiger Diazokomponentenrest, beispielsweise ein Rest der Formeln

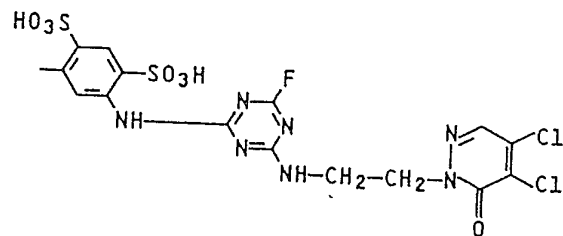
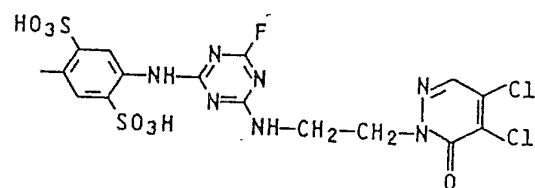
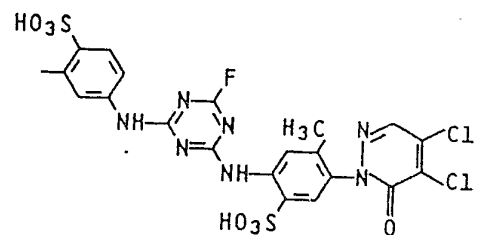
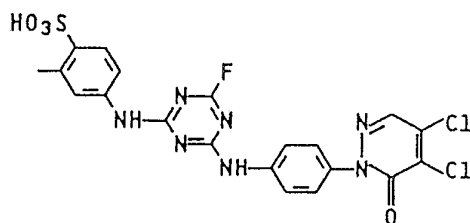
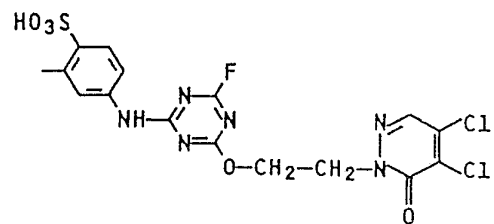
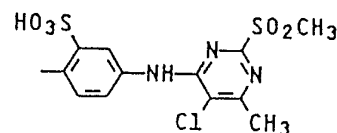
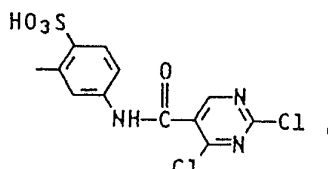
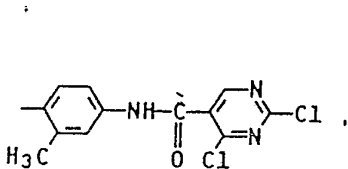
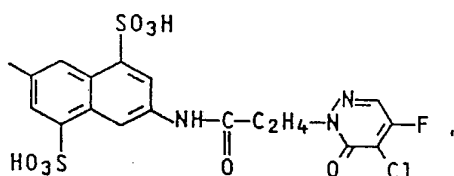
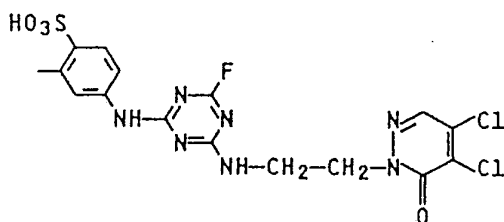


sein kann, worin R¹, R², R³, x, p und B die angegebene Bedeutung haben.

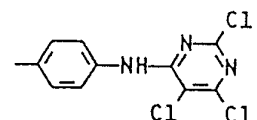
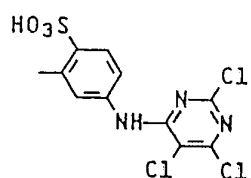
Als aromatische Amine, von denen sich die faserreaktive Reste B tragenden Diazokomponentenreste D² ableiten, sind im einzelnen beispielsweise zu nennen:

1,3-Diaminobenzol, 1,3-Diaminobenzol- 4-sulfonsäure, 1,3-Diaminobenzol-4,6-disulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol, 1,4-Diaminobenzol- 2-sulfonsäure, 1,4-Diaminobenzol-2,5-disulfonsäure, 1,4-Diamino- 2-methyl-benzol, 1,4-Diamino- 2-methoxy-benzol, 1,3-Diamino- 4-methyl-benzol, 1,4-Diaminobenzol- 2,6-disulfonsäure, 1,5-Diamino- 4-methylbenzol- 2-sulfonsäure, 1,5-Diamino- 4-methoxybenzol-2-sulfonsäure, 1,6-Diaminonaphthalin- 4-sulfonsäure, 2,6-Diamino-4,8-disulfonaphthalin, 1,3-Diaminobenzol-5-sulfonsäure, 1,3-Diamino- 5-methylbenzol, 5-(ω-Aminomethyl)- 2-aminonaphthalin- 1-sulfonsäure, 5-(ω-N-Methylaminomethyl)- 2-aminonaphthalin- 1-sulfonsäure, 4,4'-Diaminostilben-3,3'-dicarbonsäure, 4-(ω-N-Methylaminomethyl)-anilin- 2-sulfonsäure, 3-(ω-N-Methylaminomethyl)-anilin- 6-sulfonsäure, wobei in allen diesen Aminoverbindungen die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe durch den faserreaktiven Acylrest B substituiert ist.

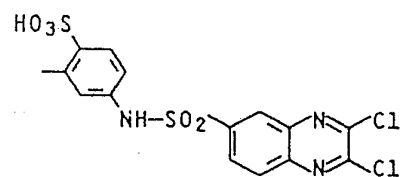
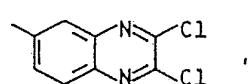
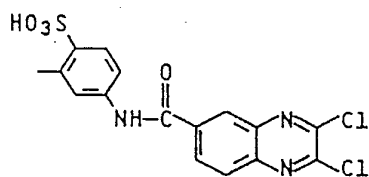
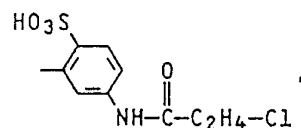
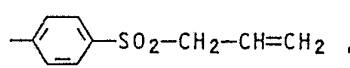
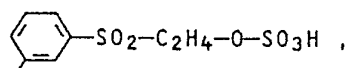
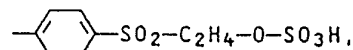
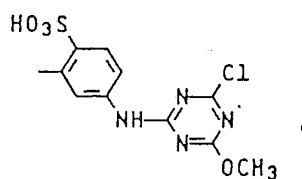
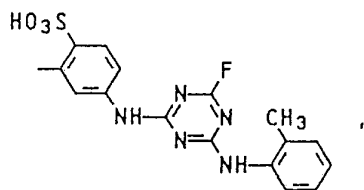
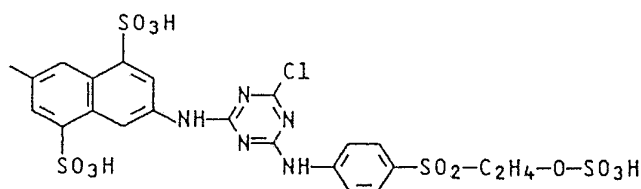
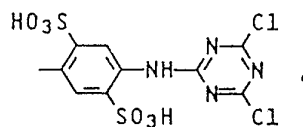
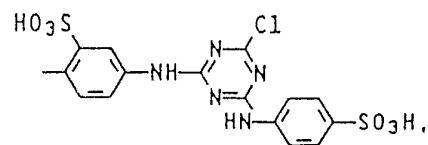
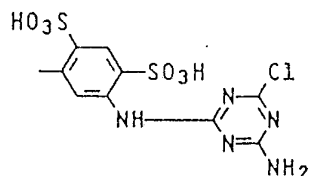
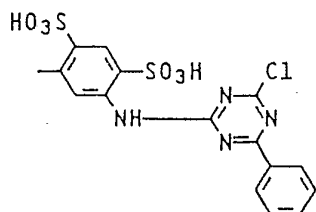
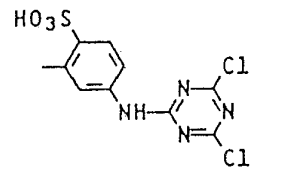
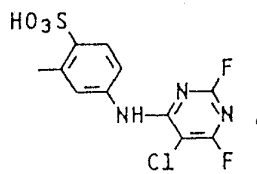
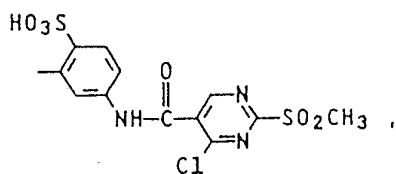
Einzelne faserreaktivgruppentragende Diazokomponentenreste D² sind z.B.:



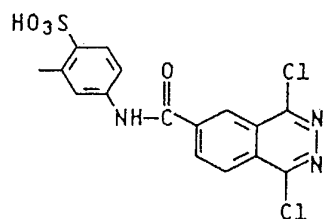
Statt des faserreaktiven Restes B kann die Diazokomponente D² auch andere faserreaktive Reste tragen: D² ist z.B.:



II

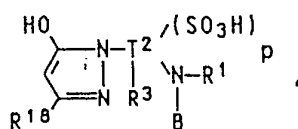


oder

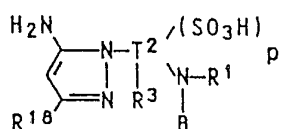


Faserreaktivgruppenhaltige Kupplungskomponenten der Pyrazolon-, Aminopyrazol-, 2,6-Diaminopyridin-, Pyridon-, Hydroxy- oder Aminopyrimidin-, Indol-, Barbitursäure-

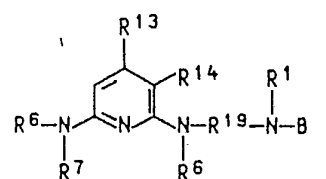
oder Acetoacetarylidreihe entsprechen beispielsweise den Formeln VIIa-f:



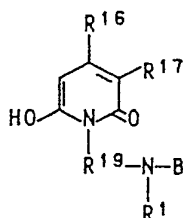
VIIa



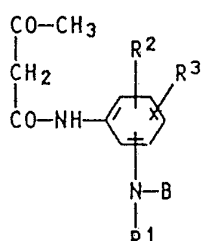
VIIb



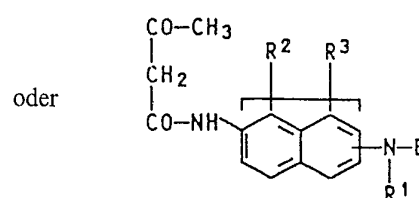
VIIc



VIId



VIIe



VIIf

worin

T² für einen Benzol- oder Naphthalinkern,

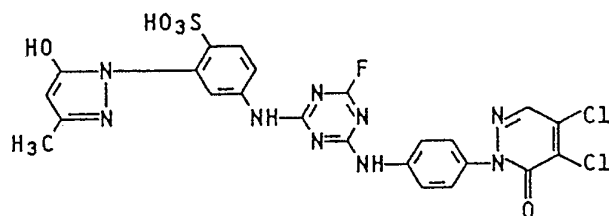
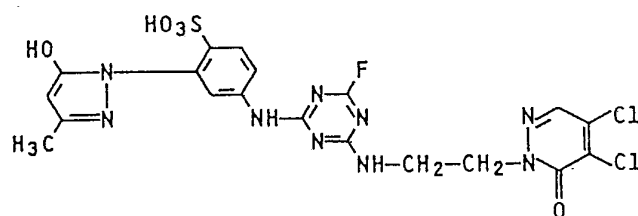
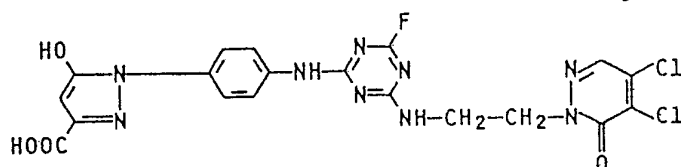
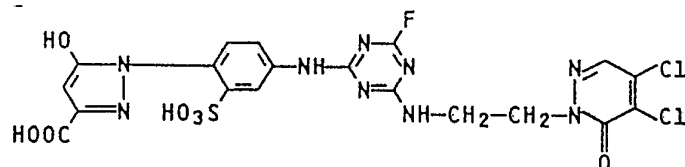
R¹⁸ für eine Methyl- oder Hydroxycarbonylgruppe und

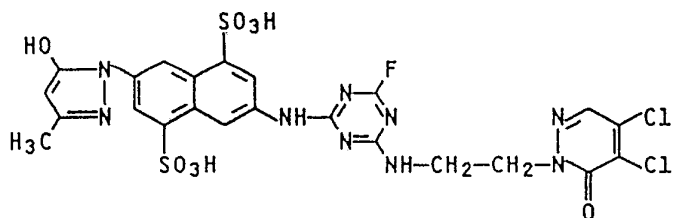
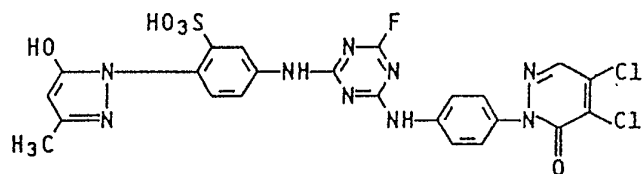
R¹⁹ für einen C₁- bis C₄-Alkyl-, Benzyl-, Phenylethyl- oder Phenylrest, wobei die Phenylkerne noch weiter durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Cyan, Hydroxysulfonyl, Hydroxycarbonyl, Acetyl, Nitro, Aminocarbonyl oder Aminosulfonyl substituiert sein können, stehen und

R¹, R², R³, R⁶, R⁷, R¹³, R¹⁴, R¹⁶, R¹⁷, p und B die angegebene Bedeutung haben.

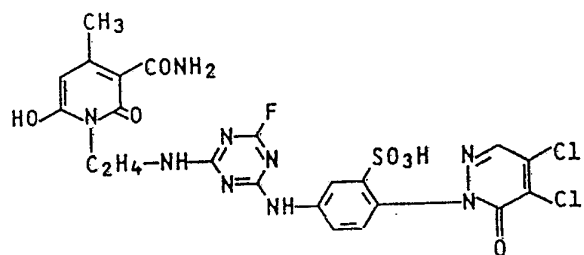
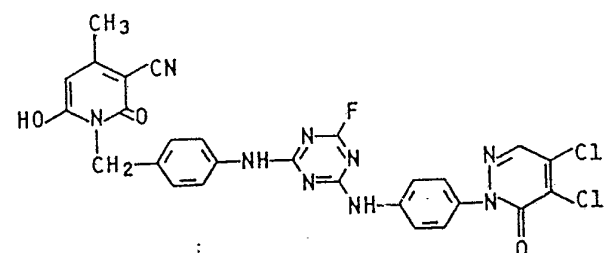
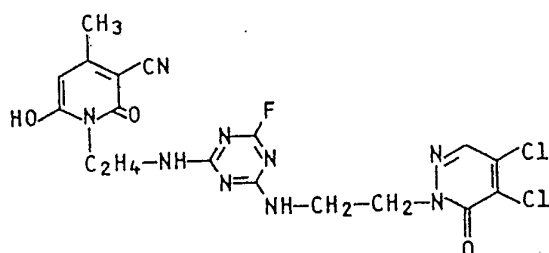
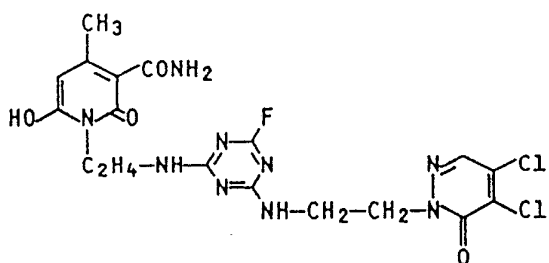
Faserreaktive Reste B tragende Pyrazolonkuppelungs-
25 komponenten leiten sich beispielsweise von folgenden Pyrazolonen ab: 1-(3'- oder 4'-Aminophenyl)-, 1-(2'-Sulfo-5'-aminophenyl)-, 1-(2'-Methoxy-5'-aminophenyl)-3-carboxy-5-pyrazolon, 1-(3'- oder 4'-Aminophenyl)-, 1-(3'- oder 4'-Nitrophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(3'- oder 4'-Nitrophenyl)-, 1-(6'-
30 Nitro-4', 8'-disulfonaphthyl-2')- oder 1-(6'-Amino-4', 8'-disulfonaphthyl-2')-3-carboxy-5-pyrazolon.

Einzelne faserreaktive Reste B tragende Pyrazolone sind beispielsweise:

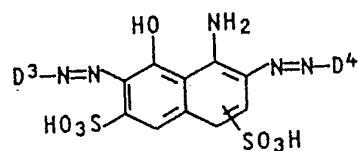




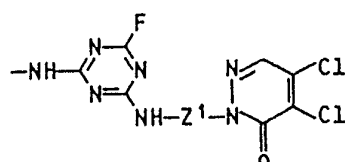
Einzelne faserreaktive Reste B tragende Pyridone sind beispielsweise:



Von besonderer technischer Bedeutung sind Azoverbindungen, die der allgemeinen Formel

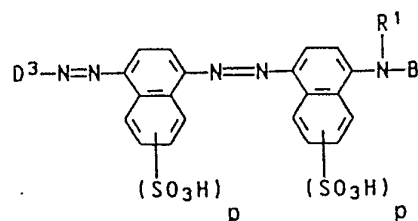


entsprechen, in der D³ und D⁴ gleiche oder verschiedene Reste von Diazokomponenten sind, von denen mindestens eine einen Rest der Formel



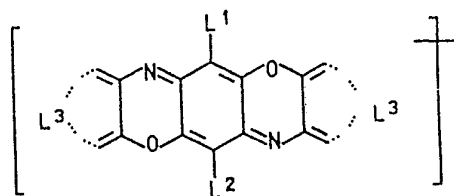
trägt, wobei Z¹ für einen Alkyl- oder (un)substituierten Arylenrest steht.

Weiterhin sind wertvolle Verbindungen solche der Formel



in der R¹, D³, p und B die angegebene Bedeutung haben.

Farbstoffe der Dioxazinreihe entsprechen der allgemeinen Formel

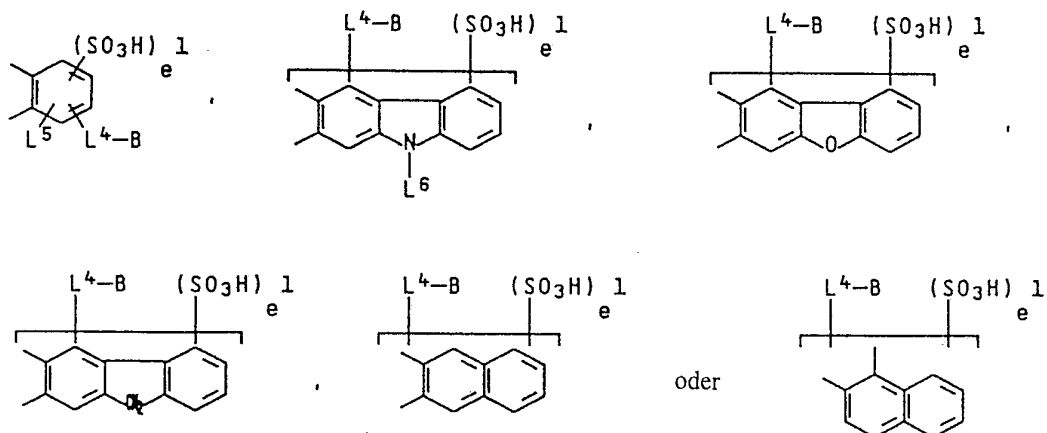


in der

L^1 und L^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Cyan, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, He-

taryl, Alkoxy, Aroxy oder Acylamino und die Gruppen L^3 unabhängig voneinander Reste der Formeln

5



sind, wobei

e^1 0, 1 oder 2,

L^4 ein Brückenglied,

L^5 Wasserstoff, Alkoxy oder Acylamino und

L^6 Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl sind.

Einzelne Reste L^1 und L^2 sind neben den bereits genannten z.B.: CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_6H_5 , C_6H_4Cl , $C_6H_3Cl_2$, $C_6H_4CH_3$, $C_6H_4OCH_3$, $C_6H_4NO_2$, $C_6H_3ClCH_3$, 2-Thienyl, OCH_3 , OC_2H_5 , OC_3H_7 , OC_4H_9 , OC_6H_5 , OC_6H_4Cl , $OC_6H_4CH_3$, $NHCOCH_3$, $NHCOC_2H_5$ oder $NHCOC_3H_7$.

Bevorzugt für L^1 und L^2 sind Wasserstoff und insbesondere Cl.

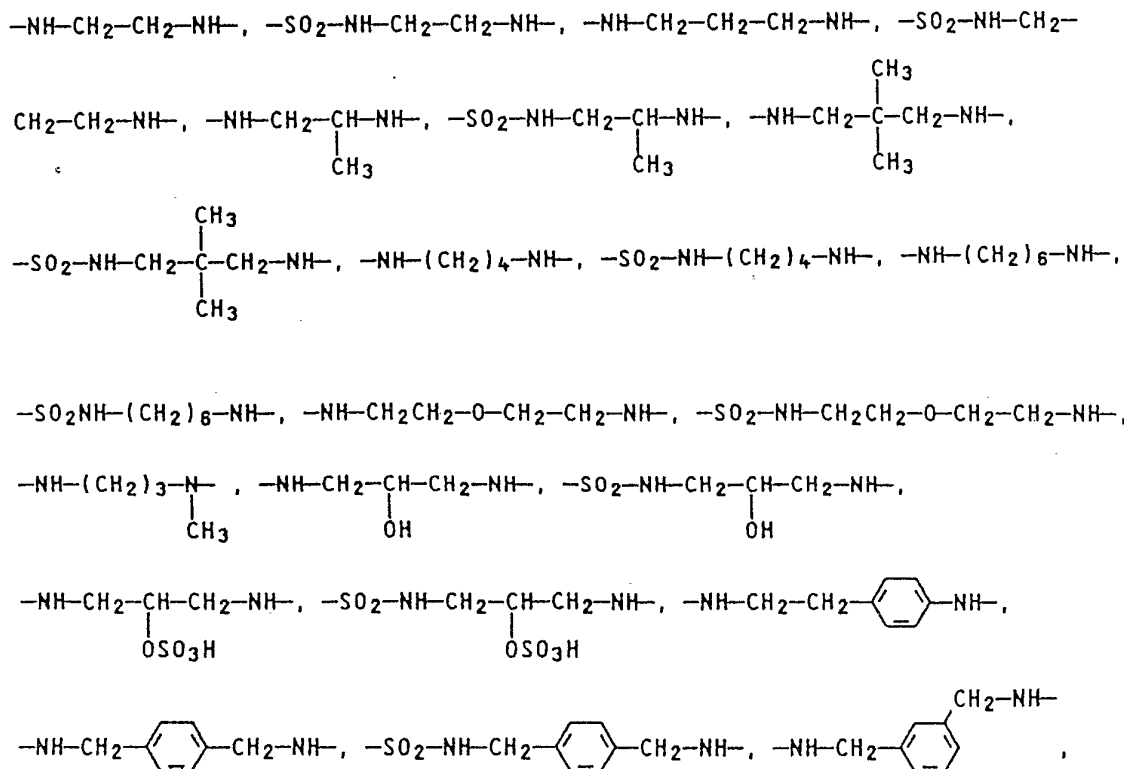
Einzelne Reste L^5 sind z.B.: Wasserstoff, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Acetylamino, Propionylamino und Butyrylamino.

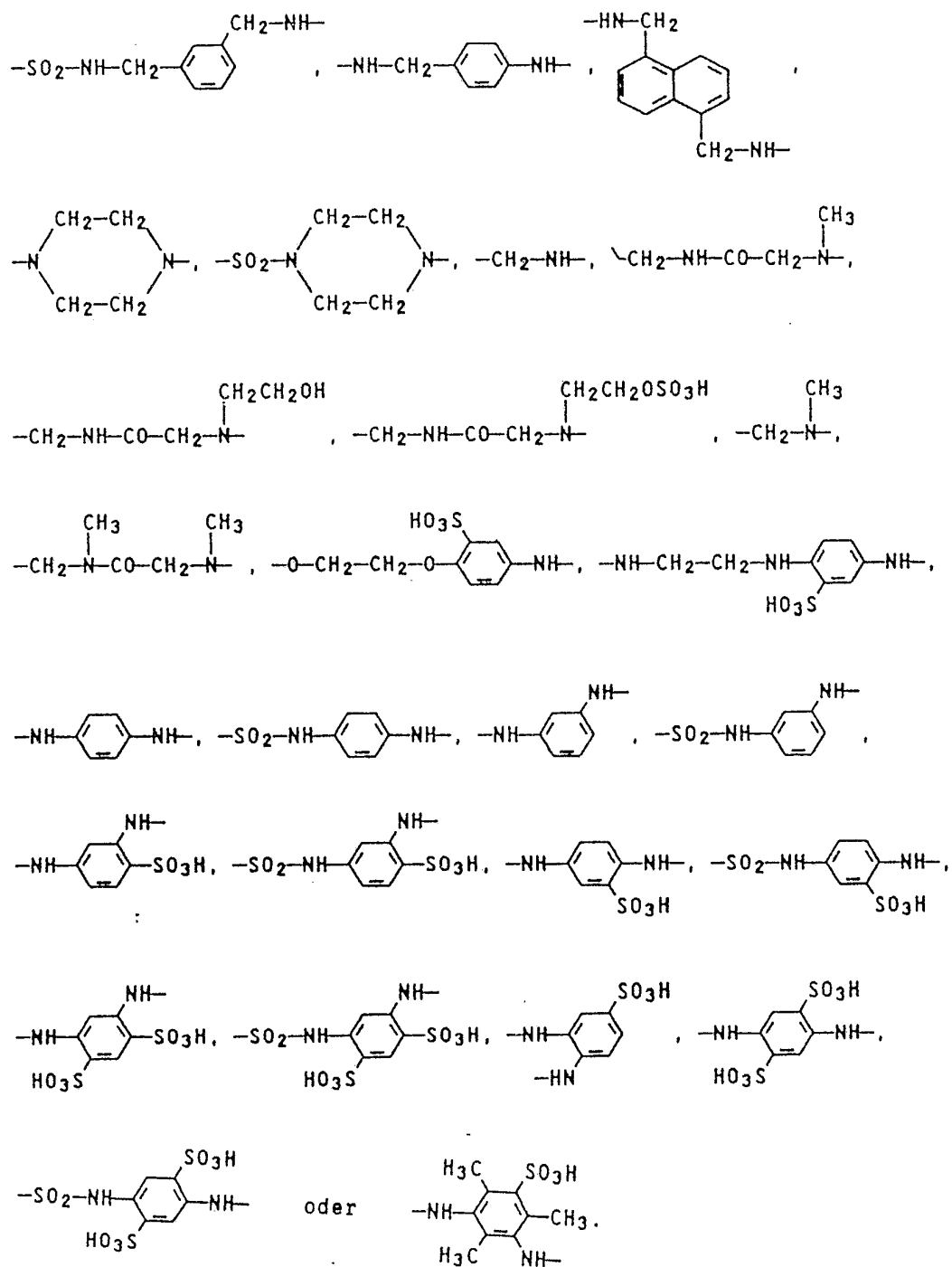
Bevorzugte Reste L^5 sind Wasserstoff, Methoxy und ²⁵ Acetylamino.

Brückenglieder L^4 sind z.B.: $-NH-(alkylen)-NH-$, $-SO_2-NH-(alkylen)-NH-$, $-NH-(arylen)-NH-$, $-SO_2-NH-(arylen)-NH-$, $-NH-(alkylen)-O-(alkylen)-NH-$, $-SO_2-(alkylen)-O-(alkylen)-NH-$, $-O-(alkylen)-O-(arylen)-NH-$, $-NH-(alkylen)-NH-(arylen)-NH-$, $-NH-(aralkylen)-NH-$, $-SO_2-NH-(aralkylen)-NH-$, $-CH_2-NH-$ oder $-CH_2-NHCO-(alkylen)-NH-$, wobei in den NH -Gruppen der Wasserstoff durch gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen ³⁵ ersetzt sein kann, welche miteinander auch unter Bildung eines heterocyclischen Ringes verbunden sein können.

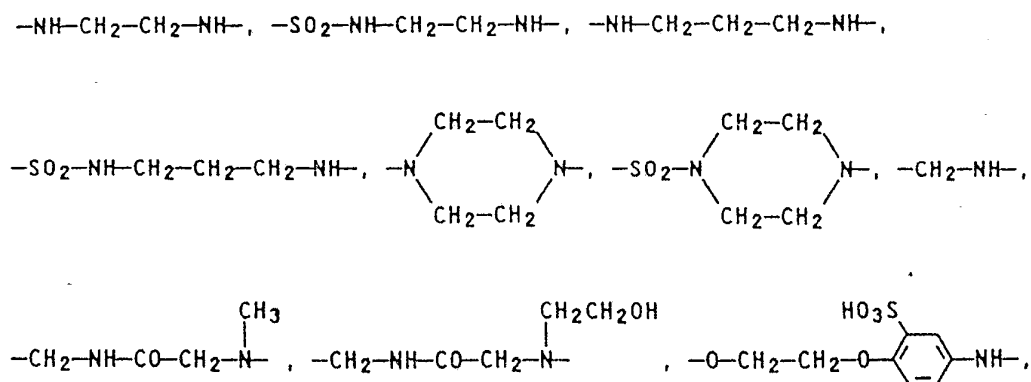
Einzelne Reste L^4 sind z.B.:

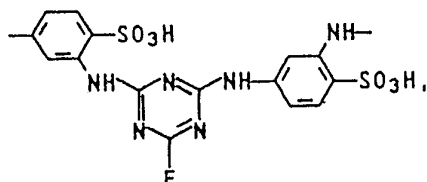
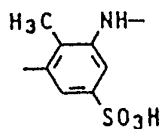
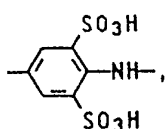
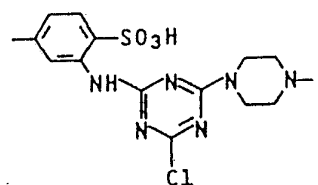
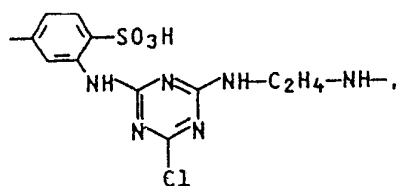
40





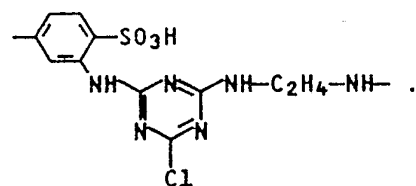
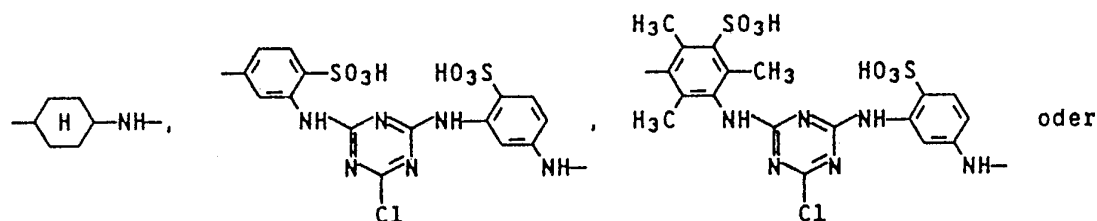
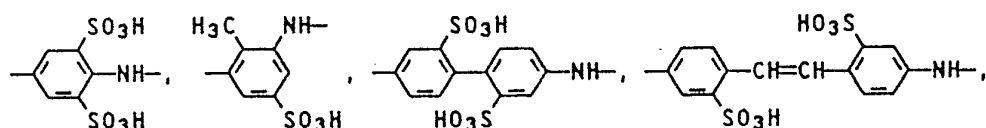
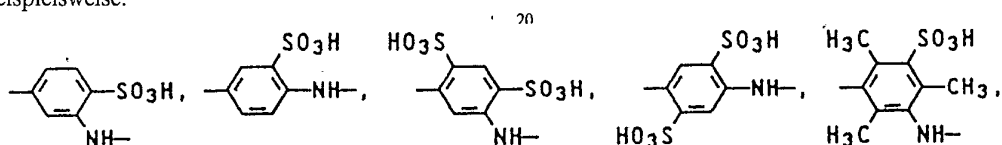
Bevorzugte Reste L^4 sind z.B.:



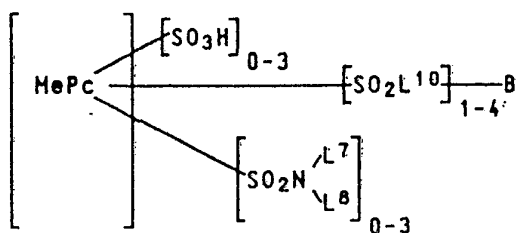


15

Bevorzugte Brückenglieder L^9 sind neben einer direkten Bindung beispielsweise:



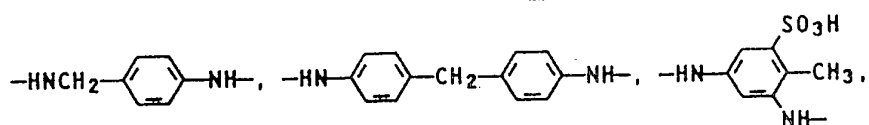
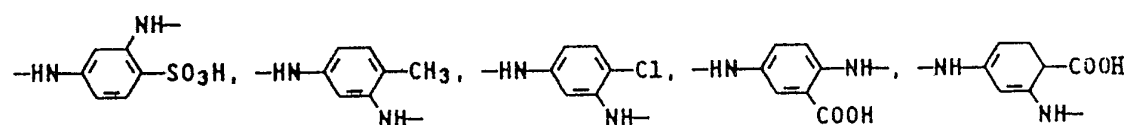
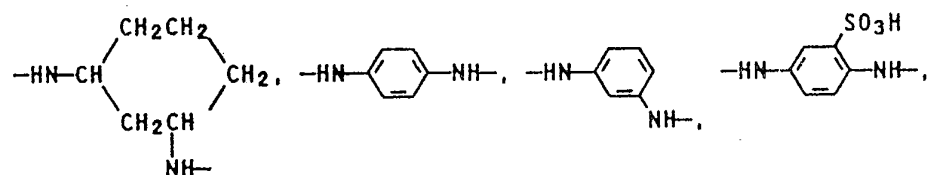
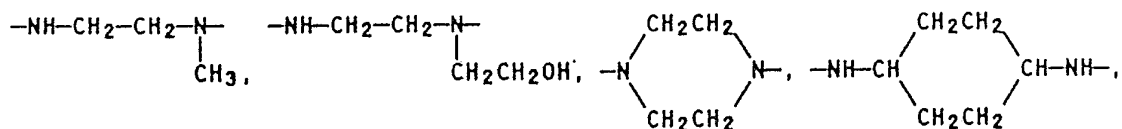
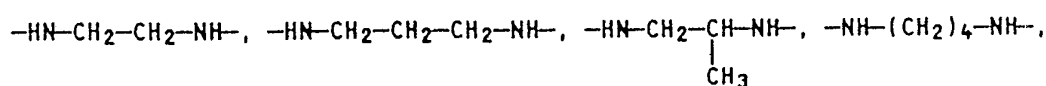
Phthalocyaninfarbstoffe entsprechen der Formel



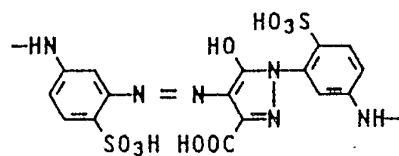
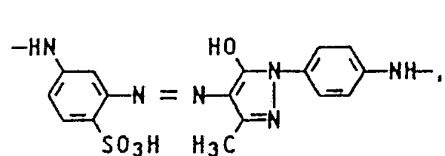
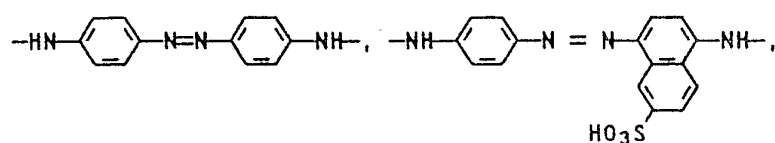
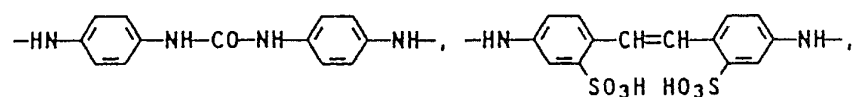
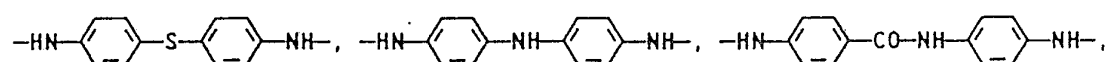
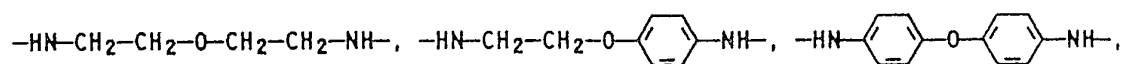
in der

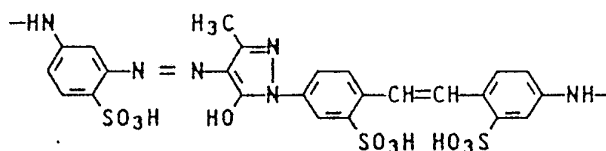
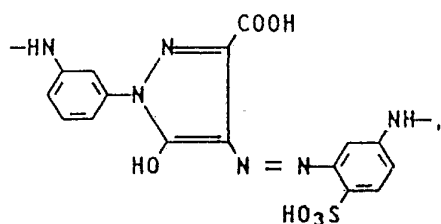
- 55 Me Nickel oder Kupfer,
 L^7 und L^8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl oder Aryl und L^{10} ein Brückenglied oder eine direkte Bindung sind. Einzelne Reste L^7 und L^8 sind neben Wasserstoff z.B.: Methyl,
 60 Ethyl, Propyl, Butyl, Hydroxyethyl oder Hydroxypropyl.
 Brückenglieder L^{10} sind z.B.: $-HN-(alkylen)-NH-$, $-HN-(cycloalkylen)-NH-$, $-NH-(aralkylen)-NH-$, $-NH-(arylen)-NH-$, $-NH-(arylen)-N=N-(hetarylen)-NH-$, $-NH-(hetarylen)-N=N-(arylen)-NH-$ oder $-NH-(arylen)-N=N-(arylen)-NH-$, wobei die Wasserstoffatome der NH -Gruppe durch gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen ersetzt sein können, die miteinander auch verbunden sein und dadurch einen heterocyclischen Ring bilden können.

Einzelne Brückenglieder L^{10} sind beispielsweise:

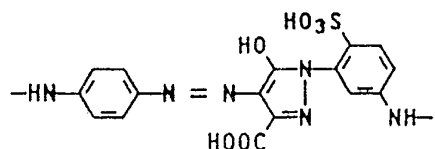


35

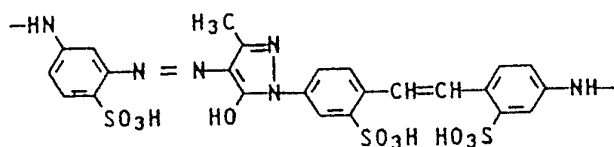
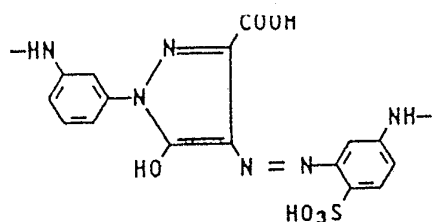
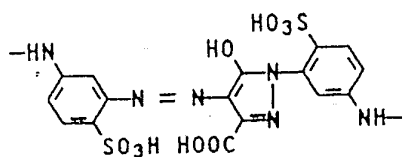
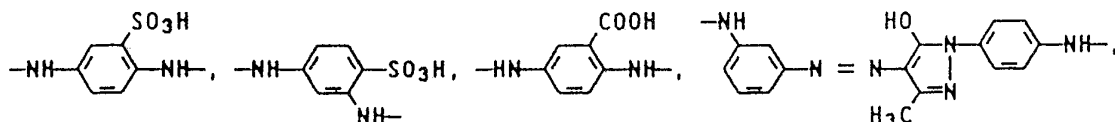
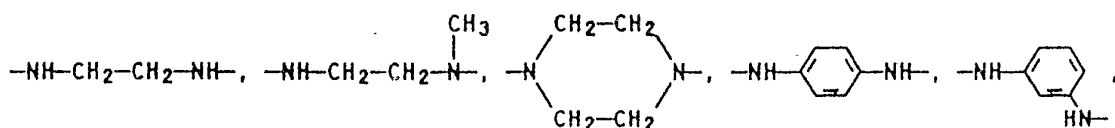




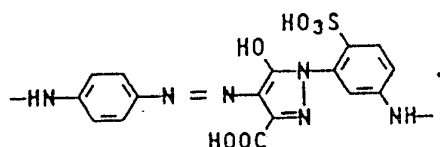
o d e r



Bevorzugte Brückenglieder L^{10} sind z.B.:



o d e r



Anstelle der Azofarbstoffreste D-N=N-K können die Farbstoffe der Formel I auch entsprechende Metallkomplexfarbstoffe enthalten, als komplexierende Metalle kommen dabei insbesondere Kupfer, Cobalt, Chrom, Nickel und Eisen in Betracht, wobei Kupfer, Cobalt und Chrom bevorzugt sind.

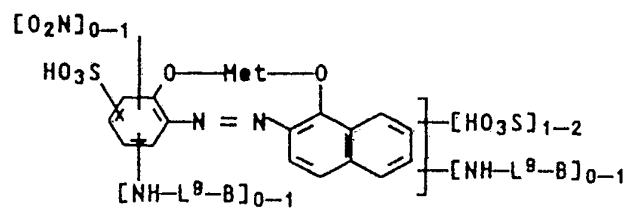
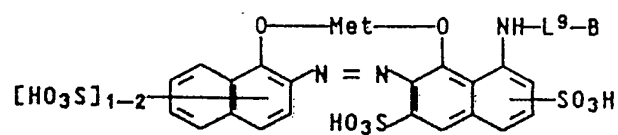
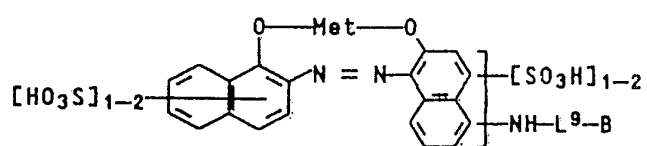
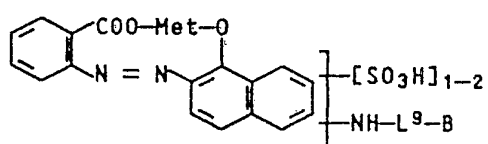
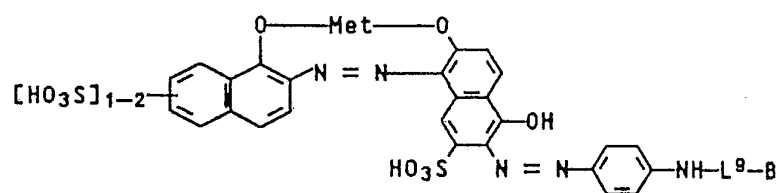
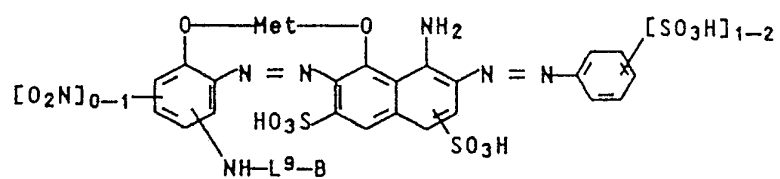
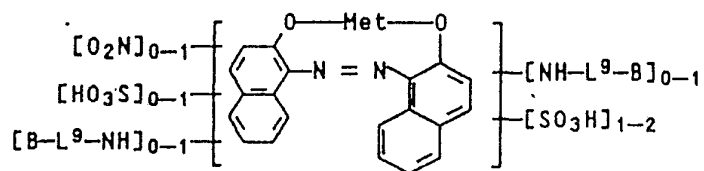
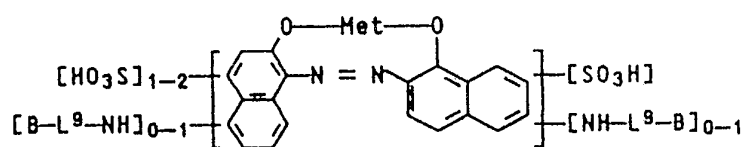
Die Metalle sind dabei in der Regel über -O- oder -COO- an die Farbstoffmoleküle gebunden.

Bei den Co- und Cr-Komplexen handelt es sich um

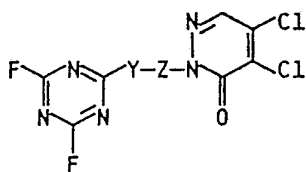
⁶⁰ 1:2-Komplexe während bei Einsatz von Cu ausschliesslich 1:1-Komplexe entstehen.

Met ist bevorzugt Kupfer, Cobalt und Chrom. Die im folgenden genannten Farbstofftypen können zusätzlich durch in Reaktivfarbstoffen übliche Substituenten, wie z.B. ⁶⁵ Cl, Br, OCH₃, NHCONH₂, NO₂, SO₃H, SO₂NH₂, COOH oder CONH₂ substituiert sein. Die Synthese der Farbstoffe erfolgt nach an sich bekannten Methoden.

Bevorzugte Komplextypen sind z.B.:

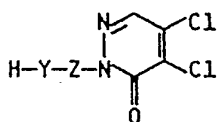


oder ein Farbstoffvorprodukt und die faserreaktive Gruppe III



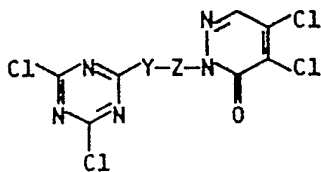
kondensiert, wobei A, R¹, Y und Z in den oben genannten Formeln die unter Formel I angegebenen Bedeutungen haben und dass man im Falle der Verwendung von Farbstoffvorprodukten die erhaltenen Zwischenverbindungen in die gewünschten Farbstoffe umwandelt.

Wenn Y nicht für eine direkte Bindung steht, kann die Herstellung der Farbstoffe aber auch so erfolgen, dass man einen organischen Farbstoff der Formel II oder ein Farbstoffvorprodukt mit 2,4,6-Trifluor-s-triazin kondensiert und in einem weiteren Reaktionsschritt mit einem 4,5-Dichlorpyridaz-6-on der Formel IV umsetzt.



Im Falle der Kondensation eines Farbstoffvorproduktes mit 2,4,6-Trifluor-s-triazin kann die weitere Umsetzung mit dem Pyridazon IV auf einer beliebigen geeigneten Stufe der Synthese des Endfarbstoffes erfolgen.

Faserreaktive Verbindungen der Formel III können z.B. dadurch erhalten werden, dass Verbindungen der Formel V



mit an sich bekannten Fluorierungsmitteln wie z.B. HF oder Metallfluoriden selektiv im Triazinteil fluoriert werden.

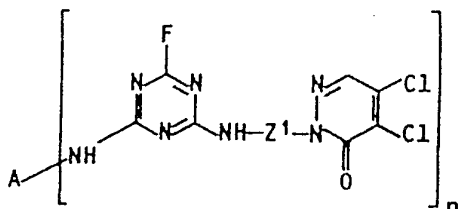
Wenn Y nicht für eine direkte Bindung steht, kann die Herstellung aber auch so erfolgen, dass man 2,4,6-Trifluor-s-triazin mit Pyridazonen der Formel IV unter Abspaltung von HF kondensiert.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich als Reaktivfarbstoffe für hydroxylgruppenhaltige Fasern, insbesondere Baumwolle sowie auch für Wolle.

Als Färbverfahren eignen sich die bekannten Reaktivfärbverfahren, insbesondere Ausziehverfahren bei 40–80 °C und Kaltverweilverfahren.

Die Applikation ist in einem weiten Temperaturbereich möglich und die Farbstoffe zeichnen sich durch hohe Ausgiebigkeit aus.

Von besonderer Bedeutung sind Verbindungen der Formel Ia

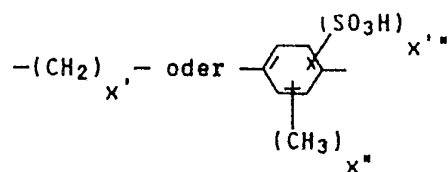


in der A und n die angegebene Bedeutung haben und Z¹ für

III

5

10



steht und

15 x' die Zahl 1, 2, 3, 4 oder 5 ist und x'' und x''' unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind.

In den nachfolgenden Tabellenbeispielen sind erfindungsgemässe Farbstoffe entsprechend der allgemeinen Formel I beschrieben, wobei die Abkürzungen B¹–B⁷ folgende Bedeutung haben:

B¹:

IV

30

B²:

35

V B³:

40

45

B⁴:

50

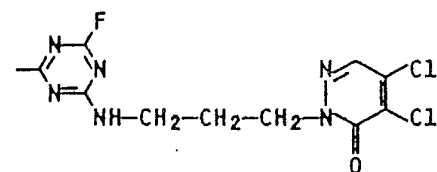
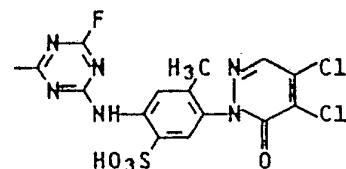
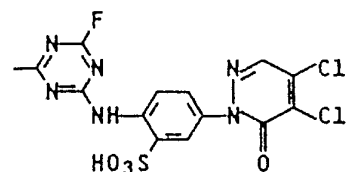
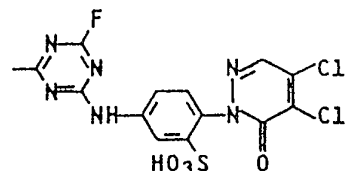
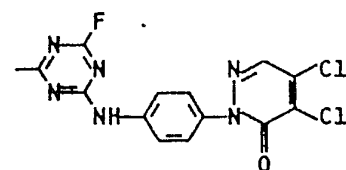
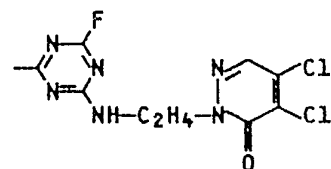
55

B⁵:

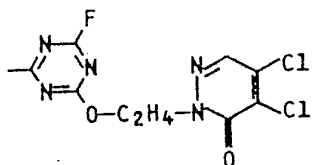
60

Ia B⁶:

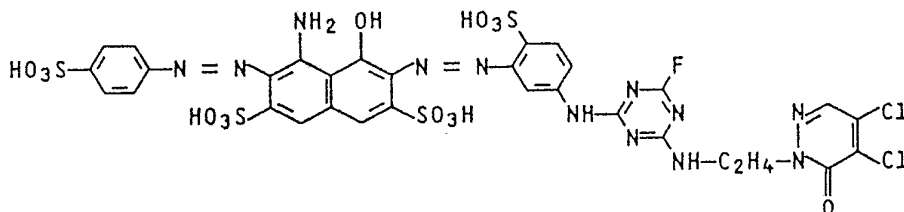
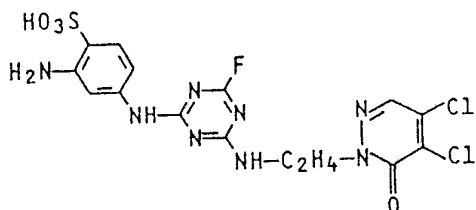
65



B 7:

*Beispiel 1*

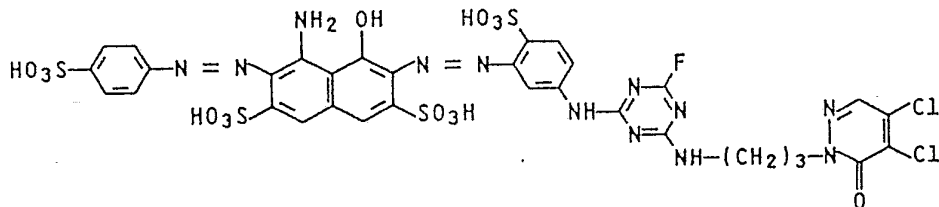
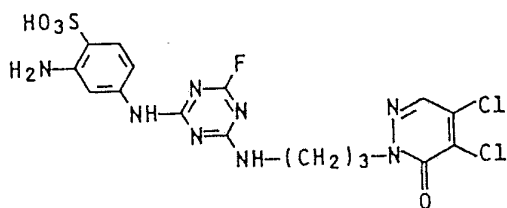
a) In eine Suspension von 66 Teilen 4,5-Dichlor-1-(N'-difluortriazinyl-2'-aminoethyl)-pyridaz-6-on in 200 Volumenteilen Aceton lässt man bei 15-20 °C eine neutral wässrige Lösung von 37,7 Teilen 1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure eintropfen und hält den pH-Wert durch sukzessive Zugabe von Natriumhydrogencarbonat über 6 Stunden bei 6-6,5. Danach wird das Reaktionsprodukt der Formel



der Baumwolle in marineblauen Tönen mit guter Licht- und Nassechtheit färbt.

Beispiel 2

a) Ersetzt man den in Beispiel 1a verwendeten Reaktivanker durch 68,8 Teile 4,5-Dichlor-1-(N'-difluortriazinyl-3'-aminopropyl)-pyridaz-6-on, so erhält man nach analoger Reaktionsführung 83,5 Teile der Verbindung der Formel



und ergibt auf Baumwolle echte marineblaue Färbungen.

Beispiel 3

Ersetzt man den in Beispiel 2 verwendeten Reaktivanker

abfiltriert und im Gefrierschrank im Vakuum getrocknet. Man erhält 80 Teile eines farblosen Pulvers.

b) 17,3 Teile Anilin-4-sulfonsäure werden salzsauer diazotiert und bei 0-5 °C mit einer Suspension von 31,3 Teilen 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure in 300 Teilen Wasser versetzt. Anschliessend wird unter Zugabe von Natriumacetat bei einem pH-Wert von 1,0-1,3 die Kupplung zu Ende geführt.

Zu dem erhaltenen roten Monoazofarbstoff fügt man bei 0-5 °C eine aus 49,2 Teilen des nach Beispiel 1a erhaltenen Kondensationsproduktes hergestellte salzsaurer Diazosuspension und stellt durch Zugabe von Natriumcarbonat den pH-Wert auf 5,5-6. Nach 3 Stunden bei pH 5,5-6 ist die Kupplung beendet, und der Farbstoff wird mit Natriumchlorid aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden, filtriert und gefriergetrocknet. Man erhält den Farbstoff der Formel

35 in Form eines farblosen Pulvers.

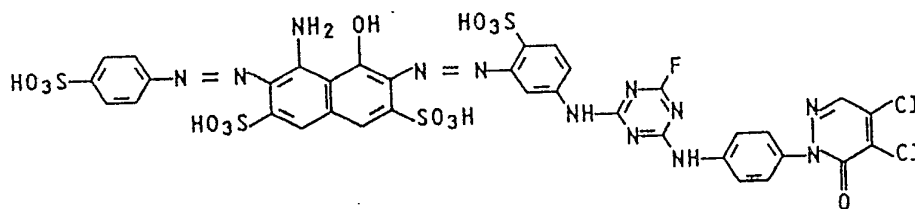
b) Zu dem nach Beispiel 1b aus 17,3 Teilen Anilin-4-sulfonsäure und 31,3 Teilen 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure erhaltenen roten Monoazofarbstoff fügt man bei 0-5 °C die salzsaurer Diazosuspension von 34 Teilen des nach 2a erhaltenen Kondensationsproduktes und hält den pH-Wert bis zum Ende der Kupplung durch Zugabe von Natriumcarbonat bei 6-6,5. Anschliessend wird mit Natriumchlorid ausgesalzen und der Farbstoff nach dem Filtrieren schonend im Vakuum getrocknet. Er entspricht der Formel

50

60

durch 37,1 Teile 4,5-Dichlor-1-(4'-aminophenyl)-pyridaz-6-on, so erhält man auf analoge Weise den Farbstoff der Formel

65



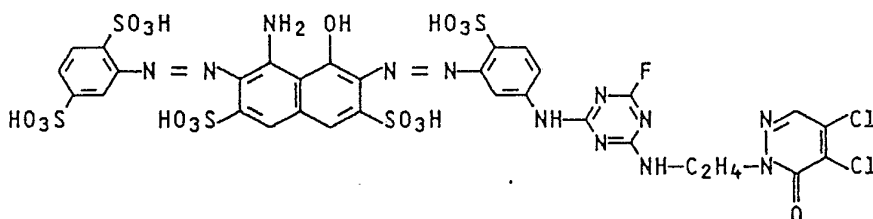
der auf Baumwolle marineblaue Färbungen mit ähnlichen Eigenschaften liefert.

Beispiel 4

Zu 25,3 Teilen salzsauer diazotierter Anilin-2,5-disulfonsäure wird bei 0–5 °C eine Suspension von 31,6 Teilen 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure in 300 Teilen Wasser gegeben. Man kuppelt über Nacht bei pH 0,7–1, dann nach Zugabe von Natriumhydrogencarbonat noch 3 Stunden bei pH 3.

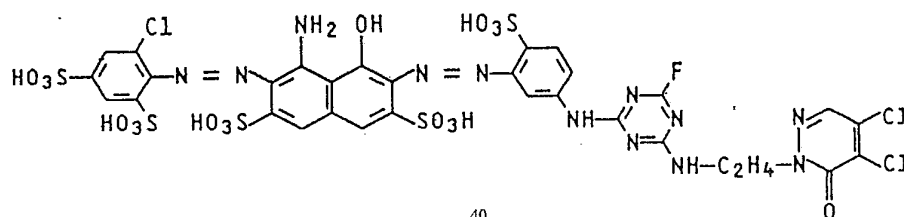
Die Lösung des erhaltenen roten Monoazofarbstoffs gibt man bei 10 °C zur salzsauen Diazosuspension von 49,2 Teilen des nach Beispiel 1a erhaltenen Kondensationsproduktes, hält den pH-Wert mit Natriumcarbonat 4 Stunden bei 6,5 und rührt über Nacht bei Raumtemperatur ohne weitere Salzzugabe bis zum Ende der Kupplung.

Der Farbstoff der Formel



wird aus der neutralen Lösung mit 800 Teilen Natriumchlorid ausgefällt, filtriert und schonend getrocknet. Er färbt Baumwolle in marineblauen Tönen mit allgemein guten Gebrauchsechtheiten.

Ersetzt man die in Beispiel 1 verwendete Anilin-4-sulfonsäure durch 28,8 Teile 2-Chloranilin-4,6-disulfonsäure, so erhält man in analoger Weise den Farbstoff der Formel

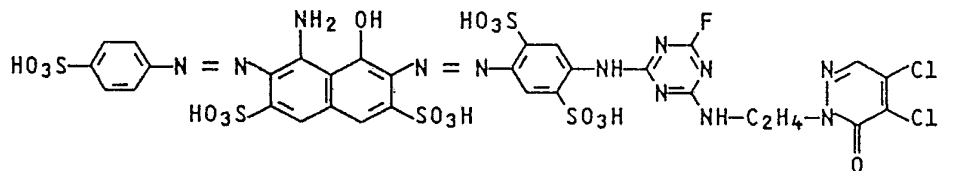


mit dem auf Baumwolle rotstichige Marineblaufärbungen mit guten Echtheiten erhalten werden.

Beispiel 6

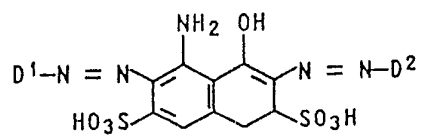
32,3 Teile 4,5-Dichlor-1-(N'-difluortriazinyl-2'-aminoethyl)-pyridazin-6-on werden in 150 Volumenteilen N-Methylpyrrolidon gelöst und bei 40 °C in eine neutrale wässrige Lösung von 26,8 g 1,4-Phenylendiamin-2,5-disulfonsäure eingetropft. Anschliessend wird mit wenig Natriumhydrogencar-

bonat der pH-Wert 4 Stunden bei 6 gehalten. Der Ansatz wird anschliessend mit Eis auf 0 °C gekühlt, salzsauer mit Natriumnitrit diazotiert und die erhaltene Diazosuspension zur Suspension des analog Beispiel 1 aus 17,3 Teilen Anilin-4-sulfonsäure und 31,3 Teilen 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure erhaltenen roten Monoazofarbstoffs gegeben. Man lässt über Nacht bei pH 5,5–6 auskuppeln, fällt mit 250 Teilen Natriumchlorid und filtriert. Nach schonender Trocknung erhält man den Farbstoff der Formel



in Form eines schwarzen Pulvers, das Baumwolle in marineblauen Tönen mit allgemein guten Echtheiten färbt.

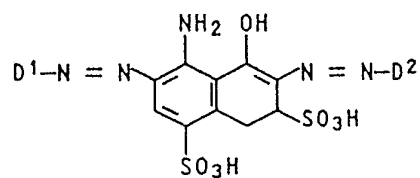
Analog zu den Farbstoffbeispielen 1–6 erhält man auch die in der nachfolgenden Tabelle gekennzeichneten marineblauen Disazofarbstoffe.



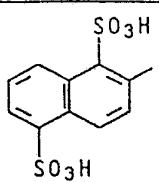
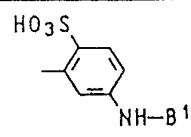
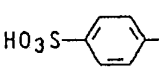
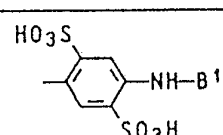
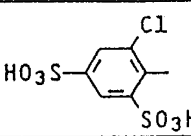
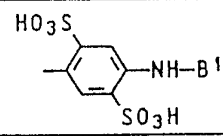
Bsp.	D ¹	D ²	Nuance auf Baumwolle
7			marineblau
8			marineblau
9			rotstichig marineblau
10			rotstichig marineblau
11			marineblau
12			marineblau
13			marineblau
14			rotstichig marineblau
15			rotstichig marineblau
16			grünstichig marineblau

Bsp.	D ¹	D ²	Nuance auf Baumwolle
17			marineblau
18	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$		marineblau
19			grünstichig marineblau
20			grünstichig marineblau
21			marineblau
22			grünstichig marineblau
23			marineblau

45



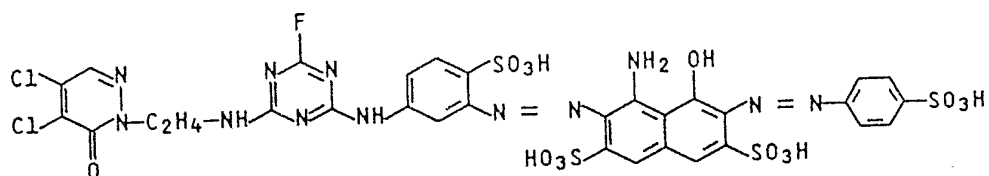
Bsp.	D ¹	D ²	Nuance auf Baumwolle
24			marineblau
25			marineblau

Bsp.	D ¹	D ²	Nuance auf Baumwolle
26			grünstichig marineblau
27			grünstichig marineblau
28			marineblau

Beispiel 29

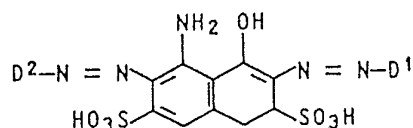
49,2 Teile des nach Beispiel 1a erhaltenen Kondensationsproduktes aus 1,3-Phenyldiamin-4-sulfonsäure und 4,5-Dichlor-1-(N'-difluortriazinyl-2'-aminoethyl)-pyridaz-6-on werden salzsauer diazotiert und in essigsaurer Lösung auf

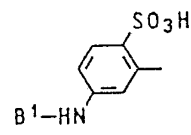
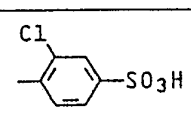
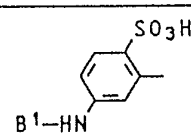
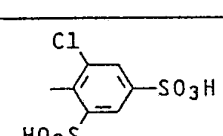
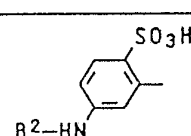
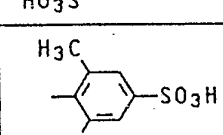
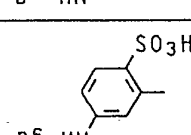
thalin-3,6-disulfonsäure in 300 Teilen Wasser gekuppelt. Zu dem roten Monoazofarbstoff werden anschliessend 17,3 Teile salzsauer diazotierte Anilin-4-sulfonsäure gegeben und bei pH 6,5-7 zum Disazofarbstoff gekuppelt. Danach wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, der Niederschlag abfiltriert und schonend getrocknet. Der Farbstoff der Formel

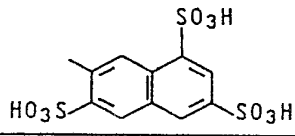
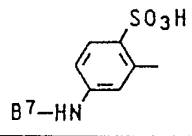
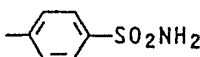
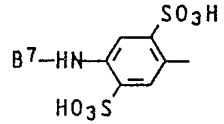
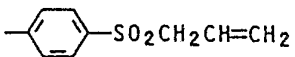
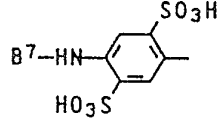
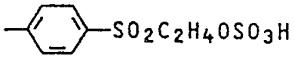
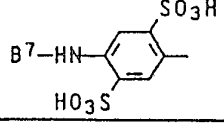


färbt Baumwolle in marineblauen Tönen mit guten Licht- und Nassechtheiten.

Weitere Farbstoffe, die analog Beispiel 29 hergestellt wurden, sind in der nachfolgenden Tabelle gekennzeichnet. Sie weisen ein ähnliches Echtheitsniveau auf.



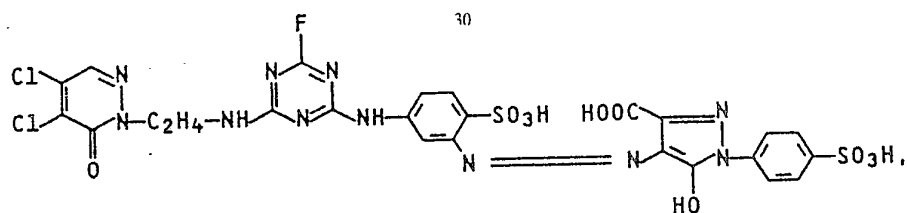
Bsp.	D ¹	D ²	Nuance auf Baumwolle
30			rotstichig marineblau
31			rotstichig marineblau
32			rotstichig marineblau
33			rotstichig marineblau

Bsp.	D ¹	D ²	Nuance auf Baumwolle
34			rotstichig marineblau
35			grünstichig marineblau
36			grünstichig marineblau
37			grünstichig marineblau

Beispiel 38

25 Teile des Kondensationsproduktes aus 1,3-Phenylen-diamin-4-sulfonsäure und 4,5-Dichlor-1-(N'-difluortriazinyl-2'-aminoethyl)-pyridaz-6-on werden in 300 Teilen Wasser

²⁵ salzsauer diazotiert, mit 22 Teilen 1-(4-Sulfophenyl)-3-carboxy-5-hydroxy-pyrazol versetzt und 2 Stunden bei pH 6-7 und Raumtemperatur gehalten. Durch Absaugen isoliert man den Farbstoff der Formel

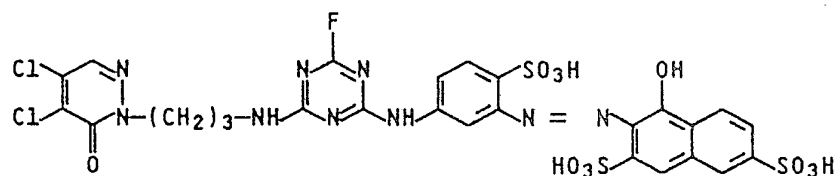


der Baumwolle in leuchtend gelben echten Tönen färbt.

Beispiel 39

49,2 Teile des Kondensationsproduktes aus Beispiel 2a werden salzsauer diazotiert und bei 10 °C mit einer wässrigen, neutralen Lösung von 30,4 Teilen 1-Hydroxynaphtha-

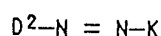
⁴⁰ lin-3,6-disulfonsäure umgesetzt. Danach wird mit Natriumhydrogencarbonat bis zum Ende der Kupplung 7 Stunden ein pH-Wert von 6 gehalten. Man lässt über Nacht rühren, filtriert ab und trocknet das Produkt schonend. Der Farbstoff der Formel

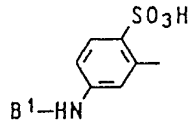
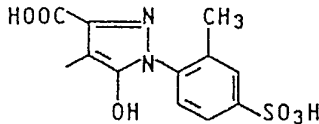


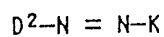
ergibt auf Baumwolle orangefarbene Nuancen mit guten Echtheiten.

Auf ähnliche Weise wie in Beispiel 38 und 39 beschrieben, erhält man auch die in der nachfolgenden Tabelle ge-

⁵⁵ kennzeichneten Farbstoffe, die auf Baumwolle echte Färbungen mit den angegebenen Nuancen ergeben.



Bsp.	D ²	K	Nuance auf Baumwolle
40			gelb



Bsp.	D ²	K	Nuance auf Baumwolle
41			scharlach
42			gelbstichig rot
43			braun
44			gelb
45			gelb
46			rotstichig gelb
47			scharlach
48			scharlach
49			scharlach

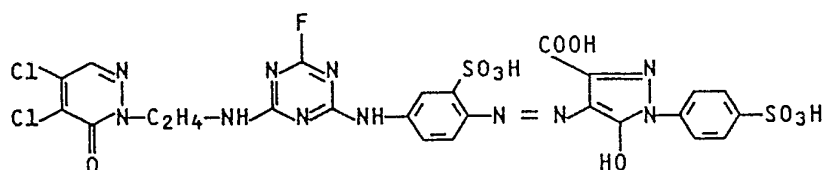
Bsp.	D ²	K	Nuance auf Baumwolle
50			gelb
51			gelb
52			grüngelb
53			grüngelb
54			grüngelb
55			rotstichig gelb

40

Beispiel 56

Eine Lösung von 48,3 Teilen 1-(4'-Sulfo-phenyl)-3-carbonyl-4-(4'-amino-2'-sulfo-phenylazo)-pyrazolon-5 in 750 Teilen Eiswasser wird bei 20–30 °C und pH 6–6,5 mit einer Suspension von 33 Teilen 4,5-Dichlor-1-(N'-difluortriazinyl-2'-

aminoethyl)-pyridaz-6-on in 100 Volumenteilen Aceton umgesetzt. Sobald keine freien Aminogruppen mehr nachweisbar sind, wird mit Kaliumchlorid ausgefällt, abfiltriert und schonend getrocknet. Der erhaltene Farbstoff der Formel

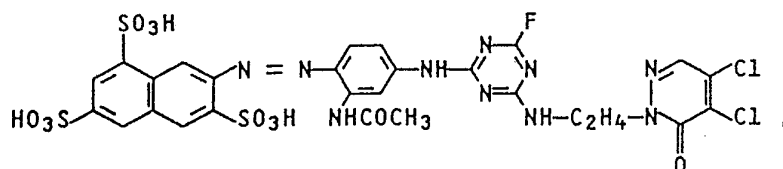


färbt Baumwolle in echten goldgelben Tönen.

Beispiel 57

38,5 Teile 2-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure werden salzsauer diazotiert und auf 15 Teile 3-Acetylaminoanilin gekuppelt. Anschliessend setzt man bei 25–30 °C und pH

6–6,5 mit einer Suspension von 33 Teilen 4,5-Dichlor-1-(N'-difluortriazinyl-2'-aminoethyl)-pyridaz-6-on in 100 Volumenteilen Aceton um. Sobald keine freie Aminogruppe mehr nachweisbar ist, wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, filtriert und schonend im Vakuum getrocknet. Man erhält den Farbstoff der Formel

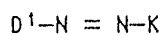


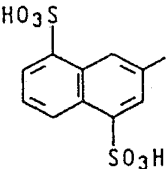
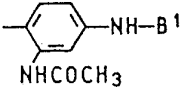
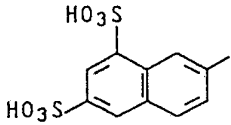
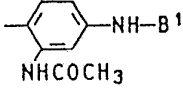
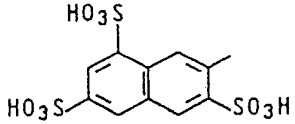
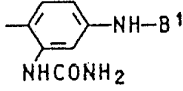
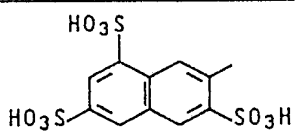
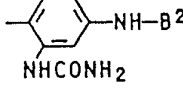
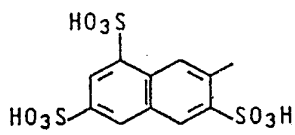
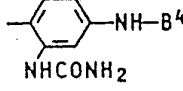
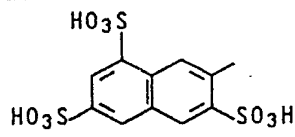
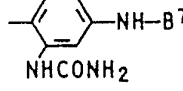
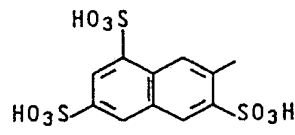
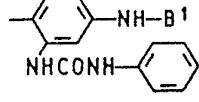
der auf Baumwolle echte rotstichig gelbe Nuancen ergibt.

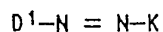
Auf ähnliche Weise wie in Beispiel 57 angegeben erhält man auch die nachfolgenden in der Tabelle beschriebenen

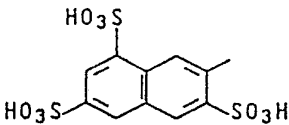
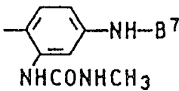
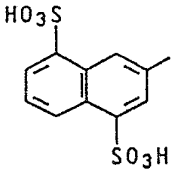
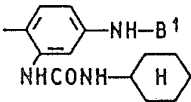
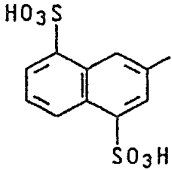
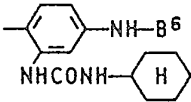
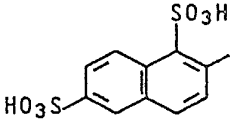
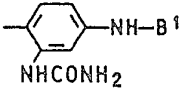
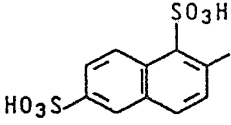
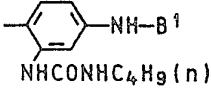
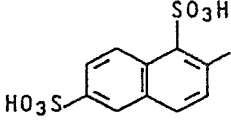
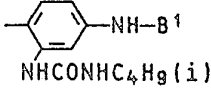
Farbstoffe, die Baumwolle in brillanten goldgelben Tönen mit sehr guten Echtheiten färben.

5



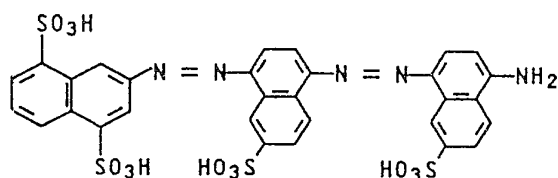
Bsp.	D ¹	K	Nuance auf Baumwolle
58			rotstichig gelb
59			rotstichig gelb
60			rotstichig gelb
61			rotstichig gelb
62			rotstichig gelb
63			rotstichig gelb
64			rotstichig gelb



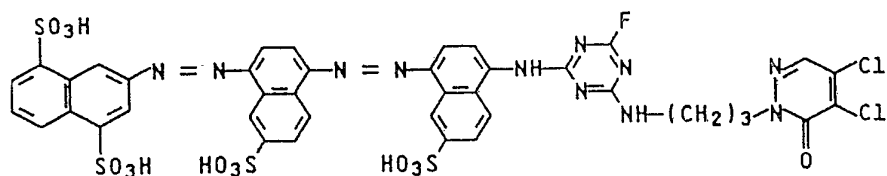
Bsp.	D ¹	K	Nuance auf Baumwolle
65			rotstichig gelb
66			rotstichig gelb
67			rotstichig gelb
68			rotstichig gelb
69			rotstichig gelb
70			rotstichig gelb

Beispiel 71

72,5 Teile der auf üblichem Weg hergestellten Aminodi-azoverbindung der Formel



werden in 500 Volumenteilen Wasser bei pH 6,5 gelöst und bei 20–25 °C mit einer Suspension von 35 Teilen 4,5-Di-chlor-1-(N'-difluortriazinyl-3'-aminopropyl)-pyridaz-6-on in 100 Volumenteilen Aceton umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Farbstoff der Formel



mit Natriumchlorid ausgesalzen, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Er färbt Baumwolle in echten rötlichbraunen Tönen.

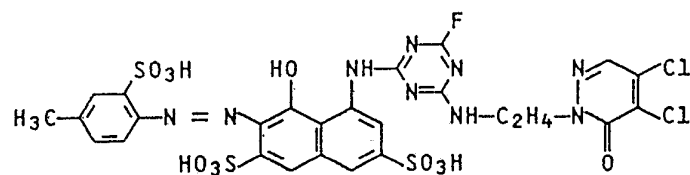
Weitere Braunfarbstoffe, die auf analoge Weise hergestellt wurden, sind in der nachfolgenden Tabelle gekennzeichnet.

Bsp.		Nuance auf Baumwolle
72		braun
73		braun
74		rotbraun
75		rotbraun
76		orangebraun
77		rotbraun
78		rotbraun

Beispiel 79

Zu einer wässrigen Suspension des Kondensationsproduktes von 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure mit 32,3 Teilen 4,5-Dichlor-1-(N'-difluortriazinyl-2'-aminoethyl)-pyridaz-6-on wird eine aus 18,7 Teilen 4-Methylanilin-

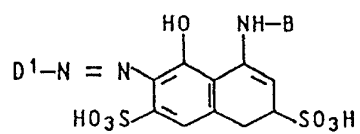
2-sulfonsäure hergestellte salzsaure Diazolösung gegeben und mit Natriumhydrogencarbonat ein pH-Wert von 6-6,5 gehalten. Nach vollständiger Kupplung wird mit Natriumchlorid gefällt, das Produkt abfiltriert und getrocknet. Der Farbstoff, der der Formel

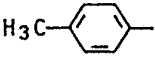
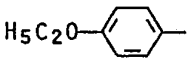
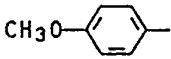
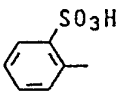
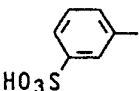
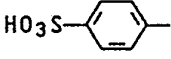
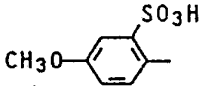
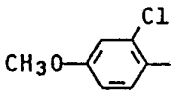
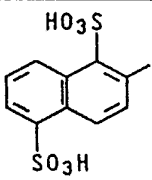
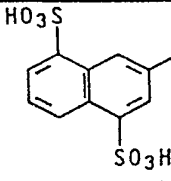


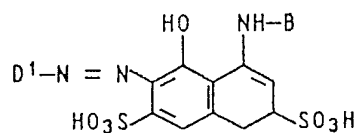
entspricht, ergibt auf Baumwolle rote Färbungen mit guten Licht- und Nassechtheiten.

Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe

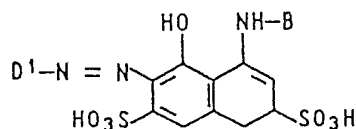
wurden analog Beispiel 79 hergestellt. Sie liefern auf Baumwolle Färbungen mit allgemein guten Gebrauchseigenschaften.



Bsp.	D ¹	B	Nuance auf Baumwolle
80		B ¹	rot
81		B ³	rot
82		B ⁴	rot
83		B ²	rot
84		B ¹	blaustichig rot
85		B ¹	blaustichig rot
86		B ⁵	rot
87		B ⁷	rot
88		B ⁶	rot
89		B ¹	blaustichig rot
90		B ¹	rot
91		B ¹	blaustichig rot
92		B ¹	blaustichig rot



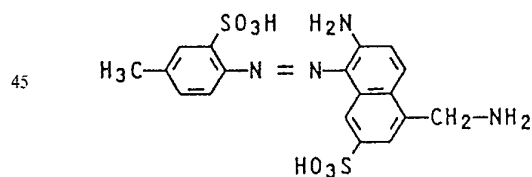
Bsp.	D ¹	B	Nuance auf Baumwolle
93		B ²	blautichig rot
94		B ⁷	blautichig rot
95		B ⁴	blautichig rot
96		B ¹	blautichig rot
97		B ¹	blautichig rot
98		B ¹	rotviolett
99		B ¹	scharlachrot
100		B ²	scharlachrot
101		B ¹	scharlachrot
102		B ³	rot
103		B ¹	rot



Bsp.		Nuance auf Baumwolle
104		orange
105		orange
106		orange
107		gelb
108		gelb

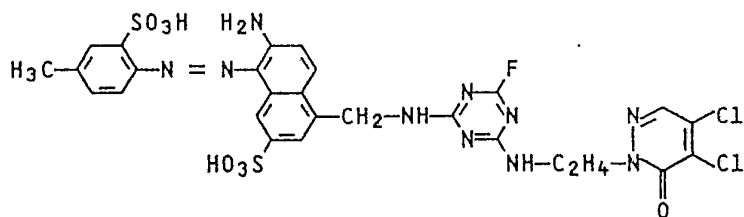
Beispiel 109

Eine Suspension des nach üblicher Methode hergestellten Aminoazofarbstoffs der Formel



wird in Wasser bei pH 6,5 mit einem Äquivalent 4,5-Dichlor-1-(N'-difluortriazinyl-2'-aminoethyl)-pyridaz-6-on umgesetzt. Anschliessend wird durch Zugabe von Kaliumchlor-

rid gefällt, abgesaugt und getrocknet. Der Farbstoff der Formel

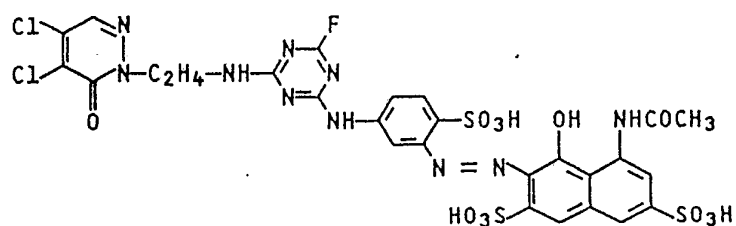


färbt Baumwolle in echten Rottönen.

Beispiel 110

Das analog Beispiel 1a hergestellte Kondensationsprodukt von 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure mit 4,5-Dichlor-

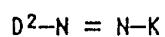
1-(N'-difluortriazinyl-2'-aminoethyl)-pyridaz-6-on wird wie beschrieben diazotiert und auf 1-Acetylamino 8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure gekuppelt. Der resultierende Farbstoff entspricht der Formel



und färbt Baumwolle in echten roten Tönen.

10 Tabelle gekennzeichneten Monoazofarbstoffe synthetisiert.

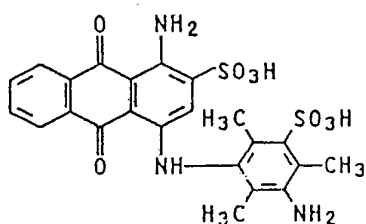
Analog Beispiel 110 wurden auch die in der folgenden



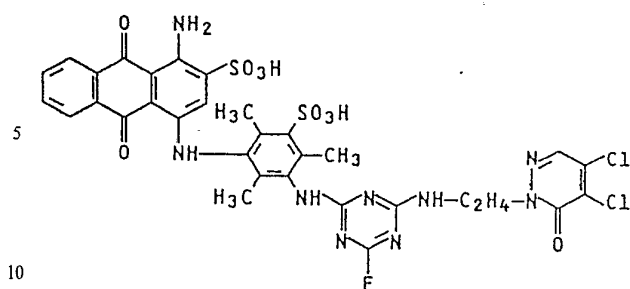
Bsp.	D ²	K	Nuance auf Baumwolle
111			rot
112			rot
113			rot
114			rot
115			orange
116			rot
117			blau-tischig rot
118			blau-tischig rot

Beispiel 119

26 Teile des bekannten Farbstoffs der Formel



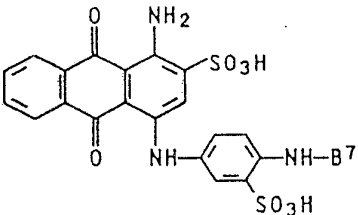
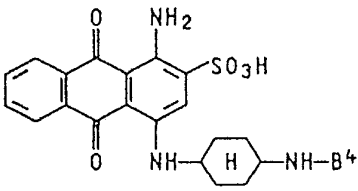
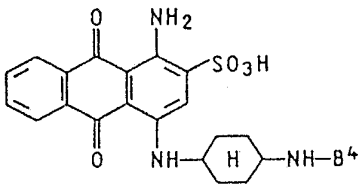
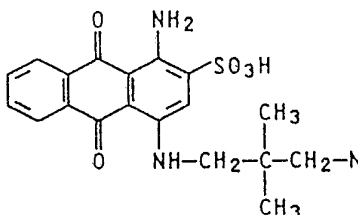
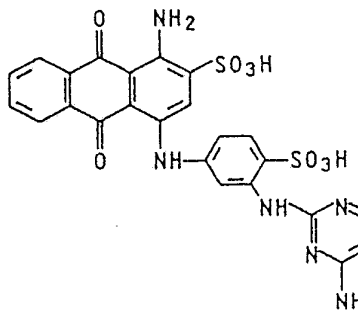
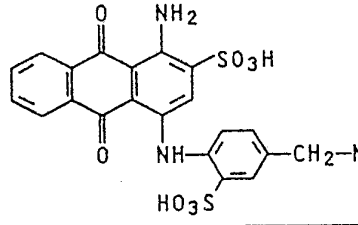
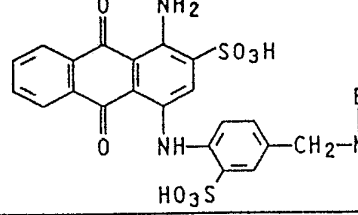
werden bei 20–25 °C und pH 6–6,5 in Wasser mit 16,5 Teilen 4,5-Dichlor-1-(N'-difluortriazinyl-2'-aminoethyl)-pyridaz-6-on umgesetzt. Anschliessend wird der gebildete Farbstoff, der der Formel



entspricht, mit Kaliumchlorid ausgesalzen, filtriert und im Vakuum getrocknet. Er färbt Baumwolle in leuchtend blauen Tönen und sehr guter Lichtechtheit.

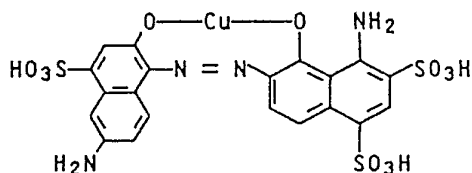
In analoger Weise wurden auch die Reaktivfarbstoffe synthetisiert, die in der folgenden Tabelle aufgeführt sind.

Bsp.		Nuance auf Baumwolle
120		grünstichig blau
121		grünstichig blau
122		grünstichig blau
123		grünstichig blau
124		grünstichig blau

Bsp.		Nuance auf Baumwolle
125		grünstichig blau
126		grünstichig blau
127		grünstichig blau
128		blau
129		blau
130		blau
131		blau

Beispiel 132

64,8 Teile des bekannten Farbstoffs der Formel

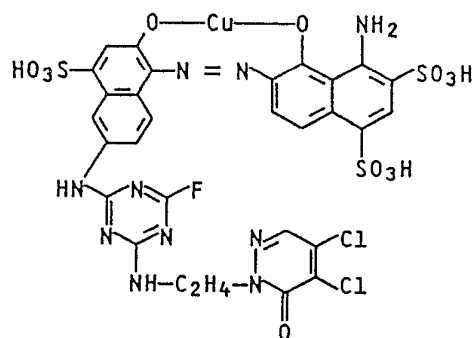


werden in 700 Teilen Wasser angerührt und bei pH 6–6,5 und 20–25 °C mit 33 Teilen 4,5-Dichlor-1-(N'-difluortriazinyl-2'-aminoethyl)-pyridaz-6-on umgesetzt. Anschliessend wird der Farbstoff mit Natriumchlorid ausgesalzen und schonend getrocknet. Man erhält den Farbstoff der Formel

5

10

15



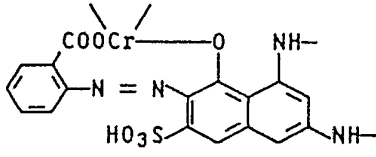
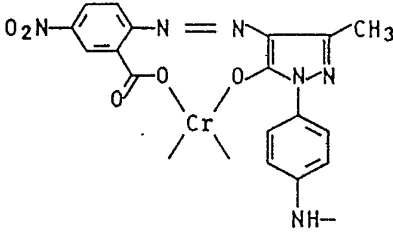
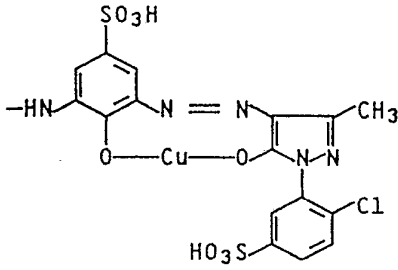
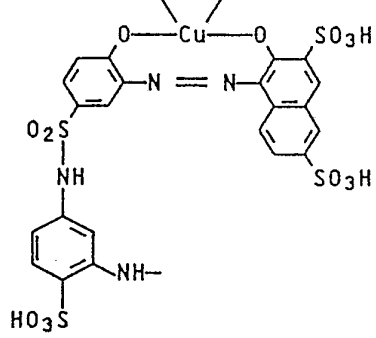
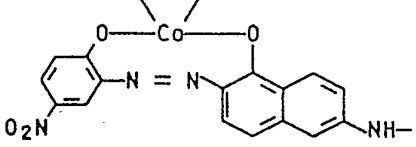
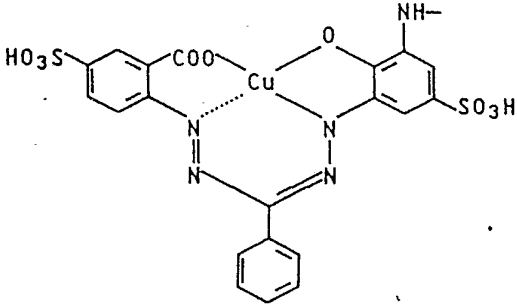
der Baumwolle in blauen Tönen mit guten Echtheiten färbt. In analoger Weise und nach an sich bekannten Methoden wurden die neuen Farbstoffe der allgemeinen Formel

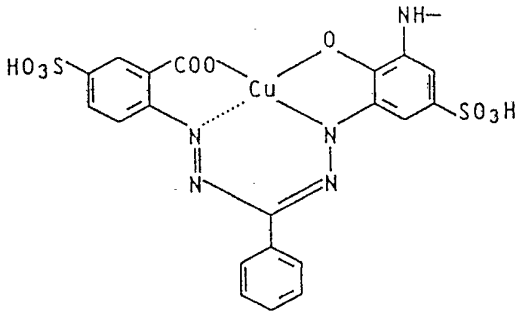
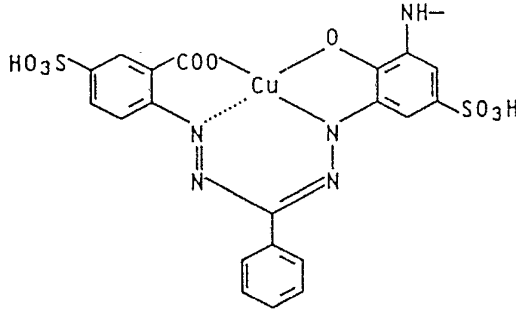
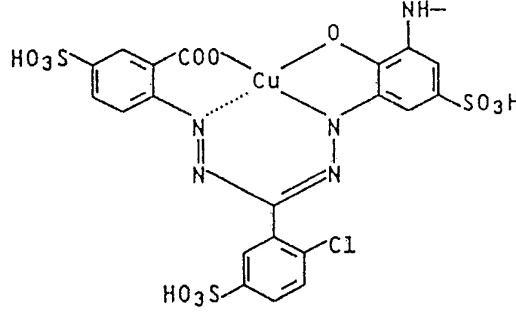
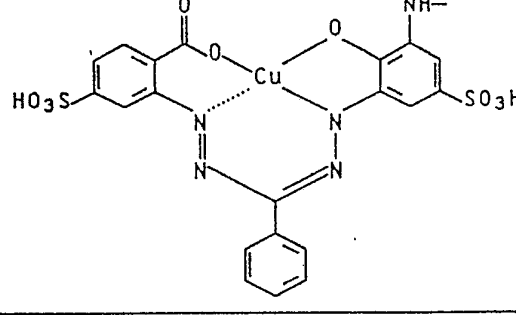
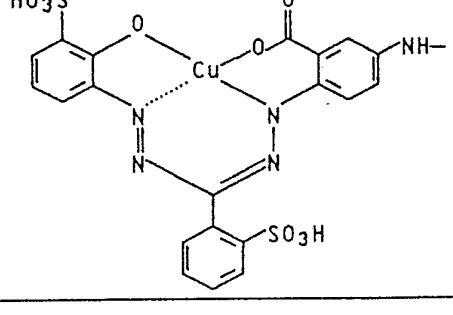
Chromophor-B

synthetisiert, die in der folgenden Tabelle zusammengefasst sind.

Bsp.	Chromophor	B	Nuance auf Baumwolle
133		B ¹	blau
134		B ⁷	blau
135		B ¹	blau
136		B ¹	blau
137		B ¹	marineblau

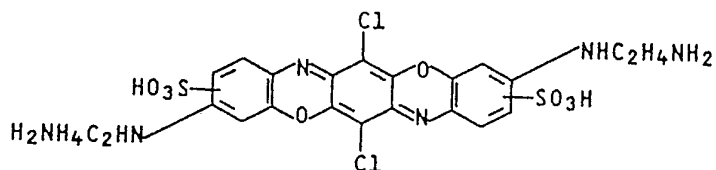
Bsp.	Chromophor	B	Nuance auf Baumwolle
138		B ¹	blau
139		B ⁵	blau
140		B ¹	marineblau
141		B ¹	marineblau
142		B ¹	blau
143		B ¹	marineblau
144	1:2-Komplex	B ¹	marineblau
145	1:2-Komplex	B ¹	marineblau

Bsp.	Chromophor	B	Nuance auf Baumwolle
146	 1:2-Komplex	B ¹	braun
147	 1:2-Komplex	B ¹	braun
148	 1:2-Komplex	B ¹	braun
149	 1:2-Komplex	B ²	rot
150	 1:2-Komplex	B ¹	rubinrot
151	 1:2-Komplex	B ¹	blau

Bsp.	Chromophor	B	Nuance auf Baumwolle
152		B ⁷	blau
153		B ⁶	blau
154		B ¹	blau
155		B ¹	blau
156		B ¹	blau

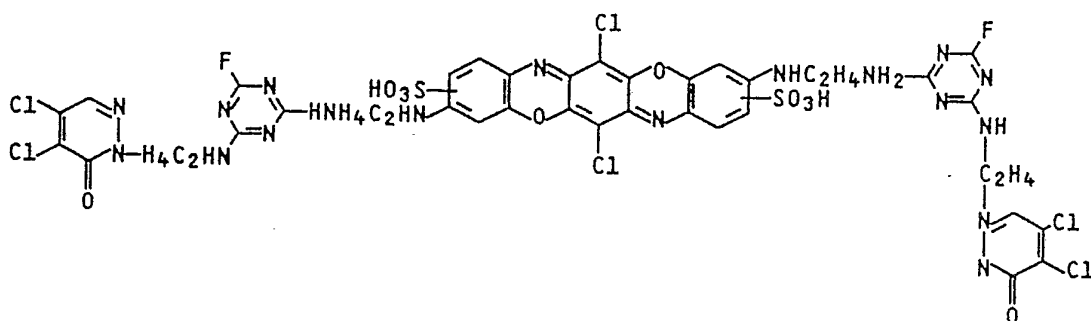
Beispiel 157

15,8 Teile der Verbindung der Formel



werden in 1500 Teilen Wasser bei pH 9 auf 45 °C erwärmt. Anschliessend wird der pH-Wert mit Salzsäure auf 6,5 gestellt, auf 20 °C gekühlt und bei pH 6,5/20 °C mit 16,5 Teilen 4,5-Dichlor-1-(N'-difluortriazinyl-2'-aminoethyl)-pyridaz-6-¹⁵ on umgesetzt. Nach vollständiger Umsetzung wird mit 400

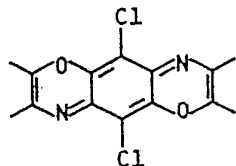
Teilen Kaliumchlorid ausgesalzen, der ausgefallene Farbstoff abgesaugt und getrocknet. Er färbt Cellulosefasern in rotstichig blauen Tönen mit guten Echtheitseigenschaften und entspricht der Formel



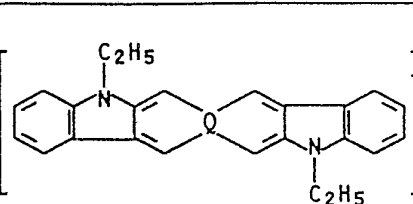
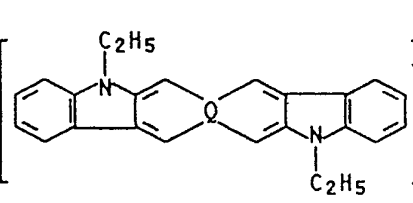
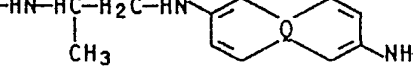
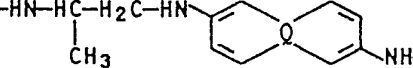
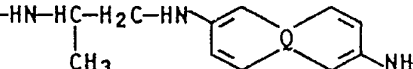
30

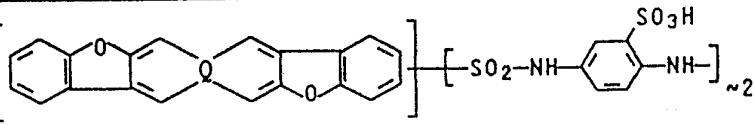
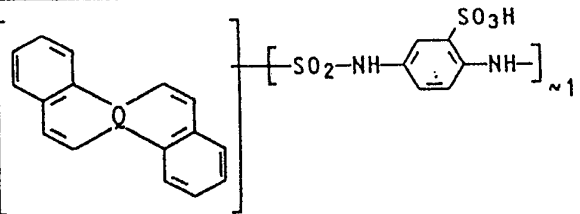
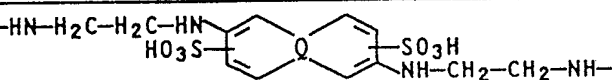
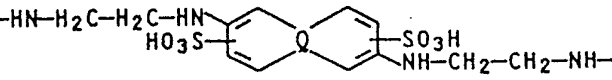
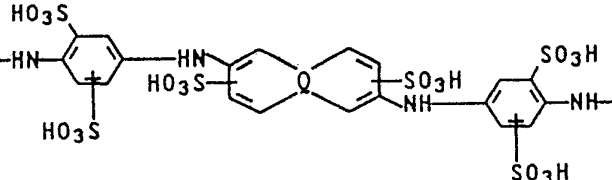
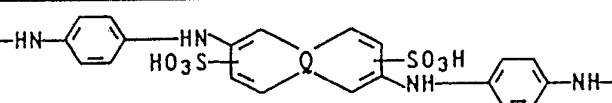
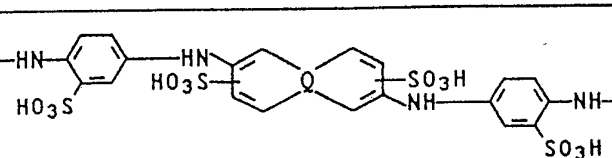
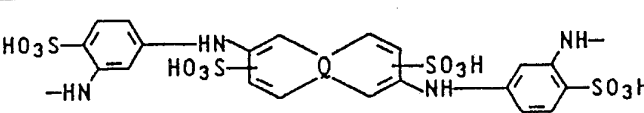
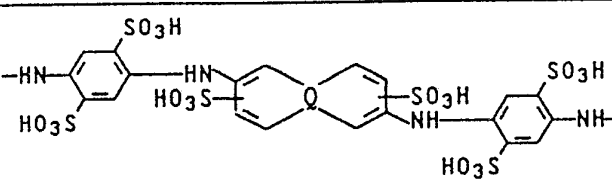
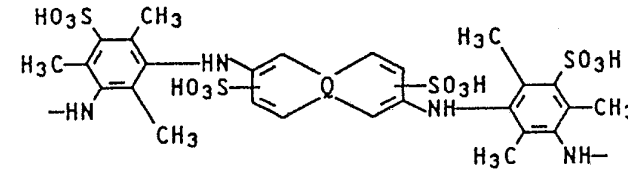
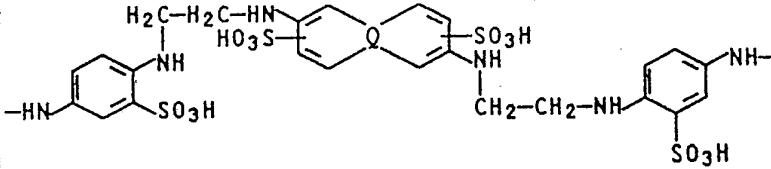
Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe können analog hergestellt werden, der Rest

ist dabei mit  abgekürzt worden.



35

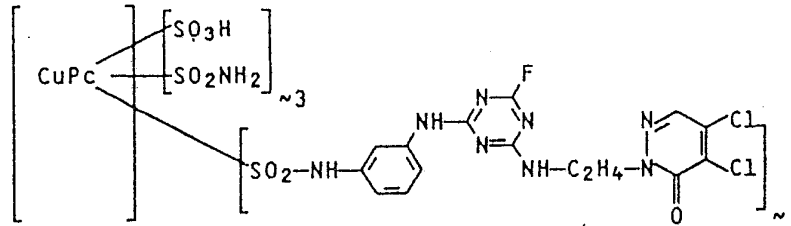
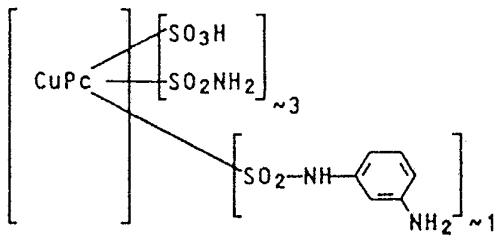
Bsp.	Chromophor	B	Nuance auf Baumwolle
158		B ¹	rotstichig blau
159		B ²	rotstichig blau
160		B ³	rotstichig blau
161		B ²	rotstichig blau
162		B ⁵	rotstichig blau

Bsp.	Chromophor	B	Nuance auf Baumwolle
163		B ³	rotviolett
164		B ³	rot
165		B ²	rotstichig blau
166		B ⁵	rotstichig blau
167		B ¹	rotstichig blau
168		B ¹	rotstichig blau
169		B ¹	rotstichig blau
170		B ⁵	rotstichig blau
171		B ¹	rotstichig blau
172		B ¹	rotstichig blau
173		B ¹	rotstichig blau

Bsp.	Chromophor	B	Nuance auf Baumwolle
174	<chem>*Nc1ccc(cc1)C(=O)CCc2ccc(cc2)C(=O)Nc3ccc(cc3)S(=O)(=O)O</chem>	B ¹	rot
175	<chem>*Nc1ccc(cc1)C(=O)CCc2ccc(cc2)C(=O)Nc3ccc(cc3)S(=O)(=O)O</chem>	B ¹	rot
176	<chem>*Nc1ccc(cc1)C(=O)CCc2ccc(cc2)C(=O)Nc3ccc(cc3)S(=O)(=O)O</chem>	B ¹	rot
177	<chem>*Nc1ccc(cc1)C(=O)CCc2ccc(cc2)C(=O)Nc3ccc(cc3)S(=O)(=O)O</chem>	B ¹	blau
178	<chem>*Nc1ccc(cc1)C(=O)CCc2ccc(cc2)C(=O)Nc3ccc(cc3)S(=O)(=O)O</chem>	B ¹	rotstichig blau
179	<chem>*Nc1ccc(cc1)C(=O)CCc2ccc(cc2)C(=O)Nc3ccc(cc3)S(=O)(=O)O</chem>	B ¹	rotstichig blau
180	<chem>*Nc1ccc(cc1)C(=O)CCc2ccc(cc2)C(=O)Nc3ccc(cc3)S(=O)(=O)O</chem>	B ¹	rotstichig blau
181	<chem>*Nc1ccc(cc1)C(=O)CCc2ccc(cc2)C(=O)Nc3ccc(cc3)S(=O)(=O)O</chem>	B ¹	rotstichig blau

Beispiel 182

19,7 Teile der Verbindung der Formel



10

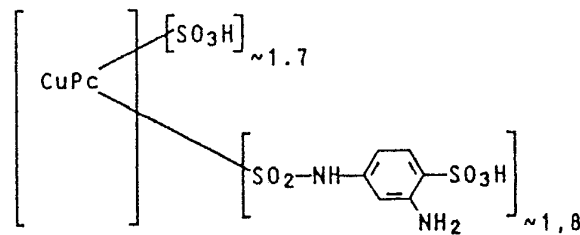
werden in einer Mischung aus 125 Teilen Eis und 125 Teilen Wasser homogen verrührt und mit Natronlauge pH 7 eingestellt. Bei einer Temperatur von 20–25 °C gibt man nun eine feine Suspension von 8,3 Teilen 4,5-Dichlor-1-(N'-difluortriazinyl-2'-aminoethyl)-pyridaz-6-on in 50 Volumenteilen Aceton zu, wobei der pH-Wert mit Soda bei 6,5 bis 6 gehalten wird. Sobald die Umsetzung vollständig ist, wird der Farbstoff mit Natriumchlorid ausgesalzen, abgesaugt und getrocknet. Er hat die ungefähre Formel

und färbt Cellulosematerial in türkisblauen Tönen von guten Echtheiten.

25

Beispiel 183

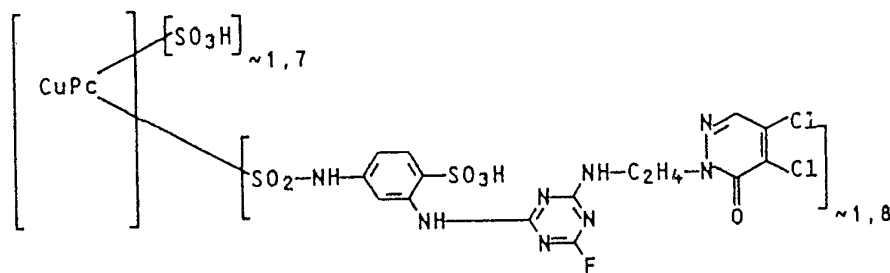
58 Teile der Verbindung der ungefähren Formel



werden in einer Mischung aus 300 Teilen Wasser und 125 Teilen Eis homogen verrührt und mit Natronlauge auf pH 7 eingestellt. Bei 20–25 °C gibt man nun eine feine Suspension von 31,5 Teilen 4,5-Dichlor-1-(N'-difluortriazinyl-2'-aminoethyl)-pyridaz-6-on in 200 Volumenteilen Aceton zu, wobei

40

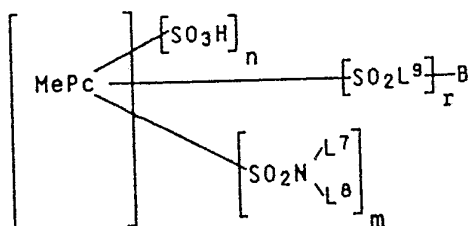
der pH-Wert mit Soda bei 6,0–6,5 gehalten wird. Sobald die Umsetzung vollständig ist, wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, der Farbstoff abgesaugt und getrocknet. Er entspricht der ungefähren Formel



In analoger Weise lassen sich die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe herstellen. Sie entsprechen der allgemeinen Formel

55

in der n und m Werte von 0–3 und r Werte von 1–4 bedeuten können.

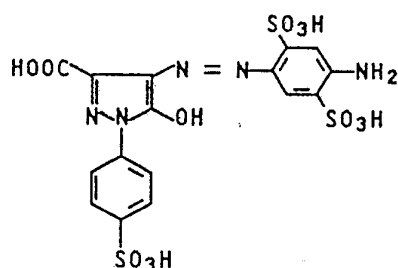


Bsp.	Me	L ⁷	L ⁸	L ⁹	B	ungef. Werte n m r			Farbton
184	Cu	H	H		B ⁵	2	1	1	türkis-blau
185	Cu	—	—	$\text{—HN—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—}$	B ¹	3	0	1	türkis-blau
186	Cu	—	—		B ²	1,7	0	1,8	türkis-blau
187	Cu	—	—		B ⁵	3	0	1	türkis-blau
188	Cu	H	H		B ¹	2	1	1	türkis-blau
189	Cu	H	H		B ¹	1,6	1	1	türkis-blau
190	Cu	H	H		B ¹	2	1	1	türkis-blau
191	Ni	—	—		B ¹	3	0	1	grün
192	Ni	—	—		B ¹	2	0	1,5	grün
193	Cu	—	—	$\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—}$ 	B ¹	3-4	0	2-3	grün
194	Ni	—	—		B ¹	3	0	1	grün

Bsp.	Me	L ⁷	L ⁸	L ⁹	B	ungef. Werte			Farbton
						n	m	r	
195	Ni	—	—		B ¹	2	0	1,5	grün

Beispiel 196

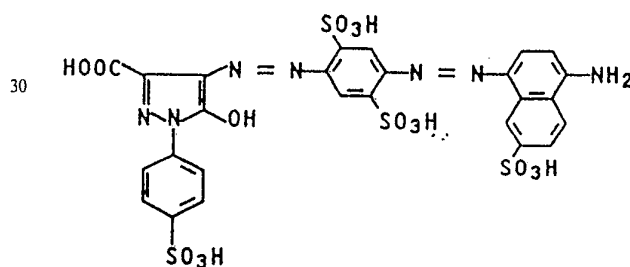
a) 134 Teile 1,4-Diaminobenzol-2,5-disulfonsäure werden in 2000 Teilen Wasser bei pH 8–9 gelöst. Anschliessend wird ein pH-Wert von 2,8–3 eingestellt, die Suspension auf 0–5 °C gekühlt und mit einer wässrigen Lösung von 34 Teilen Natriumnitrit innerhalb 2 Stunden halbseitig diazotiert. Die Diazosuspension lässt man danach in eine auf pH 9–9,5 gestellte Lösung von 150 Teilen 1-(4'Sulfophenyl)-3-carboxypyrazolon in 100 Teilen Wasser einlaufen, rührt eine Stunde bei pH 9–9,5, dann über Nacht bei pH 7. Bei pH 4,5–5 wird anschliessend durch portionsweise Zugabe von 500 Teilen Natriumchlorid gefällt, abgesaugt und getrocknet. Man erhält den Farbstoff der Formel



in Form eines gelben Pulvers.

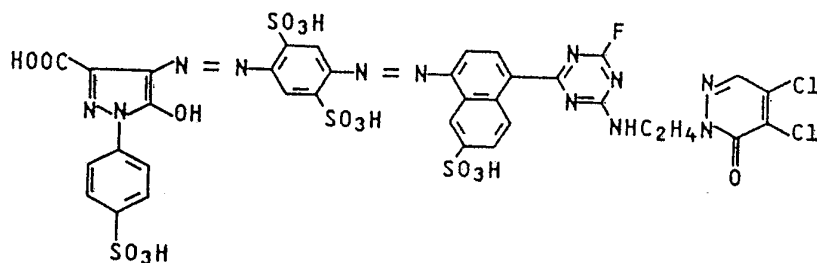
b) 56,3 Teile des gemäss Beispiel 196 a) hergestellten Farbstoffs werden in 500 Teilen Wasser neutral gelöst, der pH-Wert mit Salzsäure auf 0,5 gestellt und bei 10 °C mit

Natriumnitrit diazotiert. Nach zwei Stunden wird der Nitritüberschuss entfernt, und man lässt die Diazosuspension in eine neutrale Lösung von 23 Teilen 1-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure in 150 Teilen Wasser einlaufen. Durch gleichzeitigen Zulauf von Natronlauge wird dabei der pH-Wert bei 9 gehalten. Nach Ende der Kupplung stellt man auf pH 6,5, fällt den Farbstoff der Formel



40 mit Natriumchlorid aus, filtriert und trocknet.

c) 20 Teile des Farbstoffs gemäss Beispiel 196 b) werden in 150 Teilen Wasser bei pH 7 eingerührt und mit einer Suspension von 8,1 Teilen 4,5-Dichlor-1-(N'-difluortriazinyl)-2-aminoethyl-pyridaz-6-on in 50 Volumenteilen Aceton ver-
45 setzt. Der Ansatz rührt 6 Stunden bei 35–40 °C und pH 6,5–7. Anschliessend wird mit Natriumchlorid ausgesalzen und schonend im Vakuum getrocknet. Man erhält den Farbstoff der Formel



der Baumwolle in orangen Tönen mit allgemein guten Gebrauchsechtheiten einfärbt.

Analog zu Beispiel 196 wurden auch die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe synthetisiert, die auf Baumwolle Färbungen mit ähnlichem Echtheitsniveau ergeben.

Bsp.	Chromophor - NH - B	Nuance auf BW
197		orange
198		orange
199		rotbraun
200		rotbraun
201		orange
202		orange