



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 09 B 44/00

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



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

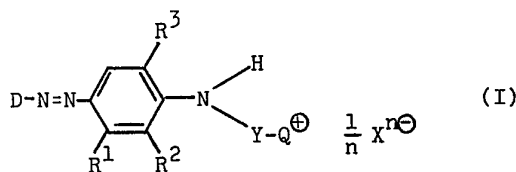
⑪

**625 265**

<p>⑳ Gesuchsnummer: 14368/75</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 06.11.1975</p> <p>⑳ Priorität(en): 07.11.1974 GB 48202/74</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.09.1981</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.09.1981</p>	<p>⑦③ Inhaber: Imperial Chemical Industries Limited, London SW1 (GB)</p> <p>⑦② Erfinder: Peter Gregory, Blackley/Manchester/Lancs (GB)</p> <p>⑦④ Vertreter: A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel</p>
---	--

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von neuen wasserlöslichen Azofarbstoffen.**

⑤⑦ Die neuen Azofarbstoffe sind frei von Sulfo- und Carboxylgruppen. Sie entsprechen der Formel:



Dabei hat R<sup>4</sup> die im Patentanspruch 7 angegebene Bedeutung.

Die neuen Farbstoffe eignen sich für das Färben oder Bedrucken von Polymerisaten und Mischpolymerisaten von Acrylnitril und Dicyanoäthylen sowie auch von säuremodifizierten Polyestern und Polyamiden.

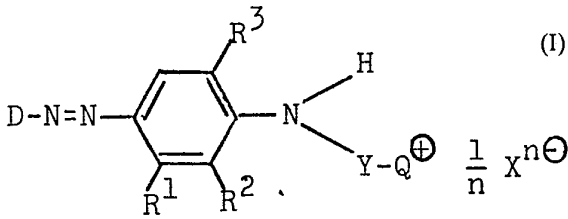
In der Formel haben D, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, Q, X, Y und n die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen.

Die Azofarbstoffe der Formel I werden hergestellt, indem man

- 1a) ein Amin der Formel D-NH<sub>2</sub> diazotiert und
- 1b) das erhaltene Diazoniumsalz in saurem Medium mit einer entsprechenden Kupplungskomponente kuppelt oder
- 2a) ein Amin der Formel D-NH<sub>2</sub> diazotiert,
- 2b) das erhaltene Diazoniumsalz mit einer entsprechenden Kupplungskomponente kuppelt, bei der aber die Gruppierung -Q<sup>⊕</sup>  $\frac{1}{n}$  X<sup>n⊖</sup> durch R<sup>4</sup> ersetzt ist, und
- 2c) die erhaltene Verbindung mit einer tertiären heterocyclischen Base zu einer Verbindung der Formel I umsetzt, worin Q die im Patentanspruch 7 angegebene Bedeutung hat.

## PATENTANSPRÜCHE

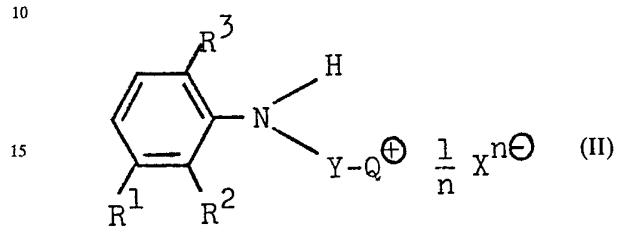
1. Verfahren zur Herstellung von neuen wasserlöslichen Azofarbstoffen, die frei von Sulfo- und Carboxylgruppen sind und der Formel:



entsprechen, worin D für einen carbocyclischen aromatischen Rest steht, der mindestens einen Substituenten enthält, der aus Nitro, Cyano,  $-\text{SO}_2\text{NR}^7\text{R}^8$  und  $-\text{SO}_2\text{R}^9$  ausgewählt ist, worin  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$ , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Aralkyl darstellen und  $\text{R}^9$  gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet, und der gegebenenfalls zusätzlich noch andere Substituenten enthält, wobei ferner D, wenn es mindestens einen Nitrosubstituenten enthält, nicht mehr als einen Chlorsubstituenten enthält,  $\text{R}^1$  Wasserstoff, Niederalkyl oder Niederalkoxy darstellt und  $\text{R}^2$  Wasserstoff bedeutet oder  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen des Benzolrings, an die sie gebunden

2

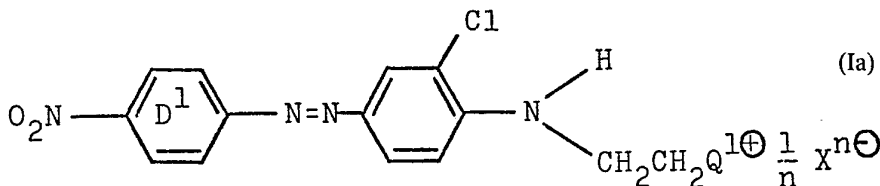
sind, einen an den Benzolring anellierten Ring, der Heteroatome enthalten kann, bilden,  $\text{R}^3$  ein Halogenatom darstellt, Y einen Alkylrest bedeutet,  $\text{Q}^\oplus$  eine im Ring ein quaternisiertes Stickstoffatom enthaltende heterocyclische Gruppe oder eine Phosphonium-, Sulfonium- oder Isothioniumgruppe darstellt und  $\text{X}^{n\ominus}$  ein n-wertiges Anion bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der Formel  $\text{D}-\text{NH}_2$  diazotiert und das resultierende Diazoniumsalz in saurem Medium mit einer Verbindung der Formel:



20 kuppelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{Q}^\oplus$  eine im Ring ein quaternisiertes Stickstoffatom enthaltende heterocyclische Gruppe bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 2 zur Herstellung von Farbstoffen der Formel:



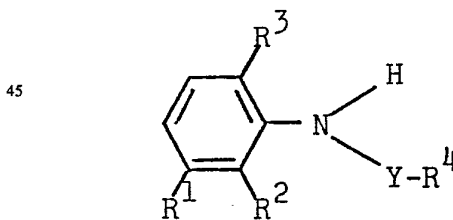
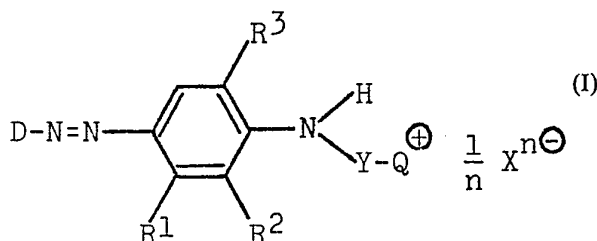
worin  $\text{Q}^{1\oplus}$  eine im Ring ein quaternisiertes Stickstoffatom enthaltende heterocyclische Gruppe darstellt und der Ring  $\text{D}^1$  gegebenenfalls zusätzlich durch Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Trifluormethyl, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkoxygruppe,  $-\text{SO}_2\text{NR}^7\text{R}^8$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}^9$ , Niederalkyl oder Niederalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, wobei  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ , X und n die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{Q}^{1\oplus}$  eine Pyridiniumgruppe oder eine im Ring alkylierte Pyridiniumgruppe, vorzugsweise eine 4'-Methylpyridiniumgruppe, darstellt.

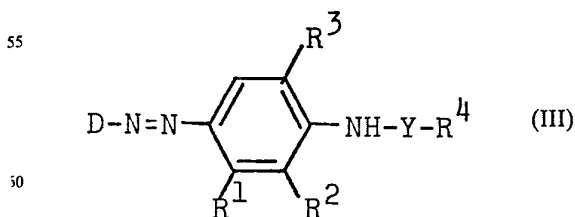
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Ring  $\text{D}^1$  keinen anderen Substituenten als die in Formel Ia dargestellte Nitrogruppe trägt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kupplung in einem wässrigen Medium, das eine starke anorganische Säure enthält, vorzugsweise in einem Medium, das 5 bis 50 Vol.-% einer starken anorganischen Säure und 95 bis 50 Vol.-% Wasser enthält, bei einer Temperatur von 10 bis 50 °C ausführt.

7. Verfahren zur Herstellung von neuen wasserlöslichen Farbstoffen der Formel:

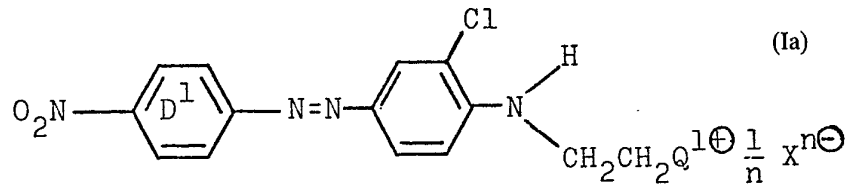


worin  $\text{R}^4$  eine Gruppe bedeutet, die mit einer tertiären Base unter Bildung einer kationischen Gruppe zu reagieren vermag, kuppelt und die so erhaltene Verbindung der Formel:



65 mit einer entsprechenden tertiären heterocyclischen Base unter Quaternisierung umgesetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 7 zur Herstellung von Farbstoffen der Formel:

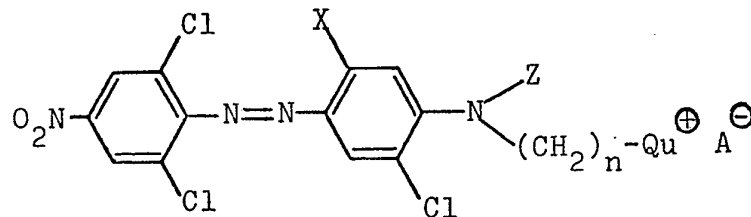


worin  $Q^{1\oplus}$  eine im Ring ein quaternisiertes Stickstoffatom enthaltende heterocyclische Gruppe darstellt und der Ring  $D^1$  gegebenenfalls zusätzlich durch Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Trifluormethyl, Alkoxy-carbonyl, mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkoxygruppe,  $-\text{SO}_2\text{NR}^7\text{R}^8$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}^9$ , Niederalkyl oder Niederalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, wobei  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $X$  und  $n$  die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass  $Q^{1\oplus}$  eine Pyridiniumgruppe oder eine im Ring alkylierte Pyridiniumgruppe, vorzugsweise eine 4'-Methylpyridiniumgruppe, darstellt.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Ring  $D^1$  keinen anderen Substituenten als die in Formel Ia dargestellte Nitrogruppe trägt.

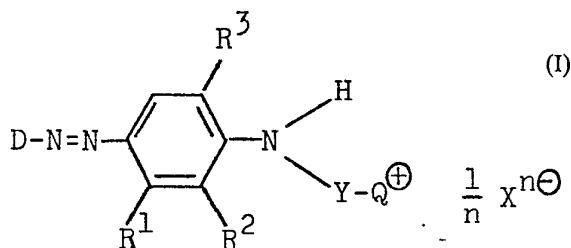
Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von neuen wasserlöslichen Azofarbstoffen, die allgemein



entspricht, worin  $X$  und  $Z$  Wasserstoff bedeuten können,  $n$  eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist,  $Qu^{1\oplus}$  eine quaternäre Ammoniumgruppe bedeutet und  $A^\ominus$  ein Anion darstellt. Es wurde gefunden, dass das Vorhandensein von zwei Chlorsubstituenten in der Diazokomponente bei diesem und analogen Farbstoffen eine ungünstige Wirkung auf die Färbereigenschaften des Farbstoffes und auch auf seine Wasserlöslichkeit hat, wenn die Diazokomponente einen Nitrosobstituenten enthält.

Die bessere Löslichkeit der erfindungsgemäss erhältlichen Farbstoffe ist besonders auffällig im Temperaturbereich von 45 bis 60 °C, bei dem es sich um den Bereich handelt, der bei «inline»-Färbe- und -Druckprozessen für Polyacrylnitril angewandt wird, und in dem es wesentlich ist, dass sich der Farbstoff sofort löst, wenn er der Färbeflotte zugesetzt wird.

Erfindungsgemäss werden neue wasserlösliche Azofarbstoffe hergestellt, die frei von Sulfo- und Carboxylgruppen sind und der Formel:



entsprechen, worin  $D$  für einen carbocyclischen aromatischen Rest steht, der mindestens einen Substituenten enthält, der aus

für das Färben oder Bedrucken von synthetischen polymeren Materialien in Form von Fasern, Folien, Fäden, Bändern und Textilien verwendet werden können und sich besonders für das Färben oder Bedrucken von Polymerisaten und Mischpolymerisaten von Acrylnitril und Dicyanoäthylen sowie auch von säuremodifizierten Polyestern und Polyamiden eignen.

Es ist bekannt, zum Färben oder Bedrucken von Acrylfasern wasserlösliche Azofarbstoffe zu verwenden, die abgeleitet sind von einem diazotierten Amin und einer Kupplungskomponente, die ein Amin ist, dass eine quaternäre Gruppe enthält, die über eine Alkylkette an das Amin-Stickstoffatom gebunden ist (siehe z.B. die US-PS Nr. 3 402 167, 3 538 074 und 4 036 826).

Es wurde nun gefunden, dass leuchtende Acrylfaser-Farbstoffe mit unerwartet hoher Farbstärke in Kombination mit guten Nass- und Lichtechtheitseigenschaften erhalten werden, wenn die Kupplungskomponente ein sekundäres Amin ist und ein Halogenatom in Orthostellung zur Aminogruppe trägt.

In der US-PS Nr. 3 079 377 ist ein Farbstoff zum Färben von Acrylfasern beschrieben, der der Formel:

Nitro, Cyano,  $-\text{SO}_2\text{NR}^7\text{R}^8$  und  $-\text{SO}_2\text{R}^9$  ausgewählt ist, worin  $R^7$  und  $R^8$ , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Aralkyl darstellen und  $R^9$  gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet, und der gegebenenfalls zusätzlich noch andere Substituenten enthält, wobei ferner  $D$ , wenn es mindestens einen Nitrosobstituenten enthält, nicht mehr als einen Chlorsubstituenten enthält,  $R^1$  Wasserstoff, Niederalkyl oder Niederalkoxy darstellt und  $R^2$  Wasserstoff bedeutet oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen des Benzolrings, an die sie gebunden sind, einen an den Benzolring anellierten Ring, der Heteroatome enthalten kann, bilden,  $R^3$  ein Halogenatom darstellt,  $Y$  einen Alkylrest bedeutet,  $Q^{1\oplus}$  eine im Ring ein quaternisiertes Stickstoffatom enthaltende heterocyclische Gruppe oder eine Phosphonium-, Sulfonium- oder Isothiuroniumgruppe darstellt und  $X^{n\ominus}$  ein  $n$ -wertiges Anion bedeutet.

Der durch  $D$  dargestellte carbocyclische aromatische Rest kann ein beliebiger derartiger Rest sein, z.B. ein Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe, sofern er mindestens einen Substituenten enthält, der aus Nitro, Cyano,  $-\text{SO}_2\text{NR}^7\text{R}^8$  und  $-\text{SO}_2\text{R}^9$  ausgewählt ist, wobei  $D$  nicht mehr als einen Chlorsubstituenten enthält, wenn es mindestens eine Nitrogruppe enthält.  $D$  kann als Substituenten mehr als eine der vier oben angegebenen Gruppen enthalten, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sein können. Der aromatische carbocyclische Rest  $D$  kann weitere Substituenten tragen, wie gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl-, Alkoxy-, Aralkoxy-, Aryl-, Carbalkoxy-, Acyloxy, Arylazo-, Naphthylazo-, Acylamino-, Aryloxy-, Arylamino-, Carbamoyl-, Sulfamyl-, Alkylmercapto-,

Aralkylmercapto- und Dialkylaminogruppen, Trifluormethylgruppen und Halogenatome.

Beispiele für  $R^7$  und  $R^8$  in der Gruppe  $-\text{SO}_2\text{NR}^7\text{R}^8$  sind Wasserstoff, Methyl, Äthyl,  $\beta$ -Chloräthyl,  $\beta$ -Cyanoäthyl,  $\beta$ -Hydroxyäthyl,  $\beta$ -Methoxyäthyl, Phenyl und Benzyl.

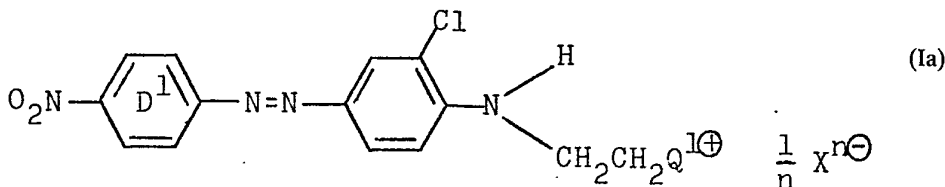
Beispiele für  $R^9$  in der Gruppe  $-\text{SO}_2\text{R}^9$  sind Methyl, Äthyl und Benzyl.

Andere Substituenten, die in D vorhanden sein können, sind Cl, Br,  $\text{CF}_3$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3-\text{O}-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ ,  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-\text{Cyclohexyl}$ ,  $-\text{NH}-\text{Cyclohexyl}$ ,  $-\text{NH}-\text{Ph}$ ,  $-\text{Ph}$ ,  $-\text{O}-\text{Ph}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{Ph}$  und  $-\text{S}-\text{Ph}$ , wobei Ph für Phenyl steht.

Beispiele für Amino der Formel  $\text{D}-\text{NH}_2$  sind o-, m- oder p-Nitroanilin, 2,4-Dinitroanilin, 2,4-Dinitro-6-chlor- oder -6-brom-anilin, 4-Methylsulfonylanilin, 4- oder 5-Nitro-2-toluidin, 4- oder 5-Nitro-2-anisidin, 2,6-Dibrom-4-nitroanilin, 2,4,6-Trinitroanilin, 2,4-Dinitro-6-carbomethoxyanilin, 2-Amino-5-nitrobenzotrifluorid, 2,4-Bis-(methylsulfonyl)-anilin, 2-Chlor- oder 2-Brom-4-nitroanilin, 4- oder 5-Nitro-methylantranilat, 2,6-Dichlor- oder 2,6-Dibromanilin-4-sulfonamid, 2,6-Dichlor- oder 2,6-Dibrom-4-methylsulfonylanilin, 2,5-Dibrom-4,6-dinitroanilin, 2-Amino-3,5-dinitrobenzotrifluorid, 3-Amino-2-chlor- oder -2-brom-4,6-dinitrotoluol oder -dinitroanisol, 3-Amino-4-chlor- oder -4-brom-2,6-dinitrotoluol oder -dinitroanisol, 2- oder 4-Cyanoanilin, 4-Nitro-2-cyanoanilin, 2,4-Dinitro-6-cyanoanilin, 2-Nitro-4-cyanoanilin, 2-Chlor-4-cyanoanilin, 3-Amino-2,4,6-trinitrotoluol, 2-Chlor- oder 2-Brom-4-methylsulfonylanilin, 2-Chlor- oder 2-Brom-4-sulfamylanilin, 2-Amino-5-nitrophenylmethylsulfon, 2-Amino-3,5-dinitrophenylmethylsulfon, 2-Amino-3-chlor- oder -3-brom-5-nitrophenylmethylsulfon, 2-Sulfamyl-4-nitroanilin, 2-Methylsulfamyl-4-nitroanilin, 2-Äthylsulfamyl-4-nitroanilin, 2-Butylsulfamyl-4-nitroanilin, 2-Dimethylsulfamyl-4-nitroanilin, 2-Methylsulfamyl-4,6-dinitroanilin, 2-Methylsulfamyl-4-nitro-6-chlor- oder -6-bromanilin, 2-Phenylsulfamyl-4-nitroanilin, Methyl-2-amino-3-chlor- oder -3-brom-5-nitrobenzoat, Dimethyl-2-amino-5-nitrotterphthalat, 4-Aminobenzolsulfonamid, 2-Nitro-4-methylanilin, 2-Cyano-4-methylanilin, 4-Aminobenzol-2,5- oder -3,5-dichlorbenzolsulfon-N,N-dimethylamid, 4-Amino-3-chlorbenzolsulfon-N,N-dimethylamid, 5-Chlor-2,4-bis-(N,N-dimethylaminosulfonyl)-anilin, 2-Chlor-5-cyanoanilin, 2-Cyano-4-chloranilin, 2,4-Dicyanoanilin, 4-Aminodiphenylsulfon, 2-Amino-benzolsulfon-N,N-dimethylamid, 2- oder 4-Aminobenzonitril, 2-Aminophenylmethylsulfon und 2-Aminophenyläthylsulfon.

$R^1$  in der obigen Formel ist Wasserstoff, Niederalkyl oder Niederalkoxy. Mit den Ausdrücken «Niederalkyl» und «Niederalkoxy», die in dieser Beschreibung verwendet werden, sind Alkyl- und Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen gemeint.

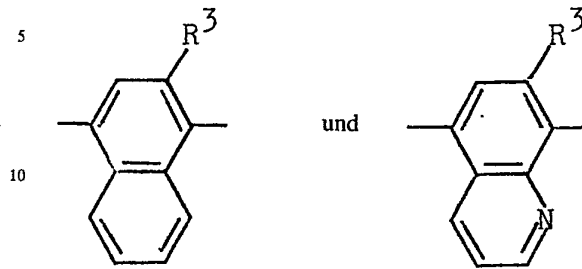
Beispiele für  $R^1$  sind Wasserstoff, Methyl, Äthyl, Propyl, n-Butyl, Methoxy, Äthoxy und Propoxy.



worin  $Q^1$  für eine Cyclammoniumgruppe steht, X und n die obige Bedeutung haben und der Ring  $D^1$  gegebenenfalls zusätzlich durch Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Trifluormethyl, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkoxygruppe,  $-\text{SO}_2\text{NR}^7\text{R}^8$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}^9$ , Alkyl oder Alkoxy, mit 1 bis 4 Kohlen-

4

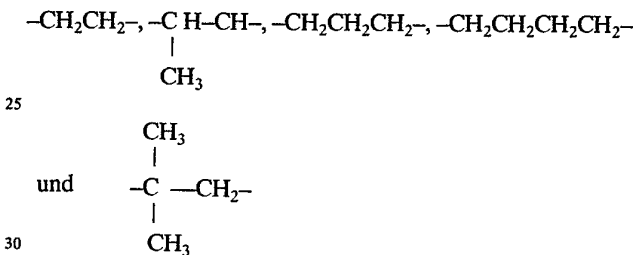
Beispiele für Ringsysteme, die  $R^1$  und  $R^2$  zusammen mit dem Benzolring, an den sie gebunden sind, bilden können, sind



$R^3$  ist vorzugsweise Chlor oder Brom.

Y ist ein Alkylrest, der entweder unverzweigt oder verzweigt sein kann, und enthält vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome.

Beispiele für Y sind die Gruppen



Herocyclische Gruppen, die im heterocyclischen Ring ein quaternisiertes Stickstoffatom enthalten, werden auch als Cyclammoniumgruppen bezeichnet. Vorzugsweise ist der heterocyclische Ring über das quaternisierte Stickstoffatom an Y gebunden. Beispiele für Cyclammoniumgruppen sind N-Methylpiperidinium und N-Methylmorpholinium und insbesondere Pyridinium, 2'-Methylpyridinium 3'-Methylpyridinium, 4'-Methylpyridinium, 4'-N,N-Dimethylaminopyridinium, Chinolinium und Isochinolinium. Cyclammoniumgruppen können zusätzlich zum quaternisierten Stickstoffatom weitere Heteroatome enthalten und substituiert sein. Cyclammoniumgruppen mit mehreren Heteroatomen sind z.B. Thiazolium-, Triazolium- und Pyrimidiniumgruppen.

Beispiele für Anionen, die durch  $X^{n\ominus}$  dargestellt werden, sind anorganische Anionen, wie z.B. Chlorid, Bromid, Jodid, Tetrachlorozinkat, Bisulfat oder Sulfat, oder organische Anionen, wie z.B. Acetat, Propionat, Methosulfat, Methylsulfonat und p-Tolylsulfonat.

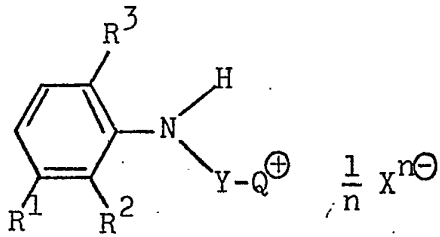
Der Ersatz eines Anions durch ein anderes Anion im Farbstoff kann durch Metathese mit Hilfe von dem Fachmann bekannten Austauschreaktionen ausgeführt werden.

Eine besonders bevorzugte Klasse von Farbstoffen der Formel I sind die Farbstoffe der Formel:

stoffatom substituiert ist, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  die obige Bedeutung haben.

Es wird bevorzugt, dass  $Q^1$  eine Pyridiniumgruppe oder eine im Ring durch Alkyl substituierte Pyridiniumgruppe, insbesondere 4'-Methylpyridinium, ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der Formel D-NH<sub>2</sub> diazotiert und das erhaltene Diazoniumsalz in saurem Medium mit einer Verbindung der Formel:



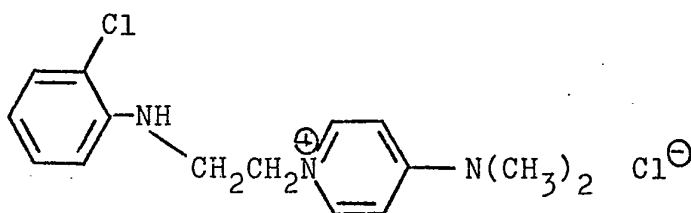
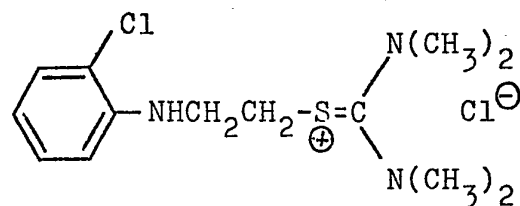
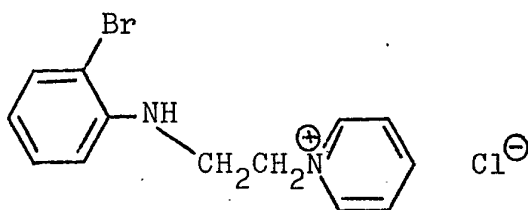
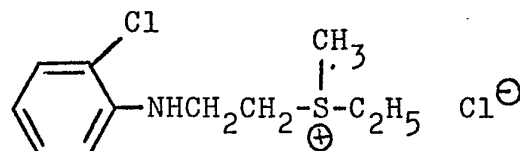
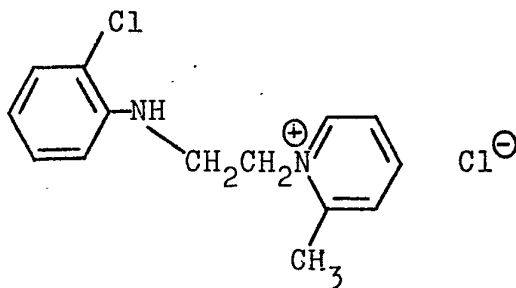
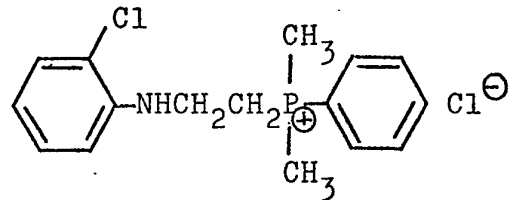
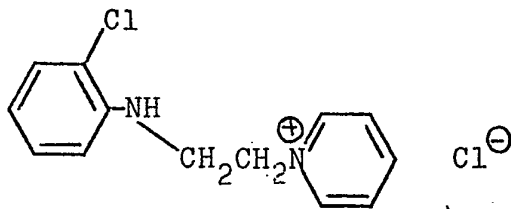
kuppelt, wobei D, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, Y, Q, X und n die oben angegebenen Bedeutungen haben.

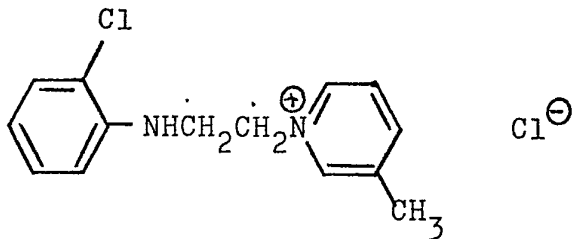
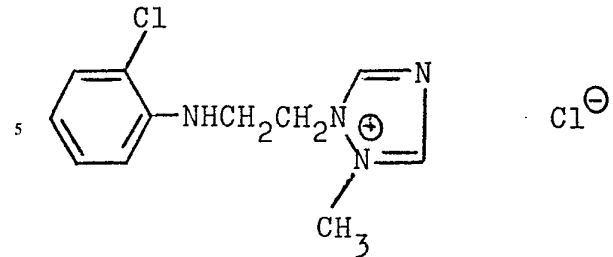
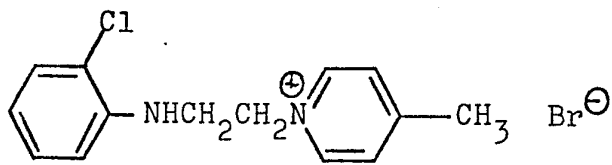
Das Verfahren kann so ausgeführt werden, dass man das Amin nach einer bekannten Methode in saurem Medium diazotiert, das Diazoniumsalz dann in stark saurem Medium bei einer Temperatur von beispielsweise 0 bis 50 °C mit einer wässrigen Lösung einer annähernd äquimolaren Menge der Kupplungskomponente mischt und die Reaktion unter Rühren während

eines Zeitraums von beispielsweise 15 Minuten bis 24 Stunden ablaufen lässt. Ein Alkali oder Puffer, wie z.B. Natriumacetat, kann dann zugegeben werden, um die Mineralsäure zu neutralisieren, worauf das Gemisch während eines weiteren Zeitraumes von einigen Stunden gerührt wird, um die Kupplung zu Ende zu bringen. Das Produkt kann dann isoliert werden, beispielsweise durch Aussalzen oder durch Ausfällen als Tetrachlorzinkat durch Zusatz von Zinkchlorid, Abfiltrieren, Waschen mit etwas kaltem Wasser oder Kochsalzlösung und Trocknen.

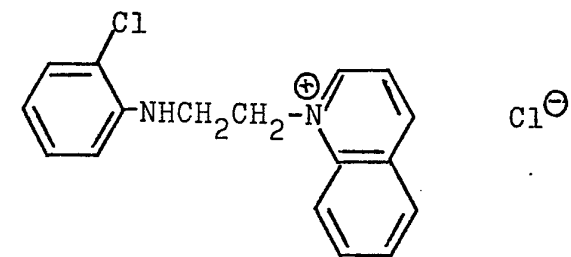
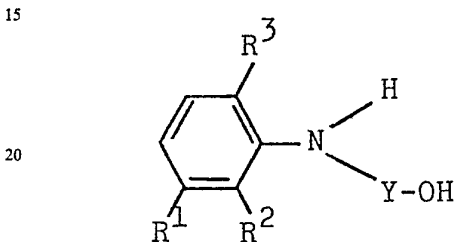
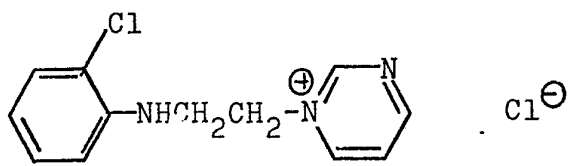
Bei einem bevorzugten Kupplungsverfahren wird für die Kupplungsreaktion bei einer Temperatur von 10 bis 50 °C während eines Zeitraumes von 1 bis 24 Stunden ein wässriges, stark saures Medium verwendet. Als stark saures Medium eignet sich ein Medium, das 5 bis 95 Vol.-% Wasser und 95 bis 5 Vol.-% einer starken anorganischen Säure, insbesondere Salzsäure oder Schwefelsäure oder ein Gemisch davon, enthält. Die bevorzugten Konzentrationen liegen zwischen 5 und 50 Vol.-% Säure und 95 und 50 Vol.-% Wasser. Ein solches Medium erhöht die Geschwindigkeit der Kupplungsreaktion und verbessert die Farbstoffausbeute wesentlich.

Die Isolierung des Farbstoffs kann durch Verdünnen mit Wasser, anschließendes Aussalzen und Abfiltrieren erfolgen. Beispiele für Kupplungskomponenten sind:

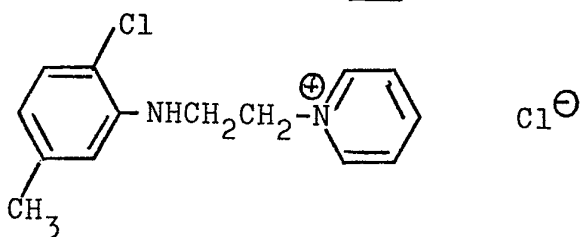




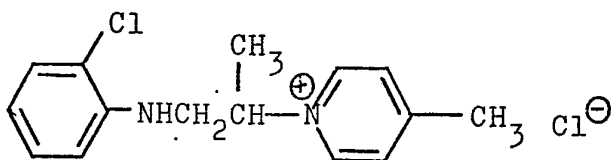
Die Verbindungen der Formel II, die in dem obigen Verfahren verwendet werden, können hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel:



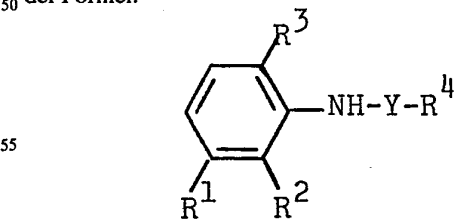
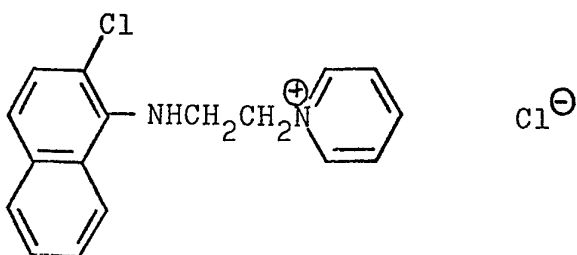
entweder in reinem Zustand oder in einem inerten Lösungsmittel, wie z.B. Toluol, bei ungefähr 40 bis 150 °C mit beispielsweise Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid umsetzt, um die Hydroxylgruppe durch Chlor zu ersetzen, und das Produkt dann mit einer tertiären heterocyclischen Base umsetzt, um die gewünschte Cyclammoniumgruppe zu bilden. In ähnlicher Weise können Isothiuronium- und Phosphoniumverbindungen dadurch hergestellt werden, dass man die Chlorverbindung mit einem Isothioharnstoff oder einem Phosphin umsetzt. Die Sulfoniumverbindungen können dadurch hergestellt werden, dass man die Chlorverbindungen mit einem Salz eines Mercaptans umsetzt und das Produkt quaternisiert.



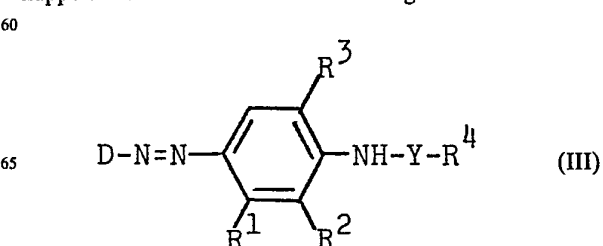
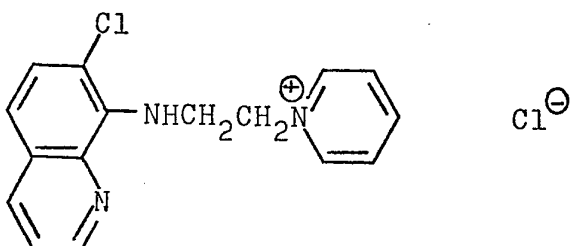
Gemische von Kupplungskomponenten, die sich nur in der Gruppe Q unterscheiden, können dadurch hergestellt werden, dass man anstelle von einzelnen Basen Gemische von heterocyclischen Basen, wie z.B. ein Gemisch aus  $\beta$ - und  $\gamma$ -Picolin, verwendet. Die Verwendung von solchen Gemischen ergibt ein Gemisch von Farbstoffen, die sich nur in der Gruppe Q unterscheiden. Solche Gemische haben oftmals eine höhere Löslichkeit.



Gemäss einem alternativen Verfahren werden Farbstoffe der Formel I, worin Q eine Cyclammoniumgruppe darstellt, hergestellt, indem man ein Amin der Formel DNH<sub>2</sub> diazotiert, die resultierende Diazoniumverbindung mit einer Verbindung der Formel:



kuppelt und die so erhaltene Verbindung der Formel:



worin D, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben und R<sup>4</sup> für eine Gruppe steht, die mit einer tertiären Base unter Bildung einer kationischen Gruppe zu reagieren vermag, mit einer entsprechenden tertiären heterocyclischen Base umgesetzt.

Beispiele für R<sup>4</sup> sind Sulfatogruppen und Halogenatome, wie z.B. Chlor oder Brom. Chlor wird bevorzugt.

Beispiele für tertiäre heterocyclische Basen, die verwendet werden können, sind cyclische Amine, wie z.B. Pyridin, Chinolin, Isochinolin und deren Substitutionsprodukte, wie z.B. 2-, 3- und 4-Methylpyridin und N-Methylpiperidin.

Dieses Verfahren kann zweckmässig so durchgeführt werden, dass man die Verbindung der Formel III und das tertiäre Amin gemeinsam in einem Lösungsmittel erhitzt, das aus einem Überschuss desamins bestehen oder ein Lösungsmittel, wie Wasser, ein Arylhalogenid, beispielsweise Monochlorbenzol und Dichlorbenzol, Tetrahydrofuran, Aceton, N,N-Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid oder ein Gemisch daraus, sein kann. Geeignete Reaktionstemperaturen sind 20 bis 150 °C. Gewünschtenfalls können jedoch auch höhere Temperaturen angewandt werden.

Der Farbstoff kann aus dem Reaktionsgemisch beispielsweise durch Filtration (sofern er darin unlöslich ist) oder durch Verdünnen mit einem entsprechenden Nichtlöser und anschließende Isolation des ausgefallenen Farbstoffs oder durch Verdünnen mit Wasser, Abtrennen der wasserlöslichen Verunreinigungen und Ausfällen durch Aussalzen, wie z.B. mit Natriumchlorid oder als Doppelsalz mit Zinkchlorid, isoliert werden.

Die erfindungsgemäss hergestellten Farbstoffe eignen sich zum Färben oder Bedrucken von polymeren Materialien in Form von Textilmaterialien, wobei sie aus einem wässrigen Färbebad aufgebracht werden. Die Farbstoffe eignen sich besonders zum Aufbringen auf Polymere und Mischpolymere von Acrylnitril und Dicyanoäthylen und Polyester, Polyamide und Celluloseester, sowie Gemische, die solche Materialien enthalten. Die polymeren Materialien können modifiziert sein, beispielsweise können sie säuremodifiziert sein.

Die erfindungsgemäss hergestellten Farbstoffe können beispielsweise auf Polyamid-, Celluloseäther- oder insbesondere auf Polyacrylnitril- oder Polydicyanoäthylenmaterialien aus sauren, neutralen oder schwach alkalischen Färbebädern (d.h. pH von 3 bis 8) bei Temperaturen zwischen 40 und 120 °C und vorzugsweise zwischen 80 bis 120 °C oder durch Drucktechniken unter Verwendung verdickter Druckpasten aufgebracht werden.

Auf Polyacrylnitriltextilmaterialien, insbesondere wenn das Polyacrylnitril so modifiziert worden ist, dass es saure Gruppen enthält, werden leuchtend gelbe bis rote Farbtöne erhalten, die sich durch ihre gute Nass- und Lichtechtheit und ihre hohe Farbkraft auszeichnen.

Erfindungsgemäss hergestellte Farbstoffe, die eine p-Nitrogruppe in der Gruppe D enthalten, beispielsweise diejenigen der besonders bevorzugten Klasse, haben weiter den Vorteil, dass sie nicht-phototrop sind und keine gegenseitige negative Beeinflussung der Lichtechtheit bei der Kombinationsfärbung mit blauen kationischen Farbstoffen zeigen.

Die Farbstoffe eignen sich auch besonders zum Färben oder Bedrucken von Polyamid- und Polyestermaterialien, die so modifiziert sind, dass sie saure Gruppen enthalten, wobei vorzugsweise mit neutralen Bädern gearbeitet wird.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, worin alle Prozentangaben in Gewicht ausgedrückt sind, sofern nichts anderes angegeben ist.

#### *Herstellung von N-(β-Chloräthyl)-o-chloranilinhydrochlorid*

171,5 Teile N-(β-Hydroxyäthyl)-o-chloranilin wurden mit 200 Teilen Toluol in einem 1 Liter-Kolben, der mit einem Ther-

mometer und einem Rückflusskühler ausgerüstet war, bei einer Temperatur von 60 bis 70 °C gerührt.

131 Teile Thionylchlorid wurden unter Rühren im Verlauf von 45 Minuten zu der Lösung zugegeben, wobei die Temperatur auf 60 bis 80 °C gehalten wurde. Die Reaktion war exotherm. Nachdem etwa die Hälfte des Thionylchlorids zugesetzt worden war, bildete sich ein Niederschlag, der sich allmählich wieder auflöste, als die Zugabe fortgesetzt wurde. Am Ende der Zugabe wurde wieder eine vollständige Auflösung erzielt.

Die Lösung wurde weitere 30 Minuten lang bei 60 bis 70 °C gerührt, wobei ein nahezu weisser Niederschlag von N-(β-Chlor-äthyl)-o-chloroanilinhydrochlorid gebildet wurde. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und die Ausfällung wurde abfiltriert, mit Aceton gewaschen und bei 15 40 °C getrocknet.

Es wurden 174 Teile N-(β-Chloroäthyl)-o-chloroanilinhydrochlorid erhalten, was 77% der theoretischen Menge entspricht.

Ein bevorzugtes alternatives Verfahren der Chlorierung wird dadurch ausgeführt, dass man 171,5 Teile N-β-Hydroxy-äthyl-o-chloroanilin mit 153 Teilen Phosphoroxychlorid 6 Std. auf 90–95 °C erhitzt. Die bewegliche Flüssigkeit wird in 2 l Wasser mit 40–50 °C eingeschüttet, und die untere Schicht von N-β-Chloroäthyl-o-chloroanilin wird von der wässrigen Phase abgetrennt. Es werden 154 Teile 100%iges Material erhalten, was 81% der theoretischen Menge entspricht.

#### *Herstellung von N-(β-N'-2''-Chlorophenylaminoäthyl)-pyridiniumchlorid*

226,5 Teile N-(β-Chloroäthyl)-o-chloroanilinhydrochlorid und 237 Teile Pyridin wurden 3 Std. gerührt und auf Rückfluss erhitzt. Der Pyridinüberschuss wurde durch Vakuumdestillation entfernt und das resultierende Öl wurde in 100 Teilen Wasser und 100 Teilen konzentrierter Salzsäure aufgelöst, so dass 500 35 Teile Lösung erhalten wurden. Die Lösung wurde direkt bei den Kupplungsreaktionen verwendet.

#### *Beispiel 1*

#### *Herstellung des Farbstoffs p-Nitroanilin → N-(β-N'-2''-Chlorophenylaminoäthyl)-pyridiniumchlorid*

138 Teile p-Nitroanilin wurden in 1000 Teilen Wasser und 250 Teilen konzentrierter Salzsäure bei einer Temperatur von 80 °C gerührt, und die resultierende Lösung wurde heiss filtriert. Das Filtrat wurde gerührt und auf 0–5 °C abgekühlt, wo- 45 bei eine feine grüne Suspension erhalten wurde.

Die gerührte Suspension wurde durch tropfenweise Zugabe von 200 Teilen 5n Natriumnitritlösung während 20 min diazotiert, wobei die Temperatur durch äussere Kühlung auf 0–5 °C gehalten wurde. Die resultierende Lösung wurde weitere 20 min bei 0–5 °C in Gegenwart von Salpetersäure gerührt, und ein Überschuss der letzteren wurde dann durch Zusatz von Sulfaminsäure entfernt.

Die Diazolösung wurde in 500 Teile der gemäss obiger Vorschrift hergestellten Kupplungslösung, die 269 Teile N-(β-N'-2''-Chlorophenylaminoäthyl)-pyridiniumchlorid enthielt, bei 55 einer Temperatur von 0–5 °C einlaufen gelassen.

Es wurde ausreichend kristallines Natriumacetat zur resultierenden Lösung zugegeben, um die mineralische Acidität zu entfernen. Das Reaktionsgemisch wurde 18 Std. bei einer Temperatur von 20 ± 5 °C gerührt. Der ausgefallene Farbstoff wurde abfiltriert, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und bei 40 °C getrocknet.

Die Kupplung kann auch durch das bevorzugte Verfahren ausgeführt werden, das weiter oben in dieser Beschreibung angegeben ist.

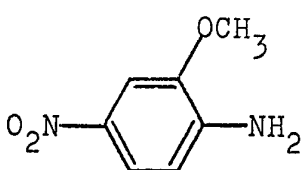
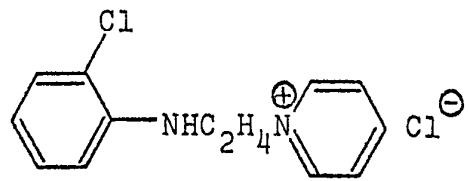
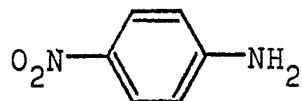
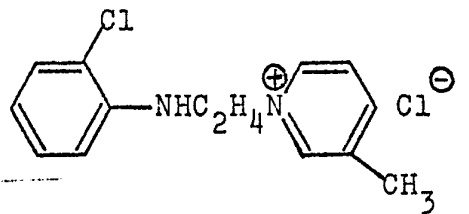
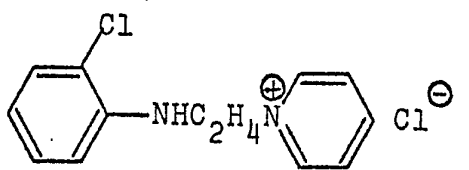
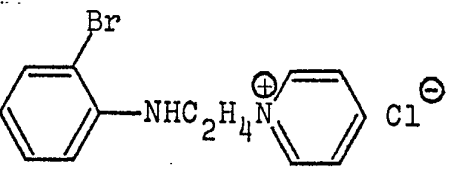
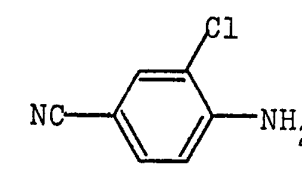
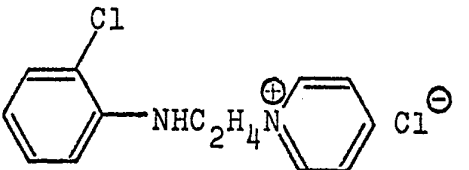
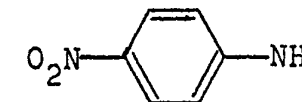
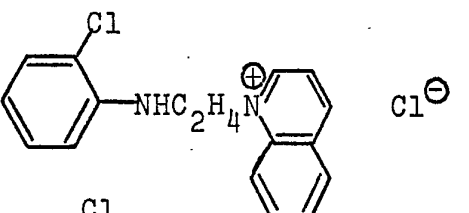
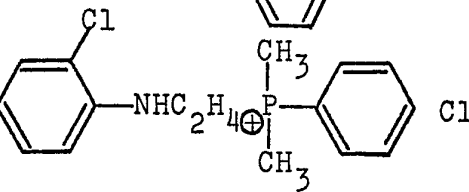
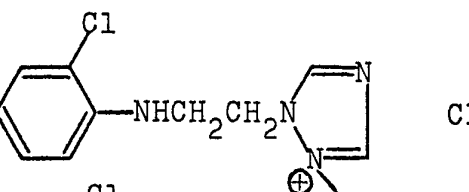
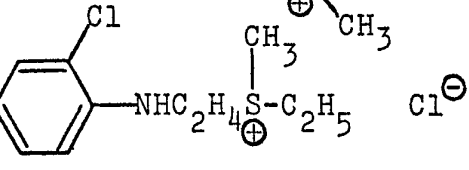
Das Produkt färbt Polyacrylonitril aus einem wässrigen Färbebad in eine tiefe, rötlich-gelbe Farbe. Das gefärbte Tuch besitzt vorzügliche Echtheitseigenschaften.


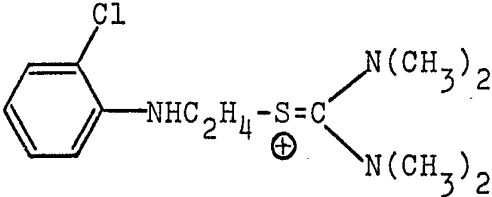
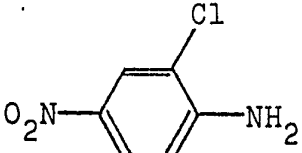
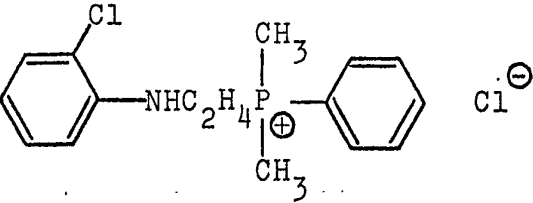

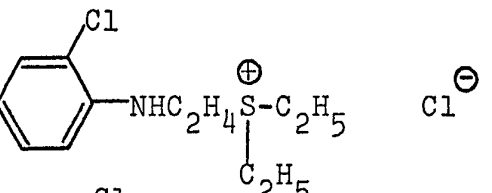
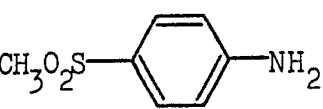
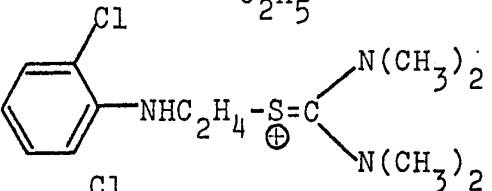
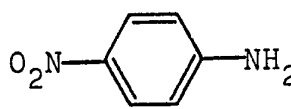
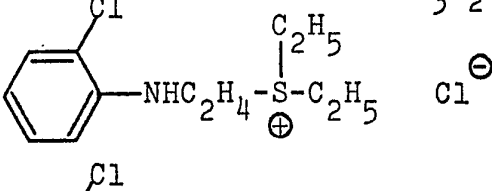
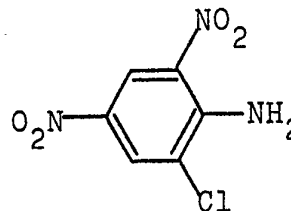
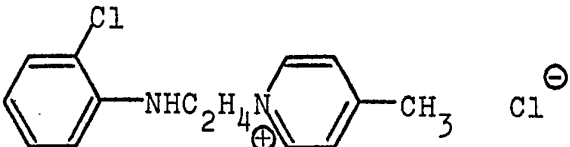
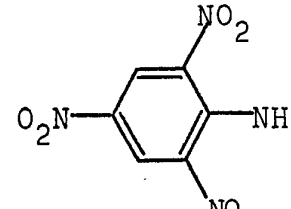
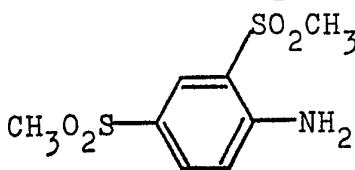
Weitere Beispiele sind in der folgenden Tabelle illustriert. Die Farbstoffe wurden dadurch erhalten, dass das in Spalte (1) aufgeführte Amin diazotiert und mit dem in der Spalte (2) gezeigten Amin gekuppelt wurde. Die Farbtöne, die beim Aufbringen der Farbstoffe auf Polyacrylonitril erhalten werden, sind in Spalte (3) angegeben. Die Beispiele in der Tabelle sind alle mit einem Chloranion gezeigt. Dieses Anion kann jedoch

durch andere Anionen durch bekannte Verfahren ersetzt werden, beispielsweise dadurch, dass man das Farbstoffsalz in Wasser auflöst, ein wasserlösliches Metallhydroxyd oder Carbonat zugebt, das ausgefallene Farbstoffhydroxyd oder -carbonat abfiltriert und dieses wieder in Wasser unter Zuhilfenahme der entsprechenden Säure, beispielsweise Essigsäure, auflöst, so dass das gewünschte Anion erhalten wird.

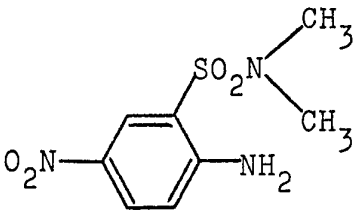
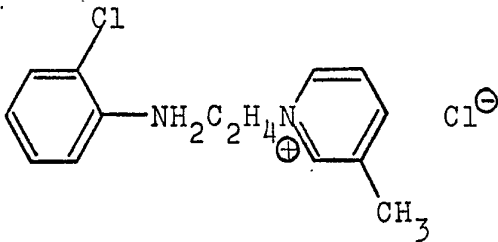
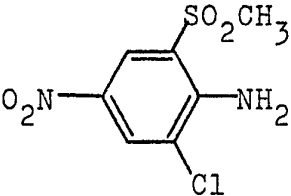
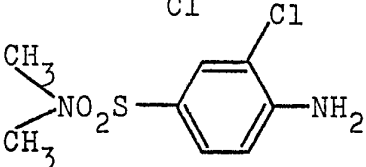
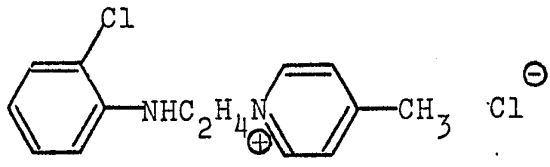
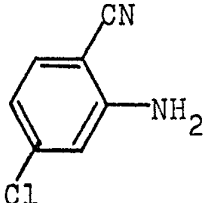
Beispiel	(1) Diazokomponente	(2) Kupplungskomponente	(3) Farbton
2			Orange
3		"	do.
4		"	Rot
5		"	Gelb
6		"	Orange
7			Rötlich-gelb
8			Orange
9		"	Gelb

	(1)	(2)	(3)
Beispiel	Diazokomponente	Kupplungskomponente	Farbton
10			Orange
11		"	do.
12			Mittel- gelb
13			do.
14			Rötlich- gelb
15		"	Mittel- gelb
16		"	do.
17			Rötlich- gelb

	(1)	(2)	(3)
Beispiel	Diazokomponente	Kupplungskomponente	Farbton
18			Orange
19			Rötlich-gelb
20	"		do.
21	"		do.
22			Gelb
23			Rötlich-gelb
24	"		do.
25	"		do.
26	"		do.

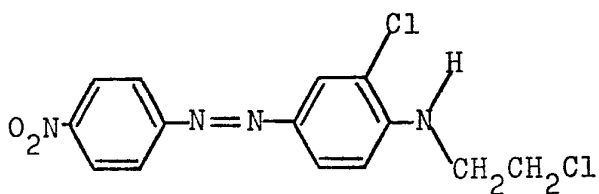
(1) Beispiel Diazokomponente	(2) Kupplungskomponente	(3) Farbton
27 		Rötlich-gelb
28 		do.
29 		Gelb
30 		do.
31 		Rötlich-gelb
32 		Rot
33 	"	do.
34 	"	Orange

	(1) Beispiel Diazokomponente	(2) Kupplungskomponente	(3) Farbton
35			Cl <sup>⊖</sup> Rot
36		"	Orange
37		"	Gelb
38		"	Rötlich-gelb
39		"	Gelb
40		"	Rot
41			Cl <sup>⊖</sup> Gelb
42			Cl <sup>⊖</sup> Orange

(1) Beispiel Diazokomponente	(2) Kupplungskomponente	(3) Farbton
43 		Scharlach
44 	"	do.
45 		Gelb
46 	"	Mittelgelb

## Beispiel 47

(a) Herstellung von

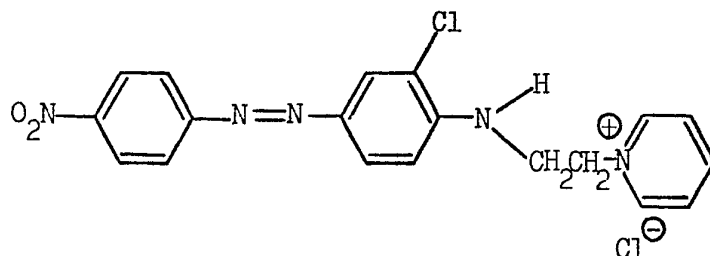


5,4 Teile 4-Nitroanilin wurden bei einer Temperatur von 80 °C in 40 Teilen Wasser und 10 Teilen konzentrierter Salzsäure gerührt; die erhaltene Lösung wurde heiss filtriert. Das Filtrat wurde unter Rühren auf 0 bis 5 °C abgekühlt, wobei sich eine

35 feine Suspension bildete. Diese wurde unter Rühren durch Zutropfen von 8 Teilen 5-normaler Natriumnitritlösung im Verlauf von 20 Minuten diazotiert, wobei die Temperatur durch Auskühlung auf 0 bis 5 °C gehalten wurde. Die resultierende Lösung wurde weitere 20 Minuten lang bei 0 bis 5 °C in Gegenwart von salpetriger Säure gerührt und die überschüssige salpetrige Säure dann durch Zugabe von Sulfaminsäure zerstört.

Die obige Diazolösung wurde unter Rühren zu einer Lösung von 7,6 Teilen N-(2-Chloräthyl)-o-chloranilin in 200 Teilen Essigsäure, 100 Teilen Wasser und 15 Teilen konzentrierter Salzsäure gegeben. Das resultierende Gemisch wurde 4 Stunden lang bei 0 bis 5 °C und dann 18 Stunden lang bei 20 bis 25 °C gerührt. Das ausgefällte Produkt wurde abfiltriert, mit reichlich kaltem Wasser gewaschen und bei 40 °C getrocknet.

50 (b) Herstellung von



17 Teile des bei der unter (a) beschriebenen Diazotierung und Kupplung erhaltenen Produktes wurden mit 80 Teilen Pyridin gerührt; das erhaltene Gemisch wurde 3 Stunden lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der ausgefällte Farbstoff abfiltriert, mit einer wenig Aceton gewaschen und bei 40 °C getrock-

net. Das Produkt färbt Polyacrylnitril aus einer wässrigen Flotte in einem tief rötlichgelben Farbton. Die Färbung hat hervorragende Echtheitseigenschaften.

Weitere Beispiele von Farbstoffen, die mittels des Verfahrens von Beispiel 47 hergestellt wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Dabei ist in der ersten Spalte die Dia-

zokomponente, in der zweiten Spalte die Kupplungskomponente, in der dritten Spalte die für die Quaternisierung verwendete

heterocyclische Base und in der vierten Spalte der Farbton auf Polyacrylnitril angegeben.

Beispiel	Diazokomponente	Kupplungskomponente	Heterocyclische Base	Farbton
48	2-Chlor-4-nitroanilin	N-( $\beta$ -Chloräthyl)-o-chloranilin	Pyridin	Orange
49	2,4-Dinitroanilin	do.	do.	do.
50	2-Brom-2,4-dinitroanilin	do.	do.	Rot
51	4-Cyanoanilin	do.	do.	Gelb
52	2,4-Dicyanoanilin	do.	do.	Orange
53	4-Nitroanilin	do.	$\alpha$ -Picolin	Rötlichgelb
54	4-Chlor-2-nitroanilin	do.	Pyridin	Orange
55	2-Nitroanilin	do.	do.	Gelb
56	2-Nitro-4-cyanoanilin	do.	do.	Orange
57	4-Nitro-2-cyanoanilin	do.	do.	do.
58	3-Nitroanilin	do.	do.	Mittelgelb
59	2-Cyanoanilin	do.	do.	do.
60	4-Nitro-3-methoxycarbonylanilin	do.	do.	Rötlichgelb
61	4-Äthylsulfonylanilin	do.	do.	Mittelgelb
62	4-Dimethylamino-sulfonylanilin	do.	do.	do.
63	4-Nitro-2-methylanilin	do.	do.	do.
64	4-Nitro-2-methoxyanilin	do.	do.	Orange
65	4-Nitroanilin	N-( $\beta$ -Chloräthyl)-o-chloranilin	$\beta$ -Picolin	Rötlichgelb
66	do.	N-( $\beta$ -Chloräthyl)-o-bromanilin	Pyridin	do.
67	2-Chlor-4-cyanoanilin	do.	do.	Gelb
68	4-Nitroanilin	do.	Chinolin	Rötlichbraun
69	do.	do.	N-Methyltriazol	do.
70	do.	do.	$\gamma$ -Picolin	Gelb
71	2-Chlor-4,6-dinitroanilin	do.	do.	Rot
72	2,4,6-Trinitroanilin	N-( $\beta$ -Chloräthyl)-o-chloranilin	do.	do.
73	2,4-Bis-(methylsulfonyl)-anilin	do.	do.	Orange
74	2,4-Dinitro-6-methoxycarbonylanilin	do.	Pyridin	Rot
75	2-Trifluormethyl-4-nitroanilin	do.	do.	Orange
76	2,6-Dichlor-4-dimethylamino-sulfonylanilin	do.	do.	Gelb
77	2,5-Dichlor-4-dimethylamino-sulfonylanilin	do.	do.	Rötlichgelb
78	2,6-Dichlor-4-methylsulfonylanilin	do.	do.	Gelb

Beispiel	Diazokomponente	Kupplungs- komponente	Heterocycli- sche Base	Farbton
79	2,4-Dinitro-6-cyanoanilin	N-( $\beta$ -Chlor- $\alpha$ ethyl)-o-chlor-anilin	Pyridin	Rot
80	2-Chlor-4-methylsulfonylanilin	do.	do.	Gelb
81	4-Nitro-2,5-bis-(Methoxycarbonyl)-anilin	do.	$\beta$ -Picolin	Orange
82	4-Nitro-2-dimethylaminosulfonylanilin	do.	do.	Scharlachfarben
83	4-Nitro-2-chlor-6-methylsulfonylanilin	do.	do.	do.
84	2-Chlor-4-dimethylaminosulfonylanilin	do.	$\gamma$ -Picolin	Gelb
85	2-Chlor-5-cyanoanilin	do.	do.	Mittelgelb