



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 660 016 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 09 B 62/006
C 09 B 62/012

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 6035/83

⑦③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉔ Anmeldungsdatum: 09.11.1983

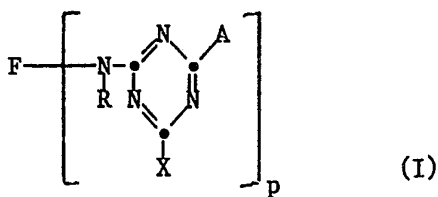
㉔ Patent erteilt: 13.03.1987

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 13.03.1987

⑦② Erfinder:
Tzikas, Athanassios, Dr., Pratteln
Seiler, Herbert, Dr., Riehen
Scheibli, Peter, Dr., Bottmingen

⑤④ **Reaktivfarbstoffe und deren Herstellung.**

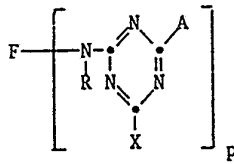
⑤⑦ Die neuen Reaktivfarbstoffe entsprechen der Formel I



worin die Symbole F, R, X, A und p die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben. Sie eignen sich zum Färben oder Bedrucken cellulosehaltiger und stickstoffhaltiger Materialien.

PATENTANSPRÜCHE

1. Reaktivfarbstoffe der Formel I



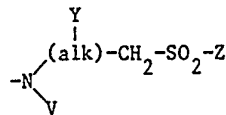
worin

F ein Rest eines mindestens eine $-\text{SO}_3\text{H}$ Gruppe enthaltenden metallfreien oder metallhaltigen Mono- oder Disazofarbstoffs, ein Rest eines 1-Amino- oder 1-Anilino-anthrachinons oder ein Rest eines Sulfophthalocyaninfarbstoffs, sowie ein Rest eines Formazan-, Phenazin-, Oxazin- oder Nitroarylfarbstoffs ist,

R Wasserstoff oder gegebenenfalls durch $-\text{COOH}$ oder $-\text{SO}_3\text{H}$ substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Cyanäthyl oder Hydroxyäthyl bedeutet,

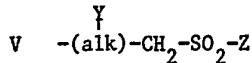
X für Fluor, Chlor, Brom, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Phenylsulfonyl oder den $-\text{SO}_3\text{H}$ Rest steht, p 1 oder 2 und

A einen Rest der Formel II



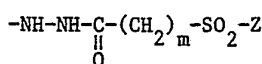
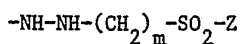
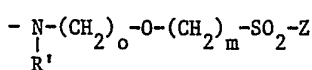
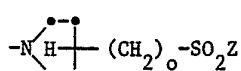
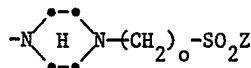
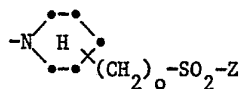
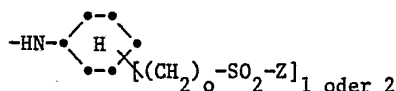
in der

Y Chlor, Brom, Fluor, $-\text{OH}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{O-Acyl}$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COO-Alkyl}$ mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, $-\text{CONH}_2$ oder $-\text{SO}_2\text{-Z}$ ist, alk ein Polymethylenrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder dessen verzweigte Isomere bedeutet,



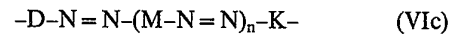
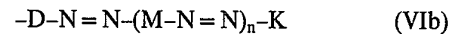
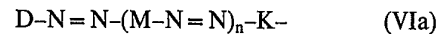
oder Wasserstoff, Methyl oder eine gegebenenfalls durch die Carboxylgruppe oder die Sulfonsäuregruppe oder deren Derivate substituierte Methylgruppe oder ein gegebenenfalls durch Alkoxygruppen mit 1 oder 2 C-Atomen, durch Carboxy- oder Sulfonsäuregruppen oder durch Halogenatome oder Hydroxygruppen substituierter Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, und worin

Z ein β -Halogenäthyl- oder ein Vinyl- oder β -Acetoxyäthylrest bedeutet, oder einen Rest der Formeln II'



bedeuten, in denen R' C₁₋₆-Alkyl oder Wasserstoff, Z die oben angegebenen Bedeutungen hat, o 0 bis 6 und m 2 bis 6 ist.

2. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass F ein Mono- oder Disazofarbstoffrest der Formel VIa, VIb oder VIc



oder eines davon abgeleiteten Metallkomplexes ist, wobei in den Formeln VIa, VIb und VIc

D für den Rest einer gegebenenfalls durch in der Azochemie übliche Substituenten, insbesondere Hydroxy-, Methyl-, Äthyl-, Methoxy- oder Äthoxygruppen, gegebenenfalls substituierte Alkanoylaminogruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, gegebenenfalls substituierte Benzoylaminogruppen oder Halogenatome substituierten Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe,

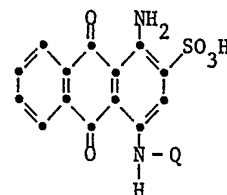
K für den Rest einer gegebenenfalls durch in der Azochemie übliche Substituenten, insbesondere Hydroxy-, Amino-, Methyl-, Äthyl-, Methoxy- oder Äthoxygruppen, gegebenenfalls substituierte Alkanoylaminogruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, gegebenenfalls substituierte Benzoylaminogruppen oder Halogenatome substituierten Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin-, Pyrazolon-, 6-Hydroxypyridon-(2)- oder Acetessigsäurearylamid-Reihe,

M für den Rest einer gegebenenfalls durch in der Azochemie übliche Substituenten, insbesondere Hydroxy-, Methyl-, Äthyl-, Methoxy- oder Äthoxygruppen, gegebenenfalls substituierte Alkanoylaminogruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, gegebenenfalls substituierte Benzoylaminogruppen oder Halogenatome substituierten Mittelkomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe steht und

n 0 bis 1 bedeutet, wobei

D, M und K zusammen mindestens zwei Sulfonsäuregruppen, vorzugsweise drei bis vier Sulfonsäuregruppen, enthalten.

3. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass F ein Rest eines Anthrachinonfarbstoffs der allgemeinen Formel VII



(VII)

ist, worin

Q für einen Phenylrest steht, der einen Rest der allgemeinen Formel IIIa trägt, wobei der Anthrachinonkern und/oder der Phenylrest durch eine weitere $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe, oder der Phenylrest auch durch eine Carboxylgruppe, so dass der Farbstoff mindestens 2 stark wasserlöslichmachende Gruppen enthält, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, durch ein Halogenatom oder durch 1 bis 3 Alkylgruppen mit 1 bis 3 C-Atomen substituiert sein kann.

4. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass F ein Rest eines Phthalocyaninfarbstoffs der allgemeinen Formel VIII



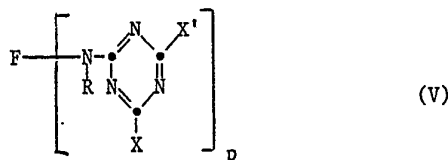
ist, worin

Pc den Rest eines metallhaltigen oder metallfreien Phthalocyanins, vorzugsweise Kupfer- oder Nickelphthalocyanins, W -OH und/oder -NR'R'',

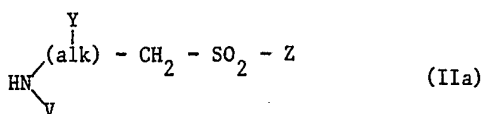
R', R'' und R''' unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen stehen,

B einen gegebenenfalls durch Halogen, 1 bis 3 Alkylgruppen mit 1 bis 2 C-Atomen oder durch ein oder zwei Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen substituierten Phenylrest oder einen Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise einen durch eine Sulfonsäuregruppe substituierten Phenyl- oder den Äthylrest und k 1 bis 3 bedeutet.

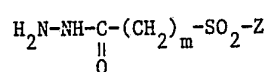
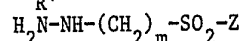
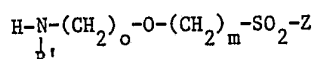
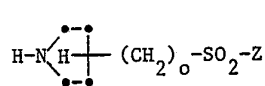
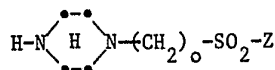
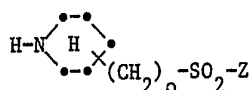
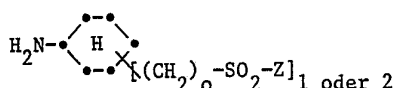
5. Verfahren zur Herstellung von Reaktivfarbstoffen der Formel I, worin die Symbole F, R, X, A und p die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel V



in der F, R und p die oben angegebenen Bedeutungen haben und X und X' unabhängig voneinander eine der oben für X genannten Bedeutungen haben, mit einem Amin der Formel IIa



in der alk, Y, Z und V die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder mit einem Amin der Formeln II'a



in denen Z und R' die oben angegebenen Bedeutungen hat und o 0 bis 6 und m 2 bis 6 bedeuten, umgesetzt wird.

6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der allgemeinen Formel V mit dem

Amin der allgemeinen Formel IIa oder II'a bei Temperaturen von 25 bis 70 °C bei pH-Werten von 2 bis 6,5 in wässrigem Medium umgesetzt wird.

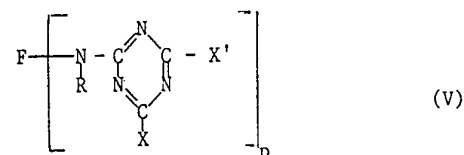
7. Verfahren zur Herstellung von Reaktivfarbstoffen der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass ein Farbstoff der Formel III



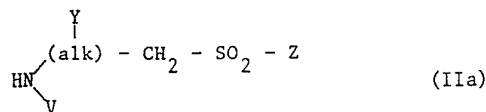
in der F, R und p die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, zunächst mit einem reaktionsfähigen Derivat des 1,3,5-Triazins der Formel IV



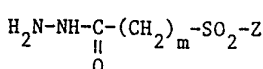
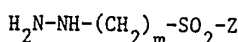
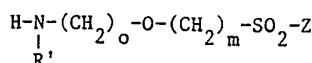
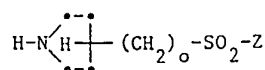
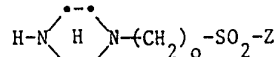
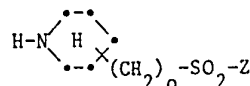
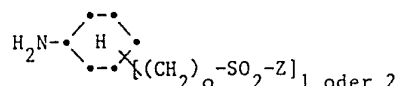
in der X und X' unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Phenylsulfonyl oder den -SO₃H-Rest bedeuten, umgesetzt wird, und der so erhaltene Farbstoff der allgemeinen Formel



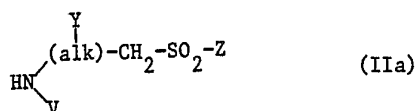
anschliessend mit einem Amin der Formel



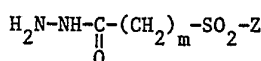
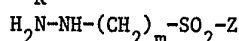
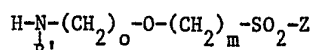
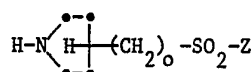
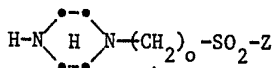
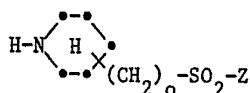
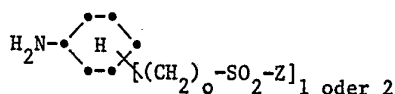
in der alk, Y, Z und V die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, oder mit einem Amin der Formel II'a



in denen Z, R', o und m die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, zum Farbstoff der Formel (I) umgesetzt wird.



in der alk, Y, Z und V die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder mit einem Amin der Formel II'a

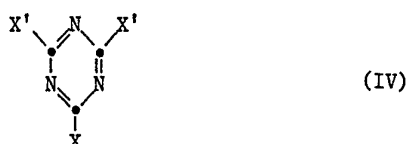


in denen Z und R' die oben angegebenen Bedeutungen haben und o für 0 bis 6 und m für 2 bis 6 stehen, umgesetzt.

Die Farbstoffe der allgemeinen Formel V werden hergestellt, indem man einen Farbstoff der Formel III



in der F, R und p die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit einem reaktionsfähigen Derivat des 1,3,5-Triazins der Formel IV



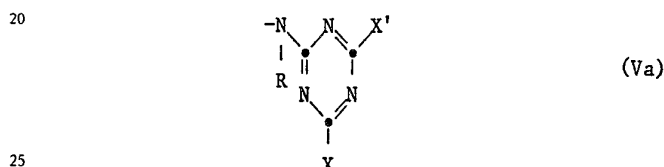
in der X und X' unabhängig voneinander eine der oben für X angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

Die Herstellung der Farbstoffe der Formel V und der erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe der Formel I kann auch in vorteilhafter Weise miteinander kombiniert werden, so dass zunächst ein Farbstoff der Formel III mit einem reaktionsfähigen Derivat des 1,3,5-Triazins der Formel IV zum Farbstoff der Formel V und dieser anschliessend ohne Isolierung des Farbstoffs der Formel V mit einem Amin der Formel IIa oder II'a zu einem erfindungsgemässen Reaktivfarbstoff der Formel I umgesetzt wird. Die Umsetzung der Farbstoffe der Formel III mit den Triazinderivaten der Formel IV führt man zweckmässigerweise bei niederen Temperaturen, etwa zwischen -2 und $+10$ °C, vorzugsweise zwischen 0 und 5 °C, unter Zusatz von säurebindenden Mitteln wie Natronlauge, Soda oder Natriumhydrogencarbonat in einem pH-Bereich zwischen $1,5$ und 9 , vorzugsweise zwischen 4 und 6 , durch.

Als Lösungsmittel dient bevorzugt Wasser, das einen gewissen Anteil an organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Aceton, enthält. Doch lässt sich die Umsetzung auch in reinem Wasser durchführen.

Für die weitere Umsetzung der so erhaltenen Farbstoffe der Formel V mit den Aminen der Formel IIa oder II'a setzt man die Amine zweckmässigerweise in Form eines Salzes, bevorzugt in Form des Hydrochlorids, ein. Die Umsetzung wird bei erhöhter Temperatur, etwa zwischen 5 und 70 °C, bevorzugt zwischen 5 und 30 °C, unter Zusatz säurebindender Mittel, bevorzugt Natriumbicarbonat, in einem pH-Bereich von 2 bis $6,5$, bevorzugt $3,5$ bis $4,5$, durchgeführt.

Wenn der Farbstoff F aus mehreren Komponenten zusammengesetzt ist, wie z.B. bei Azofarbstoffen oder Formazanfarbstoffen, sind die erfindungsgemässen Farbstoffe der Formel I auch in der Weise erhältlich, dass man sie in an sich bekannter Weise aus Komponenten von F aufbaut, von denen eine, gegebenenfalls aber auch zwei, eine Gruppe der Formel Va



worin R, X und X' die oben angegebenen Bedeutungen haben, enthalten.

Derartige Komponenten werden erhalten durch Acylierung der entsprechenden, eine Gruppe der Formel IIIa



enthaltenden Komponenten mit einem reaktionsfähigen Triazinderivat der Formel IV unter Bedingungen, die den oben bei der entsprechenden Umsetzung des Farbstoffes beschriebenen entsprechen. Die so erhaltenen Farbstoffe werden dann in der oben beschriebenen Weise mit einem Amin der Formel IIa oder II'a zu einem erfindungsgemässen Farbstoff entsprechend der Formel I umgesetzt.

Die Amine der Formel IIa oder II'a mit der Bedeutung eines β -Halogenäthylrestes für Z werden hergestellt, indem man ein der Formel IIa oder II'a entsprechendes Amin, das anstelle der $-\text{SO}_2\text{-Z}$ -Gruppe ein Chloratom enthält, in alkalischem Medium mit β -Hydroxyäthylmerkaptan zur Reaktion bringt und den erhaltenen Thioäther anschliessend nach den Lehren des DP 887.505 mit Halogen in halogenwasserstoffsaurer Lösung oxydiert. Amine der Formel IIa oder II'a, in denen Z den Vinylrest bedeutet, können aus den Aminen der Formel IIa oder II's, in denen Z für β -Halogenäthyl steht, durch Chlorwasserstoffabspaltung erhalten werden.

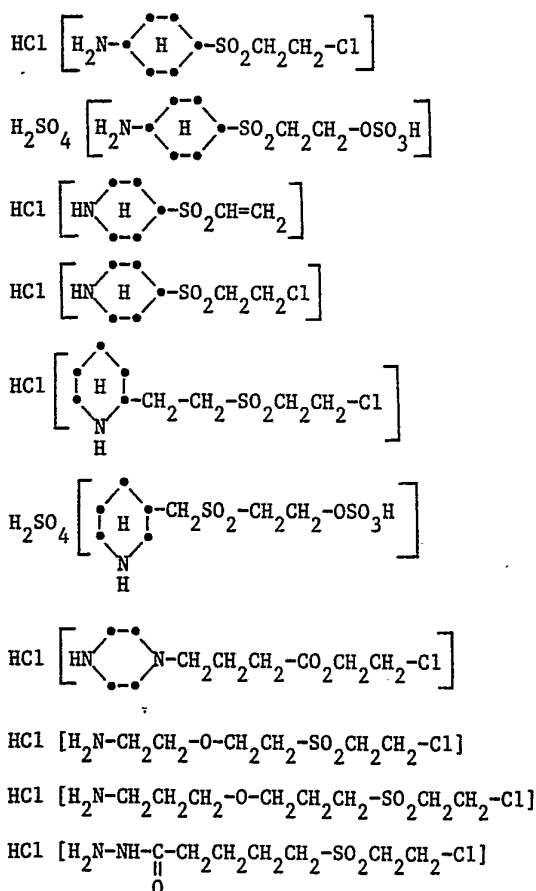
In analoger Weise können erfindungsgemässe Farbstoffe der Formel I, in denen Z Vinyl bedeutet, durch Chlorwasserstoffabspaltung, z.B. durch Behandlung mit Natriumhydrogencarbonat in Wasser bei 50 bis 60 °C, aus erfindungsgemässen Farbstoffen der Formel I, in denen Z für β -Chloräthyl steht, erhalten werden.

Reaktionsfähige Derivate des 1,3,5-Triazins der Formel IV sind bekannt. Als Beispiele seien genannt: Trichlortriazin, Tribromtriazin, Trifluortriazin, Trisulfotriazin, Trismethylsulfonyltriazin, Tris-äthylsulfonyltriazin, Dichlorfluortriazin, Chlor-disulfotriazin, Chlor-bis-methylsulfonyltriazin, Trisphenylsulfonyltriazin.

Beispiele für Amine der Formel IIa sind:

α -Carbonsäure- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylaminhydrochlorid
 α -Carbonsäureäthylester- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylaminhydrochlorid

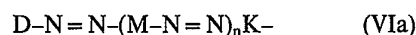
β -Hydroxy- γ -(β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-
hydrochlorid
 β , γ -(Bis- β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid
 β -Acetoxy- γ -(β' -acetoxyäthylsulfonyl)-propylamin-
hydrochlorid
 β -Chlor- γ -(β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid
 β -Brom- γ -(β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid
 β -Sulfato- γ -(β' -sulfatoäthylsulfonyl)-propylamin-
hydrochlorid
Bis-[β -hydroxy- γ -(β' -chloräthylsulfonyl)-propyl]-amin-
hydrochlorid
Bis-[β -chlor- γ -(β' -chloräthylsulfonyl)-propyl]-amin-
hydrochlorid
Bis-[β -sulfato- γ -(β' -sulfatoäthylsulfonyl)-propyl]-amin-
hydrochlorid
 β -Hydroxy- γ -(β' -vinylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid



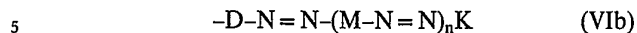
In den zur Herstellung erfindungsgemässer Farbstoffe
 eingesetzten Farbstoffen der Formel III steht F für den Rest
 eines mindestens eine Sulfonsäuregruppe tragenden wasser-
 löslichen Farbstoffes, insbesondere für den Rest eines Mono-
 oder Disazofarbstoffes, der metallfrei oder metallisiert sein
 kann, für den Rest eines Derivats des 1-Amino- oder 1-
 Anilino-anthrachinons, insbesondere für den Rest eines 4-
 Phenylamino-1-amino-anthrachinon-2-sulfonsäure-Derivats
 oder für den Rest eines Sulfophthalocyaninfarbstoffes, insbe-
 sondere eines im Phthalocyaninkern mindestens zwei Sulfon-
 säuregruppen tragenden Derivats eines Phthalocyanin-
 sulfanilids oder -sulfalkylamids mit 2 bis 6 C-Atomen in der
 Alkylkette, sowie für die Reste von Formazan- oder Nitro-
 arylfarbstoffen.

Eine wichtige Gruppe von Farbstoffen der Formel III sind
 solche, in denen F der Rest eines Mono- oder Disazofarb-
 stoffs der Formel VIa oder VIb

6



oder



oder eines davon abgeleiteten Metallkomplexes ist, wobei in
 den Formeln VIa und VIb

D für den Rest einer gegebenenfalls durch in der Azoe-
 10 mie übliche Substituenten, insbesondere Hydroxy-, Methyl-,
 Äthyl-, Methoxy- oder Äthoxygruppen, gegebenenfalls sub-
 stituierte Alkanoylaminogruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, gege-
 benenfalls substituierte Benzoylaminogruppen oder Halogen-
 atome, substituierten Diazokomponente der Benzol- oder
 15 Naphthalinreihe,

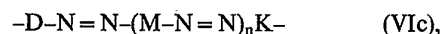
K für den Rest einer gegebenenfalls durch in der Azoe-
 mie übliche Substituenten, insbesondere Hydroxy-, Amino-,
 Methyl-, Äthyl-, Methoxy- oder Äthoxygruppen, gegebenen-
 falls substituierte Alkanoylaminogruppen mit 2 bis 4 C-
 20 Atomen, gegebenenfalls substituierte Benzoylaminogruppen
 oder Halogenatome substituierten Kupplungskomponente
 der Benzol-, Naphthalin-, Pyrazolon-, 6-Hydroxypyridon-(2)
 oder Acetessigsäurearylamid-Reihe,

M für den Rest einer gegebenenfalls durch in der Azoe-
 25 mie übliche Substituenten, insbesondere Hydroxy-, Methyl-,
 Äthyl-, Methoxy- oder Äthoxygruppen, gegebenenfalls sub-
 stituierte Alkanoylaminogruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, gege-
 benenfalls substituierte Benzoylaminogruppen oder Halogen-
 atome substituierten Mittelkomponente der Benzol- oder
 30 Naphthalinreihe steht und

n 0 bis 1 bedeutet, wobei

D, M und K zusammen mindestens zwei Sulfonsäure-
 gruppen, vorzugsweise drei bis vier Sulfonsäuregruppen, ent-
 halten.

35 Eine weitere wertvolle Gruppe von Farbstoffen der For-
 mel III, in denen p für 2 steht, enthält für F den zweiwertigen
 Rest der Formel VIc



40 worin D, K, M und n die obengenannten Bedeutungen haben,
 oder einen davon abgeleiteten Metallkomplex.

Die Farbstoffe der Formel III, worin F ein Rest einer der
 Formeln VIa bis VIc ist, können für den Fall, dass n = 0 ist, in
 45 an sich bekannter Weise durch Diazotierung geeigneter aro-
 matischer Amin und Kupplung auf geeignete Kupplungs-
 komponenten erhalten werden, wobei entweder die Diazo-
 komponente oder die Kupplungskomponente oder beide
 einen Rest der Formel



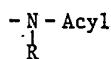
oder die Kupplungskomponente einen Rest der Formel



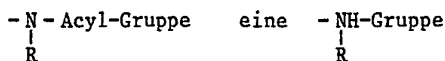
enthalten und die Acylgruppe nach der Kupplung durch Ver-
 60 seifen abgespalten wird.

Zur Herstellung von Disazofarbstoffen der Formel III,
 d.h. solchen, in denen F für einen Rest einer der Formeln
 VIa-VIc steht, wobei n = 1 ist, wird zunächst die Diazonium-
 verbindung eines geeigneten aromatischenamins auf eine
 65 geeignete Mittelkomponente gekuppelt. Mittelkomponente
 sind im Prinzip alle Benzol- oder Naphthalinderivate, die
 eine diazotierbare Aminogruppe enthalten. Anschliessend
 wird die dann vorliegende Aminoazoverbindung diazotiert

und auf eine geeignete Kupplungskomponente gekuppelt, wobei entweder die Diazokomponente der ersten Kupplung oder die Kupplungskomponente der zweiten Kupplung oder beide einen Rest der Formel



enthalten, und die Acylgruppe nach der Kupplung durch Verseifen abgespalten wird. Die Kupplungskomponente kann auch anstelle der



enthalten.

Zur Herstellung von Farbstoffen der Formel III, in denen F ein Rest der Formel VIa ist, sind beispielsweise die in der folgenden Liste Nr. 1 aufgeführten aromatischen Amine als Diazokomponenten geeignet.

Liste Nr. 1:

Anilin; o-, m-, p-Toluidin;
o-, m-, p-Anisidin; o-, m-, p-Chloranilin;
Anilin-2-, -3-, -4-carbonsäure oder -sulfonsäure;
Anilin-2,4-, -2,5-dicarbonsäure oder -disulfonsäure;
2-Aminophenol-4-sulfonsäure;
2-Aminophenol-4,6-disulfonsäure;
4-Chlor-2-aminophenol-5- oder -6-sulfonsäure;
6-Chlor-2-aminophenol-4-sulfonsäure;
6-Nitro-2-aminophenol-4-sulfonsäure;
4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfonsäure;
3- oder 4-Acetylamino-anilin-6-sulfonsäure;
3- oder 4-Benzoylamino-anilin-6-sulfonsäure;
4-Amino-4'-sulfo-benzanilid;
2-Aminoanisol-4-sulfonsäure;
4-Aminoanisol-2- oder -3-sulfonsäure;
3-Aminoanisol-4-sulfonsäure;
6-Chlor-2-amino-benzol-sulfonsäure;
5-Nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure;
4-Chlor-3-amino-benzol-sulfonsäure;
6-Chlor-3-amino-benzol-sulfonsäure;
3-Chlor-4-amino-benzol-sulfonsäure;
2-Amino-toluol-4-sulfonsäure;
2-Amino-toluol-5-sulfonsäure;
3-Amino-toluol-6-sulfonsäure;
4-Amino-toluol-2-sulfonsäure;
4-Amino-toluol-3-sulfonsäure;
5-Chlor-2-amino-toluol-3-sulfonsäure;
3-Chlor-2-amino-toluol-5-sulfonsäure;
2-Chlor-4-amino-toluol-6-sulfonsäure;
3-Nitro-2-amino-toluol-5-sulfonsäure;
3-Nitro-4-amino-toluol-2-sulfonsäure;
3-Amino-1,2-dimethyl-benzol-4-sulfonsäure;
4-Amino-1,3-dimethyl-benzol-5-sulfonsäure;
4-Amino-1,3-dimethyl-benzol-6-sulfonsäure;
4-Chlor-2-amino-anisol-5-sulfonsäure;
4-Amino-phenetol-2-sulfonsäure;
4-Amino-phenetol-3-sulfonsäure;
2-Amino-phenetol-4-sulfonsäure;
2-Amino-toluol-3,4-disulfonsäure;
2-Amino-toluol-3,5-disulfonsäure;
4-Amino-2-sulfo-2'- oder
4'-methoxy-diphenylamin;
2-Amino-diphenyläther; 2-, 3- oder 4-Aminobenzolsulfamid;
2-Naphthylamin-1-, -5-, -6-, -7- oder -8-sulfonsäure;
2-Naphthylamin-1,5-, -1,7-, -3,6-, -3,7-, -4,7-, -4,8-, -5,7- oder
-6,8-disulfonsäure;
2-Naphthylamin-1,5,7-, -3,6,8- oder -4,6,8-trisulfonsäure;

1-Naphthylamin-2-, -4-, -5-, -6- oder -7-sulfonsäure;
1-Naphthylamin-3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,7- oder
-6,8-disulfonsäure;
1-Naphthylamin-2,3,6-, -3,6,8- oder -4,6,8-trisulfonsäure,
2-Amino-1-naphthol-4-sulfonsäure;
2-Amino-1-naphthol-7-sulfonsäure;
1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure;
4-Nitro-2-amino-1-naphthol-7-sulfonsäure und
5-Nitro-1-amino-2-naphthol-4-sulfonsäure.

10

Am Aufbau von Farbstoffen der Formel III, in denen F ein Rest der Formel VIb oder VIc ist, werden beispielsweise die in der Liste Nr. 2 aufgeführten Diamine in Form ihrer Monoacyl-Derivate eingesetzt. Als Acylgruppen kommen insbesondere

15

besondere niedere Alkanoylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen vorzugsweise Formyl oder Acetyl in Betracht. Wie oben angegeben, werden die Acylgruppen nach der Kupplung abgespalten, um die Farbstoffe der Formel III zu erhalten.

20

Liste Nr. 2:

p-Phenylendiamin;
1,4-Phenylendiamin-2-sulfonsäure;
1,4-Phenylendiamin-2-carbonsäure;
1,4-Diamino-naphthalin-2-sulfonsäure;
2,6-Diamino-naphthalin-8-sulfonsäure;
2,6-Diamino-naphthalin-4,8-disulfonsäure;
1,6-Diamino-naphthalin-4,8-disulfonsäure;
m-Phenylendiamin,
1,3-Phenylendiamin-4-sulfonsäure;
1,3-Phenylendiamin-4,6-disulfonsäure;
1,4-Phenylendiamin-2,6-disulfonsäure;
1,4-Phenylendiamin-2,5-disulfonsäure;
1,4-Diaminonaphthalin-6-sulfonsäure;
4,4'-Diaminodiphenyl-3-sulfonsäure;
4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure.

35

Beispiele für Mittelkomponenten, die am Aufbau der Reste VIa bis VIc beteiligt sein können, sind in der folgenden Liste Nr. 3 aufgeführt.

40

Liste Nr. 3:

Anilin; m-Toluidin;
2,5-Dimethyl- oder -Dimethoxy-anilin;
m-Amino-anisol; m-Acetylamino,
m-Propionylamino-, m-Butyrylamino- oder
m-Benzoylamino-anilin;
m-Amino-phenylharnstoff;
4-Acetamino-2-amino-toluol oder -anisol;
2-Amino-4-methylanisol;
1-Aminonaphthalin-6- oder -7-sulfonsäure;
2-Amino-4-acetylamino-benzolsulfonsäure;
2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure;
2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure;
2-(4-Aminobenzoyl-amino)-5-naphthol-7-sulfonsäure;
1-(4-Amino-2-sulfo-phenyl)-3-methyl- oder -3-carboxy-
pyrazolon-5;
Acetoacet-3-sulfo-4-amino-anilid.

55

Beispiele für Kupplungskomponenten, die sich zur Herstellung von Farbstoffen der allgemeinen Formel III, worin F eine Gruppe der Formel VIb bedeutet, eignen, sind in der folgenden Liste Nr. 4 aufgeführt.

60

Liste Nr. 4:

2-Naphthol; 2-Naphthol-6-, -7- oder -8-sulfonsäure;
2-Naphthol-3,6-, -3,7-, -4,8- oder -6,8-disulfonsäure;
2-Naphthol-3,6,8-trisulfonsäure;
1-Naphthol-4-, -5-, -6- oder -8-sulfonsäure;

65

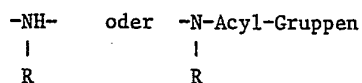
1-Naphthol-3,6-, -3,7-, -3,8- oder -4,8-disulfonsäure;
 1-Naphthol-3,6-, -3,7-, -3,8- oder -4,8-disulfonsäure
 1-Naphthol-3,6,8-trisulfonsäure;
 2-Naphthylamin-5-, -6- oder -7-sulfonsäure;
 2-Naphthylamin-3,6-, -3,7-, -5,7- oder -6,8-disulfonsäure;
 1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfonsäure;
 2-Ureido-5-naphthol-7-sulfonsäure;
 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl- oder -3-carboxy-pyrazolon-5;
 1-(4-Methyl-2-sulfophenyl)-3-methyl- oder -3-carboxy-pyrazolon-5;
 1-(2,5-Dichlor-4-sulfophenyl)-3-methyl- oder -3-carboxy-pyrazolon-5;
 4-Acetoacetylaminobenzolsulfonsäure;
 4-Acetoacetylaminobenzol-3,6-dimethoxybenzolsulfonsäure;
 Barbitursäure;
 6-Hydroxy-4-methyl-3-sulfo- oder -3-carbonamido-pyridon-2.

Beispiele für Kupplungskomponenten, die sich zum Aufbau von Farbstoffen der Formel III, worin F eine Gruppe der Formel VIa oder VIc ist, eignen, sind in der folgenden Liste Nr. 5 aufgeführt.

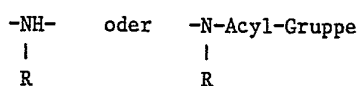
Liste Nr. 5:

Anilin; m-Toluidin; 2,5-Dimethyl- oder -Dimethoxy-anilin;
 m-Amino-anisol; m-Acetylaminobenzol-,
 m-Propionylaminobenzol-, m-Butyrylaminobenzol- oder m-Benzoylaminobenzol-anilin;
 m-Amino-phenylharnstoff;
 4-Acetaminobenzol-2-amino-toluol oder -anisol;
 2-Amino-4-methylanisol;
 1-Amino-naphthalin-6-, -7- oder -8-sulfonsäure;
 2-Amino-4-acetylaminobenzolsulfonsäure;
 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure;
 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure;
 2-(4-Aminobenzoyl-amino)-5-naphthol-7-sulfonsäure;
 1-(4-Amino- oder 4-Acetylaminobenzol)-2-sulfophenyl-3-methyl- oder -3-carboxy-pyrazolon-5;
 Acetoacet-3-sulfo-4-amino-anilid;
 1-Amino-8-naphthol-3,6- oder 4,6-disulfonsäure;
 1-(3- oder 4-Aminobenzoyl)-amino-8-naphthol-3,6- oder -4,6-disulfonsäure;
 1-Acetylaminobenzol-8-naphthol-3,6- oder -4,6-disulfonsäure;
 2-Acetylaminobenzol-5-naphthol-7-sulfonsäure;
 2-Acetylaminobenzol-8-naphthol-6-sulfonsäure;
 1-(3-Amino- oder 3-Acetylaminobenzol)-6-sulfophenyl-3-methyl- oder -3-carboxy-pyrazolon-5;
 2-Acetylaminobenzol-methylamino- oder 2-Methylamino-5-naphthol-7-sulfonsäure;
 N-Methylanilin; N-Propyl-m-toluidin.

Zur Herstellung erfindungsgemäßer Reaktivfarbstoffe geeignete eine oder zwei

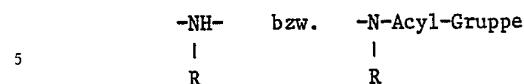


tragende Disazofarbstoffe können auch durch Tetrazotierung eines zwei primäre Aminogruppen enthaltenden aromatischen Diamins und Kuppeln der so erhaltenen Tetrazoverbindung mit 2 Molanteilen einer eine



enthaltenden Kupplungskomponente, beispielsweise einer der in Liste 5 angegebenen, oder mit je 1 Molanteil von zwei verschiedenen derartigen Kupplungskomponenten oder mit 1

Molanteil einer derartigen Kupplungskomponente und mit 1 Molanteil einer kleine



enthaltenden Kupplungskomponente, beispielsweise einer der in Liste 4 angegebenen, erhalten werden. Als Beispiele solcher aromatischer Diamine seien erwähnt:

Liste Nr. 6:

3,3'-Dimethoxybenzidin,
 Benzidin-2,2'-disulfonsäure,
 Benzidin-3,3'-dicarbonsäure,
 Benzidin-3,3'-diglykolsäure und
 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure.

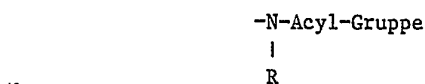
Weitere, zur Herstellung erfindungsgemäßer Reaktivfarbstoffe geeignete eine oder zwei



tragende Disazofarbstoffe können erhalten werden, indem man auf eine zweimal ankuppelbare Kupplungskomponente entweder 2 Molanteile eines eine



tragenden diazotierten Amins, beispielsweise eines Acylderivats eines der Amine der Liste 2 oder 1 Molanteil eines dieser diazotierten Amine und 1 Molanteil eines keine



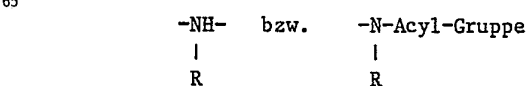
tragenden diazotierten Amins, beispielsweise eines der Amine der Liste 1, kuppelt und die erhaltenen Farbstoffe anschließend verseift. Im Falle der Verwendung von 2 Molanteilen der eine



tragenden Amine können 2 Molanteile desselben Amins oder je 1 Molanteil zweier verschiedener Amine eingesetzt werden. Geeignete zweimal ankuppelbare Kupplungskomponenten sind z.B.

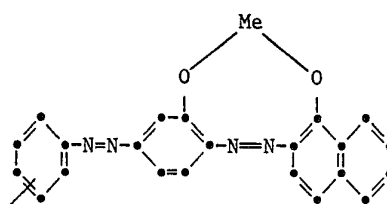
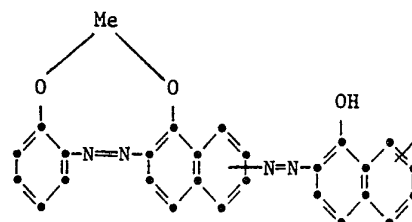
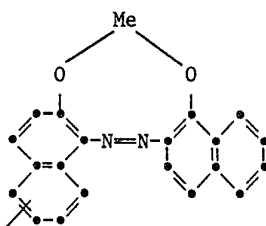
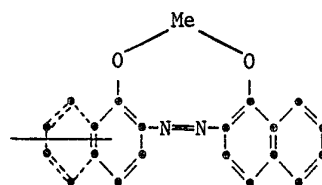
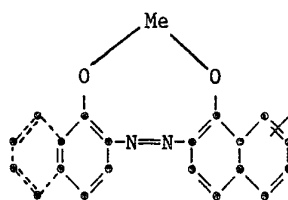
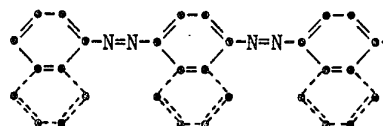
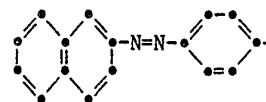
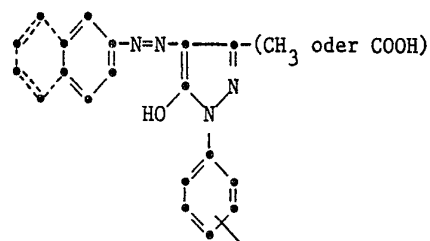
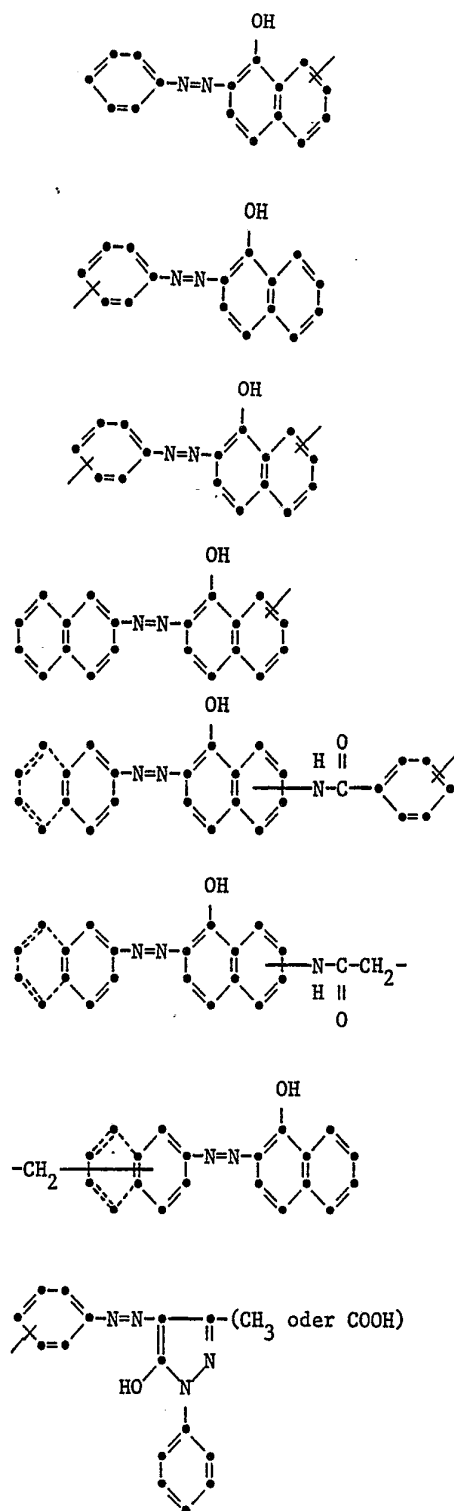
1-Amino-8-naphthol-3,6- oder 4,6-disulfonsäure, Resorcin oder 5,5'-Dihydroxy-7,7'-disulfo-2,2'-dinaphthylharnstoff.

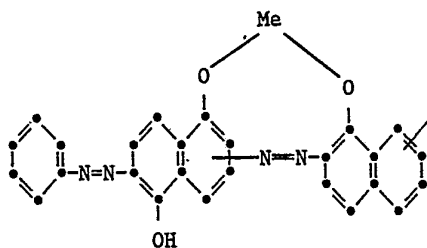
Die Farbstoffe der Formel III können in völliger Analogie zu den oben beschriebenen Herstellungsmöglichkeiten erhalten werden, wenn man anstelle der in den Listen 2, 3 und 5 angegebenen Diazo- bzw. Kupplungskomponenten Verbindungen einsetzt, die anstelle der



eine Nitrogruppe enthalten und die Nitrogruppe der aus diesen Komponenten aufgebauten Azoverbindungen zur Amino-
gruppe reduziert. Die Bedingungen dieser Reduktion sind an
sich bekannt. Ein für diesen Zweck bekanntes Reduktions-
mittel ist Alkalisulfid, das in wässrigem Medium bei Tempe-
raturen von 40 bis 70 °C die Nitrogruppe reduziert, ohne die
Azogruppe anzugreifen.

Beispiele für die Reste F besonders wertvoller, zur Her-
stellung erfindungsgemässer Farbstoffe geeigneter Mono-
und Disazofarbstoffe werden durch die folgenden Formeln
wiedergegeben, wobei die Benzol- und Naphthalinkerne nach
den für D, M und K gegebenen Erläuterungen substituiert
sein können und die Stellung des Restes der Formel IIIa
durch die offene Bindung angegeben ist:





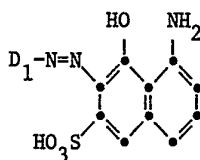
Beispiele für Diazokomponenten, aus denen sich besonders wertvolle Monoazofarbstoffe der Formel III herstellen lassen, sind:

Anilin-2-sulfonsäure;
Anilin-2,5-disulfonsäure;
2-Naphthylamin-1-sulfonsäure;
2-Naphthylamin-1,5-disulfonsäure;
2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure;
2-Naphthylamin-3,6,8-trisulfonsäure;
2-Naphthylamin-4,6,8-trisulfonsäure.

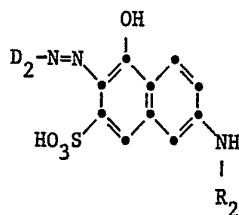
Beispiele für Kupplungskomponenten, aus denen sich besonders wertvolle Monoazofarbstoffe herstellen lassen, sind:

1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure;
1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure;
2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure;
1-(4-Amino-2-sulfophenyl)-3-carboxypyrazolon-5;
1-(5-Amino-2-sulfophenyl)-3-carboxypyrazolon-5;
Anilin; N-Methylanilin; 3-Amino-toluol;
3-Amino-acetanilid; 3-Aminophenylharnstoff.

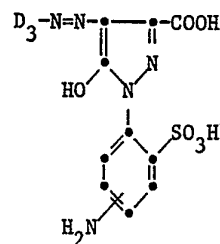
Beispiele für besonders wertvolle Monoazofarbstoffe der Formel III sind:



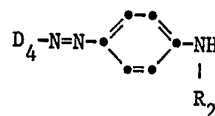
worin D₁ der 2-Sulfophenyl-, der 1-Sulfo-2-naphthyl- oder der 1,5-Disulfo-2-naphthylrest ist und die Kupplungskomponente durch eine weitere Sulfonsäuregruppe in 3- oder 4-Stellung substituiert ist.



wobei D₂ der 2-Sulfophenyl-, der 2,5-Disulfophenyl- oder der 1,5-Disulfo-2-naphthylrest ist, die Kupplungskomponente keine weiteren Substituenten trägt und R₂ für Wasserstoff oder Methyl steht.



worin D₃ der 2-Sulfophenyl- oder der 1-Sulfo-2-naphthylrest ist und die Aminogruppe im 2-Sulfophenylkern der Kupplungskomponente in 4- oder 5-Stellung steht.



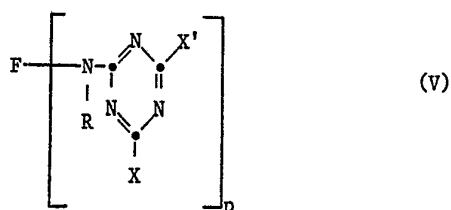
worin D₄ der 2,5-Disulfophenyl-, der 4,8-Disulfo-2-naphthyl-, der 3,6,8-Trisulfo-2-naphthyl- oder der 4,6,8-Trisulfo-2-naphthylrest ist, die Kupplungskomponente in o-Stellung zur Azogruppe durch eine Methylgruppe, eine Acetaminogruppe oder den Harnstoffrest substituiert sein kann und R₂ für Wasserstoff oder Methyl steht.

Beispiele für einzelne Farbstoffe der Formel III, in denen F ein Rest eines Mono- oder Disazofarbstoffs ist, sind:

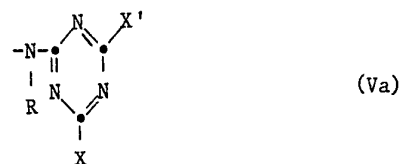
1-(3'-Aminobenzoylamino)-8-hydroxy-7-(2'-sulfophenylazo)-naphthalin-3,6-disulfonsäure,
1-(4'-Aminobenzoylamino)-8-hydroxy-7,2'-azonaphthalin-1',3,5',6-tetrasulfonsäure,
1-Amino-8-hydroxy-7,2'-azonaphthalin-1',4,6-trisulfonsäure,
1-(Aminoacetylamin)-8-hydroxy-7,2'-azonaphthalin-1',3,5',6-tetrasulfonsäure,
2-Methylamino-5-hydroxy-6,2'-azonaphthalin-1',5',7-trisulfonsäure,
2-Amino-8-hydroxy-7,2'-azonaphthalin-1',6-disulfonsäure,
2-Methylamino-8-hydroxy-7,2'-azonaphthalin-1',6,5'-trisulfonsäure,
2-Amino-5-hydroxy-6-(2',5'-disulfophenylazo)-naphthalin-7-sulfonsäure,
2-Methylamino-5-hydroxy-6-(4'-methoxy-2'-sulfophenylazo)-naphthalin-7-sulfonsäure,
1-Amino-8-hydroxy-7-(2'-sulfophenylazo)-naphthalin-3,6-disulfonsäure,
1-Amino-8-hydroxy-7-(4'-chlor-2'-sulfophenylazo)-naphthalin-4,6-disulfonsäure,
2-(4'-Amino-2'-methylphenylazo)-naphthalin-4,8-disulfonsäure,
2-(4'-Amino-2'-methylphenylazo)-naphthalin-4,6,8-trisulfonsäure,
2-(4'-Amino-2'-acetylaminophenylazo)-naphthalin-5,7-disulfonsäure,
2-(4'-Amino-2'-acetylaminophenylazo)-naphthalin-3,6,8-trisulfonsäure,
4-Nitro-4'-(4''-methylaminophenylazo)-stilben-2,2'-disulfonsäure,
4-Nitro-4'-(4''-amino-2''-methyl-5''-methoxyphenylazo)-stilben-2,2'-disulfonsäure,
1-(2',5'-Dichlor-4'-sulfophenyl)-3-methyl-4-(3''-amino-6''-sulfophenylazo)-5-pyrazolon,
1-(4'-Sulfophenyl)-3-carboxy-4-(4''-amino-2''-sulfophenylazo)-5-pyrazolon,
1-(2'-Methylphenyl)-3-methyl-4-(4''-amino-2'',5''-disulfophenylazo)-5-pyrazolon,
1-(2'-Sulfophenyl)-3-methyl-4-(3''-amino-6''-sulfophenylazo)-5-pyrazolon,

2-(3'-Sulfophenylamino)-5-hydroxy-6-(4'-amino-2'-sulfo-phenylazo)-naphthalin-7-sulfonsäure,
 1-(3'-Aminophenyl)-3-methyl-4-(2'',5''-disulfophenylazo)-5-pyrazolon,
 1-(3'-Amino-6'-sulfophenyl)-3-carboxy-4-(2'-sulfophenylazo)-5-pyrazolon,
 1-(4'-Amino-2'-sulfophenyl)-3-carboxy-4-(2'-sulfophenylazo)-5-pyrazolon,
 1-(4'-Amino-2'-sulfophenyl)-3-carboxy-4-[4''-(2''',5'''-disulfo-phenylazo)-2''-methoxy-5''-methylphenylazo]-5-pyrazolon,
 der Kupferkomplex von 1-Amino-8-hydroxy-7-(2'-hydroxy-5'-sulfophenylazo)-naphthalin-3,6-disulfonsäure,
 der Kupferkomplex von 2-Amino-5-hydroxy-6-(2'-hydroxy-3'-sulfo-5'-nitrophenylazo)-naphthalin-7-sulfonsäure,
 der Kupferkomplex von 2-Amino-5-hydroxy-6-(2'-hydroxy-5'-sulfophenylazo)-naphthalin-1,7-disulfonsäure,
 der Kupferkomplex von 1-Amino-8-hydroxy-7-(2'-hydroxy-3'-chlor-5'-sulfophenylazo)-naphthalin-3,6-disulfonsäure,
 der Kupferkomplex von 2-Methylamino-5-hydroxy-6-(2'-carboxy-5'-sulfophenylazo)-naphthalin-7-sulfonsäure,
 4,4'-Bis-(1''-amino-8''-hydroxy-3'',6''-disulfo-7''-naphthylazo)-3,3'-dimethoxydiphenyl,
 2-Amino-5-hydroxy-6-[4'-(2''-sulfophenylazo)-2'-methoxy-5'-methylphenylazo]-naphthalin-1,7-disulfonsäure,
 1-Amino-8-hydroxy-2-(2',5'-disulfophenylazo)-7-(3'-amino-6'-sulfophenylazo)-naphthalin-3,6-disulfonsäure,
 der Kupferkomplex von 1-Amino-8-hydroxy-7-[4'-(2''-sulfo-phenylazo)-2'-hydroxy-5'-methylphenylazo]-naphthalin-3,6-disulfonsäure,
 der Kupferkomplex von 2-Amino-5-hydroxy-6-[4'-(2'',5''-disulfophenylazo)-2'-hydroxy-5'-methylphenylazo]-naphthalin-7-sulfonsäure,
 der Kupferkomplex von 1-(4'-Amino-2'-sulfophenyl)-3-carboxy-4-[4''-(2''',5'''-disulfophenylazo)-2''-hydroxy-5''-methylphenylazo]-5-pyrazolon,
 der Kupferkomplex von 2-(4'-Amino-3'-sulfoanilino)-5-hydroxy-6-(2''-carboxyphenylazo)-naphthalin-7-sulfonsäure,
 der 2:1-Chromkomplex von 2-Amino-6'-nitro-8,2'-dihydroxy-7,1'-azonaphthalin-6,4'-disulfonsäure,
 der 2:1-Chromkomplex von 2-Amino-5-hydroxy-6-(2'-carboxyphenylazo)-naphthalin-7-sulfonsäure,
 der 2:1-Chromkomplex von 1-Amino-8-hydroxy-7-(4'-nitro-2'-hydroxyphenylazo)-naphthalin-3,6-disulfonsäure,
 der 2:1-Kobaltkomplex von 2-(4'-Amino-3'-sulfoanilino)-5-hydroxy-6-(5''-chlor-2''-hydroxyphenylazo)-naphthalin-7-sulfonsäure,
 der Kupferkomplex von 2-Amino-6'-nitro-2',8-dihydroxy-1',7-azonaphthalin-4',6-disulfonsäure,
 der Kupferkomplex von 1,6'-Diamino-2',8-dihydroxy-1',7-azonaphthalin-2,4,4'-trisulfonsäure,
 der Kupferkomplex von 6'-Amino-1',2-dihydroxy-1,2'-azo-naphthalin-3,4',6,8'-tetrasulfonsäure,
 der Kupferkomplex von 1-Amino-1',8-dihydroxy-2',7-azo-naphthalin-3,4',6,8'-tetrasulfonsäure.

Ein weiterer Weg zur Herstellung erfindungsgemässer Farbstoffe besteht darin, dass Mono- oder Disazofarbstoffe oder gegebenenfalls deren Metallkomplexe der Formel V



worin F ein Rest einer der oben angegebenen Formeln VIa bis VIc ist und X und X' die oben angegebenen Bedeutungen haben, durch Einsatz von Diazo- und Kupplungskomponenten, von denen eine, gegebenenfalls aber auch beide eine Gruppe der Formel Va



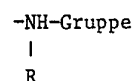
enthalten, direkt hergestellt und anschließend, wie oben beschrieben, mit einem Amin der Formel IIa oder II'a umgesetzt werden.

Die hierfür erforderlichen Ausgangsmaterialien werden erhalten durch Umsetzung von Diazo- bzw. Kupplungskomponenten, die einen Rest der Formel



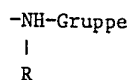
enthalten, mit Acylierungsmitteln der Formel IV.

Diazokomponenten zur direkten Herstellung von Azofarbstoffen der Formel V, in denen F ein Rest der Formel VIb oder VIc ist, sind beispielsweise durch Acylierung der



eines in der Liste 2 aufgeführten aromatischen Amins mit einem Acylierungsmittel der Formel IV zu erhalten.

Kupplungskomponenten zur direkten Herstellung von Azofarbstoffen der Formel V, in denen F ein Rest der Formel VIa oder VIc ist, sind beispielsweise durch Acylierung der

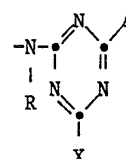


einer der in der Liste 5 genannten Kupplungskomponenten mit einem Acylierungsmittel der Formel IV zu erhalten.

Beispiele für komplexbildende Metalle, die in für F stehenden Resten metallhaltiger Mono- oder Disazofarbstoffe enthalten sein können, sind Chrom, Mangan, Kobalt, Nickel und Kupfer. Bevorzugt sind Kupfer, Chrom und Kobalt.

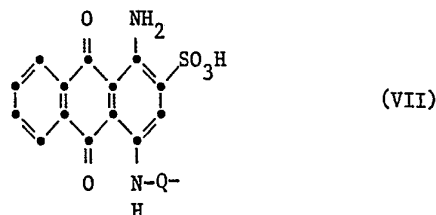
Eine weitere wichtige Gruppe von Farbstoffen der allgemeinen Formel III sind solche, in denen F der Rest eines Derivats des 1-Amino- oder 1-Anilinoanthrachinons, insbesondere der Rest eines 4-Phenylamino-1-amino-anthrachinon-2-sulfonsäurederivats ist. Geeignete Aminoanthrachinone enthalten 2 bis 3, vorzugsweise 2 Aminogruppen, die auch durch Alkyl oder Aryl substituiert sein können.

Alkylreste haben insbesondere 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2 C-Atome, als Arylrest ist Phenyl bevorzugt. Die Derivate des Aminoanthrachinons können 1 oder 2 Sulfonsäuregruppen direkt im Anthrachinonkern und eine oder zwei Sulfonsäuregruppen in eventuell vorhandenen aromatischen Substituenten des Anthrachinonkerns enthalten. Die Gruppe



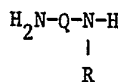
kann direkt an den Anthrachinonkern, vorzugsweise aber an einen Substituenten des Anthrachinonkerns gebunden sein.

Bei einer bevorzugten Gruppe erfindungsgemäßer Anthrachinonfarbstoffe der Formel I steht F für einen Rest der Formel VII

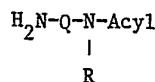


in der der Anthrachinonkern durch eine weitere Sulfonsäuregruppe substituiert sein kann. Q steht für einen Phenylrest, der einen Rest der allgemeinen Formel IIIa trägt. Der Phenylrest Q kann durch eine Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppe substituiert sein, so dass der Farbstoff mindestens zwei stark wasserlöslich machende Gruppen enthält. Weiter kann der Phenylrest durch eine Alkoxygruppe mit 1–3 C-Atomen, durch ein Halogenatom oder durch 1 bis 3 Alkylgruppen mit 1–3 C-Atomen substituiert sein.

Die bevorzugten Anthrachinonfarbstoffe der allgemeinen Formel III, in denen F ein Rest der Formel VII ist, werden hergestellt durch Kondensation eines Diamins der allgemeinen Formel

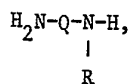


oder dessen Monoacylderivat



mit einem Anthrachinonderivat, das in 4-Stellung einen reaktiven Substituenten, beispielsweise ein Br-Atom, enthält. Acyl hat hierbei die oben angegebenen Bedeutungen, insbesondere die als bevorzugt charakterisierten.

Geeignete Diamine der Formel



die auch in Form ihrer Acylderivate eingesetzt werden können, sind beispielsweise:

2,4-Diaminobenzolsulfonsäure,
2,4-Diaminotoluol-6-sulfonsäure,
2,6-Diaminotoluol-4-sulfonsäure,
3,5-Diamino-2,4,6-trimethylbenzolsulfonsäure,
p-Phenylendiamin,
2,5-Diaminobenzol-carbonsäure,
2,5-Diaminobenzol-sulfonsäure,
2,4-Diaminobenzol-carbonsäure.

Beispiele für Farbstoffe der Formel III, in denen F der Rest eines 1-Amino-anthrachinons ist, sind

1-Amino-4-(3'-amino-4'-sulfoanilino)-anthrachinon-2-sulfonsäure,
1-Amino-4-(3-amino-2',4',6'-trimethyl-4'-sulfoanilino)-anthrachinon-2-sulfonsäure,
1-Amino-4-(4'-amino-3'-sulfoanilino)-anthrachinon-2,5-disulfonsäure,
1-Amino-5,8-bis-(4'-methyl-2'-sulfoanilino)-anthrachinon.

Eine weitere wichtige Gruppe von Farbstoffen der allgemeinen Formel III sind solche, in denen F für den Rest einer Sulfophthalocyaninfarbstoffs, insbesondere eines im Phthalocyaninkern mindestens 2 Sulfonsäuregruppen tragenden Derivats Phthalocyaninsulfonilids oder -sulfalkylamids mit 2–6 C-Atomen in der Alkylkette steht.

Eine bevorzugte Gruppe von Phthalocyaninfarbstoffen der allgemeinen Formel III sind solche, in denen F für einen Rest der Formel VIII steht,



worin Pc den Rest eines metallhaltigen oder metallfreien Phthalocyaninkerns, vorzugsweise des Kupfer- oder Nickelphthalocyanins,

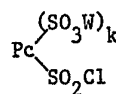
W –OH und/oder –NR'R'', wobei R', R'' und R''' unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl mit 1–4 C-Atomen stehen,

k die Zahlen 1 bis 3 und

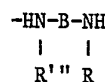
B einen gegebenenfalls durch Halogen, 1 bis 3 Alkylgruppen mit 1–2 C-Atomen oder durch eine oder zwei Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen substituierten Phenylrest oder einen Alkylrest mit 2–6 C-Atomen bedeutet.

Bevorzugt ist B der durch eine Sulfonsäuregruppe substituierte Phenylrest sowie Äthylen.

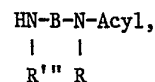
Die Farbstoffe der Formel III, in denen F für einen Rest der Formel VIII steht, werden in an sich bekannter Weise durch Kondensation eines Sulfochlorids der Formel



worin Pc, W und k die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit einem Diamin der allgemeinen Formel

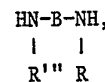


bzw. seinem Monoacylderivat



wobei Acyl die obengenannten Bedeutungen, insbesondere die als bevorzugt charakterisierten, hat.

Diamine der Formel



die sich zur Herstellung der bevorzugten Phthalocyaninfarbstoffe der Formel III eignen, sind beispielsweise:

m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin,
2,4-Diaminobenzolsulfonsäure,
2,5-Diaminobenzolsulfonsäure,
2,5-Diaminobenzolcarbonsäure,
2,5-Diaminobenzol-1,4-disulfonsäure,
2,4-Diaminotoluol-6-sulfonsäure,
Äthylendiamin, Hexamethylendiamin.

Beispiele für Farbstoffe der Formel III, in denen F der Rest eines N-substituierten Phthalocyaninsulfonamids ist, sind

3-[N-(3-Amino-4-sulfophenyl)-sulfamyl]-kupfer-phthalocyanin-3',3'',3'''-trisulfonsäure,
Bis-4,4'-[N-3'-amino-4'-sulfophenyl)-sulfamyl]-kupfer-phthalocyanin-4'',4'''-disulfonsäure,
3-[N-(4-Amino-3-sulfophenyl)-sulfamyl]-nickel-phthalocyanin-3',3'',3'''-trisulfonsäure,
3-[N-(3-Aminophenyl)-sulfamyl]-3'-sulfamyl-kupfer-phthalocyanin-3'',3'''-disulfonsäure,
3-(N-β-Aminoäthyl-sulfamyl)-kupferphthalocyanin-3',3'',3'''-trisulfonsäure.

Die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe der Formel I sind hervorragend geeignet zum Färben und Bedrucken von Zellulose und zellulosehaltigen Materialien. Sie zeichnen sich insbesondere bei Druckverfahren durch eine gleichmässig hohe Fixierausbeute unabhängig von der Art der Fixierung aus, z.B. bei Fixierung durch Dämpfen oder Trockenhitze oder ein- bzw. zweiphasige Verfahren. Auch bei den verschiedenen Färbeverfahren werden sehr gut Ergebnisse erhalten, z.B. bei Ausziehverfahren oder Klotz-Aufdock-Verfahren bzw. Klotz-Thermofixier-Verfahren. Die erhaltenen Färbungen und Drucke sind von hoher Brillanz und Farbstärke bei sehr guten Lichtechnheiten, auch in nassem Zustand, sehr guten Nassechtheiten, wie Wäsche 60° und 95 °C, sowie guten Gebrauchsechtheiten, wie Seewasserechtheit, Schweissechtheit sauer und und alkalisch, Chlorbadewasserechtheit, Peroxidechtheit und Abgasechtheit. Ferner zeichnen sich die Farbstoffe durch Unempfindlichkeit gegen atmosphärische Einflüsse aus.

Sehr gute Ergebnisse werden auch bei der Anwendung nach Reaktivfärbeverfahren auf Polyamiden, insbesondere Wolle, erhalten. Hier sind neben sehr guter Lichtechntheit insbesondere die hervorragenden Wasch- und Schweissechtheiten hervorzuheben, sowie das ausgezeichnete Aufbauvermögen.

Aus der DE-PS 12 83 984 und aus der DE-PS 12 65 698 sind faserreaktive Azofarbstoffe mit Aminonaphtholsulfonsäure als Kupplungskomponente und speziell aus der DE-PS 12 65 698 solche mit einem Sulfatoäthyl-sulfonyl-Rest als Reaktivanker bekannt. Diese Farbstoffe lassen sich nach den bekannten Färbeverfahren, insbesondere im kleinen Massstab, d.h. im Laborversuch, mit hohen Fixierungsgraden auf Baumwolle und Wolle fixieren.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass beim Einsatz solcher Farbstoffe im Grossversuch unerwartete Schwankungen im Fixierungsverhalten, d.h. in der Farbintensität der erhaltenen Reaktivdrucke auftreten. Eine nähere Untersuchung dieser Erscheinung ergab, dass diese bekannten Farbstoffe (wie übrigens auch eine grosse Zahl anderer Farbstoffe mit dem gleichen Reaktivanker) sehr empfindlich gegenüber Sulfitionen reagieren. Sulfitionen können leicht in den feuchten Druckpasten entstehen, wenn SO₂-Spuren, die sich in Färbeapparaturen und häufig auch in der Raumluft der Färbereien finden, von den Alkali enthaltenden Druckpasten und Druckern vor der Fixierung auf der Baumwolle absorbiert werden. Das entstehende Sulfit inhibiert den reaktiven Rest des bekannten Farbstoffs, so dass eine Reaktion mit der Zellulose nicht mehr möglich ist. Der Farbstoff wird dann bei dem abschliessenden Waschprozess aus dem Druck ausgewaschen.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe werden durch die Anwesenheit von Natriumsulfid in der Druckpaste in keiner Weise beeinträchtigt. Im Hinblick darauf, dass es für die Färbereien praktisch unmöglich ist, in völlig SO₂-freien Apparaturen zu arbeiten und bei grossen Metragen auf keinen Fall

das Risiko einer Farbstärke-Schwankung eingegangen werden kann, ist in der Sulfid-Unempfindlichkeit der erfindungsgemässen Farbstoffe ein sehr erheblicher technischer Vorteil gegenüber den aus der DE-PS 12 65 698 bekannten Farbstoffen zu erblicken. Die Ueberlegenheit des erfindungsgemässen Reaktivsystems gegenüber den bekannten manifestiert sich ausserdem in einer deutlichen Verbesserung der Nassechtheiten, insbesondere der alkalischen Schweissechtheit von Reaktivdrucken bzw. Reaktivfärbungen.

Die alkalische Schweissechtheit hat für Textilien aus Wolle eine besondere Bedeutung deshalb, weil Wollbekleidung häufig über baumwollener Unterwäsche getragen wird, und, wenn die Farbstoffe eine unzureichende Schweissechtheit haben, die in der Regel farblose Unterwäsche von dem Wollfarbstoff angefärbt werden kann.

Aus der DE-PS 12 65 698, der DE-OS 19 34 047 und der DE-PS 16 44 087 sind Phthalocyaninfarbstoffe bekannt, die β-Sulfatoäthyl-sulfonyl- bzw. β-Chloräthyl-sulfonyl-Reste als Reaktivanker enthalten, und aus der DE-PS 17 93 172 sind Anthrachinonfarbstoffe bekannt, die als Reaktivanker einen β-Phosphatoäthylsulfonyl-Rest enthalten.

Diese bekannten Farbstoffe weisen jedoch einen relativ niedrigen Fixierungsgrad auf, der auch noch je nach dem verwendeten Färbeverfahren sehr unterschiedlich ist. So tritt insbesondere bei der Nassfixierung ein sehr starker Abfall an Farbstärke auf, was nicht nur eine erhebliche Vergrösserung des Farbstoffeinsatzes zur Erzeugung einer bestimmten Farbtiefe erfordert, sondern auch zum Auftreten von grossen Farbstoffmengen in den Färberei-Abwässern führt. Sowohl die Erhöhung des Farbstoffeinsatzes als auch die Reinigung der Abwässer bedingen erheblichen finanziellen und technischen Aufwand, so dass eine Verbesserung des Fixierverhaltens dieser Farbstoffklassen dringend erwünscht war.

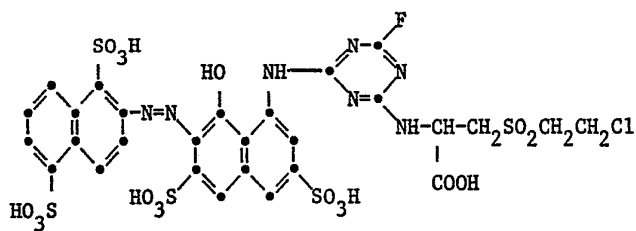
Die erfindungsgemässen Farbstoffe zeigen nun im Vergleich zu den bekannten eine wesentlich bessere Fixierung des Farbstoffs auf der Textilfaser, und zwar bei allen eingeführten Färbeverfahren. Die dadurch bedingten Farbstärkegewinne liegen im Schnitt bei über 50%, und die Farbstoffgehalte der Abwässer werden drastisch reduziert.

Zu diesen in den Färbereien wirksam werdenden Vorteilen kommt die deutliche Erhöhung des Nassechtheitsniveaus hinzu, die auf die grosse Beständigkeit der Farbstoff-Faser-Bindung durch den in den erfindungsgemässen Farbstoffen enthaltenen Reaktivanker und auf den ausgezeichneten Fixierungsgrad zurückzuführen ist.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Temperaturen beziehen sich auf °C, Teile sind Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente.

Beispiel 1:

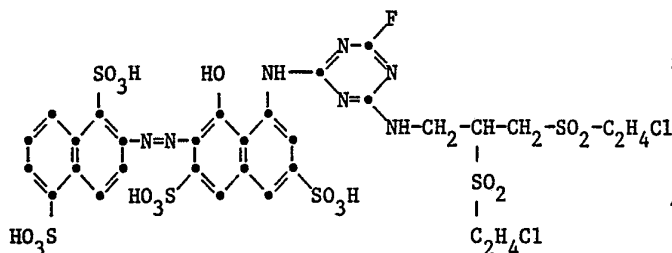
31,9 Teile 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure werden in 800 ml Wasser neutral gelöst und die Lösung auf 0 bis 5° abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 14,2 Teile 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin innert 20 Minuten zuge-
tropft, wobei der pH der Reaktionslösung durch gleichzeitige Zugabe von 2n Natriumhydroxydlösung schwach kongosauer gehalten wird. Nach Zusatz einer auf pH 5 gestellten Mischung von 26 Teilen α-Carbonsäure-β-(β'-chlor-äthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid in 100 ml Wasser wird der pH der Reaktionsmischung durch ständige Zugabe von 2n Natriumhydroxydlösung zuerst kurze Zeit schwach kongosauer und dann bei 5-6 gehalten. Dabei wird die Temperatur innert 2 bis 3 Stunden auf 20 bis 25° erhöht. Nach vollständiger Reaktion wird dieses Zwischenprodukt bei 0 bis 10% und pH 5 mit 30,3 Teilen diazotiertem 2-Amino-1,5-disulfonsäure-naphthalin gekuppelt. Nach vollständiger Kupplungsreaktion bei pH 7 wird die Reaktionsmischung geklärt und der gebildete Reaktivfarbstoff der Formel



durch Eindampfen oder Gefriertrocknen der Reaktionslösung bei pH 7 isoliert. Er färbt Baumwolle in roten Tönen.

Beispiel 2:

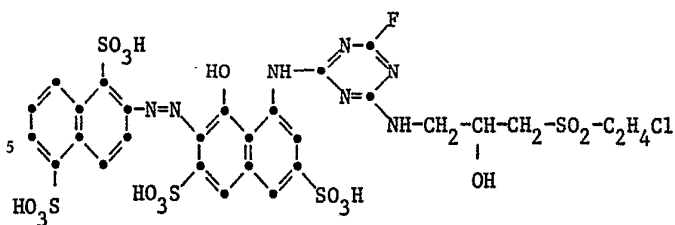
31,9 Teile 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure werden in 800 ml Wasser neutral gelöst und die Lösung auf 0 bis 5° abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 14,2 Teile 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin innert 20 Minuten zuge-
tropft, wobei der pH der Reaktionslösung durch gleichzeitige Zugabe von 2n Natriumhydroxydlösung schwach kongosauer gehalten wird. Nach Zusatz einer auf pH 5 gestellten Mischung von 35 Teilen β,γ -(Bis- β' -chloräthylsulfonyl)-propyl-aminhydrochlorid in 100 ml Wasser wird der pH der Reaktionsmischung durch ständige Zugabe von 2n Natriumhydroxydlösung zuerst kurze Zeit schwach kongosauer und dann bei 5-6 gehalten. Dabei wird die Temperatur innert 2 bis 3 Stunden auf 20 bis 25° erhöht. Nach vollständiger Reaktion wird dieses Zwischenprodukt bei 0 bis 10° und pH 5 mit 30,3 Teilen diazotiertem 2-Amino-1,5-disulfonsäurenaphthalin gekuppelt. Nach vollständiger Kupplungsreaktion bei pH 7 wird die Reaktionsmischung geklärt und der gebildete Reaktivfarbstoff der Formel



durch Eindampfen oder Gefriertrocknen der Reaktionslösung bei pH 7 isoliert. Er färbt Baumwolle in roten Tönen.

Beispiel 3:

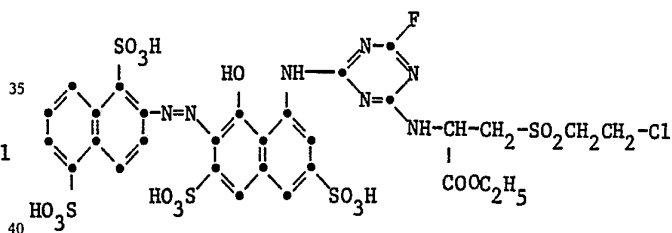
31,9 Teile 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure werden in 800 ml Wasser neutral gelöst und die Lösung auf 0 bis 5° abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 14,2 Teile 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin innert 20 Minuten zuge-
tropft, wobei der pH der Reaktionslösung durch gleichzeitige Zugabe von 2n Natriumhydroxydlösung schwach kongosauer gehalten wird. Nach Zusatz einer auf pH 5 gestellten Mischung von 24 Teilen β -Hydroxy- γ -(β' -chloräthylsulfonyl)-propylaminhydrochlorid in 100 ml Wasser wird der pH der Reaktionsmischung durch ständige Zugabe von 2n Natriumhydroxydlösung zuerst kurze Zeit schwach kongosauer und dann bei 5-6 gehalten. Dabei wird die Temperatur innert 2 bis 3 Stunden auf 20 bis 25° erhöht. Nach vollständiger Reaktion wird dieses Zwischenprodukt bei 0 bis 10° und pH 5 mit 30,3 Teilen diazotiertem 2-Amino-1,5-disulfonsäurenaphthalin gekuppelt. Nach vollständiger Kupplungsreaktion bei pH 7 wird die Reaktionsmischung geklärt und der gebildete Reaktivfarbstoff der Formel



durch Eindampfen oder Gefriertrocknen der Reaktionslösung bei pH 7 isoliert. Er färbt Baumwolle in roten Tönen.

Beispiel 4:

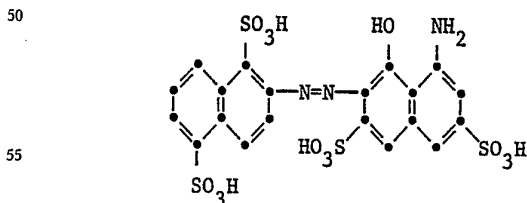
31,9 Teile 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure werden in 800 ml Wasser neutral gelöst und die Lösung auf 0 bis 5° abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 14,2 Teile 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin innert 20 Minuten zuge-
tropft, wobei der pH der Reaktionslösung durch gleichzeitige Zugabe von 2n Natriumhydroxydlösung schwach kongosauer gehalten wird. Nach Zusatz einer auf pH 5 gestellten Mischung von 28 Teilen α -Carbonsäureäthylester- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylaminhydrochlorid in 100 ml Wasser wird der pH der Reaktionsmischung durch ständige Zugabe von 2n Natriumhydroxydlösung zuerst kurze Zeit schwach kongo-
sauer und dann bei 5-6 gehalten. Dabei wird die Temperatur innert 2 bis 3 Stunden auf 20 bis 25° erhöht. Nach vollständiger Reaktion wird dieses Zwischenprodukt bei 0 bis 10° und pH 5 mit 30,3 Teilen diazotiertem 2-Amino-1,5-disulfonsäurenaphthalin gekuppelt. Nach vollständiger Kupplungsreaktion bei pH 7 wird die Reaktionsmischung geklärt und der gebildete Reaktivfarbstoff der Formel



durch Eindampfen oder Gefriertrocknen der Reaktionslösung bei pH 7 isoliert. Er färbt Baumwolle in roten Tönen.

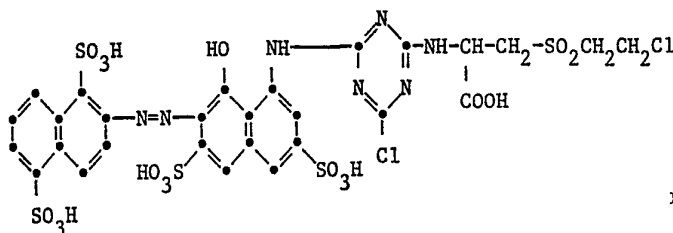
Beispiel 5:

18,5 Teile Cyanurchlorid werden in 110 Teilen Aceton gelöst und unter kräftigem Rühren auf 250 Teile Eis gegeben. Dazu lässt man eine Lösung von 55,3 Teilen des Farbstoffs der folgenden Konstitution



bei 0° hinzufliessen. Anschliessend werden 50 Teile 2-normale Sodalösung zuge-
tropft, wobei sich ein pH-Wert von 6-6,5 ergibt. Nun kommen 26 Teile α -Carbonsäure- β' -chloräthyl-sulfonyl-äthylaminhydrochlorid als Pulver hinzu. Man erwärmt in 1/2 Stunden auf 40° und hält diese Temperatur 3 Stunden. Gleichzeitig werden 100 Teile 2-normale Soda-
lösung bei einem pH-Wert von 4,0-4,5 zuge-
tropft. Zur Abscheidung gibt man 25% Kaliumchlorid hinzu, lässt unter Rühren auf 20-25° abkühlen und filtriert. Man erhält etwa 235 Teile Farbstoffpaste, die bei 60-65° im Vakuum getrock-

net weden. Der hergestellte Reaktivfarbstoff hat folgende Konstitution:



Der oben eingesetzte Farbstoff 1-Amino-8-hydroxy-2',7'-azonaphthalin-1',3,5',6-tetrasulfonsäure kann wie folgt erhalten werden:

60,6 Teile 2-Naphthylamin-1,5-disulfonsäure werden mit 300 Teilen Wasser und etwa 20 ml 10-normaler Natronlauge unter Erwärmen auf 60° bei pH 7–8 gelöst. Dazu kommt eine Lösung von 14 Teilen Natriumnitrit in 60 Teilen Wasser. Diese 60° warme Mischung lässt man zu einem Gemisch von 50 Teilen 10-normaler Salzsäure und 500 Teilen Eis laufen, wobei während der Diazotierung eine Temperatur von 0–5° eingehalten werden soll. Es wird ½ Stunde nachgerührt und der vorhandene Überschuss von salpetriger Säure durch Zugabe von Aminosulfonsäure zerstört. Die Diazoverbindung fällt als schwach gelblicher Niederschlag aus. Diese Suspension lässt man bei 0–5° zu 72,2 Teilen 1-Acetamino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, welche ein 500 Teilen Wasser neutral gelöst wurden, 200 Teilen Eis und 17 Teilen Natriumhydrogencarbonat hinzulaufen. Die Kupplung wird bei einem pH-Wert von 7 zu Ende geführt. Nach Zugabe von 60 Teilen 10-normaler Natronlauge wird 3 Stunden auf 70° erhitzt, wodurch die Acetylgruppe verseift wird. Zur Abscheidung des verseiften Farbstoffes wird die Farbstofflösung mit 10% Kaliumchlorid und 15% Natriumchlorid versetzt, mit 22 Teilen 10-normaler Salzsäure neutral gestellt, auf 20–25° abgekühlt, filtriert und mit 600 Teilen Salzwasser (Dichte 1,142) gewaschen. Ersetzt man die 2-Naphthylamin-1,5-disulfonsäure durch molare Mengen einer der im folgenden genannten Diazokomponenten und verfährt im übrigen wie beschrieben, so erhält man ebenfalls wertvolle, erfindungsgemäße Farbstoffe:

2-Aminobenzol-sulfonsäure,
3-Aminobenzol-sulfonsäure,
4-Aminobenzol-sulfonsäure,
5-Chlor-2-aminobenzol-sulfonsäure,
6-Chlor-2-aminobenzol-sulfonsäure,
5-Nitro-2-aminobenzol-sulfonsäure,
4-Chlor-3-aminobenzol-sulfonsäure,
6-Chlor-3-aminobenzol-sulfonsäure,
3-Chlor-4-aminobenzol-sulfonsäure,
2-Aminotoluol-4-sulfonsäure,
2-Aminotoluol-5-sulfonsäure,
3-Aminotoluol-6-sulfonsäure,
4-Aminotoluol-2-sulfonsäure,
4-Aminotoluol-3-sulfonsäure,
5-Chlor-2-aminotoluol-3-sulfonsäure,
3-Chlor-2-aminotoluol-5-sulfonsäure,
6-Chlor-3-aminotoluol-4-sulfonsäure,
2-Chlor-4-aminotoluol-5-sulfonsäure,
2-Chlor-4-aminotoluol-6-sulfonsäure,
4-Nitro-2-aminotoluol-6-sulfonsäure,
6-Nitro-4-aminotoluol-2-sulfonsäure,
3-Amino-1,2-dimethylbenzol-4-sulfonsäure,
4-Amino-1,3-dimethylbenzol-5-sulfonsäure,
4-Amino-1,3-dimethylbenzol-6-sulfonsäure,
2-Amino-anisol-4-sulfonsäure,

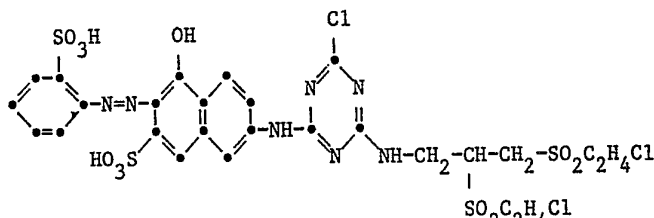
4-Amino-anisol-2-sulfonsäure,
4-Amino-anisol-3-sulfonsäure,
4-Chlor-2-amino-anisol-5-sulfonsäure,
4-Amino-phenetol-2-sulfonsäure,
4-Amino-phenetol-3-sulfonsäure,
2-Amino-phenetol-4-sulfonsäure,
4-Aminobenzol-1,3-disulfonsäure,
2-Aminobenzol-1,4-disulfonsäure,
2-Aminotoluol-3,4-disulfonsäure,
2-Aminotoluol-3,5-disulfonsäure,
Anilin,
4-Aminotoluol,
4-Aminoanisol,
4-Aminochlorbenzol,
15 2-Aminobenzol-sulfonsäure,
2-Naphthylamin-1-sulfonsäure,
2-Naphthylamin-5-sulfonsäure,
2-Naphthylamin-6-sulfonsäure,
2-Naphthylamin-7-sulfonsäure,
20 2-Naphthylamin-8-sulfonsäure,
2-Naphthylamin-1,7-disulfonsäure,
2-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure,
2-Naphthylamin-3,7-disulfonsäure,
2-Naphthylamin-4,7-disulfonsäure,
25 2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure,
2-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure,
2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure,
2-Naphthylamin-1,5,7-trisulfonsäure,
2-Naphthylamin-3,6,8-trisulfonsäure,
30 2-Naphthylamin-4,6,8-trisulfonsäure,
1-Naphthylamin-4-sulfonsäure,
1-Naphthylamin-5-sulfonsäure,
1-Naphthylamin-6-sulfonsäure,
1-Naphthylamin-7-sulfonsäure,
35 1-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure,
1-Naphthylamin-3,7-disulfonsäure,
1-Naphthylamin-3,8-disulfonsäure,
1-Naphthylamin-4,6-disulfonsäure,
1-Naphthylamin-4,7-disulfonsäure,
40 1-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure,
1-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure,
1-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure,
1-Naphthylamin-2,4,6-trisulfonsäure,
1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfonsäure,
45 1-Naphthylamin-4,6,8-trisulfonsäure.

Ersetzt man die als Kupplungskomponente zur Herstellung des Ausgangsfarbstoffs eingesetzte 1-Acetamino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure durch molare Mengen der Acetyl-
50 verbindung einer der im folgenden genannten Kupplungskomponenten und verfährt im übrigen wie oben beschrieben, so erhält man ebenfalls wertvolle erfindungsgemäße Farbstoffe:

55 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure,
2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure,
2-Methylamino-8-naphthol-6-sulfonsäure,
2-Carboxymethylamino-8-naphthol-6-sulfonsäure,
60 2-β-Sulfoäthylamino-8-naphthol-6-sulfonsäure,
2-iso-Propylamino-8-naphthol-6-sulfonsäure,
2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure,
2-Methylamino-5-naphthol-7-sulfonsäure,
2-Äthylamino-5-naphthol-7-sulfonsäure,
65 2-n-Butylamino-5-naphthol-7-sulfonsäure,
1-Amino-8-naphthol-4-sulfonsäure,
2-Amino-8-naphthol-4-sulfonsäure,
2-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure.

Beispiel 6:

42,3 Teile des Farbstoffs 2-Amino-5-hydroxy-6-(2-sulfo-phenylazo)-naphthalin-7-sulfonsäure werden, wie im Beispiel 5 beschrieben, mit 18,5 Teilen Cyanurchlorid und 35 Teilen β,γ -(Bis- β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid umgesetzt. Zur Abscheidung des Farbstoffes wird die neutrale Lösung mit 20% Natriumchlorid und 10% Kaliumchlorid versetzt und filtriert. Die erhaltene Paste wird im Vakuum bei 50 bis 70° getrocknet. Der so hergestellte Reaktivfarbstoff hat die folgende Konstitution:



Der zur Herstellung des erfindungsgemässen Farbstoffs benötigte Ausgangsfarbstoff 2-Amino-5-hydroxy-6-(2-sulfo-phenylazo)-naphthalin-7-sulfonsäure kann wie folgt erhalten werden:

34,4 Teile 2-Amino-benzol-sulfonsäure werden in 120 Teilen Wasser neutral gelöst und wie üblich diazotiert. Hierauf lässt man die Diazoverbindung bei 0–5° zu einer Mischung von 56,2 Teilen 2-Acetamino-5-naphthol-7-sulfonsäure, welche in 300 Teilen Wasser neutral gelöst wurden, 25 Teilen Natriumhydrogencarbonat und 150 Teilen Eis hinzulaufen. Der pH-Wert beträgt zunächst 6,5 und steigt nach längerem Rühren auf 7,5–7,8. Nach Beendigung der Kupplung gibt man 60 Teile 10-normale Natronlauge hinzu und erwärmt zur Verseifung der Acetaminogruppe 2 Stunden auf 90°. Die alkalische Lösung des orangenen Zwischenfarbstoffes wird mit etwa 22 Teilen 10-normaler Salzsäure neutral gestellt, mit 20% Natriumchlorid und 15% Kaliumchlorid versetzt, einige Zeit gerührt und filtriert.

Ersetzt man die 2-Amino-benzolsulfonsäure durch molare Mengen einer der im folgenden genannten Diazokomponenten und verfährt im übrigen wie beschrieben, so erhält man ebenfalls wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe:

3-Amino-benzol-sulfonsäure
4-Amino-benzol-sulfonsäure
2-Naphthylamin-1,5-disulfonsäure
5-Chlor-2-amino-benzol-sulfonsäure
6-Chlor-2-amino-benzol-sulfonsäure
5-Nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure
4-Chlor-3-amino-benzol-sulfonsäure
6-Chlor-3-amino-benzol-sulfonsäure
3-Chlor-4-amino-benzol-sulfonsäure
2-Amino-toluol-4-sulfonsäure
2-Amino-toluol-5-sulfonsäure
3-Amino-toluol-6-sulfonsäure
4-Amino-toluol-2-sulfonsäure
4-Amino-toluol-3-sulfonsäure
5-Chlor-2-amino-toluol-3-sulfonsäure
3-Chlor-2-amino-toluol-5-sulfonsäure
6-Chlor-3-amino-toluol-4-sulfonsäure
2-Chlor-4-amino-toluol-5-sulfonsäure
2-Chlor-4-amino-toluol-6-sulfonsäure
4-Nitro-2-amino-toluol-6-sulfonsäure
6-Nitro-4-amino-toluol-2-sulfonsäure
3-Amino-1,2-dimethyl-benzol-4-sulfonsäure
4-Amino-1,3-dimethyl-benzol-5-sulfonsäure
4-Amino-1,3-dimethyl-benzol-6-sulfonsäure
2-Amino-anisol-4-sulfonsäure

4-Amino-anisol-2-sulfonsäure
4-Amino-anisol-3-sulfonsäure
4-Chlor-2-amino-anisol-5-sulfonsäure
4-Amino-phenetol-2-sulfonsäure
4-Amino-phenetol-3-sulfonsäure
2-Amino-phenetol-4-sulfonsäure
4-Amino-benzol-1,3-disulfonsäure
2-Amino-benzol-1,4-disulfonsäure
2-Amino-toluol-3,4-disulfonsäure
2-Amino-toluol-3,5-disulfonsäure
Anilin
4-Amino-toluol
4-Amino-anisol
4-Amino-chlorbenzol
2-Amino-chlorbenzol
2-Naphthylamin-1-sulfonsäure
2-Naphthylamin-5-sulfonsäure
2-Naphthylamin-6-sulfonsäure
2-Naphthylamin-7-sulfonsäure
2-Naphthylamin-8-sulfonsäure
2-Naphthylamin-1,7-disulfonsäure
2-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure
2-Naphthylamin-3,7-disulfonsäure
2-Naphthylamin-4,7-disulfonsäure
2-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure
2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure
2-Naphthylamin-1,5,7-trisulfonsäure
2-Naphthylamin-3,6,8-trisulfonsäure
2-Naphthylamin-4,6,8-trisulfonsäure.

Ersetzt man die als Kupplungskomponente zur Herstellung des Ausgangsfarbstoffs eingesetzte 2-Acetamino-5-naphthol-7-sulfonsäure durch molare Mengen der Acetylverbindung einer der im folgenden genannten Kupplungskomponenten und verfährt im übrigen wie oben beschrieben, so erhält man ebenfalls wertvolle erfindungsgemässe Farbstoffe:

1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure
2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure
2-Methylamino-8-naphthol-6-sulfonsäure
2-Carboxymethylamino-8-naphthol-6-sulfonsäure
2- β -Sulfoäthylamino-8-naphthol-6-sulfonsäure
2-iso-Propylamino-8-naphthol-6-sulfonsäure
1-Amino-8-naphthol-3,5-disulfonsäure
2-Methylamino-5-naphthol-7-sulfonsäure
2-Äthylamino-5-naphthol-7-sulfonsäure
2-n-Butylamino-5-naphthol-7-sulfonsäure
1-Amino-8-naphthol-4-sulfonsäure
2-Amino-8-naphthol-4-sulfonsäure
2-Amino-5-naphthol-4,7-disulfonsäure.

Beispiel 7:

Ersetzt man im Beispiel 6 die 35 Teile β,γ -(Bis- β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid durch 37 g des entsprechenden Sulfats oder durch eine molare Menge des Hydrochlorids eines der im folgenden genannten Amine, so erhält man ebenfalls wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe:

α -Carbonsäure- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid
 α -Carbonsäureäthylester- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid
 β -Hydroxy- γ -(β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid.

Beispiel 8:

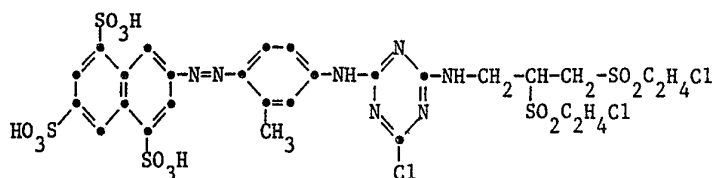
Ersetzt man bei den Beispielen 6 und 7 die 18,5 Teile Cyanurchlorid durch die molare Menge eines der im folgenden genannten Derivate des 1,3,5-Triazines, so erhält man

ebenfalls wertvolle erfindungsgemässe Farbstoffe:

Tribromtriazin
Trifluortriazin
Trisulfotriazin
Tris-methylsulfonyltriazin
Tris-äthylsulfonyltriazin
Tris-phenylsulfonyltriazin
Dichlorfluortriazin
Chlor-disulfotriazin
Chlor-bis-methylsulfonyltriazin.

Beispiel 9:

76,6 Teile 2-Naphthylamin-4,6,8-trisulfonsäure werden mit 250 Teilen Wasser neutral gelöst. Dazu kommen 50 Teile 4-normale Natriumnitritlösung. Diese Mischung läuft zu einem Gemisch von 50 Teilen 10-normaler Salzsäure und 400 Teilen Eis. Zur Suspension der Diazoverbindung kommt bei 0–5° eine Lösung von 21,4 Teilen 3-Toluidin in 100 Teilen Wasser und 20 Teilen 10-normaler Salzsäure. Mit 150 Teilen 4-normaler Natriumacetatlösung wird zunächst auf einen pH-



wird durch Zugabe von Kochsalz abgeschieden und im Vakuum bei 50 bis 75° getrocknet.

Ähnlich wertvolle Reaktivfarbstoffe erhält man auch, wenn man anstelle des oben eingesetzten Ausgangsfarbstoffes 2-(4'-Amino-2'-methylphenylazo)-naphthalin-4,6,8-trisulfonsäure die aus den in der nachstehenden Tabelle angegebenen Diazo- und Kupplungskomponenten erhältlichen Azofarbstoffe einsetzt und im übrigen wie oben beschrieben verfährt:

Diazokomponenten:

2-Naphthylamin-1,5-disulfonsäure
2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure
2-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure
2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure
2-Naphthylamin-1,5,7-trisulfonsäure
2-Naphthylamin-3,6,8-trisulfonsäure
Anilin-2,5-disulfonsäure.

Kupplungskomponenten:

Anilin, N-Methylanilin,
3-Amino-anisol, 3-Amino-toluol
2-Amino-4-acetamino-toluol
2-Amino-4-acetamino-anisol
3-Amino-acetanilid
3-Amino-4-methoxy-toluol
3-Amino-phenylharnstoff
1-Naphthylamin-5-sulfonsäure
1-Naphthylamin-7-sulfonsäure
1-Naphthylamin-8-sulfonsäure.

Beispiel 10:

Ersetzt man im Beispiel 9 die 35 Teile β,γ -(Bis- β' -chlor-äthyl-sulfonyl)propylaminhydrochlorid durch 37 g des entsprechenden Sulfats oder durch eine molare Menge des Hydrochlorids eines der im folgenden genannten Amine, so erhält man ebenfalls wertvolle, erfindungsgemässe Farb-

Wert von 3,5 abgestumpft und dann mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 3,5 abgestumpft und dann mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 5,5 gebracht. Nach beendeter Kupplung wird filtriert.

50,1 Teile des so hergestellten Farbstoffes 2-(4-Amino-2'-methylphenylazo)-naphthalin-4,6,8-trisulfonsäure werden mit 250 Teilen Wasser neutral gelöst. Diese neutrale Lösung gibt man zu einer wie im Beispiel 5 hergestellten Suspension von Cyanurchlorid in Aceton und Wasser. Durch Kühlung mit Eis hält man die Temperatur bei –1 bis 3°. Im Verlauf der Acylierungsreaktion werden 9 g Bicarbonat so eingetragen, dass der pH zwischen 5,5 und 7 bleibt. Wenn kein Ausgangsfarbstoff mehr im Chromatogramm nachweisbar ist, gibt man 35 Teile β,γ -(Bis- β' -chloräthylsulfonyl)-propylaminhydrochlorid in Form einer etwa 50%igen Paste zu und erwärmt auf 50°. Durch Zugabe von weiteren 18 g Bicarbonat hält man den pH-Wert in den Grenzen von 4,5 bis 6,0. Die Reaktion ist beendet, wenn kein weiteres Alkali mehr verbraucht wird. Der entstandene Farbstoff der Formel:

stoffe:

α -Carbonsäure- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylaminhydrochlorid
 α -Carbonsäureäthylester- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylaminhydrochlorid
 β -Hydroxy- γ -(β' -chloräthylsulfonyl)-propylaminhydrochlorid.

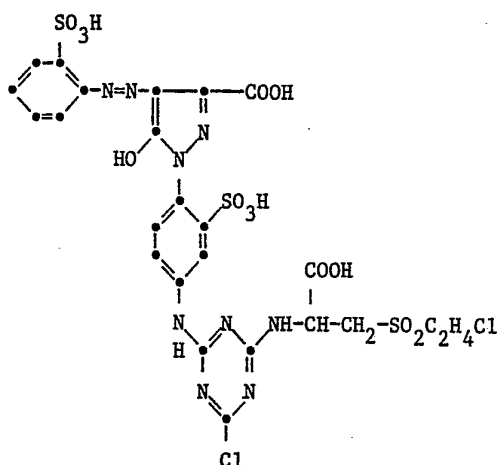
Beispiel 11:

Ersetzt man bei den Beispielen 9 und 10 die 18,5 Teile Cyanurchlorid durch die molare Menge eines der im folgenden genannten Derivate des 1,3,5-Triazins, so erhält man ebenfalls wertvolle erfindungsgemässe Farbstoffe:

Tribromtriazin
Trifluortriazin
Trisulfotriazin
Tris-methylsulfonyltriazin
Tris-äthylsulfonyltriazin
Tris-phenylsulfonyltriazin
Dichlorfluortriazin
Chlor-disulfotriazin
Chlor-bis-methylsulfonyltriazin.

Beispiel 12:

63,1 Teile 1-[2'-Sulfo-4'-(3'',5''-dichlortriazinylamino)-phenyl]-3-carboxy-4-(2-sulfo-phenylazo)-pyrazolon-5 werden in Wasser bei pH 6,8–7,2 gelöst. Zu dieser Lösung gibt man bei etwa 25° 26 Teile α -Carbonsäure- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin und erwärmt auf 35–40°. Der pH beginnt zu fallen. Wenn er einen Wert von etwa 3,5 erreicht hat, wird er durch portionsweise Zugabe von ca. 11 g Soda in einem Bereich von 3,5–4,5 gehalten. Die Reaktion ist nach etwa 3 Stunden beendet, was man daran erkennt, dass kein weiteres Alkali mehr verbraucht wird. Die Farbstofflösung wird jetzt durch Zugabe von Dinatriumhydrogenphosphat auf 7,0 gestellt. Der erhaltene Farbstoff der Konstitution



kann durch Aussalzen oder Sprühtrocknen isoliert werden.

Herstellung des Ausgangsfarbstoffs

49,7 Teile des aus diazotierter 1-Amino-benzol-2-sulfonsäure und 1-(4-Amino-2-sulfo-phenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure nach DE-AS 19 22 940, Beispiel 2, erhaltenen gelben Azofarbstoffes werden neutral gelöst und bei 0–5° mit einer nach Beispiel 5 in Wasser/Aceton hergestellten Anschlammung von 18,5 Teilen Cyanurchlorid bei pH 6,5 umgesetzt. Zur Einhaltung des pH-Bereiches werden ca. 6 Teile Soda zugegeben. Die Reaktion ist beendet, wenn der Farbstoff nicht mehr diazotierbar ist.

Ähnliche wertvolle, erfindungsgemässe Reaktivfarbstoffe erhält man, wenn man anstelle des oben eingesetzten Zwischenfarbstoffes die Kondensationsprodukte der aus den in der nachstehenden Tabelle angegebenen Diazo- und Kupplungskomponenten erhältlichen Azofarbstoffe mit Cyanurchlorid einsetzt und im übrigen wie oben beschrieben verfährt.

Diazokomponenten

3-Amino-benzol-sulfonsäure
4-Amino-benzol-sulfonsäure
5-Chlor-2-amino-benzol-sulfonsäure
2,5-Dichlor-4-amino-benzol-sulfonsäure
2-Amino-toluol-4-sulfonsäure
4-Amino-toluol-3-sulfonsäure
2-Amino-anisol-4-sulfonsäure
4-Amino-benzol-1,3-disulfonsäure
2-Amino-benzol-1,4-disulfonsäure
2-Amino-toluol-3,5-disulfonsäure
2-Amino-naphthalin-1,5-disulfonsäure
2-Amino-naphthalin-4,8-disulfonsäure
2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure
2-Amino-naphthalin-1-sulfonsäure
2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure

Kupplungskomponenten

1-(3'-Amino-6'-sulfo-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolon
1-(4'-Amino-3'-sulfo-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolon
1-(4'-Amino-2'-sulfo-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolon
1-(3'-Amino-6'-sulfo-phenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure
1-(4'-Amino-3'-sulfo-phenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure
1-(3'-Amino-5'-sulfo-6-methyl-phenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure
1-(2'-Methyl-3'-amino-5-sulfo-phenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure
1-(2'-Methyl-3'-amino-5-sulfo-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolon
1-(3'-Amino-5'-sulfo-6-methyl-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolon
1-(4'-Amino-2',5'-disulfo-phenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure

Beispiel 13:

Ersetzt man im Beispiel 12 die 26 Teile α -Carbonsäure- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid durch eine molare Menge des Hydrochlorids eines der im folgenden genannten Amine, so erhält man ebenfalls wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe:

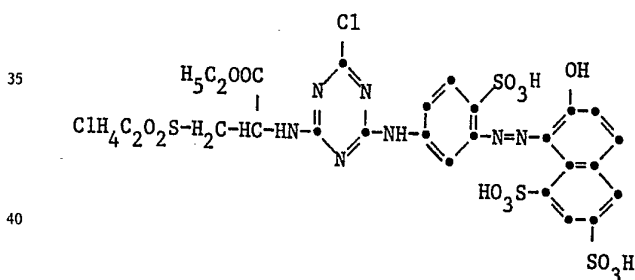
β , γ -(Bis- β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid
 α -Carbonsäureäthylester- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid
 β -Hydroxy- γ -(β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid

Beispiel 14:

Ersetzt man im Beispiel 12 oder 13 die 63,1 Teile 1-[2'-Sulfo-4'-(3'',5''-dichlortriazinylamino)-phenyl]-3-carboxy-4-(2-sulfo-phenylazo)-pyrazolon-5 durch 60,0 Teile 1-[2'-Sulfo-4'-(3'',5''-difluortriazinylamino)-phenyl]-3-carboxy-4-(2-sulfo-phenylazo)-pyrazolon-5, so erhält man ebenfalls wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe.

Beispiel 15:

50,3 Teile des Monoazofarbstoffes 1-(5'-Amino-2'-sulfo-phenylazo)-2-naphthol-6,8-disulfonsäure werden zuerst bei 0–5° und bei einem pH-Wert von 6–6,5 mit einer Anschlammung von 18,5 Teilen Cyanurchlorid, welche durch Lösen des Cyanurchlorides in 100 Teilen Aceton und Ausfällen mit 250 g Eis hergestellt wurden, und dann bei 30–40° und bei einem pH-Wert von 4,0–4,5 mit 28 Teilen α -Carbonsäure- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid umgesetzt. Der erhaltene orange Reaktivfarbstoff der Formel



wird aus der neutralen Lösung im Vakuum bei 55–60° zur Trockene eingengt oder mit Natriumchlorid abgeschieden, filtriert und im Vakuum getrocknet.

Den Ausgangsfarbstoff 1-(5'-Amino-2'-sulfo-phenylazo)-2-naphthol-6,8-disulfonsäure erhält man durch Kupplung von diazotierter 2-Amino-4-acetamino-benzol-sulfonsäure mit 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure und anschliessender Verseifung der Acetylgruppe mit Natronlauge oder Salzsäure.

Ähnliche wertvolle, erfindungsgemässe Reaktivfarbstoffe erhält man, wenn man von solchen aminogruppenhaltigen Monoazofarbstoffen ausgeht, die aus den nachstehenden Diazo- und Kupplungskomponenten mit anschliessender Verseifung der Acetylgruppe bzw. Reduktion der Nitrogruppe hergestellt werden können und im übrigen nach den obigen Angaben verfährt.

Diazokomponenten

2-Amino-5-acetamino-benzol-sulfonsäure
2-Amino-4-acetamino-toluol-5-sulfonsäure
2-Amino-4-acetamino-toluol-6-sulfonsäure
2-Amino-6-acetamino-toluol-4-sulfonsäure
5-Nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure
6-Acetamino-2-aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure
4-Nitro-2-amino-toluol-6-sulfonsäure
6-Nitro-4-amino-toluol-2-sulfonsäure

6-Nitro-2-amino-naphthalin-8-sulfonsäure
6-Nitro-2-amino-naphthalin-4,8-disulfonsäure.

Kupplungskomponenten

1-Naphthol-3,6-disulfonsäure
1-Naphthol-3,8-disulfonsäure
1-Naphthol-3,7-disulfonsäure
2-Naphthol-3,7-disulfonsäure
2-Naphthol-4,8-disulfonsäure
1-Naphthol-3,6,8-trisulfonsäure
2-Naphthol-3,6,8-trisulfonsäure
2-Amino-naphthalin-3,6-disulfonsäure
2-Amino-naphthalin-5,7-disulfonsäure
1-(2'- oder 3'- oder 4'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon
1-(2'-Methyl-4'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon
1-(2',5'-Dichlor-4'-sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon
1-(2',5'-Disulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon
1-(2'- oder 3'- oder 4'-Sulfophenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure
1-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure

Beispiel 16:

Ersetzt man im Beispiel 15 die 28 Teile α -Carbonsäure-äthylester- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid durch eine molare Menge des Hydrochlorids eines der im folgenden genannten Amine, so erhält man ebenfalls wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe:
 β , γ -(Bis- β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid
 α -Carbonsäure- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid
 β -Hydroxy- γ -(β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid.

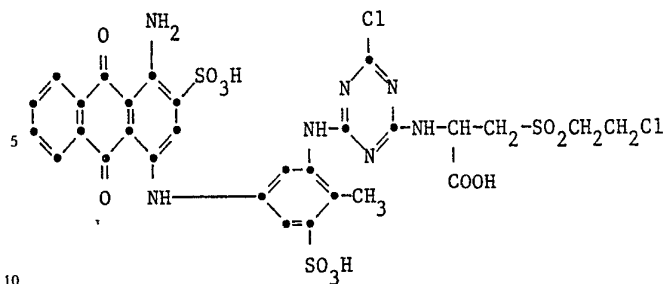
Beispiel 17:

Ersetzt man bei den Beispielen 15 und 16 die 18,5 Teile Cyanurchlorid durch die molare Menge eines der im folgenden genannten Derivate des 1,3,5-Triazins, so erhält man ebenfalls wertvolle erfindungsgemässe Farbstoffe:

Tribromtriazin
Trifluortriazin
Trisulfotriazin
Tris-methylsulfonyltriazin
Tris-äthylsulfonyltriazin
Tris-phenylsulfonyltriazin
Dichlorfluortriazin
Chlor-disulfotriazin
Chlor-bis-methylsulfonyltriazin.

Beispiel 18:

50,3 Teile des Farbstoffes 1-Amino-4-(3'-amino-4'-methyl-5'-sulfo-phenyl-amino)-anthrachinon-2-sulfonsäure werden mit Wasser und der nötigen Menge Soda neutral gelöst. Diese Lösung wird bei 0–5° zu einer Anschlammung von 18,5 Teilen Cyanurchlorid gegeben, welche durch Zutropfen des in 110 Teilen Aceton gelösten Cyanurchlorides auf 250 Teile Eis hergestellt wurde. Der bei der Umsetzung entstehende Chlorwasserstoff wird durch Zutropfen von 50 Teilen 2-normaler Sodalösung neutralisiert, wobei sich ein pH-Wert von 6–6,5 einstellt. Dann gibt man 26 Teile α -Carbonsäure- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid hinzu, erwärmt auf 30–40° und hält diese Temperatur 3 Stunden. Gleichzeitig wird durch Zutropfen von 100 Teilen 2-normaler Sodalösung der pH-Wert auf 4,0–4,5 gehalten. Der erhaltene Reaktivfarbstoff der Formel



wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, filtriert und bei 55–60° getrocknet.

Ähnliche wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe erhält man, wenn man anstelle des Ausgangsfarbstoffes 1-Amino-4-(3'-amino-4'-methyl-5'-sulfo-phenyl-amino)-anthrachinon-2-sulfonsäure Farbstoffe der folgenden Tabelle einsetzt und im übrigen wie oben beschrieben verfährt.

Zwischenfarbstoffe

1-Amino-4-(3'-amino-4'-sulfo-phenyl-amino)-anthrachinon-2-sulfonsäure
1-Amino-4-(4'-amino-3'-sulfo-phenyl-amino)-anthrachinon-2-sulfonsäure
1-Amino-4-(3'-amino-2'-methyl-5'-sulfophenyl-amino)-anthrachinon-2-sulfonsäure
1-Amino-4-(4'-amino-2',2''-disulfo-diphenyl-(4'')-amino)-anthrachinon-2-sulfonsäure
1-Amino-4-(3'-amino-4'-methyl-5'-sulfophenyl-sulfonyl-phenyl-(3'')-amino)-anthrachinon-2-sulfonsäure
1-Amino-4-(4'-amino-phenyl-amino)-anthrachinon-2,5-disulfonsäure
1-Amino-4-(4''-amino-2',2''-disulfo-stilbyl-(4')-amino)-anthrachinon-2-sulfonsäure.

Beispiel 19:

Ersetzt man im Beispiel 18 die 26 Teile α -Carbonsäure- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid durch eine molare Menge des Hydrochlorids eines der im folgenden genannten Amine, so erhält man ebenfalls wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe:
 β , γ -(Bis- β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid
 α -Carbonsäureäthylester- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid
 β -Hydroxy- γ -(β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid.

Beispiel 20:

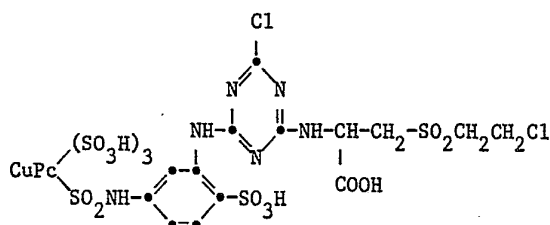
Ersetzt man bei den Beispielen 18 und 19 die 18,5 Teile Cyanurchlorid durch die molare Menge eines der im folgenden genannten Derivate des 1,3,5-Triazins, so erhält man ebenfalls wertvolle erfindungsgemässe Farbstoffe:

Tribromtriazin
Trifluortriazin
Trisulfotriazin
Tris-methylsulfonyltriazin
Tris-äthylsulfonyltriazin
Tris-phenylsulfonyltriazin
Dichlorfluortriazin
Chlor-disulfotriazin
Chlor-bis-methylsulfonyltriazin.

Beispiel 21:

106,6 Teile des Farbstoffes 3-(3'-Amino-4'-sulfophenyl-amino-sulfonyl)-kupferphthalocyanin-3'',3''',3'''-trisulfonsäure werden mit Wasser und der nötigen Sodamenge neutral gelöst. Diese Lösung lässt man bei 0 bis 5° zu einer

Anschlammung von 18,5 Teilen Cyanurchlorid hinzulaufen, welche durch Zutropfen des in 110 Teilen Aceton gelösten Cyanurchlorids auf 250 Teile Eis hergestellt wurde. Bei der Umsetzung wird der pH-Wert durch Zutropfen von 50 ml 2-normaler Sodalösung auf 6 bis 6,5 gehalten. Zu der erhaltenen Zwischenstufe gibt man 26 Teile α -Carbonsäure- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid hinzu und erwärmt 4 Stunden auf 35 bis 45°. Durch Zutropfen von 100 Teilen 2-normaler Natronlauge wird gleichzeitig der pH-Wert auf 4,0 bis 4,5 gehalten. Der hergestellte Reaktivfarbstoff hat die folgende Konstitution:



Er wird mit Natriumchlorid abgeschieden, filtriert und im Vakuum bei 55–60° getrocknet.

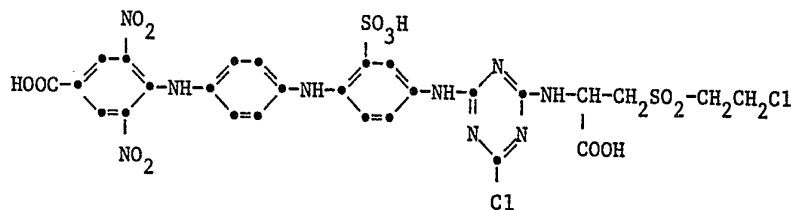
Der als Ausgangsmaterial dienende Farbstoff 3''-(3'-Amino-4'-sulphophenyl-amino-sulfonyl)-kupferphthalocyanin-3'''-3'''-3'''-trisulfonsäure kann durch Umsetzung von Kupferphthalocyanin-tetrasulfochlorid mit 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure in Gegenwart von Pyridin bei pH 5–9 hergestellt werden.

Zu ähnlich wertvollen, erfindungsgemässen Farbstoffen gelangt man, wenn man solche Ausgangsfarbstoffe einsetzt, die anstelle der

2,4-Diamino-benzol-sulfonsäure mit
2,4-Diamino-toluol-6-sulfonsäure
2,5-Diamino-benzol-sulfonsäure
2,6-Diamino-toluol-4-sulfonsäure
4,4'-Diamino-diphenyl-2,2'-disulfonsäure
3,3'-Diamino-4-methyl-diphenyl-sulfon-5-sulfonsäure

hergestellt wurden und im übrigen die Umsetzung mit Cyanurchlorid und α -Carbonsäure- β -chloräthyl-sulfonyl-äthylamin-hydrochlorid wie oben beschrieben durchführt.

Weiterhin gelangt man zu ähnlich wertvollen, erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffen, wenn man anstelle von Kupfer-



Er wird mit Natriumchlorid abgeschieden, filtriert und bei 55–60° getrocknet.

Der verwendete Ausgangsfarbstoff 4-Amino-4'-(2,6-dinitro-4-carboxyphenyl-amino)-diphenylamin-2-sulfonsäure kann auf folgende Weise hergestellt werden:

27,9 Teile 4,4'-Diamino-diphenylamin-2-sulfonsäure werden in Wasser neutral gelöst. Dazu gibt man 24,7 Teile 1-Chlor-2,6-dinitro-benzol-4-carbonsäure und 8,5 Teile wasserfreies Natriumacetat, kocht 5–6 Stunden bei 95–98° und scheidet das Kondensationsprodukt als Natriumsalz ab.

ferphthalocyaninfarbstoffen von entsprechenden Nickel-phthalocyaninfarbstoffen ausgeht.

Beispiel 22:

Ersetzt man im Beispiel 21 die 26 Teile α -Carbonsäure- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid durch eine molare Menge des Hydrochlorids eines der im folgenden genannten Amine, so erhält man ebenfalls wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe:

β , γ -(Bis- β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid,
 α -Carbonsäureäthylester- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid,
 β -Hydroxy- γ -(β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid.

Beispiel 23:

Ersetzt man bei den Beispielen 21 und 22 die 18,5 Teile Cyanurchlorid durch die molare Menge eines der im folgenden genannten Derivate des 1,3,5-Triazins, so erhält man ebenfalls wertvolle erfindungsgemässe Farbstoffe:

Tribromtriazin

Trifluortriazin

Trisulfotriazin

Tris-methylsulfonyltriazin

Tris-äthylsulfonyltriazin

Tris-phenylsulfonyltriazin

Dichlorfluortriazin

Chlor-disulfotriazin

Chlor-bis-methylsulfonyltriazin.

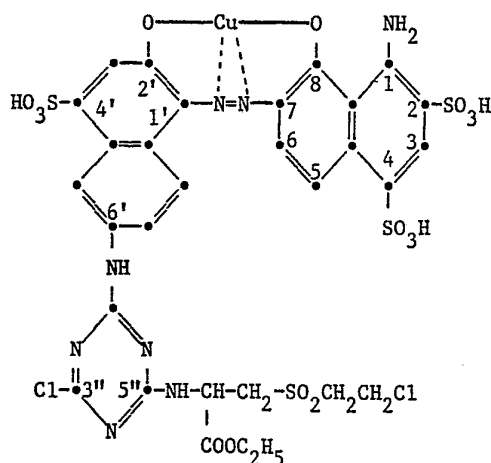
Beispiel 24:

Eine neutrale Lösung von 48,9 Teilen 4-Amino-4'-(2,6-dinitro-4'-carboxy-phenyl-amino)-diphenylamin-2-sulfonsäure wird bei 0–5° mit einer Anschlammung von 18,5 Teilen Cyanurchlorid umgesetzt, die durch Zutropfen des in 110 Teilen Aceton gelösten Cyanurchlorids auf 250 Teile Eis erhalten wurde. Durch portionsweise Zugabe von 50 Teilen 2-normaler Natronlauge wird der pH-Wert bei 6,0–6,5 gehalten. Nach beendeter Umsetzung gibt man 26 Teile α -Carbonsäure- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid als Pulver hinzu, erwärmt auf 30–40° und hält diese Temperatur 3 Stunden, wobei der pH-Wert mit 100 Teilen 2-normaler Natronlauge bei 4,0–4,5 gehalten wird. Der hergestellte gelbbraune Reaktivfarbstoff hat folgende Konstitution:

Beispiel 25:

Ersetzt man im Beispiel 24 die 26 Teile α -Carbonsäure- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid durch eine molare Menge des Hydrochlorids eines der im folgenden genannten Amine, so erhält man ebenfalls wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe:

β , γ -(Bis- β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid
 α -Carbonsäureäthylester- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid
 β -Hydroxy- γ -(β' -chloräthylsulfonyl)propylamin-hydrochlorid.



Er wird entweder im Vakuum bei 55–60° eingedampft oder mit Natriumchlorid abgeschieden.

Der als Ausgangsfarbstoff verwendete Kupferkomplex von 7-[6'-(3'',5''-Dichlor-2'',4'',6''-triazinyl-amino)-2'-hydroxy-4-sulfo-1'-naphthylazo]-1-amino-8-hydroxy-naphthalin-2,4-disulfonsäure wird auf folgende Weise hergestellt:

60,8 Teile 6-Nitro-1-diazo-4-sulfo-2-naphtholat werden bei 0 bis 5° in Gegenwart von Soda mit 63,8 Teilen 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-2,4-disulfonsäure gekuppelt. Zwecks Reduktion der Nitrogruppe lässt man zur Farbstofflösung bei etwa 40–50° eine Lösung von 27,3 Teilen Natriumsulfid in Wasser zutropfen und rührt 1–2 Stunden nach. Der aminogruppenhaltige Farbstoff wird mit Natriumchlorid abgeschieden, filtriert, in etwa 800 Teilen Wasser gelöst und mit Essigsäure auf pH 5–5,3 eingestellt. Dazu gibt man 40 Teile Kupferacetat oder 50 Teile Kupfersulfat und rührt 5 Stunden bei 20–30°. Der erhaltene Kupferkomplexfarbstoff wird mit Natriumchlorid abgeschieden, filtriert und mit 800 Teilen Wasser neutral gelöst. Die Farbstofflösung läuft sodann bei 0–5° zu einer Anschlammung von 37,0 Teilen Cyanurchlorid, welche durch Zutropfen des in 200 Teilen Aceton gelösten Cyanurchlorides zu 500 Teilen Eis hergestellt wurde. Man rührt 1–2 Stunden bei 0–5° nach, bis keine diazotierbaren Aminogruppen mehr nachweisbar sind.

Ähnlich wertvolle erfindungsgemässe Reaktivfarbstoffe erhält man, wenn man anstelle des 6-Nitro-1-diazo-4-sulfonaphtholats die Diazoverbindungen der folgenden Amine einsetzt:

4-Nitro-2-amino-1-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure
6-Nitro-2-amino-phenol-4-sulfonsäure
4-Nitro-2-amino-phenol-6-sulfonsäure.

Beispiel 31:

Ersetzt man im Beispiel 30 die 28 Teile α -Carbonsäure-äthylester- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid durch eine molare Menge des Hydrochlorids eines der im folgenden genannten Amine, so erhält man ebenfalls wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe:

β , γ -(Bis- β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid
 α -Carbonsäure- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid
 β -Hydroxy- γ -(β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid.

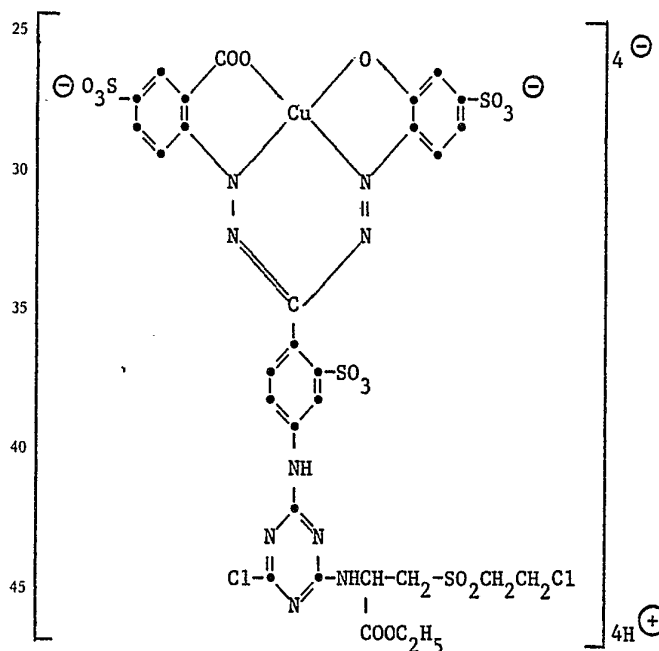
Beispiel 32:

Ersetzt man bei den Beispielen 30 und 31 die 79,4 Teile des Kupferkomplexes von 7-[6'-(3'',5''-Dichlor-2'',4'',6''-triazinyl-amino)-2'-hydroxy-4'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-

amino-8-hydroxy-naphthalin-2,4-disulfonsäure durch 76,1 Teile 7-[6'-(3'',5''-Difluor-2'',4'',6''-triazinyl-amino)-2'-hydroxy-4'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-amino-8-hydroxy-naphthalin-2,4-disulfonsäure, so erhält man ebenfalls wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe.

Beispiel 33:

Man gibt 28 Teile α -Carbonsäureäthylester- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid in Pulverform zu einer neutralen Farbstoffanschlammung von 82,4 Teilen des Kupferkomplexes von N-(2-Hydroxy-4-sulfo-phenyl)-N'-(2'-carboxy-4'-sulfo-phenyl)-ms-[4''-(3''',5'''-dichlor-2''',4''',6'''-triazinyl-amino)-2''-sulfo-phenyl]-formazan in ca. 800 Teilen Wasser, wobei die Temperatur etwa 0–5° beträgt. Dann erwärmt man 4 Stunden auf 30–40° und hält während dieser Zeit den pH-Wert durch portionsweise Zugabe von verdünnter Natronlauge auf 4,0–4,5. Wenn keine Natronlauge mehr erforderlich ist, d.h. wenn der pH-Wert konstant bleibt, wird der dargestellte blaue Reaktivfarbstoff durch Sprühtrocknen bei 55–60° oder durch Aussalzen isoliert. Er hat folgende Konstitution:



Der als Ausgangsfarbstoff dienende Kupferkomplex des N-(2-Hydroxy-4-sulfo-phenyl)-N'-(2'-carboxy-4'-sulfo-phenyl)-ms-[4''-(3''',5'''-dichlor-2''',4''',6'''-triazinyl-amino)-2''-sulfo-phenyl]-formazans wird auf folgende Weise gewonnen: 46,4 Teile 2-Carboxyphenylhydrazin-4-sulfonsäure und 48,6 Teile 4-Acetamino-benzaldehyd-2-sulfonsäure werden in wässriger Lösung kondensiert und das erhaltene Hydrazone in Gegenwart von Soda mit der Diazoverbindung von 37,8 Teilen 1-Amino-2-hydroxybenzol-4-sulfonsäure bei 0–5° gekuppelt. Das gebildete Formazan wird mit Essigsäure auf pH 5–5,3 gestellt und mit kupferabgebenden Mitteln, wie z.B. 40 Teilen Kupferacetat oder 50 Teilen Kupfersulfat, unter 5stündigem Erwärmen auf 40–50° in den Kupferkomplex übergeführt. Dieser wird mit Natriumchlorid abgeschieden und in ca. 800 ml Wasser neutral gelöst. Die Farbstofflösung läuft bei 0–5° zu einer Anschlammung von 37,0 Teilen Cyanurchlorid, welche durch Lösen des Cyanurchlorides in 200 Teilen Aceton und Ausfällen mit 500 Teilen Eis hergestellt wird. Man rührt 1–2 Stunden bei 0–5°, bis vollständige Umsetzung eingetreten ist.

Ähnlich wertvolle erfindungsgemässe Reaktivfarbstoffe erhält man, wenn man aus den nachstehenden Hydrazin, Aldehyd- und Diazokomponenten Formazane herstellt, wobei mindestens eine Acetaminogruppe wahlweise in der Aldehyd- oder Diazokomponente vorhanden sein muss, die Formazane in den Kupferkomplex überführt, die Acetaminogruppe verseift, die Farbstoffe mit Cyanurchlorid umsetzt und im übrigen wie oben angegeben verfährt. Dabei sind die Komponenten so zu wählen, dass mindestens drei Sulfonsäuregruppen pro Farbstoffmolekül vorhanden sind.

Wenn je eine verseifbare Acetaminogruppe in der Aldehyd- und Diazokomponente vorhanden ist, lassen sich reaktive Reste zweimal in den Farbstoff einführen.

Hydrazinkomponenten:

- 2-Hydroxy-phenylhydrazin
- 6-Nitro-2-hydroxy-phenylhydrazin
- 4-Chlor-2-carboxy-phenylhydrazin
- 5-Nitro-2-carboxy-phenylhydrazin
- 4-Methoxy-2-carboxy-phenylhydrazin
- 4-Nitro-2-hydroxy-6-sulfo-phenylhydrazin
- 6-Nitro-2-hydroxy-4-sulfo-phenylhydrazin
- 2-Carboxy-5-sulfo-phenylhydrazin
- 2-Hydroxy-6-carboxy-4-sulfo-phenylhydrazin
- 2-Hydroxy-4,6-disulfo-phenylhydrazin
- 2-Hydroxy-4-sulfo-naphthylhydrazin
- 2-Hydroxy-4,6'-disulfo-naphthyl-1-hydrazin

Aldehydkomponenten:

- Benzaldehyd
- 4-Methyl-benzaldehyd
- Benzaldehyd-2- oder -3- oder -4-sulfonsäure
- Benzaldehyd-2,4-disulfonsäure
- 2- oder 3- oder 4-Nitro-benzaldehyd
- 2-Chlor-benzaldehyd-5-sulfonsäure
- 2- oder 3- oder 4-Acetamino-benzaldehyd
- 3-Acetamino-benzaldehyd-4-sulfonsäure
- 5-Acetamino-benzaldehyd-2-sulfonsäure

Diazokomponenten:

- 1-Amino-3-acetamino-2-hydroxy-benzol-5-sulfonsäure
- 1-Amino-5-acetamino-2-hydroxy-benzol-3-sulfonsäure
- 3-Chlor-1-amino-2-hydroxy-benzol-5-sulfonsäure
- 5-Nitro-1-amino-2-hydroxy-benzol-3-sulfonsäure
- 5-Nitro-1-amino-2-hydroxy-benzol-4-sulfonsäure
- 1-Amino-2-hydroxy-benzol-4,6-disulfonsäure

Beispiel 34:

Ersetzt man im Beispiel 33 die 28 Teile α -Carbonsäure-äthylester- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid durch eine molare Menge des Hydrochlorids eines der im folgenden genannten Amine, so erhält man ebenfalls wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe:

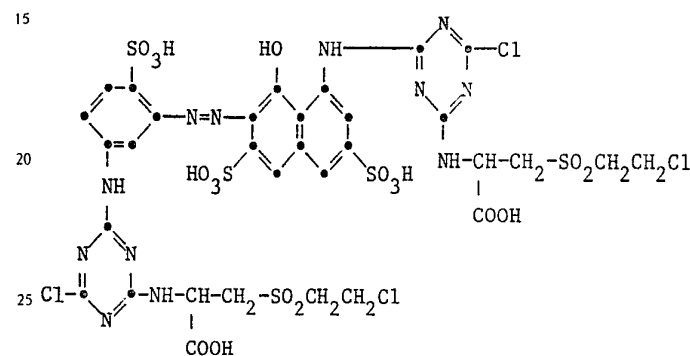
- β , γ -(Bis- β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid
- α -Carbonsäure- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid
- β -Hydroxy- γ -(β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid.

Beispiel 35:

Ersetzt man bei den Beispielen 33 und 34 die 82,4 Teile des Kupferkomplexes von N-(2-Hydroxy-4-sulfo-phenyl)-N'-(2'-carboxy-4'-sulfo-phenyl)-ms-[4''-(3''',5'''-dichlor-2''',4''',6'''-triazinyl-amino)-2''-sulfo-phenyl]-formazan durch 79,1 Teile N-(2-Hydroxy-4-sulfo-phenyl)-N'-(2'-carboxy-4'-sulfo-phenyl)-ms-[4''-(3''',5'''-difluor-2''',4''',6'''-triazinyl-amino)-2''-sulfo-phenyl]-formazan, so erhält man ebenfalls wertvolle erfindungsgemässe Farbstoffe.

Beispiel 36:

Zu einer wässrigen Anschlammung von 81,4 Teilen der N,N'-Bis-(3,5-dichlor-2,4,6-triazinyl)-Verbindung der 7-(5'-Amino-2'-sulfo-phenyl-azo)-1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure gibt man bei 0-5° eine wässrige Anschlammung von 52 Teilen α -Carbonsäure- β -chloräthylsulfonyl-äthylamin-hydrochlorid. Darauf erwärmt man auf 30-40%, hält diese Temperatur 3-4 Stunden und lässt gleichzeitig portionsweise eine Lösung von 100 Teilen 2-normaler Sodalösung hinzutropfen, um den pH-Wert auf 4,0-4,5 zu halten. Wenn der pH-Wert konstant bleibt, ist die Umsetzung beendet. Der erhaltene blautichig rote Reaktivfarbstoff wird entweder bei 55-60° im Vakuum eingedampft oder mit Natriumchlorid abgeschieden. Er hat folgende Konstitution:



Zu der als Ausgangsfarbstoff dienenden N,N'-Bis-(3,5-dichlor-2,4,6-triazinyl)-Verbindung der 7-(5'-Amino-2'-sulfo-phenyl-azo)-1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure gelangt man auf folgendem Weg: Bei einer Temperatur von 0-5° und einem pH-Wert von 6-7 werden eine neutrale Lösung von 37,6 Teilen 2,4-Diamino-benzolsulfonsäure mit einer Anschlammung von 37,0 Teilen Cyanurchlorid und eine neutrale Lösung von 63,8 Teilen 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure mit einer Anschlammung von 37,0 Teilen Cyanurchlorid umgesetzt. Der pH-Wert von 6-7 wird in beiden Fällen durch Zutropfen von je 100 Teilen 2-normaler Sodalösung eingehalten. Die Diazokomponente 2-Amino-5-(3''',5'''-dichlor-2''',4''',6'''-triazinyl-amino)-benzol-sulfonsäure wird auf übliche Weise in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit bei 0-5° diazotiert und dann mit der Kupplungskomponente 1-(3''',5'''-Dichlor-2''',4''',6'''-triazinyl-amino)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure zum Monoazofarbstoff vereinigt.

Ähnlich wertvolle, erfindungsgemässe Reaktivfarbstoffe erhält man, wenn man zur Herstellung des Ausgangsfarbstoffes anstelle des Kondensationsproduktes von 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure mit Cyanurchlorid die Kondensationsprodukte der in Beispiel 1 genannten Kupplungskomponenten mit Cyanurchlorid einsetzt und im übrigen wie oben beschrieben verfährt.

Ersetzt man das als Diazokomponente für die Herstellung des Ausgangsfarbstoffes eingesetzte Kondensationsprodukt von 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure mit Cyanurchlorid durch die entsprechenden Kondensationsprodukte des Cyanurchlorids mit 2,5-Diaminobenzolsulfonsäure oder 2,5-Diaminobenzol-1,4-disulfonsäure und verfährt im übrigen wie oben beschrieben, so erhält man ebenfalls wertvolle erfindungsgemässe Farbstoffe.

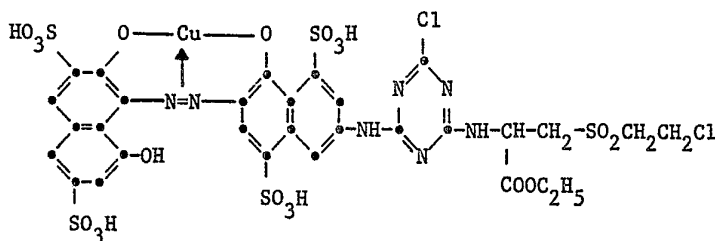
Beispiel 37:

Ersetzt man im Beispiel 36 die 26 Teile α -Carbonsäure- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid durch eine molare Menge des Hydrochlorids eines der im folgenden genannten Amine, so erhält man ebenfalls wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe:

β,γ -(Bis- β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid
 α -Carbonsäureäthylester- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-
 äthylamin-hydrochlorid
 β -Hydroxy- γ -(β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid.

Beispiel 38:

Ersetzt man bei den Beispielen 36 und 37 die 81,4 Teile N,N'-Bis-(3,5-dichlor-2,4,6-triazinyl)-Verbindung der 7-(5'-Amino-2'-sulfo-phenyl-azo)-1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure durch 78,1 Teile N,N'-Bis-(3,5-difluor-2,4,6-triazinyl)-Verbindung der 7-(5'-Amino-2'-sulfo-phenyl-azo)-1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, so erhält man ebenfalls wertvolle erfindungsgemässe Farbstoffe.



wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, filtriert und im Vakuum bei 60° getrocknet.

Der als Ausgangsmaterial verwendete Kupferkomplexfarbstoff wird auf folgende Weise nach den Angaben der deutschen Patentschrift 11 17 235 hergestellt:

81,8 Teile des o-Benzolsulfonyl-esters der 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure werden diazotiert und mit 72,2 Teilen 2-Acetamino-5-naphthol-4,8-disulfonsäure sodaalkalisch gekuppelt. Der erhaltene Monoazofarbstoff wird in bekannter Weise durch oxydative Kupferung mit Kupfersulfat und Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung in den Kupferkomplex übergeführt und dann durch Hydrolyse die Benzolsulfonyl- und Acetylgruppe abgespalten.

Ersetzt man bei der Herstellung des Ausgangsfarbstoffes die Diazokomponente durch molare Mengen der nachstehenden Diazokomponenten und verfährt im übrigen nach der oben beschriebenen Weise, so erhält man ebenfalls wertvolle erfindungsgemässe Farbstoffe:

1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure-o-benzolsulfonylester
 1-Amino-8-naphthol-4,7-disulfonsäure-o-benzolsulfonylester
 2-Amino-naphthalin-4,8-disulfonsäure
 2-Amino-6-nitro-naphthalin-4,8-disulfonsäure
 2-Amino-naphthalin-4,6,8-trisulfonsäure
 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure
 2-Amino-naphthalin-8-sulfonsäure

Ersetzt man bei der Herstellung des Ausgangsfarbstoffes die Kupplungskomponente 2-Acetamino-5-naphthol-4,8-disulfonsäure durch molare Mengen der N-Acetylverbindung der folgenden Kupplungskomponenten, so erhält man weiterhin wertvolle erfindungsgemässe Farbstoffe:

2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure
 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure
 2-Amino-5-naphthol-1,7-disulfonsäure
 2-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure.

Beispiel 40:

Ersetzt man im Beispiel 39 die 28 Teile α -Carbonsäure-äthylester- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid

Beispiel 39:

Zu einer Anschlammung von 18,5 Teilen Cyanurchlorid, die in 70 Teilen Aceton warm gelöst und unter Rühren auf 300 Teile Eis gegeben wurden, lässt man eine neutrale Lösung von 72,8 Teilen des kupferkomplexes des Farbstoffes 6-Amino-1,2',8'-trihydroxy-2,1'-azonaphthalin-3',4,6'-8-tetra-sulfonsäure in 400 Teilen Wasser bei 0-5° hinzufließen. Die bei der Umsetzung gebildete Salzsäure wird durch Zutropfen von 50 Teilen 2-normaler Natronlauge neutralisiert (pH-Wert 5,5-6,5). Darauf werden 28 Teile α -Carbonsäureäthylester- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid als Pulver hinzugegeben. Man erwärmt in ca. 1/2 Stunde auf 40° und hält diese Temperatur 3 Stunden. Gleichzeitig wird durch Zugabe von 17 g Natriumbicarbonat der pH-Wert auf 4,0-4,5 gehalten. Der erhaltene blaue Reaktivfarbstoff der Formel

durch eine molare Menge des Hydrochlorids eines der im folgenden genannten Amine, so erhält man ebenfalls wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe:

β,γ -(Bis- β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid
 α -Carbonsäure- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid
 β -Hydroxy- γ -(β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid.

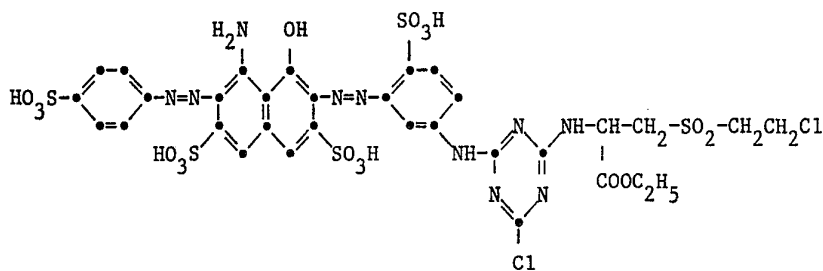
Beispiel 41:

Ersetzt man im Beispiel 39 und 40 die 18,5 Teile Cyanurchlorid durch die molare Menge eines der im folgenden genannten Derivate des 1,3,5-Triazines, so erhält man ebenfalls wertvolle erfindungsgemässe Farbstoffe:

Tribromtriazin
 Trifluortriazin
 Trisulfotriazin
 Tris-methylsulfonyltriazin
 Tris-äthylsulfonyltriazin
 Tris-phenylsulfonyltriazin
 Dichlorfluortriazin
 Chlor-disulfotriazin
 Chlor-bis-methylsulfonyltriazin.

Beispiel 42:

70,2 Teile des Diazofarbstoffes 1-Amino-2-(4'-sulfo-phenylazo)-7-(2''-sulfo-5''-amino-phenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure werden in Form einer neutralen Lösung bei 0-5° mit einer Anschlammung von 18,5 Teilen Cyanurchlorid umgesetzt, welche in 110 Teilen Aceton gelöst und mit 250 Teilen Eis wieder gefällt wurden. Die Umsetzung erfolgt bei pH 6,0-6,5, wobei die Einhaltung des pH-Wertes durch Zutropfen von 50 Teilen 2-normaler Sodalösung erfolgt. Anschliessend werden 28 Teile α -Carbonsäureäthylester- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid als Pulver zugegeben, auf 30-40° erwärmt und dabei der pH-Wert durch Zutropfen von 100 Teilen 2-normaler Sodalösung auf 4,0-4,5 gehalten. Der erhaltene Farbstoff der Konstitution:



wird durch Aussalzen oder durch Sprühtrocknung isoliert.

Der als Ausgangsmaterial dienende Disazofarbstoff kann auf folgende Weise hergestellt werden:

Die Diazoverbindung von 34,6 Teilen Sulfanilsäure wird in der ersten Stufe in saurem Medium bei pH 2–4 mit 63,8 Teilen 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure und dann in der zweiten Stufe soda-alkalisch mit der Diazoverbindung von 46,0 Teilen 2-Amino-4-acetamino-benzol-sulfonsäure gekuppelt. Die Acetylgruppe des Disazofarbstoffes wird in Gegenwart von überschüssiger Natronlauge unter Erwärmen auf 90–100° verseift.

Ähnliche wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe erhält man, wenn man anstelle des als Ausgangsfarbstoff eingesetzten Disazofarbstoffes die folgenden Farbstoffe einsetzt und im übrigen wie oben beschrieben verfährt.

1-Amino-2-(2'-sulfo-phenylazo)-7-(2''-sulfo-5-amino-phenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure
 1-Amino-2-(2',4'-disulfo-phenylazo)-7-(2''-sulfo-5''-amino-phenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure
 1-Amino-2-(2',5'-di-sulfo-phenylazo)-7-(2'-sulfo-5''-amino-phenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure
 1-Amino-2-(4'-sulfo-phenylazo)-7-(2''-sulfo-4''-amino-phenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure
 1-Amino-2-(2',5'-disulfo-phenylazo)-7-(2''-sulfo-4''-amino-phenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure
 1-Amino-2-(2'-sulfo-4'-aminophenylazo)-7-(4''-sulfo-phenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure
 1-Amino-2-(2'-sulfo-4'-aminophenylazo)-7-(2'',5''-di-sulfo-phenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure
 1-Amino-2-(2',5'-disulfo-4-amino-phenylazo)-7-phenylazo-8-naphthol-3,6-disulfonsäure
 1-Amino-2-(2'-sulfo-5'-aminophenylazo)-7-(4''-sulfo-phenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure
 1-Amino-2-(2'-sulfo-5'-aminophenylazo)-7-(2''-sulfo-phenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure
 1-Amino-2-(2'-sulfo-5'-aminophenylazo)-7-(2'',5''-disulfo-phenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure.

Ersetzt man in der Herstellung der oben genannten Disazofarbstoffe die 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure durch die 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure, und verfährt im übrigen wie oben beschrieben, so erhält man ebenfalls wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe.

Beispiel 43:

Ersetzt man im Beispiel 42 die 28 Teile α -Carbonsäureäthylester- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid durch eine molar Menge des Hydrochlorids eines der im folgenden genannten Amine, so erhält man ebenfalls wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe:

β,γ -(bis- β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid
 α -Carbonsäure- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid
 β -Hydroxy- γ -(β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid.

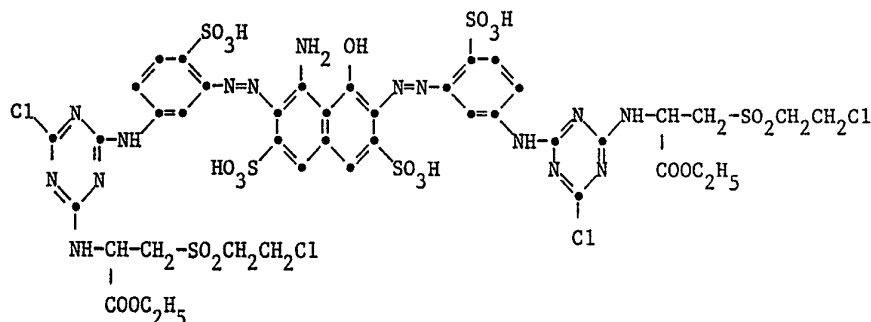
Beispiel 44:

Ersetzt man bei den Beispielen 42 und 43 die 18,5 Teile Cyanurchlorid durch die molare Menge eines der im folgenden genannten Derivate des 1,3,5-Triazins, so erhält man ebenfalls wertvolle erfindungsgemässe Farbstoffe:

Tribromtriazin
 Trifluortriazin
 Trisulfotriazin
 Tris-methylsulfonyltriazin
 Tris-äthylsulfonyltriazin
 Tris-phenylsulfonyltriazin
 Dichlorfluortriazin
 Chlor-disulfotriazin
 Chlor-bis-methylsulfonyltriazin.

Beispiel 45:

72,0 Teile des Disazofarbstoffes 1-Amino-2-(2'-sulfo-5'-amino-phenylazo)-7-(2''-sulfo-5''-amino-phenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure werden in Form einer neutralen Lösung bei 0–5° mit einer Anschlammung von 37 Teilen Cyanurchlorid umgesetzt, welche in 110 Teilen Aceton und mit 250 Teilen Eis wieder gefällt werden. Die Umsetzung erfolgt bei pH 6,0–6,5, wobei die Einhaltung des pH-Wertes durch Zutropfen von 100 Teilen 2-normaler Soda-lösung erfolgt. Anschliessend werden 56 Teile α -Carbonsäureäthylester- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid als Pulver zugegeben, auf 30 bis 40° erwärmt und dabei der pH Wert durch Zutropfen von 200 Teilen 2-normaler Sodalösung auf 4,5–5 gehalten. Der erhaltene Farbstoff der Konstitution



wird durch Aussalzen oder durch Sprühtrocknung isoliert.

Der als Ausgangsmaterial dienende Disazofarbstoff kann auf folgende Weise hergestellt werden:

Die Diazoverbindung von 46,0 Teilen 2-Amino-4-acetamino-benzol-sulfonsäure wird in der ersten Stufe in saurem Medium bei pH 2–4 mit 63,8 Teilen 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure und dann in der zweiten Stufen sodaalkalisch mit der Diazoverbindung von 46,0 Teilen 2-Amino-4-acetamino-benzol-sulfonsäure gekuppelt. Die Acetylgruppen des Disazofarbstoffes werden in Gegenwart von überschüssiger Natronlauge unter Erwärmen auf 90–100° verseift.

Ähnlich wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe erhält man, wenn man anstelle des als Ausgangsfarbstoff eingesetzten Diazofarbstoffs die folgenden Farbstoffe einsetzt und im übrigen wie oben beschrieben verfährt:

1-Amino-2-(2'-sulfo-4'-amino-phenyl-azo)-7-(2''-sulfo-4''-aminophenyl-azo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure
1-Amino-2-(2',5'-disulfo-4'-amino-phenylazo)-7-(2'',5''-disulfo-4''-amino-phenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure
1-Amino-2-(2',4'-disulfo-5'-amino-phenylazo)-7-(2'',4''-disulfo-5''-amino-phenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure.

Ersetzt man in der Herstellung der oben genannten Disazofarbstoffe die 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure durch die 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure, und verfährt im übrigen wie oben beschrieben, so erhält man ebenfalls wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe.

Beispiel 46:

Ersetzt man im Beispiel 44 die 28 Teile α -Carbonsäure-äthylester- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid durch eine molare Menge des Hydrochlorids eines der im folgenden genannten Amine, so erhält man ebenfalls wertvolle, erfindungsgemässe Farbstoffe:

β , γ -(Bis- β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid
 α -Carbonsäure- β -(β' -chloräthylsulfonyl)-äthylamin-hydrochlorid
 β -Hydroxy- γ -(β' -chloräthylsulfonyl)-propylamin-hydrochlorid.

Beispiel 47:

Ersetzt man im Beispiel 44 und 45 die 18,5 Teile Cyanurchlorid durch die molare Menge eines der im folgenden genannten Derivate des 1,3,5-Triazins, so erhält man ebenfalls wertvolle erfindungsgemässe Farbstoffe:

Tribromtriazin
Trifluortriazin
Trisulfotriazin
Tris-methylsulfonyltriazin
5 Tris-äthylsulfonyltriazin
Tris-phenylsulfonyltriazin
Dichlorfluortriazin
Chlor-disulfotriazin
Chlor-bis-methylsulfonyltriazin.

10

Färbevorschrift I

2 Teile des gemäss Beispiel 1 erhaltenen Farbstoffes werden in 400 Teilen Wasser gelöst; dazu gibt man 1500 Teile einer Lösung, die pro Liter 53 g Natriumchlorid enthält. In dieses Färbebad geht man bei 40 °C mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein. Nach 45 Minuten werden 100 Teile einer Lösung, die pro Liter 16 g Natriumhydroxyd und 20 g kalziniertes Soda enthält, zugegeben. Die Temperatur des Färbebades wird weitere 45 Minuten bei 40 °C gehalten. Danach wird die gefärbte Ware gespült, während einer Viertelstunde mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Färbevorschrift II

25 2 Teile des gemäss Beispiel 1 erhaltenen Reaktivfarbstoffes werden in 400 Teilen Wasser gelöst; dazu gibt man 1500 Teile einer Lösung, die pro Liter 53 g Natriumchlorid enthält. In dieses Färbebad geht man bei 35 °C mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein. Nach 20 Minuten werden 100 Teile einer Lösung, die pro Liter 16 g Natriumhydroxyd und 20 g kalziniertes Soda enthält, zugegeben. Die Temperatur des Färbebades wird weitere 15 Minuten bei 35 °C gehalten. Danach wird die Temperatur innerhalb von 20 Minuten auf 60 °C erhöht. Die Temperatur wird weitere 35 Minuten bei 35 60 °C gehalten. Danach wird gespült, während einer Viertelstunde mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Färbevorschrift III

40 8 Teile des gemäss Beispiel 1 erhaltenen Reaktivfarbstoffes werden in 400 Teilen Wasser gelöst; dazu gibt man 1400 Teile einer Lösung, die pro Liter 100 g Natriumsulfat enthält. In dieses Färbebad geht man bei 25 °C mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein. Nach 10 Minuten werden 200 Teile einer Lösung, die pro Liter 150 g Trinatriumphosphat enthält, zugegeben. Danach wird die Temperatur des Färbebades innerhalb 10 Minuten auf 60 °C erhöht. Die Temperatur wird weitere 90 Minuten auf 60 °C gehalten. Danach wird gespült, während einer Viertelstunde mit einem nichtionogenen 50 Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.