CH 636 632 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 09 B 45/14

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

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11) 636 632

(21) Gesuchsnummer: 9582/77

(22) Anmeldungsdatum: 04.08.1977

(30) Priorität(en): 08.10.1976 LU 75958
07.02.1977 LU 76713

(24) Patent erteilt: 15.06.1983

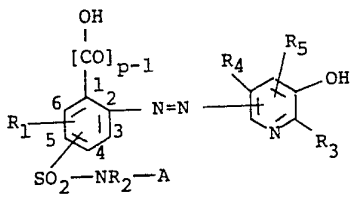
(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.06.1983

(73) Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

(72) Erfinder:
Dr. Gerhard Back, Lörrach (DE)
Dr. Alfred Fasciati, Bottmingen

(54) Neues Verfahren zur Herstellung von Schwermetallkomplexen.

(57) Ein neues Verfahren zur Herstellung von Schwermetallkomplexen in Substanz von Azoverbindungen der Formel



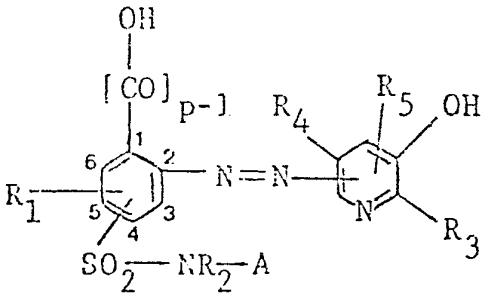
(1)

worin A ein gegebenenfalls substituierter Carboxy- oder Sulfophenylrest oder ein Carboxy- oder Sulfonaphthylrest ist, p 1 oder 2 bedeutet, R_1 Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro, Alkyl, Alkoxy, Aryloxy oder Acylamino, R_2 Wasserstoff oder Alkyl, R_3 Hydroxy oder Amino, R_4 Wasserstoff, Chlor, Brom, Cyano, Amino, mit 1 oder 2 Alkylresten substituiertes Amino, Arylamino, Morpholino, Pyrrolidino, Piperidino, Mercapto, Alkylthio, Arylthio, Sulfo oder Arylsulfonyl und R_5 Wasserstoff, Chlor oder Brom ist, und wobei der eine der Reste R_1 und $-SO_2-NR_2-A$ in 4-Stellung, der andere in 5- oder 6-Stellung an den Benzolring gebunden ist, und wobei R_1 nur dann Wasserstoff sein darf, wenn R_3 Amino ist, welches dadurch gekennzeichnet, ist, dass man eine Azoverbindung der Formel (1) im Verhältnis 1:1 oder 2:1 mit kupfer-, nickel, chrom- oder kobaltabgebenden Mitteln umsetzt und, sofern R_4 Chlor oder Brom ist, den Metallkomplex gegebenenfalls mit Ammoniak, einem Alkyl- oder Arylamin, Morpholin, Pyrrolidin, Piperidin, einem Alkalisulfid, -cyanid, -sulfit oder -arylsulfinat oder mit einem Alkyl- oder Arylmercaptan und, sofern R_5 Wasserstoff bedeutet, den Farbstoff gegebenenfalls mit Chlorierungs- oder Bromierungsmittel behandelt, und gegebenenfalls den erhaltenen 1:1-Chromkomplex im Verhältnis 1:1 mit einer anderen metallisierbaren Azoverbindung reagieren lässt.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Farbstoffe eignen sich zum Färben und Bedrucken von Polyamidmaterialien, wie z.B. Wolle und insbesondere synthetische Polyamide. Die Farbstoffe werden nach den üblichen Verfahren, z.B. aus essigsaurem bis neutralem Bad gefärbt und ergeben echte grünblaue bis violette Färbungen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Schwermetallkomplexen in Substanz von Azoverbindungen der Formel



(1)

worin A ein gegebenenfalls substituiertes Carboxy- oder Sulfophenylrest oder ein Carboxy- oder Sulfonaphtylrest ist, p 1 oder 2 bedeutet, R_1 Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro, Alkyl, Alkoxy, Aryloxy oder Acylamino, R_2 Wasserstoff oder Alkyl, R_3 Hydroxy oder Amino, R_4 Wasserstoff, Chlor, Brom, Cyano, Amino, mit 1 oder 2 Alkylresten substituiertes Amino, Arylamino, Morpholino, Pyrrolidino, Piperidino, Mercapto, Alkylthio. Arylthio, Sulfo oder Arylsulfonyl und R_5 Wasserstoff, Chlor oder Brom ist und wobei der eine der Reste R_1 und $-SO_2-NR_2-A$ in 4-Stellung, der andere in 5- oder 6-Stellung an den Benzolring gebunden ist, und wobei R_1 nur dann Wasserstoff sein darf, wenn R_3 Amino ist, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Azoverbindung der Formel (1) im Verhältnis 1:1 oder 2:1 mit schwermetallabgebenden Mitteln umsetzt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man erhaltene Verbindungen der Formel (1), worin R_4 Chlor oder Brom ist, durch Umsetzung mit Ammoniak, Mono- oder Dialkylamin, Arylamin, Morpholin, Pyrrolidin oder Piperidin in eine Verbindung der Formel (1) überführt, worin R_4 Amino, mit 1 oder 2 Alkylresten substituiertes Amino, Arylamino, Morpholino, Pyrrolidino oder Piperidino bedeutet.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man erhaltene Verbindungen der Formel (1), worin R_4 Chlor oder Brom ist, durch Umsetzung mit Alkalisulfid, Alkalisulfit, Alkaliarylsulfinat oder Alkyl- oder Arylmercaptan in eine Verbindung der Formel (1) überführt, worin R_4 Mercapto, Sulfo, Arylsulfonyl, Alkylthio beziehungsweise Arylthio bedeutet.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man erhaltene Verbindungen der Formel (1), worin R_4 Chlor oder Brom ist, durch Umsetzung mit Alkalicyanid in eine Verbindung der Formel (1) überführt, worin R_4 Cyano bedeutet.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man erhaltene Verbindungen der Formel (1), worin R_5 Wasserstoff ist, durch Umsetzung mit Chlorierungs- oder Bromierungsmitteln, in eine Verbindung der Formel (1) überführt, worin R_5 Chlor oder Brom bedeutet.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass man von einer Azoverbindung ausgeht, worin R_4 Wasserstoff bedeutet.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Azoverbindung der Formel (1) im Verhältnis 1:1 mit einem kupfer- oder nickelabgebenden Mittel umsetzt.

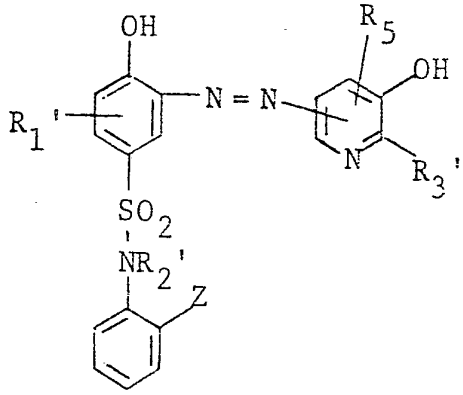
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Azoverbindung der Formel (1) im Verhältnis 2:1 mit einem nickel- oder kobaltabgebenden Mittel umsetzt.

9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man von einer Azoverbindung der Formel (1) ausgeht, worin p=1 ist.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man von einer Azoverbindung der Formel (1) ausgeht, worin A ein gegebenenfalls mit Chlor, Brom, C_1–C_4-Alkyl, C_1–C_4-Alkoxy oder Acylamino substituierter Carboxy oder Sulfophenylrest ist.

11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man von einer Azoverbindung der Formel (1) ausgeht, worin A ein gegebenenfalls mit Chlor, Methyl, Methoxy oder Acetylamino substituierter Carboxy- oder Sulfophenylrest ist.

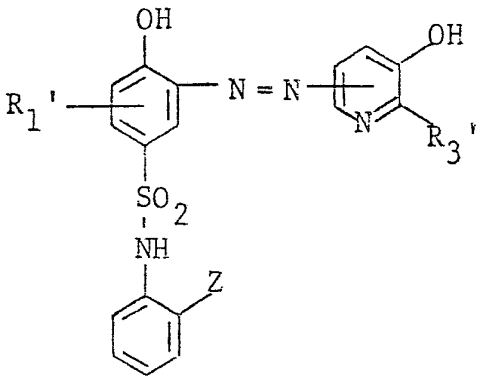
12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1, 5 bis 7 und 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Azoverbindung der Formel



(6)

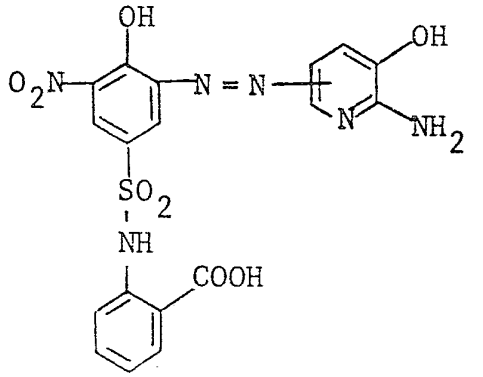
worin R_1' Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Nitro, R_2' Wasserstoff oder Methyl, R_3' die OH- oder NH_2-Gruppe, Z die Carboxy- oder Sulfogruppe und R_5 dasselbe wie in Anspruch 1 ist, im Verhältnis 1:1 mit einem kupfer- oder nikkelabgebenden Mittel umsetzt, wobei R_1' nur dann Wasserstoff sein darf, wenn R_3 Amino ist.

13. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichet, dass man Azofarbstoffe der Formel



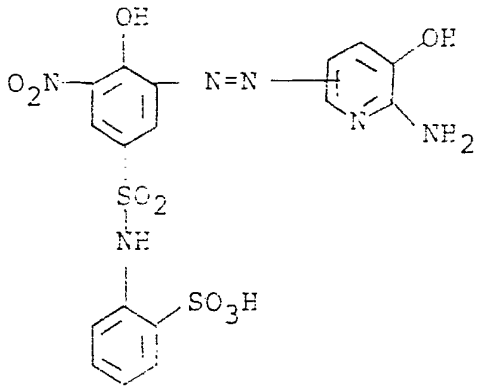
worin Z, R_1' und R_3' dasselbe wie in Anspruch 12 bedeuten, im Verhältnis 1:1 mit einem kupferabgebenden Mittel umsetzt.

14. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Azoverbindung der Formel



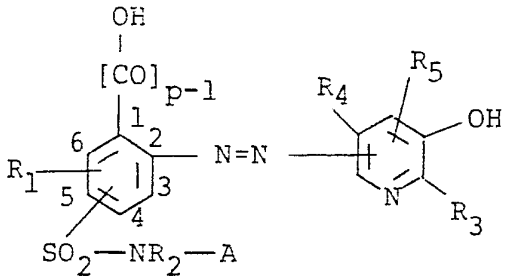
im Verhältnis 1:1 mit einem kupferabgebenden Mittel umsetzt.

15. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Azoverbindung der Formel



im Verhältnis 1:1 mit einem kupferabgebenden Mittel umsetzt.

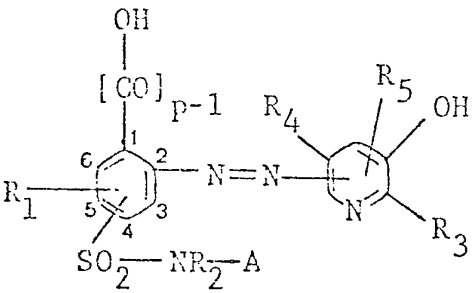
16. Verfahren zur Herstellung von 1:2-Chromkomplexen in Substanz, welche eine Azoverbindung der Formel



(1)

worin A ein gegebenenfalls substituierter Carboxy- oder Sulfophenylrest oder ein Carboxy- oder Sulfonaphthylrest ist, p 1 oder 2 bedeutet, R_1 Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro, Alkyl, Alkoxy, Aryloxy oder Acylamino, R_2 Wasserstoff oder Alkyl, R_3 Hydroxy oder Amino, R_4 Wasserstoff, Chlor, Brom, Cyano, Amino, mit 1 oder 2 Alkylresten substituiertes Amino, Arylamino, Morpholino, Pyrrolidino, Piperidino, Mercapto, Alkylthio, Arylthio, Sulfo oder Arylsulfonyl und R_5 Wasserstoff, Chlor oder Brom ist und wobei der eine der Reste R_1 und $-SO_2-NR_2-A$ in 4-Stellung, der andere in 5- oder 6-Stellung an den Benzolring gebunden ist, und wobei R_1 nur dann Wasserstoff sein darf, wenn R_3 Amino ist, und eine andere metallisierbare Azoverbindung enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man die Azoverbindung der Formel (1) im Verhältnis 1:1 mit einem chromabgebenden Mittel umsetzt und den erhaltenen 1:1-Chromkomplex im Verhältnis 1:1 mit einer anderen metallisierbaren Azoverbindung reagieren lässt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Schwermetallkomplexen in Substanz von Azoverbindungen der Formel



(1)

worin A ein gegebenenfalls substituierter Carboxy- oder Sulfophenylrest oder ein Carboxy- oder Sulfonaphthylrest ist, p 1 oder 2 bedeutet, R_1 Wasserstoff, Chlor, Brom, Nitro, Alkyl, Alkoxy, Aryloxy oder Acylamino, R_2 Wasserstoff oder Alkyl, R_3 Hydroxy oder Amino, R_4 Wasserstoff, Chlor, Brom, Cyano, Amino, mit 1 oder 2 Alkylresten substituiertes Amino, Arylamino, Morpholino, Pyrrolidino, Piperidino, Mercapto, Alkylthio, Arylthio, Sulfo oder Arylsulfonyl und R_5 Wasserstoff, Chlor oder Brom ist und wobei der eine der Reste R_1 und $-SO_2NR_2-A$ in 4-Stellung, der andere in 5- oder 6-Stellung an den Benzolring gebunden ist, und wobei R_1 nur dann Wasserstoff sein darf, wenn R_3 Amino ist.

Als Substituenten des Restes A kommen vor allem Chlor, Brom, Nitro-, Trifluormethyl-, Alkyl-, Alkoxy- und Acylaminogruppen in Frage.

Mit «Alkyl», «Alkoxy» und «Acylamino» sind hierin vor allem niedrigmolekulare Reste gemeint, insbesondere solche mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Der Begriff «Acylamino» bezeichnet hierin vor allem Alkanoylamino und Alkoxycarbonylamino. Solche Reste sind z.B. Methyl, Äthyl, Isopropyl, Methoxy, Acetylamino, Methoxycarbonylamino oder Propionylamino. Der Begriff «Aryl» bezeichnet vor allem den Phenylrest sowie mit Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Nitro substituierte Phenylreste.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Azoverbindung der Formel (1) mit schwermetallabgebenden Mitteln und, sofern R_4 Chlor oder Brom ist, den Metallkomplex gegebenenfalls mit Ammoniak, einem Alkyl- oder Arylamino, Morpholin, Pyrrolidin, Piperidin, einem Alkalisulfid-, -cyanid, -sulfit oder -arylsulfinat oder mit einem Alkyl- oder Arylmercaptan umsetzt und, sofern R_5 Wasserstoff bedeutet, den Farbstoff gegebenenfalls mit Chlorierungs- oder Bromierungsmitteln behandelt.

Geeignete Schwermetalle sind vor allem Kupfer, Nickel, Kobalt oder Chrom. Man verwendet die üblichen Salze oder Komplexverbindungen dieser Metalle wie z.B. Kupfersulfat, Kupferacetat, Kupferkomplexe aliphatischer Aminocarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Di- oder Tricarbonsäuren oder aromatischer Hydroxycarbonsäuren wie des Glykokolls, der Milchsäure, Oxalsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, und vor allem der Weinsäure; Nickelsulfat, Kobalt-II-sulfat, Kobalt-II-acetat, frisch gefälltes Kobalt-II-hydroxyd; Chrom-III-chlorid, Chrom-III-formiat sowie komplexe Chromverbindungen aliphatischer Dicarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren oder aromatischer Hydroxycarbonsäuren. Es können auch Chrom-(VI)-Verbindungen wie Alkalichromate verwendet werden, wenn das Reaktionsgemisch ein Reduktionsmittel (z.B. Butanol oder Glukose) enthält.

Die Umsetzung mit dem schwermetallabgebenden Mittel erfolgt nach üblichen Verfahren, je nach der Löslichkeit der Komponenten in verschiedenen Lösungsmitteln, wie z.B. Wasser, Äthanol, Formamid, Glykoläther, Pyridin u.a., gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, in schwach saurem bis alkalischem Medium und in der Weise, dass Metallkomplexe entstehen, die pro Molekül Azoverbindung ein oder ein halbes Atom Metall in komplexer Bindung enthalten. Man erhält auf diese Weise 1:1-Kupfer-, 1:1-Nickel-, 1:2-Nickel-, 1:1-Chrom-, 1:2-Chrom- und 1:2-Kobaltkomplexe.

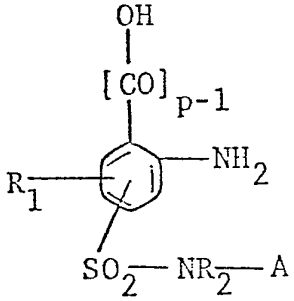
Die 1:1-Kupfer- und die 1:1-Nickelkomplexe der Farbstoffe der Formel (1) werden besonders bevorzugt.

Man arbeitet bei Raumtemperatur oder mit Vorteil in der Wärme, offen oder unter Druck, gegebenenfalls in Anwesenheit geeigneter Zusätze, wie z.B. von Salzen organischer Säuren, von Basen oder anderen, die Komplexbildung fördernden Mitteln. Die pH-Verhältnisse sind durch die Art des Metallisierungsverfahrens bestimmt; z.B. wird die Kupferung mit Kupfersulfat schwach sauer durchgeführt, mit Kupfertetramminsulfat jedoch alkalisch.

Im Falle von 1:2-Komplexen können beide Azofarbstoffe, die an dasselbe Metallatom gebunden sind, der Formel (1) entsprechen. Vorzugsweise handelt es sich dann um identische Verbindungen. Derartige symmetrische Komplexe haben als

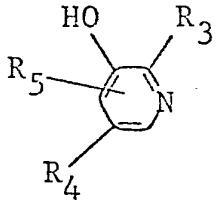
Metallatom Nickel oder insbesondere Kobalt. Einer der in 1:2-Komplexen vorhandenen Azofarbstoffe kann jedoch auch ein anderer metallisierbarer Farbstoff sein, in diesem Falle vorzugsweise ein sulfogruppenfreier Azofarbstoff. Geeignete Azofarbstoffe sind insbesondere diejenigen aus einer Diazokomponente der Aminophenolreihe und einer Kupplungskomponente der Phenol-, Naphtho-, Naphthylamin-, Acetessigsäureamid-, 5-Pyrazolon- oder 6-Hydroxypyridonreihe. Derartige einheitliche, asymmetrische Komplexe kommen vor allem im Falle von 1:2-Chromkomplexen in Betracht. Sie werden hergestellt, indem man zuerst nach bekannten Methoden den 1:1-Chromkomplex des einen Farbstoffes bildet und an diesen anschliessend das zweite Farbstoffmolekül anlagert. Dabei kann der 1:1-Chromkomplex sowohl mit dem Farbstoff der Formel (1) als auch mit der eine andere Kupplungskomponente als ein 3-Hydroxypyridin enthaltenden Azoverbindung hergestellt werden.

Die Ausgangsprodukte der Formel (1) sind neu und werden in üblicher Weise hergestellt, indem man ein Amin der Formel



(2)

diazotiert und mit einer Kupplungskomponente der Formel



(3)

kuppelt. Die Symbole R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, p und A bedeuten hierin dasselbe wie in Formel (1).

Als Kupplungskomponenten verwendet man vor allem 2-Amino-3-hydroxypyridin und 2,3-Dihydroxypyridin. Weitere geeignete Kupplungskomponenten sind das 2,3-Dihydroxy-5-chlor- und -5-brompyridin sowie insbesondere die aus diesen Verbindungen durch Austausch des Halogenatoms gegen eine Cyano-, Amino-, Alkylamino-, Arylamino-, Mercapto-, Alkylthio-, Arylthio-, Sulfo- oder Arylsulfonylgruppe erhältlichen Verbindungen. Das Halogenatom in 5-Stellung kann erst nach der Azokupplung, jedoch vor oder nach der Metallisierung ausgetauscht werden.

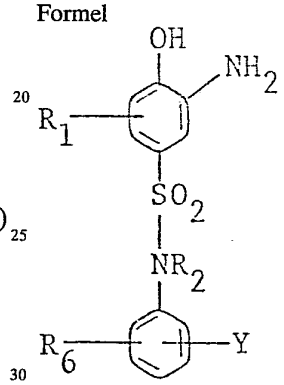
Ein Austausch lässt sich z.B. durchführen mit Natriumcyanid, Ammoniak, Äthylamin, Butylamin, Dimethylamin, Äthanolamin, Benzylamin, Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, Anilin, p-Anisidin, Anthranilsäure, p-Aminoacetanilid, Thioglykol, Thiophenol, Thio-2-naphthol, Thiosalicylsäure, Natriumsulfit sowie mit den Natriumsalzen aromatischer Sulfinsäuren wie z.B. der p-Toluolsulfinsäure.

Die Umsetzung erfolgt zweckmässig in wässeriger Lösung, bei schwach saurer bis schwach alkalischer Reaktion, gegebenenfalls unter mässigem Erwärmen.

Ist R_5 Wasserstoff und soll dieser durch Chlor oder Brom ersetzt werden, so kann sowohl der metallfreie Azofarbstoff wie auch der Metallkomplex mit Chlorierungs- oder Bromierungsmitteln umgesetzt werden. Die Halogenierung wird in wasserfreien, organischen Lösungsmitteln, z.B. in Glykoläthern, durchgeführt und als Halogenierungsmittel verwendet man vor allem Chlor und Brom. Man arbeitet zweckmässig unter den in der DOS 2 450 911 angegebenen Verfahrensbedingungen und mit den dort genannten Lösungsmitteln und Halogenierungsmitteln.

Als Diazokomponente kommen alle möglichen Carboxyphenylsulfamide, Sulfophenylsulfamide, Carboxynaphthylsulfamide und Sulfonapthylsulfamide aus der Reihe der 1-Hydroxy- oder 1-Carboxy-2-aminobenzol-sulfonsäuren in Betracht. Bevorzugt sind vor allem die 1-Hydroxy-2-aminobenzolsulfophenylamide. Der Sulfophenylamidrest kann dabei die Sulfogruppe in o-, m- oder p-Stellung tragen. Die Sulfanilidcarbonsäure- oder Sulfnaphthylamidcarbonsäuregruppe kann in 4-, 5- oder 6-Stellung des 1-Hydroxy- bzw. 1-Carboxy-2-aminobenzolrestes stehen, der ausserdem noch einen weiteren nicht-ionogenen Substituenten tragen kann. In diesem Falle steht entweder die Sulfamidgruppe oder der weitere Substituent in 4-Stellung.

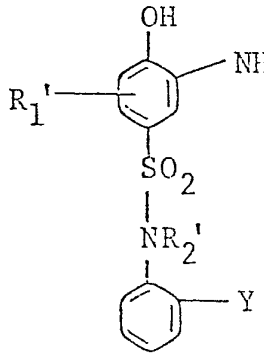
Von besonderem Interesse sind Diazokomponenten der Formel



(4)

worin Y die Carboxy- oder Sulfogruppe bedeutet, R_1 und R_2 die bei Formel (1) angegebene Bedeutung haben und R_6 Wasserstoff, Chlor, Brom, C_1–C_4-Alkyl, C_1–C_4-Alkoxy oder Acylamino, insbesondere C_1–C_4-Alkanoylamino bedeutet. Vorzugsweise ist R_6 Wasserstoff oder Chlor.

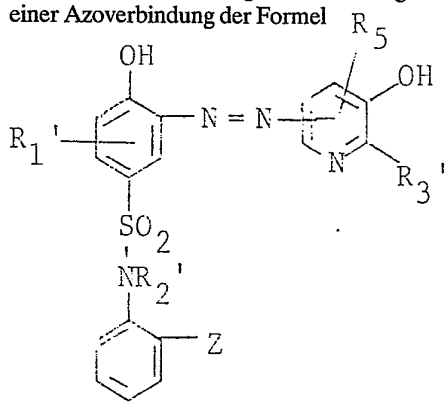
Die wichtigsten Diazokomponenten entsprechen der Formel



(5)

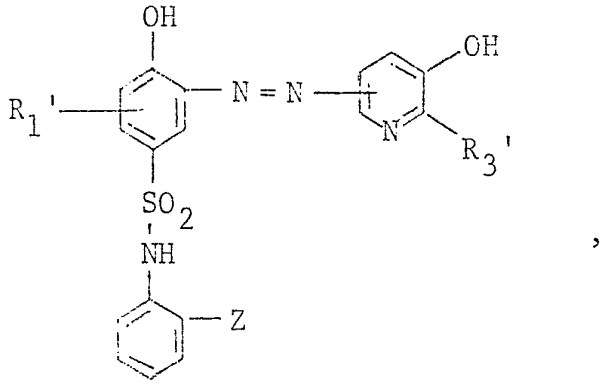
worin Y die Carboxy- oder Sulfogruppe bedeutet, R_1' Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Nitro oder Acetylamino und R_2' Methyl oder vor allem Wasserstoff ist.

Nach einem bevorzugten Verfahren geht man entweder von einer Azoverbindung der Formel



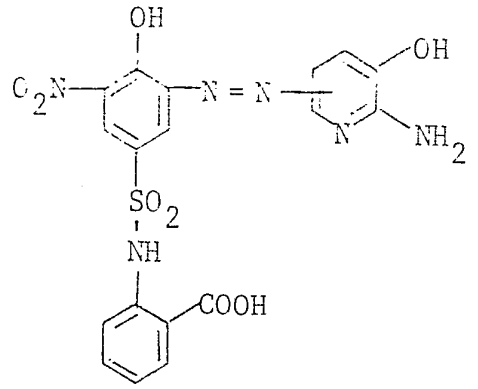
(6)

worin R_1' Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Nitro, R_2' Wasserstoff oder Methyl, R_3' die OH- oder NH_2-Gruppe, Z die Carboxy- oder Sulfogruppe und R_5 dasselbe wie in Formel (1) ist, und wobei R_1' nur dann Wasserstoff sein darf, wenn R_3' Amino ist, aus und setzt diese Verbindung im Verhältnis 1:1 mit einem kupfer- oder nickelabgebenden Mittel um, oder man geht von einer Azoverbindung der Formel

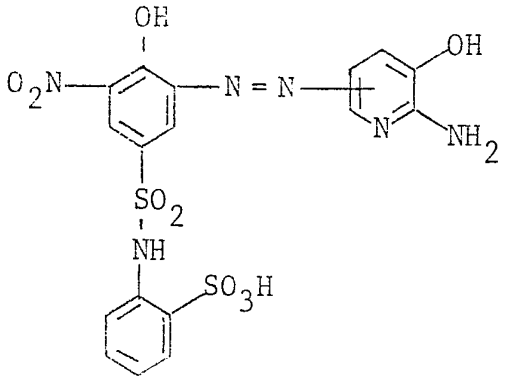


worin Z, R_1' und R_3' dasselbe wie in Formel (6) bedeuten, aus und setzt diese Verbindung im Verhältnis 1:1 mit einem kupferabgebenden Mittel um.

Nach einem besonders bevorzugten Verfahren geht man entweder von einer Azoverbindung der Formel



aus und setzt diese Verbindung im Verhältnis 1:1 mit einem kupferabgebenden Mittel um, oder man geht von einer Azoverbindung der Formel



aus und setzt diese Verbindung im Verhältnis 1:1 mit einem kupferabgebenden Mittel um.

Ähnliche Farbstoffe wie die erfindungsgemässen Farbstoffe werden in der US-Patentschrift 3 971 738 beschrieben und betreffen Kupfer- oder Nickelkomplexe von Azofarbstoffen mit der 2-Hydroxy-4- oder -5-(2'-carboxyphenyl-aminosulfonyl)-anilin-Diazokomponente und der 5-Brom-2,3-dihydroxypyridin-Kupplungskomponente. Die erfindungsgemässen Farbstoffe mit dieser Kupplungskomponente unterscheiden sich von den vorbekannten Farbstoffen dadurch, dass die Diazokomponente weitere Substituenten wie Chlor, Brom, Nitro, Alkyl, Alkoxy, Aryloxy oder Acylamino zwecks Abwandlung der Eigenschaften der Farbstoffe enthält.

Die neuen Farbstoffe eignen sich zum Färben und Bedrucken von Polyamidmaterialien, wie z.B. Wolle, Seide, Leder, und insbesondere synthetische Polyamide. Die Farbstoffe werden nach den üblichen Verfahren, z.B. aus essigsaurem bis neutralem Bad gefärbt. Sofern es sich um Metallkomplexe mit 2 und mehr Sulfogruppen handelt, wird dem Färbebad zweckmässig ein Egalisierhilfsmittel zugesetzt.

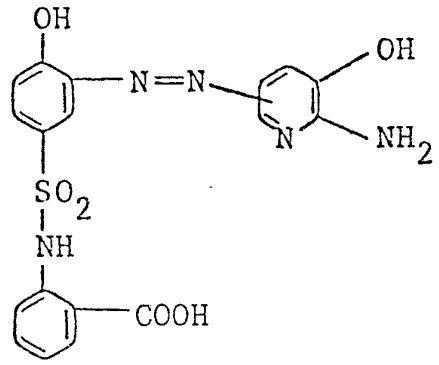
Die mit den neuen Farbstoffen erhältlichen Färbungen und Drucke zeichnen sich durch gute Nassechtheiten (z.B. Wasch-, Walk-, Schweiss-, Heisswasserechtheit), durch Säure- und Alkalibeständigkeit, gute Reibechtheit und Lichtechtheit aus. Die Farbstoffe haben ein gutes Zieh- und Aufbauvermögen, eine gute Stabilität, besonders auch in Gegenwart von Säure und ergeben egale Färbungen. Sie zeigen sehr reine, brillante Nuancen und ändern in der Regel ihr Aussehen am Kunstlicht nicht. Sie eignen sich insbesondere auch zum Färben in Kombination mit anderen Farbstoffen, sowohl mit metallhaltigen wie metallfreien.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile Gewichtsteile, Prozente Gewichtsprozente und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

Die Lösung von 30,8 Teilen 1-Oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure-N-2'-carboxyphenylamid in 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 40%iger Natronlauge wird mit 25 Teilen 4n-Natriumnitritlösung vermischt und unter Rühren zur Mischung aus 45 Teilen 30%iger Salzsäure und 150 Teilen Eiswasser getropft.

Die dabei erhaltene, gelbe Suspension der Diazoniumverbindung wird mit 15%iger Natronlauge annähernd neutralisiert und mit der Lösung von 11,2 Teilen 2-Amino-3-hydroxypyridin in 100 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird durch Eintragen von 15 Teilen Calciumhydroxyd alkalisch gestellt, wobei sogleich die Kupplung zum violetten Monoazofarbstoff der folgenden, mutmasslichen Konstitution einsetzt.



Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Ansäuern mit 50 Teilen 30%iger Salzsäure ausgefällt, durch Filtration isoliert und mit 5%iger Salzsäure gewaschen.

Die 42,9 Teilen Monoazofarbstoff der obigen Konstitution entsprechende Menge Filterpaste wird mit 500 Teilen Heisswasser verrührt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Bei einer Temperatur von 65 bis 70 °C werden unter Rühren 25 Teile Kupfersulfat-pentahydrat in Form einer 20%igen Lösung zugetropft, wobei durch gleichzeitiges Zugeben von 15%iger Natronlauge stets ein Bereich von pH 8 bis 9 eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blau entsteht sofort der 1:1-Kupferkomplex des Monoazofarbstoffes. Sobald die Metallisierung beendet ist, wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtrieren isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und im Vaku-

um bei 90 °C getrocknet. Der neue Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkles, in Wasser mit blauem Farbton leichtlösliches Pulver vor und färbt Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bad in reinen Blautönen von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Wird die Metallisierung des Monoazofarbstoffes unter den gleichen Bedingungen mit 28 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat anstelle von Kupfersulfat vorgenommen, so entsteht der entsprechende 1:1-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern in echten, rotstichig blauen Tönen färbt.

Mit nur 14 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat entsteht bei sonst unveränderten Metallisierungsbedingungen der entsprechende 1:2-Nickelkomplex, der Polyamidfasern aus schwach saurem Bad in noch deutlich rotstichigeren Blautönen färbt.

Zur Herstellung der Diazotierungskomponenten wird nach bekanntem Verfahren erhältliches 2-Nitro-1-chlorbenzol-4-sulfonsäurechlorid mit Anthranilsäure umgesetzt, darauf das Halogen des entstandenen 2-Nitro-1-chlorbenzol-4-sulfonsäureanthranils durch Kochen mit wässriger Natriumhydroxydlösung in die Hydroxygruppe überführt und anschliessend die Nitrogruppe mit Natriumsulfidlösung zur Aminogruppe reduziert.

Beispiel 2

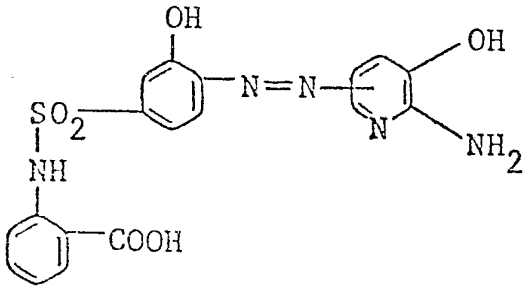
42,9 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 1 beschrieben ist, werden mit 300 Teilen Heisswasser angeschlämmt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Unter Einhalten einer Temperatur von 80 bis 85 °C werden 14,1 Teile kristallisiertes Kobalt-II-sulfat in Form einer 25%igen Lösung zugegeben, wobei durch Zutropfen von 15%iger Natronlauge stets alkalische Reaktion eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Grünblau bildet sich sogleich der 1:2-Kobaltkomplex, der nach vollständiger Metallisierung durch Eintragen von Natriumchlorid und Neutralisieren mit 15%iger Salzsäure abgeschieden wird.

Nach Filtrieren, Waschen mit Natriumchloridlösung, Trocknen und Mahlen liegt der neue Komplexfarbstoff als leicht wasserlösliches, dunkles Pulver vor; er färbt Polyamidfasern und Wolle in grünstichigen Blautönen von sehr guter Lichtechtheit.

Beispiel 3

Die Lösung von 30,8 Teilen 1-Oxy-2-aminobenzol-5-sulfonsäure-N-2'-carboxyphenylamid in 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 40%iger Natronlauge wird mit 25 Teilen 4n-Natriumnitritlösung vermischt und unter Rühren zur Mischung aus 45 Teilen 30%iger Salzsäure und 150 Teilen Eiswasser getropft.

Die dabei erhaltene, gelbe Suspension der Diazoniumverbindung wird mit 15%iger Natronlauge annähernd neutralisiert und mit der Lösung von 11,2 Teilen 2-Amino-3-hydroxypyridin in 100 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird durch Eintragen von 15 Teilen Calciumhydroxyd alkalisch gestellt, wobei sogleich die Kupplung zum violetten Monoazofarbstoff der folgenden, mutmasslichen Konstitution erfolgt:



Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Ansäuern mit 50 Teilen 30%iger Salzsäure ausgefällt, durch Filtration isoliert und mit 5%iger Salzsäure gewaschen.

Die 42,9 Teilen Monoazofarbstoff der obigen Konstitution entsprechende Menge Filterpaste wird mit 500 Teilen Heisswasser verrührt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Bei einer Temperatur von 65 bis 70 °C werden unter Rühren 25 Teile Kupfersulfat-pentahydrat in Form einer 20%igen Lösung zugetropft, wobei durch gleichzeitiges Zugeben von 15%iger Natronlauge stets ein Bereich von pH 8 bis 9 eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blau entsteht sofort der 1:1-Kupferkomplex des Monoazofarbstoffes. Sobald die Metallisierung beendet ist, wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtrieren isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und im Vakuum bei 90 °C getrocknet.

Der neue Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkles, in Wasser mit blauem Farbton leichtlösliches Pulver vor und färbt Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bad in reinen, grünstichigen Blautönen von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Wird die Metallisierung des Monoazofarbstoffes unter den gleichen Bedingungen mit 28 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat anstelle von Kupfersulfat vorgenommen, so entsteht der entsprechende 1:1-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern in echten blauen Tönen färbt.

Zur Herstellung der in obigem Farbstoff verwendeten Diazotierungskomponente wird in bekannter Weise zugängliches Benzoxazolon-6-sulfonsäurechlorid mit Anthranilsäure umgesetzt und das erhaltene Sulfanthranilid mit 15%iger Natriumhydroxydlösung zum freien 2-Aminophenol verseift.

Beispiel 4

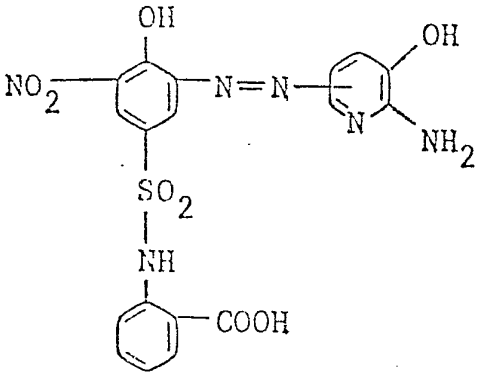
42,9 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 3 beschrieben ist, werden mit 300 Teilen Heisswasser angeschlämmt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Unter Einhalten einer Temperatur von 80 bis 85 °C werden 14,1 Teile kristallisiertes Kobalt-II-sulfat in Form einer 25%igen Lösung zugegeben, wobei durch Zutropfen von 15%iger Natronlauge stets alkalische Reaktion eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Grünblau bildet sich sogleich der 1:2-Kobaltkomplex, der nach vollständiger Metallisierung durch Eintragen von Natriumchlorid und Neutralisieren mit 15%iger Salzsäure abgeschieden wird.

Nach Filtrieren, Waschen mit Natriumchloridlösung, Trocknen und Mahlen liegt der neue Komplexfarbstoff als leicht wasserlösliches, dunkles Pulver vor; er färbt Polyamidfasern und Wolle in stark grünstichigen Blautönen von sehr guter Lichtechtheit.

Beispiel 5

Die Lösung von 35,3 Teilen 6-Nitro-1-oxy-2-Aminobenzol-4-sulfonsäure-N-2'-carboxyphenylamid in 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 40%iger Natronlauge wird mit 25 Teilen 4n-Natriumnitritlösung vermischt und unter Rühren zur Mischung aus 45 Teilen 30%iger Salzsäure und 150 Teilen Eiswasser getropft.

Die dabei erhaltene, gelbe Suspension der Diazoniumverbindung wird mit 15%iger Natronlauge annähernd neutralisiert und mit der Lösung von 11,2 Teilen 2-Amino-3-hydroxypyridin in 100 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird durch Eintragen von 15 Teilen Calciumhydroxyd alkalisch gestellt, wobei sogleich die Kupplung zum violetten Monoazofarbstoff der folgenden, mutmasslichen Konstitution einsetzt:



Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Ansäuern mit 50 Teilen 30%iger Salzsäure ausgefällt, durch Filtration isoliert und mit 5%iger Salzsäure gewaschen.

Die 47,4 Teilen Monoazofarbstoff der obigen Konstitution entsprechende Menge Filterpaste wird mit 500 Teilen Heisswasser verrührt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Bei einer Temperatur von 65 bis 70 °C werden unter Rühren 25 Teile Kupfersulfat-pentahydrat in Form einer 20%igen Lösung zugetropft, wobei durch gleichzeitiges Zugeben von 15%iger Natronlauge stets ein Bereich von pH 8 bis 9 eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blau entsteht sofort der 1:1-Kupferkomplex des Monoazofarbstoffes. Sobald die Metallisierung beendet ist, wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtrieren isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und im Vakuum bei 90 °C getrocknet.

Der neue Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkles, in Wasser mit blauem Farbton leichtlösliches Pulver vor und färbt Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bad in reinen grünstichigen Blautönen von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Wird die Metallisierung des Monoazofarbstoffes unter den gleichen Bedingungen mit 28 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat anstelle von Kupfersulfat vorgenommen, so entsteht der entsprechende 1:1-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern in echten blauen Tönen färbt.

Die Metallisierung mit nur 14 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat ergibt unter den gleichen Bedingungen den 1:2-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern aus schwach saurem Bad in echten, rotstichig blauen Tönen färbt.

Beispiel 6

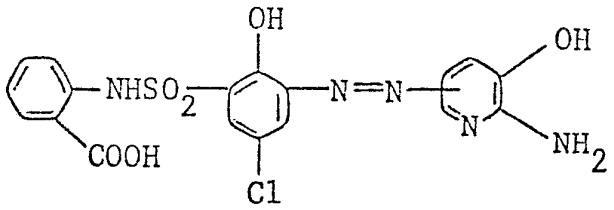
47,4 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 5 beschrieben ist, werden mit 300 Teilen Heisswasser angeschlämmt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Unter Einhalten einer Temperatur von 80 bis 85 °C werden 14,1 Teile kristallisiertes Kobalt-II-sulfat in Form einer 25%igen Lösung zugegeben, wobei durch Zutropfen von 15%iger Natronlauge stets alkalische Reaktion eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blaugrün bildet sich sogleich der 1:2-Kobaltkomplex, der nach vollständiger Metallisierung durch Eintragen von Natriumchlorid und Neutralisieren mit 15%iger Salzsäure abgeschieden wird.

Nach Filtrieren, Waschen mit Natriumchloridlösung, Trocknen und Mahlen liegt der neue Komplexfarbstoff als leicht wasserlösliches, dunkles Pulver vor; er färbt Polyamidfasern und Wolle in vollen Blaugrüntönen von sehr guter Lichtechtheit.

Beispiel 7

Die Lösung von 34,25 Teilen 4-Chlor-1-oxy-2-aminobenzol-6-sulfonsäure-N-2'-carboxyphenylamid in 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 40%iger Natronlauge wird mit 25 Teilen 4n-Natriumnitritlösung vermischt und unter Rühren zur Mischung aus 45 Teilen 30%iger Salzsäure und 150 Teilen Eiswasser getropft.

Die dabei erhaltene, gelbe Suspension der Diazoniumverbindung wird mit 15%iger Natronlauge annähernd neutralisiert und mit der Lösung von 11,2 Teilen 2-Amino-3-hydroxypyridin in 100 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird durch Eintragen von 15 Teilen Calciumhydroxyd alkalisch gestellt, wobei sogleich die Kupplung zum violetten Monoazofarbstoff der folgenden, mutmasslichen Konstitution einsetzt:



Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Ansäuern mit 50 Teilen 30%iger Salzsäure ausgefällt, durch Filtration isoliert und mit 5%iger Salzsäure gewaschen.

Die 46,35 Teilen Monoazofarbstoff der obigen Konstitution entsprechende Menge Filterpaste wird mit 500 Teilen Heisswasser verrührt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Bei einer Temperatur von 65 bis 70 °C werden unter Rühren 25 Teile Kupfersulfat-pentahydrat in Form einer 20%igen Lösung zugetropft, wobei durch gleichzeitiges Zugeben von 15%iger Natronlauge stets ein Bereich von pH 8 bis 9 eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blau entsteht sofort der 1:1-Kupferkomplex des Monoazofarbstoffes. Sobald die Metallisierung beendet ist, wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtrieren isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und im Vakuum bei 90 °C getrocknet.

Der neue Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkles, in Wasser mit blauem Farbton leichtlösliches Pulver vor und färbt Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bad in reinen Blautönen von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Wird die Metallisierung des Monoazofarbstoffes unter den gleichen Bedingungen mit 28 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat anstelle von Kupfersulfat vorgenommen, so entsteht der entsprechende 1:1-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern in echten, rotstichig blauen Tönen färbt.

Beispiel 8

46,35 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 7 beschrieben ist, werden mit 300 Teilen Heisswasser angeschlämmt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Unter Einhalten einer Temperatur von 80 bis 85 °C werden 14,1 Teile kristallisiertes Kobalt-II-sulfat in Form einer 25%igen Lösung zugegeben, wobei durch Zutropfen von 15%iger Natronlauge stets alkalische Reaktion eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Grünblau bildet sich sogleich der 1:2-Kobaltkomplex, der nach vollständiger Metallisierung durch Eintragen von Natriumchlorid und Neutralisieren mit 15%iger Salzsäure abgeschieden wird.

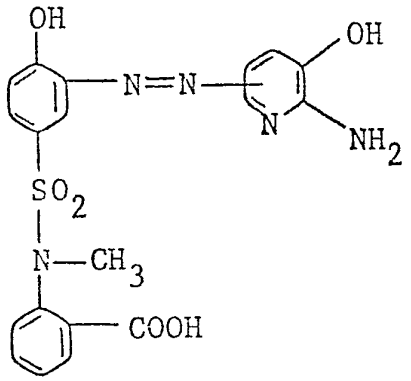
Nach Filtrieren, Waschen mit Natriumchloridlösung, Trocknen und Mahlen liegt der neue Komplexfarbstoff als leicht wasserlösliches, dunkles Pulver vor; er färbt Polyamidfasern und Wolle in grünstichigen Blautönen von sehr guter Lichtechtheit.

Beispiel 9

Die Lösung von 32,2 Teilen 1-Oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure-N-methyl-N-2'-carboxyphenylamid in 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 40%iger Natronlauge wird mit 25 Teilen 4n-Natriumnitritlösung vermischt und unter Rühren zur Mi-

schung aus 45 Teilen 30%iger Salzsäure und 150 Teilen Eiswasser getropft.

Die dabei erhaltene, gelbe Suspension der Diazoniumverbindung wird mit 15%iger Natronlauge annähernd neutralisiert und mit der Lösung von 11,2 Teilen 2-Amino-3-hydroxypyridin in 100 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird durch Eintragen von 15 Teilen Calciumhydroxyd alkalisch gestellt, wobei sogleich die Kupplung zum violetten Monoazofarbstoff der folgenden, mutmasslichen Konstitution einsetzt:



Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Ansäuern mit 50 Teilen 30%iger Salzsäure ausgefällt, durch Filtration isoliert und mit 5%iger Salzsäure gewaschen.

Die 44,3 Teilen Monoazofarbstoff der obigen Konstitution entsprechende Menge Filterpaste wird mit 500 Teilen Heisswasser verrührt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Bei einer Temperatur von 65 bis 70 °C werden unter Rühren 25 Teile Kupfersulfat-pentahydrat in Form einer 20%igen Lösung zugetropft, wobei durch gleichzeitiges Zugeben von 15%iger Natronlauge stets ein Bereich von pH 8 bis 9 eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blau entsteht sofort der 1:1-Kupferkomplex des Monoazofarbstoffes. Sobald die Metallisierung beendet ist, wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtrieren isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und im Vakuum bei 90 °C getrocknet.

Der neue Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkles, in Wasser mit blauem Farbton leichtlösliches Pulver vor und färbt Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bad in reinen Blautönen von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Wird die Metallisierung des Monoazofarbstoffes unter den gleichen Bedingungen mit 28 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat anstelle von Kupfersulfat vorgenommen, so entsteht der entsprechende 1:1-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern in echten, rotstichig blauen Tönen färbt.

Die Metallisierung mit nur 14 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat ergibt unter den gleichen Bedingungen den 1:2-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern aus schwach saurem Bad in echten, deutlich rotstichigen Blautönen färbt.

Beispiel 10

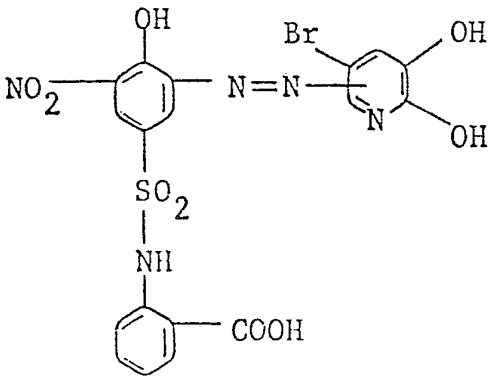
44,3 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 9 beschrieben ist, werden mit 300 Teilen Heisswasser angeschlämmt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Unter Einhalten einer Temperatur von 80 bis 85 °C werden 14,1 Teile kristallisiertes Kobalt-II-sulfat in Form einer 25%igen Lösung zugegeben, wobei durch Zutropfen von 15%iger Natronlauge stets alkalische Reaktion eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Grünblau bildet sich sogleich der 1:2-Kobaltkomplex, der nach vollständiger Metallisierung durch Eintragen von Natriumchlorid und Neutralisieren mit 15%iger Salzsäure abgeschieden wird.

Nach Filtrieren, Waschen mit Natriumchloridlösung, Trocknen und Mahlen liegt der neue Komplexfarbstoff als leicht wasserlösliches, dunkles Pulver vor; er färbt Polyamidfasern und Wolle in grünstichigen Blautönen von sehr guter Lichtechtheit.

Beispiel 11

Die Lösung von 35,3 Teilen 6-Nitro-1-oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure-N-2'-carboxyphenylamid in 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 40%iger Natronlauge wird mit 25 Teilen 4n-Natriumnitritlösung vermischt und unter Rühren zur Mischung aus 45 Teilen 30%iger Salzsäure und 150 Teilen Eiswasser getropft.

Die dabei erhaltene, gelbe Suspension der Diazoniumverbindung wird mit 15%iger Natronlauge annähernd neutralisiert und mit der Lösung von 19,2 Teilen 2,3-Dihydroxy-5-brompyridin in 100 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird durch Eintragen von 15 Teilen Calciumhydroxyd alkalisch gestellt, wobei sogleich die Kupplung zum violetten Monoazofarbstoff der folgenden, mutmasslichen Konstitution eintritt:



Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Ansäuern mit 50 Teilen 30%iger Salzsäure ausgefällt, durch Filtration isoliert und mit 5%iger Salzsäure gewaschen.

Die 55,4 Teilen Monoazofarbstoff der obigen Konstitution entsprechende Menge Filterpaste wird mit 500 Teilen Heisswasser verrührt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht.

Bei einer Temperatur von 65 bis 70 °C werden unter Rühren 25 Teile Kupfersulfat-pentahydrat in Form einer 20%igen Lösung zugetropft, wobei durch gleichzeitiges Zugeben von 15%iger Natronlauge stets ein Bereich von pH 8 bis 9 eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blau entsteht sofort der 1:1-Kupferkomplex des Monoazofarbstoffes. Sobald die Metallisierung beendet ist, wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtrieren isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und im Vakuum bei 90 °C getrocknet. Der neue Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkles, in Wasser mit blauem Farbton leichtlösliches Pulver vor und färbt Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bad in reinen Blautönen von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Wird die Metallisierung des Monoazofarbstoffes unter den gleichen Bedingungen mit 28 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat anstelle von Kupfersulfat vorgenommen, so entsteht der entsprechende 1:1-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern in echten, rotstichig blauen Tönen färbt.

Beispiel 12

55,4 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 11 beschrieben ist, werden mit 300 Teilen Heisswasser angeschlämmt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Unter Einhalten einer Temperatur von 80 bis 85 °C

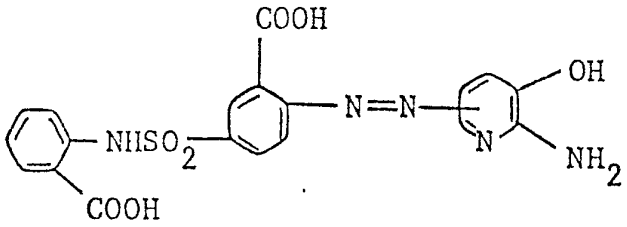
werden 14,1 Teile kristallisiertes Kobalt-II-sulfat in Form einer 25%igen Lösung zugegeben, wobei durch Zutropfen von 15%iger Natronlauge stets alkalische Reaktion eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Grünblau bildet sich sogleich der 1:2-Kobaltkomplex, der nach vollständiger Metallisierung durch Eintragen von Natriumchlorid und Neutralisieren mit 15%iger Salzsäure abgeschieden wird.

Nach Filtrieren, Waschen mit Natriumchloridlösung, Trocknen und Mahlen liegt der neue Komplexfarbstoff als leicht wasserlösliches, dunkles Pulver vor; er färbt Polyamidfasern und Wolle in vollen Blautönen von sehr guter Lichtechtheit.

Beispiel 13

Die Lösung von 35,2 Teilen 1-Carboxy-2-aminobenzol-5-sulfonsäure-N-2'-carboxyphenylamid in 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 40%iger Natronlauge wird mit 25 Teilen 4n-Natriumnitritlösung vermischt und unter Rühren zur Mischung aus 45 Teilen 30%iger Salzsäure und 150 Teilen Eiswasser getropft.

Die dabei erhaltene, gelbe Suspension der Diazoniumverbindung wird mit 15%iger Natronlauge annähernd neutralisiert und mit der Lösung von 11,2 Teilen 2-Amino-3-hydroxypyridin in 100 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird durch Eintragen von 15 Teilen Calciumhydroxyd alkalisch gestellt, wobei sogleich die Kupplung zum violetten Monoazofarbstoff der folgenden, mutmasslichen Konstitution erfolgt:



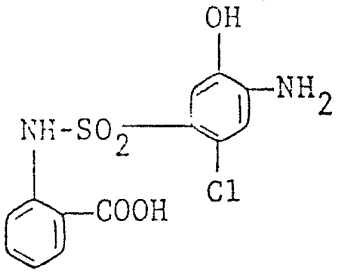
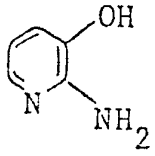
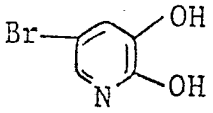
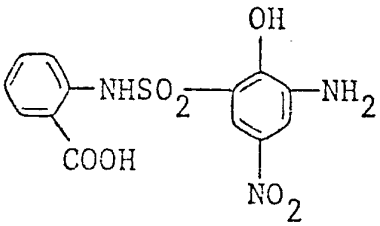
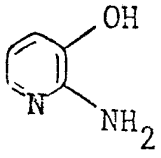
Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Ansäuern mit 50 Teilen 30%iger Salzsäure ausgefällt, durch Filtration isoliert und mit 5%iger Salzsäure gewaschen.

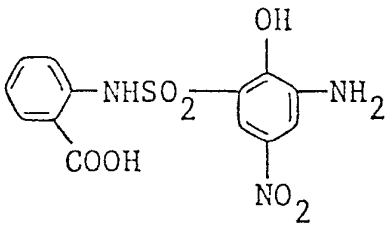
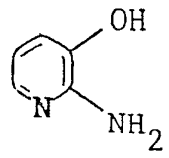
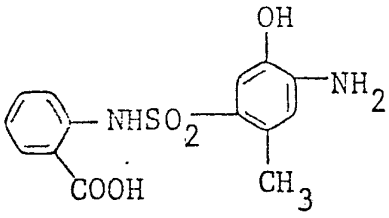
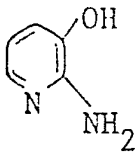
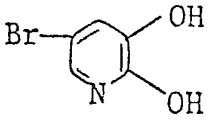
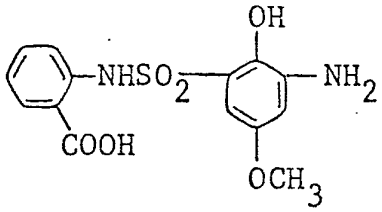
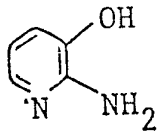
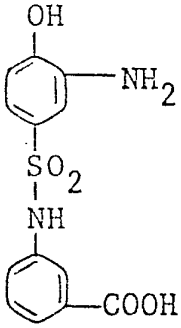
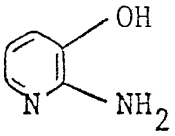
Die 47,3 Teilen Monoazofarbstoff der obigen Konstitution entsprechende Menge Filterpaste wird mit 500 Teilen Heisswasser verrührt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Bei einer Temperatur von 65 bis 70 °C werden unter Rühren 25 Teile Kupfersulfat-pentahydrat in Form einer 20%igen Lösung zugetropft, wobei durch gleichzeitiges Zugeben von 15%iger Natronlauge stets ein Bereich von pH 8 bis 9 eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blau entsteht sofort der 1:1-Kupferkomplex des Monoazofarbstoffes. Sobald die Metallisierung beendet ist, wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtrieren isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und im Vakuum bei 90 °C getrocknet.

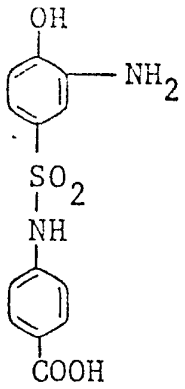
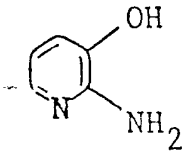
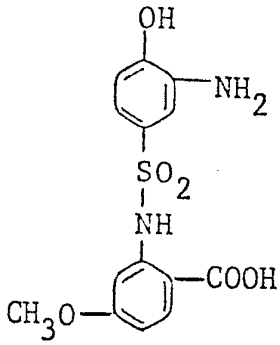
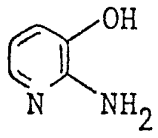
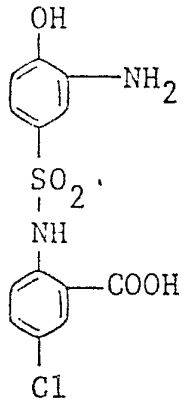
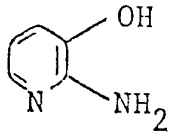
Der neue Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkles, in Wasser mit violettem Farbton leichtlösliches Pulver vor und färbt Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bade in reinen, rotstichig violetten Tönen von guten Echtheitseigenschaften.

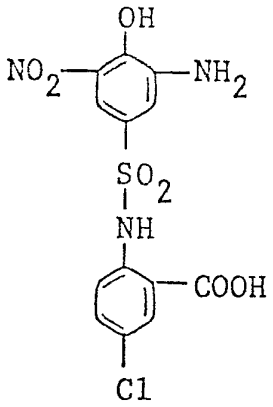
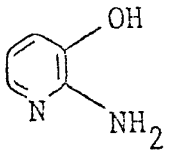
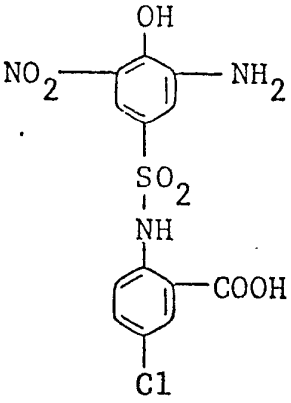
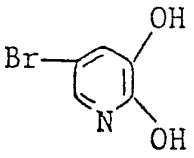
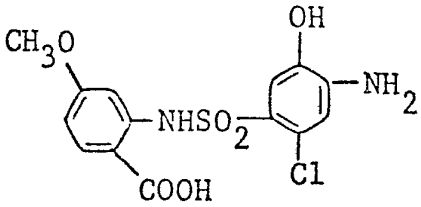
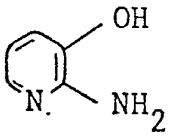
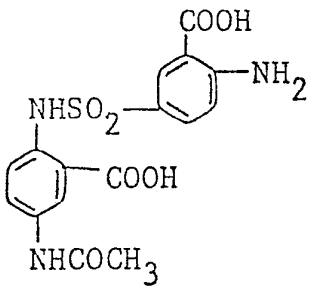
Wird die Metallisierung des Monoazofarbstoffes unter den gleichen Bedingungen mit 28 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat anstelle von Kupfersulfat vorgenommen, so entsteht der entsprechende 1:1-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern in stark rotstichig violetten Tönen färbt.

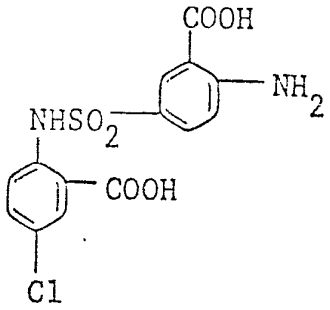
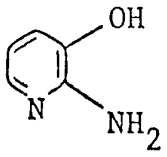
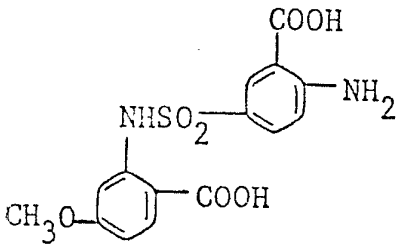
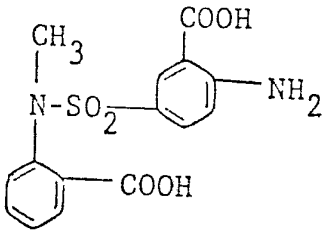
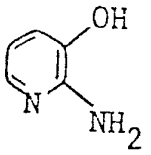
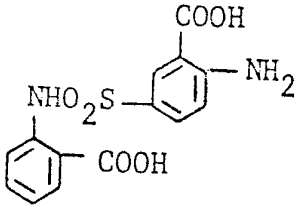
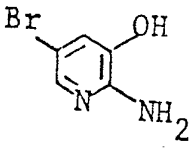
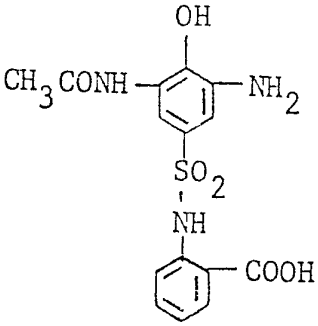
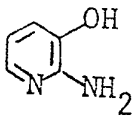
In der folgenden Tabelle sind in Kolonne I weitere Diazokomponenten, in Kolonne II die Kupplungskomponenten, in Kolonne III die zur Komplexbildung verwendeten Metalle und in Kolonne IV die mit den betreffenden Metallkomplexen auf Polyamidfasern oder Wolle erzielbaren Farbtöne enthalten.

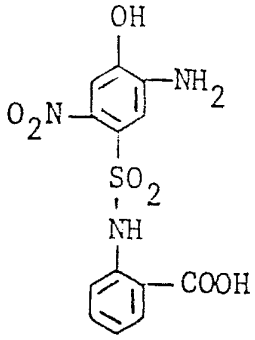
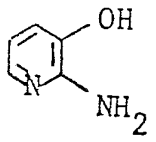
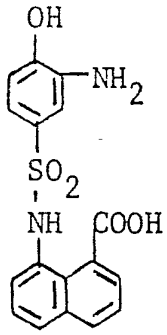
Nr.	I	II	III	IV
1.			Cu	grünblau
2.	do.	do.	Ni	blau
3.	do.	do.	Co	blaugrün
4.	do.		Cu	grünblau
5.	do.	do.	Ni	blau
6.			Cu	blau

Nr.	I	II	III	IV
7.			Ni	rötlichblau
8.	do.	do.	Co	graublau
9.			Cu	blau
10.	do.	do.	Ni	graublau
11.	do.	do.	Co	blaugrau
12.	do.		Cu	blau
13.	do.	do.	Co	grau
14.			Cu	grünblau
15.	do.	do.	Ni	blau
16.	do.	do.	Co	blaugrün
17.			Cu	blau
18.	do.	do.	Ni	blau

Nr.	I	II	III	IV
19.			Cu	blau
20.	do.	do.	Ni	blau
21.	do.	do.	Co	grünblau
22.			Cu	blau
23.	do.	do.	Ni	rotblau
24.	do.	do.	Co	grünblau
25.			Cu	blau
26.	do.	do.	Ni	blau

Nr.	I	II	III	IV
27.			Cu	grünblau
28.	do.	do.	Ni	blau
29.	do.	do.	Co	grünblau
30.			Cu	grünblau
31.	do.	do.	Ni	blau
32.			Cu	blau
33.	do.	do.	Ni	graublau
34.	do.	do.	Co	grünblau
35.		do.	Cu	violett
36.	do.	do.	Ni	rotviolett

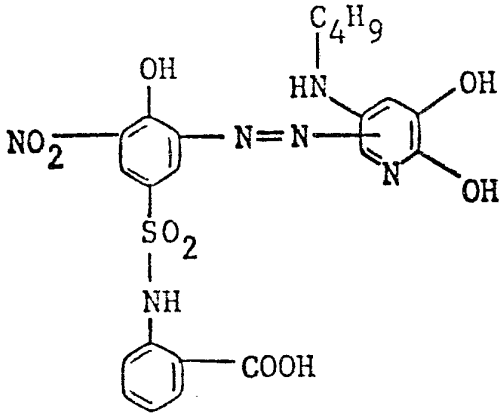
Nr.	I	II	III	IV
37.			Cu	violett
38.	do.	do.	Ni	rotviolett
39.		do.	Cu	violett
40.	do.	do.	Ni	rotviolett
41.			Cu	violett
42.	do.	do.	Ni	rotviolett
43.			Cu	rotviolett
44.	do.	do.	Ni	graublau
45.			Cu	blau
46.	do.	do.	Ni	violett

Nr.	I	II	III	IV
47.			Ni	blau
48.	do.	do.	Co	grünblau
49.		do.	Cu	blau
50.	do.	do.	Ni	violett

Beispiel 14

55,4 Teile des gemäss Beispiel 11 erhältlichen metallfreien Monoazofarbstoffes werden mit 1000 Teilen Wasser von 80 bis 85 °C verrührt. Nach Neutralisieren der anfangs sauer reagierenden Suspension mit 15%iger Natronlauge werden 11 Teile n-Butylamin zugetropft. Die rotviolette Reaktionsmischung wird anschliessend solange unter Sieden am Rückfluss gerührt, bis kein unveränderter Ausgangsfarbstoff mehr nachzuweisen ist, wobei der Farbton der Lösung nach orangebraun wechselt.

Zur Abscheidung des neuen Monoazofarbstoffes der mutmasslichen Konstitution



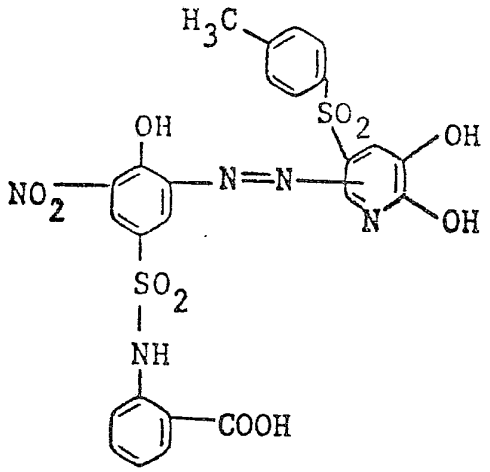
wird das Reaktionsgemisch mit Natriumchlorid versetzt, der ausgefallene Farbstoff durch Filtrieren isoliert und mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen.

Werden 54,6 Teile des erhaltenen Monoazofarbstoffes nach den Angaben des Beispiels 11 mit 25 Teilen Kupfersulfat-pentahydrat metallisiert, so entsteht der entsprechende 1:1-Kupferkomplex, der Polyamidfasern aus schwach saurem Bad in echten, blaugrauen Tönen färbt.

Wird die Metallisierung statt mit Kupfersulfat mit 28 Teilen Nickelsulfat-heptahydrat vorgenommen, so bildet sich der 1:1-Nickelkomplex, mit welchem Polyamidfasern in echten, grünblauen Tönen gefärbt werden können.

Beispiel 15

55,4 Teile des gemäss Beispiel 11 zugänglichen metallfreien Monoazofarbstoffes werden in 1000 Teilen Wasser von 50 °C angeschlämmt. Nach Zugabe von 24 Teilen Natriumbicarbonat und 20 Teilen p-toluolsulfinsaurem Natrium wird das Reaktionsgemisch auf 90 bis 95 °C erwärmt und bei dieser Temperatur unter Rückfluss gerührt, bis kein Ausgangsfarbstoff mehr nachweisbar ist. Der Farbton ändert hierbei von rotviolett nach violettblau. Der neue Farbstoff der mutmasslichen Konstitution



kristallisiert im Laufe der Reaktion aus und wird durch Zugabe von Natriumchlorid vollständig abgeschieden, durch Filtrieren isoliert und mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen.

Wird die erhaltene Farbstoffpaste nach den Angaben des Beispiels 11 mit 25 Teilen Kupfersulfat-pentahydrat bzw. 28 Teilen Nickelsulfat-heptahydrat metallisiert, so entsteht der

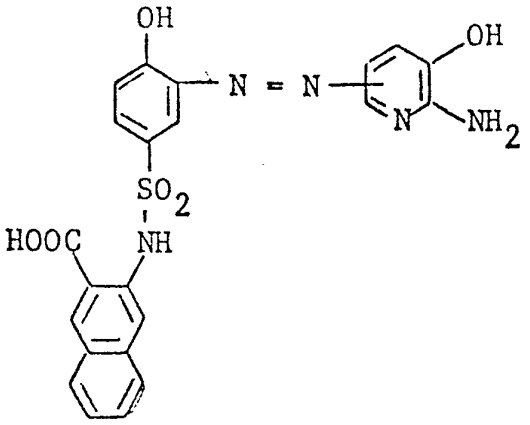
entsprechende 1:1-Kupfer- bzw. Nickelkomplex, der Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bade in echten grünstichigen bzw. rotstichigen Blautönen färbt.

Beispiel 16

62,9 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 15 beschrieben ist, werden nach den Angaben des Beispiels 12 mit 14 Teilen kristallisiertem Kobalt-II-sulfat metallisiert. Der so erhaltene 1:2-Kobaltkomplex färbt Polyamidfasern aus schwach saurem Bade in vollen blaustichigen Grüntönen von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 17

Die Lösung von 35,8 Teilen 1-Oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure-N-3'-carboxynaphthyl-2'-amid in 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 40%iger Natronlauge wird mit 25 Teilen 4n-Natriumnitritlösung vermischt und unter Rühren zur Mischung aus 45 Teilen 30%iger Salzsäure und 150 Teilen Eiswasser getropft. Die dabei erhaltene, gelbe Suspension der Diazoniumverbindung wird mit 15%iger Natronlauge annähernd neutralisiert und mit der Lösung von 11,2 Teilen 2-Amino-3-hydroxypyridin in 100 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird durch Eintragen von 15 Teilen Calciumhydroxyd alkalisch gestellt, wobei momentan Kupplung zum Farbstoff der folgenden, mutmasslichen Konstitution eintritt:



Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Ansäuern mit 50 Teilen 30%iger Salzsäure ausgefällt, durch Filtration isoliert und mit 50%iger Salzsäure gewaschen.

Die 47,9 Teilen Monoazofarbstoff der obigen Konstitution entsprechende Menge Filterpaste wird mit 500 Teilen Heisswasser verrührt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge in Lösung gebracht. Bei einer Temperatur von 65 bis 70 °C werden unter Rühren 25 Teile Kupfersulfatpentahydrat in Form einer 20%igen Lösung zugetropft, wobei durch gleichzeitiges Zugeben von 15%iger Natronlauge stets ein Bereich von pH 8 bis 9 eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blau entsteht sofort der 1:1-Kupferkomplex des Monoazofarbstoffs. Sobald die Metallisierung beendet ist, wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtrieren isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und im Vakuum bei 90 °C getrocknet.

Der neue Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkles, in Wasser mit blauem Farbton leichtlösliches Pulver vor und färbt Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bad in echten, blauen Tönen.

Wird die Metallisierung des Monoazofarbstoffs unter den gleichen Bedingungen mit 28 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat anstelle von Kupfersulfat vorgenommen, so entsteht der entsprechende 1:1-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern in echten, rotstichig blauen Tönen färbt.

Beispiel 18

47,9 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffs, dessen Herstellung in Beispiel 17 beschrieben ist, werden mit 300 Teilen Heisswasser angeschlämmt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Unter Einhalten einer Temperatur von 80 bis 85 °C werden 14,1 Teile kristallisiertes Kobalt-II-sulfat in Form einer 25%igen Lösung zugegeben, wobei durch Zutropfen von 15%iger Natronlauge stets alkalische Reaktion eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Grünblau bildet sich sogleich der 1:2-Kobaltkomplex, der nach vollständiger Metallisierung durch Eintragen von Natriumchlorid und Neutralisieren mit 15%iger Salzsäure abgeschieden wird. Nach Filtrieren, Waschen mit Natriumchloridlösung, Trocknen und Mahlen liegt der neue Komplexfarbstoff als leicht wasserlösliches, dunkles Pulver vor; es färbt Polyamidfasern und Wolle in grünstichigen Blautönen von sehr guter Lichtechtheit.

Beispiel 19

47,4 Teile des nach Beispiel 5 zugänglichen Monoazofarbstoffes aus diazotiertem 6-Nitro-1-oxy-2-amino-4-sulfonsäure-N-2'-carboxyphenylamid und 2-Amino-3-hydroxypyridin werden mit 400 Teilen Äthylenglykolmonomethyläther verrührt. Zur erhaltenen Suspension werden bei Raumtemperatur langsam 32 Teile Brom in Form einer 2-molaren Lösung im gleichen Lösungsmittel wie oben zugetropft. Unter Farbumschlag von Blauviolett nach Rot geht die Suspension vorübergehend in eine klare Lösung über, aus der nach kurzer Zeit der neue bromierte Farbstoff fast vollständig auskristallisiert. Sobald auf chromatographischem Wege kein Ausgangsfarbstoff mehr nachzuweisen ist, wird der neue Farbstoff durch Filtration isoliert, zunächst mit dem gleichen Lösungsmittel und dann mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen.

Die Filterpaste des bromierten Farbstoffes wird mit 600 Teilen Wasser von 70 °C und 20 Volumenteilen einer 30%igen Natriumhydroxydlösung vermischt. Zur erhaltenen violettblauen Lösung wird bei gleicher Temperatur die Lösung von 27,5 Teilen kristallisiertem Kupfersulfat, 15,0 Teilen Weinsäure und 20 Teilen Natriumhydroxyd in 300 Teilen Wasser zugegeben. Unter Farbumschlag nach Grünblau bildet sich momentan der 1:1-Kupferkomplex des Farbstoffes; er wird durch Zugabe von Natriumchlorid abgeschieden, durch Filtration isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und getrocknet. Der nach Mahlen als dunkelblaues Pulver erhaltene Farbstoff färbt Polyamidfasern aus schwach saurem Bade in farbstarken, reinen Grünblautönen von guten Echtheiten, insbesondere hervorragender Lichtechtheit.

Beispiel 20

Wird anstelle des im Beispiel 19 erwähnten metallfreien Ausgangsfarbstoffes der entsprechende 1:1-Kupferkomplex verwendet und im übrigen die gleiche Arbeitsweise eingehalten, so entsteht ein einheitlicher, bromierter Komplexfarbstoff von deutlich grünstichigerem Farbton als das Ausgangsprodukt; er ist mit dem durch nachträgliche Metallisierung erhaltenen 1:1-Kupferkomplex des vorhergehenden Beispiels chromatographisch und koloristisch identisch.

Beispiel 21

42,9 Teile des im Beispiel 1 genannten Monoazofarbstoffes aus diazotiertem 1-Oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure-N-2'-carboxyphenylamid und 2-Amino-3-hydroxypyridin werden mit 300 Teilen Dimethylformamid verrührt. Bei Raumtemperatur wird langsam eine Lösung von 48 Teilen Brom in 200 Teilen Dimethylformamid zugetropft. Unter Temperaturanstieg auf etwa 30 °C und Farbumschlag von Blauviolett nach Dunkelrot entsteht ein neuer, einheitlicher Farbstoff, der sich vom Ausgangsfarbstoff chromatographisch durch einen deutlich grösseren R_f-Wert und bathochrom verschobene Nuance unterscheidet. Sobald die Bromierung beendet ist, wird die Reaktionslösung unter Rühren in 1000 Teile Eiswasser eingetropft. Der

vollständig ausfallende Farbstoff wird durch Filtration isoliert und mit Eiswasser gewaschen.

Die Filterpaste des bromierten Farbstoffes wird mit 800 Teilen Wasser und 20 Volumteilen einer 30%igen Natriumhydroxydlösung versetzt. Nach Erwärmen auf 80 °C wird eine Lösung von 14 Teilen kristallisiertem Kobaltsulfat, 15 Teilen Weinsäure und 20 Teilen Natriumhydroxyd in 400 Teilen Wasser von 70 °C zugegossen. Unter Farbumschlag nach Dunkelgrün entsteht der 1:2-Kobaltkomplex des bromierten Farbstoffes. Nach beendeter Metallisierung wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid vollständig abgeschieden, durch Filtration isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen, getrocknet und gemahlen. Der neue Farbstoff ergibt aus schwach saurem Färbebad auf Polyamidfasern und Wolle licht- und nassechte Blaugrautöne.

Wird zur Bromierung anstelle des metallfreien Monoazofarbstoffes der entsprechende 1:2-Kobaltkomplex verwendet, so entsteht bei gleicher Arbeitsweise der mit dem oben beschriebenen Farbstoff identische, bromhaltige Komplexfarbstoff.

Beispiel 22

40,7 Teile des nach bekanntem Verfahren erhältlichen, auf 1 Molekül Monoazofarbstoff 1 Atom Chrom enthaltenden 1:1-Chromkomplexes des Azofarbstoffes aus diazotiertem 5-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol und 1-Hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure werden zusammen mit 47,4 Teilen des nach Beispiel 5 zugänglichen Monoazofarbstoffes aus diazotiertem 6-Nitro-1-oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure-N-2'-carboxyphenylamid und 2-Amino-3-hydroxypyridin in 500 Teilen Wasser verrührt. Die Suspension wird durch Zugabe von 20 Volumteilen konzentrierter Natriumhydroxydlösung auf pH 7 bis 8 eingestellt und anschliessend solange bei 90 bis 95 °C gerührt, bis beide Ausgangsfarbstoffe nicht mehr nachweisbar sind. Der in klarer Lösung befindliche einheitliche Chrommischkomplex wird durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtration isoliert und nach Waschen mit Natriumchloridlösung im Vakuum getrocknet. Der Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkelblaues, leicht wasserlösliches Pulver vor und färbt Wolle oder Polyamidfasern aus ammonsulfathaltigem Färbebad in vollen Graublautönen von guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 23

35,8 Teile des nach bekanntem Verfahren erhältlichen, auf 1 Molekül Monoazofarbstoff 1 Atom Chrom enthaltenden 1:1-Chromkomplexes des Azofarbstoffes aus diazotiertem 5-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol und 2-Aminonaphthalin werden zusammen mit 47,4 Teilen des nach Beispiel 5 zugänglichen Monoazofarbstoffes aus diazotiertem 6-Nitro-1-oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure-N-2'-carboxyphenylamid und 2-Amino-3-hydroxypyridin im Gemisch aus 500 Teilen Wasser und 500 Teilen Isopropylalkohol verrührt. Die Suspension wird durch Zugabe von 20 Volumteilen konzentrierter Natriumhydroxydlösung auf pH 7 bis 8 eingestellt und anschliessend solange bei 90 bis 95 °C gerührt, bis beide Ausgangsfarbstoffe nicht mehr nachweisbar sind. Der in klarer Lösung befindliche einheitliche Chrommischkomplex wird nach Abdestillieren des Isopropylalkohols durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtration isoliert und nach Waschen mit Natriumchloridlösung im Vakuum getrocknet. Der Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkelblaues, leicht wasserlösliches Pulver vor und färbt Wolle oder Polyamidfasern aus ammonsulfathaltigem Färbebad in vollen blaustichigen Dunkelgrautönen von guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 24

47,4 Teile des nach der Vorschrift im Beispiel 5 erhältlichen Farbstoffes aus diazotiertem 6-Nitro-2-aminophenol-4-sulfonsäure-N-2'-carboxyphenylamid und 2-Amino-3-hydroxypyridin und 40,1 Teile des in bekannter Weise zugänglichen Farbstoffes aus diazotiertem 5-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol und 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure-N-methylamid werden gemeinsam mit 200 Teilen Formamid bei 70 °C verrührt. Nach Eintragen von 26 Teilen Kobalt-II-acetat-tetrahydrat wird das Metallisierungsgemisch bei 70 bis 80 °C nachgerührt, bis kein metallfreier Farbstoff mehr nachweisbar ist. Der nach Verdünnen der Reaktionsmischung mit 1000 Teilen Natriumchloridlösung ausgefällte Farbstoff wird abfiltriert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und getrocknet. Der nach Mahlen erhaltene Farbstoff färbt Polyamidfasern aus schwach saurem Bad in echten, gleichmässigen Graublautönen.

Beispiel 25

42,9 Teile des nach der Vorschrift im Beispiel 3 erhältlichen Farbstoffes aus diazotiertem 1-Amino-2-hydroxybenzol-4-sulfonsäure-N-2'-carboxyphenylamid und 2-Amino-3-hydroxypyridin und 40,1 Teile des in bekannter Weise zugänglichen Farbstoffes aus diazotiertem 5-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol und 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure-N-methylamid werden gemeinsam mit 200 Teilen Formamid bei 70 °C verrührt. Nach Eintragen von 26 Teilen Kobalt-II-acetat-tetrahydrat wird das Metallisierungsgemisch bei 70 bis 80 °C nachgerührt, bis kein metallfreier Farbstoff mehr nachzuweisen ist. Der nach Verdünnen der Reaktionsmischung mit 1000 Teilen Natriumchloridlösung ausgefällte Farbstoff wird abfiltriert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und getrocknet. Der nach Mahlen erhaltene Farbstoff färbt Polyamidfasern aus schwach saurem Bad in echten, gleichmässigen Grautönen.

Beispiel 26

47,4 Teile des nach Beispiel 5 erhältlichen Farbstoffes aus diazotiertem 6-Nitro-2-aminophenol-4-sulfonsäure-N-2'-carboxyphenylamid und 2-Amino-3-hydroxypyridin und 42,45 Teile des in bekannter Weise erhältlichen Farbstoffes aus diazotiertem 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure-N-methylamid und 2'-Chloracetessiganilid werden mit 800 Teilen Wasser von 50 °C und 10 Teilen Natriumhydroxyd gemeinsam verrührt. Nach Zugabe einer Lösung von 30 Teilen kristallisiertem Kobalt-II-sulfat in 150 Teilen Wasser wird das Metallisierungsgemisch bei 50 bis 60 °C gerührt, bis keine metallfreien Ausgangsfarbstoffe mehr nachweisbar sind. Der nach Zugabe von Natriumchlorid gefällte Farbstoff wird abfiltriert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen, im Vakuum getrocknet und gemahlen. Auf Wolle oder Polyamidfasern werden mit dem neuen Farbstoff aus schwach saurem Bad gleichmässige Grünfärbungen von guten Echtheitseigenschaften erzielt.

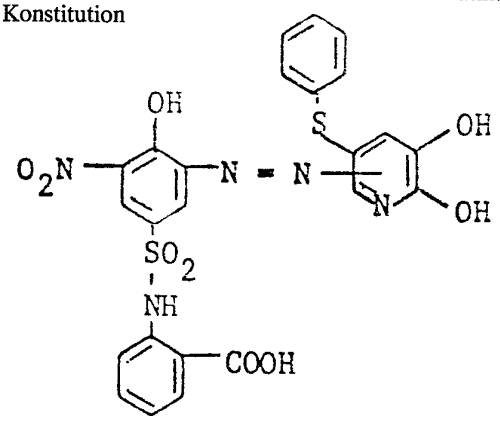
Beispiel 27

42,9 Teile des nach Beispiel 1 erhältlichen Farbstoffes aus diazotiertem 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure-N-2'-carboxyphenylamid und 2-Amino-3-hydroxypyridin und 42,45 Teile des in bekannter Weise erhältlichen Farbstoffes aus diazotiertem 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure-N-methylamid und 2'-Chloracetessiganilid werden mit 800 Teilen Wasser von 50 °C und 10 Teilen Natriumhydroxyd gemeinsam verrührt. Nach Zugabe einer Lösung von 30 Teilen kristallisiertem Kobalt-II-sulfat in 150 Teilen Wasser wird das Metallisierungsgemisch bei 50 bis 60 °C gerührt, bis keine metallfreien Ausgangsfarbstoffe mehr nachweisbar sind. Der nach Zugabe von Natriumchlorid gefällte Farbstoff wird abfiltriert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen, im Vakuum getrocknet und gemahlen. Auf Wolle oder Polyamidfasern werden mit dem neuen Farbstoff aus schwach saurem Bad volle Olivtöne von guten Echtheitseigenschaften erzielt.

Beispiel 28

55,4 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 11 beschrieben ist, werden in 1000 Teilen Wasser von 50 °C angeschlämmt. Nach Zugabe von 20 Teilen 30%iger Natriumhydroxydlösung und 11 Teilen Thiophenol

wird das Reaktionsgemisch auf 90 bis 95 °C erwärmt und bei dieser Temperatur unter Rückfluss gerührt, bis kein Ausgangsfarbstoff mehr nachweisbar ist. Der Farbton ändert hierbei von rotviolett nach violettblau. Der neue Farbstoff der mutmasslichen Konstitution

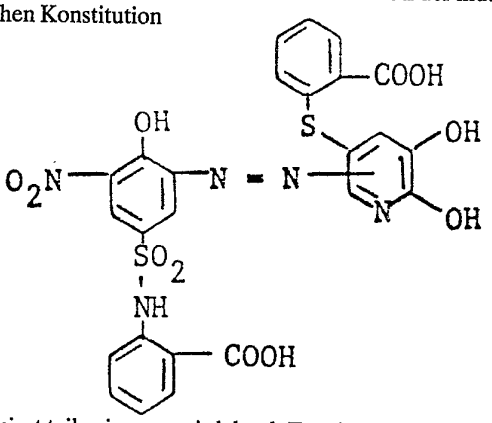


kristallisiert im Laufe der Reaktion aus und wird durch Zugabe von Natriumchlorid vollständig abgeschieden, durch Filtrieren isoliert und mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen.

Wird die erhaltene Farbstoffpaste nach den Angaben des Beispiels 11 mit 25 Teilen Kupfersulfat-penta-hydrat bzw. 28 Teilen Nickelsulfat-heptahydrat metallisiert, so entsteht der entsprechende 1:1-Kupfer- bzw. -Nickelkomplex, der Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bade in echten grünstichigen bzw. rotstichigen Blautönen färbt.

Beispiel 29

55,4 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 11 beschrieben ist, werden in 1000 Teilen Wasser von 50 °C angeschlämmt. Nach Zugabe von 12 Teilen wasserfreiem Natriumcarbonat und 15,4 Teilen Thiosalicylsäure wird das Reaktionsgemisch auf 90 bis 95 °C erwärmt und bei dieser Temperatur unter Rückfluss gerührt, bis kein Ausgangsfarbstoff mehr nachweisbar ist. Der Farbton ändert hierbei von rotviolett nach violettblau. Der neue Farbstoff der mutmasslichen Konstitution



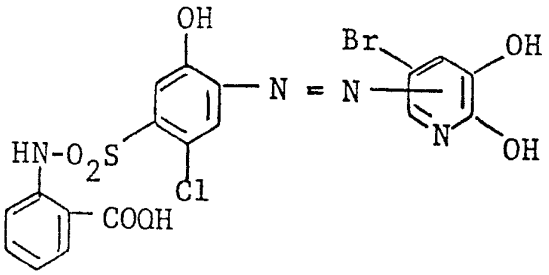
kristallisiert teilweise aus, wird durch Zugabe von Natriumchlorid vollständig abgeschieden, durch Filtrieren isoliert und mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen.

Wird die erhaltene Farbstoffpaste nach den Angaben des Beispiels 11 mit 25 Teilen Kupfersulfat-pentahydrat bzw. 28 Teilen Nickelsulfat-heptahydrat metallisiert, so entsteht der entsprechende 1:1-Kupfer- bzw. -Nickelkomplex, der Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bade in echten grünstichigen bzw. rotstichigen Blautönen färbt.

Beispiel 30

Die Lösung von 34,25 Teilen 1-Oxy-2-amino-4-chlorbenzol-5-sulfonsäure-N-2'-carboxyphenylamid in 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 40%iger Natronlauge wird mit 25 Teilen 4n-Natriumnitritlösung vermischt und unter Rühren zur Mischung aus 45 Teilen 30%iger Salzsäure und 150 Teilen Eiswasser getropft.

Die dabei erhaltene, gelbe Suspension der Diazoniumverbindung wird mit 15%iger Natronlauge annähernd neutralisiert und mit der Lösung von 19,2 Teilen 2,3-Dihydroxy-5-brompyridin in 100 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird durch Eintragen von 15 Teilen Calciumhydroxyd alkalisch gestellt, wobei sogleich die Kupplung zum violetten Monoazofarbstoff der folgenden, mutmasslichen Konstitution eintritt:



Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Ansäuern mit 50 Teilen 30%iger Salzsäure gewaschen.

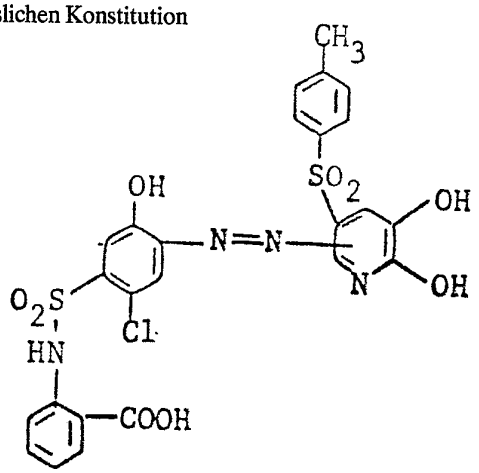
Die 54,85 Teilen Monoazofarbstoff der obigen Konstitution entsprechende Menge Filterpaste wird mit 500 Teilen Heisswasser bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht.

Bei einer Temperatur von 65 bis 70 °C werden unter Rühren 25 Teile Kupfersulfat-pentahydrat in Form einer 20%igen Lösung zugetropft, wobei durch gleichzeitiges Zugeben von 15%iger Natronlauge stets ein Bereich von pH 8 bis 9 eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blau entsteht sofort der 1:1-Kupferkomplex des Monoazofarbstoffes. Sobald die Metallisierung beendet ist, wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtrieren isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und im Vakuum bei 90 °C getrocknet. Der neue Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkles, in Wasser mit blauem Farbton leichtlösliches Pulver vor und färbt Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bad in Blautönen von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Wird die Metallisierung des Monoazofarbstoffes unter den gleichen Bedingungen mit 28 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat anstelle von Kupfersulfat vorgenommen, so entsteht der entsprechende 1:1-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern in echten, rotstichig blauen Tönen färbt.

Beispiel 31

54,85 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 30 beschrieben ist, werden in 1000 Teilen Wasser von 50 °C angeschlämmt. Nach Zugabe von 24 Teilen Natriumbicarbonat und 20 Teilen p-toluolsulfinsaurem Natrium wird das Reaktionsgemisch auf 90 bis 95 °C erwärmt und bei dieser Temperatur unter Rückfluss gerührt, bis kein Ausgangsfarbstoff mehr nachweisbar ist. Der Farbton ändert hierbei von rotviolett nach violettblau. Der neue Farbstoff der mutmasslichen Konstitution

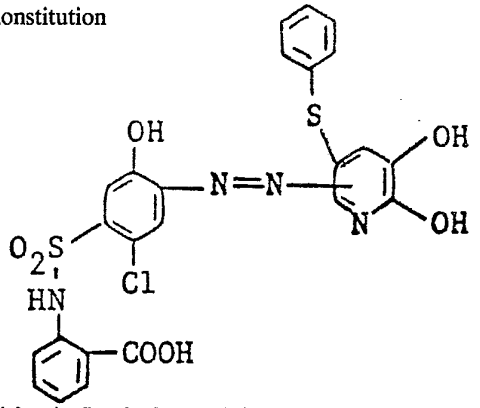


kristallisiert im Laufe der Reaktion aus und wird durch Zugabe von Natriumchlorid vollständig abgeschieden, durch Filtrieren isoliert und mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen.

Wird die erhaltene Farbstoffpaste nach den Angaben des Beispiels 11 mit 25 Teilen Kupfersulfat-pentahydrat bzw. 28 Teilen Nickelsulfat-heptahydrat metallisiert, so entsteht der entsprechende 1:1-Kupfer- bzw. Nickelkomplex, der Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bade in echten Blautönen färbt.

Beispiel 32

54,85 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 30 beschrieben ist, werden in 1000 Teilen Wasser von 50 °C angeschlämmt. Nach Zugabe von 20 Teilen 30%iger Natriumhydroxydlösung und 11 Teilen Thiophenol wird das Reaktionsgemisch auf 90 bis 95 °C erwärmt und bei dieser Temperatur unter Rückfluss gerührt, bis kein Ausgangsfarbstoff mehr nachweisbar ist. Der Farbton ändert hierbei von rotviolett nach violettblau. Der neue Farbstoff der mutmasslichen Konstitution



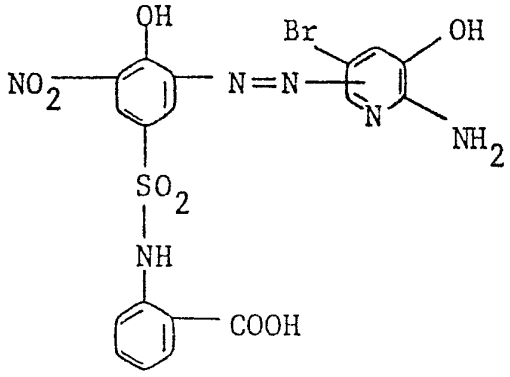
kristallisiert im Laufe der Reaktion aus und wird durch Zugabe von Natriumchlorid vollständig abgeschieden, durch Filtrieren isoliert und mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen.

Wird die erhaltene Farbstoffpaste nach den Angaben des Beispiels 11 mit 25 Teilen Kupfersulfat-pentahydrat metallisiert, so entsteht der entsprechende 1:1-Kupferkomplex, der Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bade in echten, grünstichigen Blautönen färbt.

Beispiel 33

Die Lösung von 35,3 Teilen 6-Nitro-1-oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure-N-2'-carboxyphenylamid in 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 40%iger Natronlauge wird mit 25 Teilen 4n-Natriumnitritlösung vermischt und unter Rühren zur Mischung aus 45 Teilen 30%iger Salzsäure und 150 Teilen Eiswasser getropft.

Die dabei erhaltene, gelbe Suspension der Diazoniumverbindung wird mit 15%iger Natronlauge annähernd neutralisiert und mit der Lösung von 18,9 Teilen 2-Amino-3-hydroxy-5-brompyridin in 100 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird durch Eintragen von 15 Teilen Calciumhydroxyd alkalisch gestellt, wobei sogleich die Kupplung zum violetten Monoazofarbstoff der folgenden, mutmasslichen Konstitution eintritt:



Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Ansäuern mit 50 Teilen 30%iger Salzsäure ausgefällt, durch Filtration isoliert und mit 5%iger Salzsäure gewaschen.

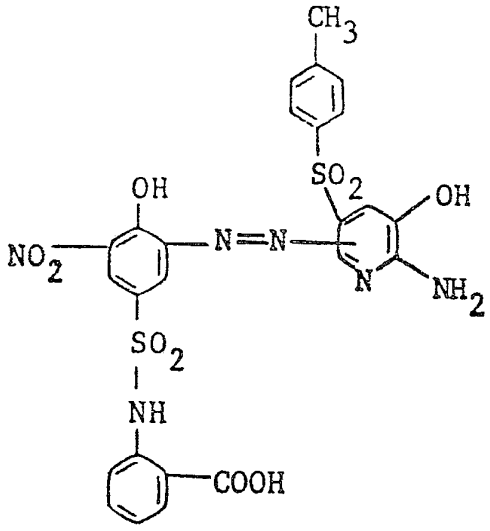
Die 55,6 Teilen Monoazofarbstoff der obigen Konstitution entsprechende Menge Filterpaste wird mit 500 Teilen Heisswasser verrührt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht.

Bei einer Temperatur von 65 bis 70 °C werden unter Rühren 25 Teile Kupfersulfat-pentahydrat in Form einer 20%igen Lösung zugetropft, wobei durch gleichzeitiges Zugeben von 15%iger Natronlauge stets ein Bereich von pH 8 bis 9 eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blau entsteht sofort der 1:1-Kupferkomplex des Monoazofarbstoffes. Sobald die Metallisierung beendet ist, wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtrieren isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und im Vakuum bei 90 °C getrocknet. Der neue Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkles, in Wasser mit blauem Farbton leichtlösliches Pulver vor und färbt Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bad in reinen Blautönen von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Wird die Metallisierung des Monoazofarbstoffes unter den gleichen Bedingungen mit 28 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat anstelle von Kupfersulfat vorgenommen, so entsteht der entsprechende 1:1-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern in echten, rotstichig blauen Tönen färbt.

Beispiel 34

55,6 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 33 beschrieben ist, werden in 1000 Teilen Wasser von 50 °C angeschlämmt. Nach Zugabe von 24 Teilen Natriumbicarbonat und 20 Teilen p-toluolsulfinsaurem Natrium wird das Reaktionsgemisch auf 90 bis 95 °C erwärmt und bei dieser Temperatur unter Rückfluss gerührt, bis kein Ausgangsfarbstoff mehr nachweisbar ist. Der Farbton ändert hierbei von rotviolett nach violettblau. Der neue Farbstoff der mutmasslichen Konstitution

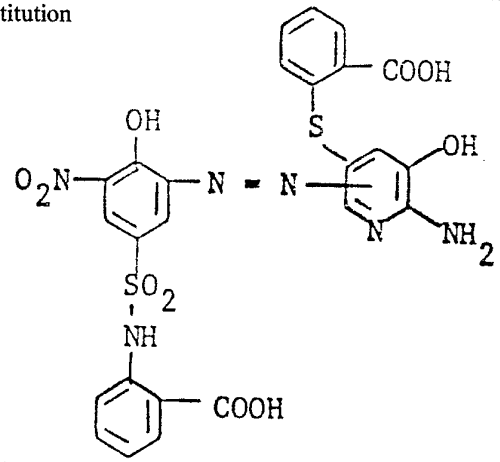


kristallisiert im Laufe der Reaktion aus und wird durch Zugabe von Natriumchlorid vollständig abgeschieden, durch Filtrieren isoliert und mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen.

Wird die erhaltene Farbstoffpaste nach den Angaben des Beispiels 11 mit 25 Teilen Kupfersulfat-pentahydrat metallisiert, so entsteht der entsprechende 1:1-Kupferkomplex, der Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bade in echten Grünblautönen färbt.

Beispiel 35

55,6 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 33 beschrieben ist, werden in 1000 Teilen Wasser von 50 °C angeschlämmt. Nach Zugabe von 12 Teilen wasserfreiem Natriumcarbonat und 15,4 Teilen Thiosalicylsäure wird das Reaktionsgemisch auf 90 bis 95 °C erwärmt und bei dieser Temperatur unter Rückfluss gerührt, bis kein Ausgangsfarbstoff mehr nachweisbar ist. Der Farbton ändert hierbei von violett nach blau. Der neue Farbstoff der mutmasslichen Konstitution

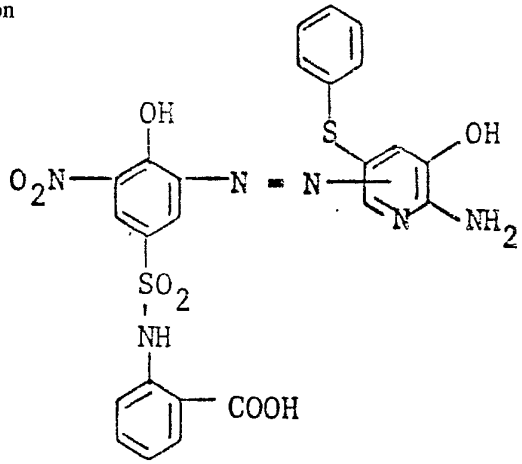


kristallisiert im Laufe der Reaktion aus und wird durch Zugabe von Natriumchlorid vollständig abgeschieden, durch Filtrieren isoliert und mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen.

Wird die erhaltene Farbstoffpaste nach den Angaben des Beispiels 11 mit 25 Teilen Kupfersulfat-pentahydrat metallisiert, so entsteht der entsprechende 1:1-Kupferkomplex, der Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bade in echten, stark grünstichigen Blautönen färbt.

Beispiel 36

55,6 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 33 beschrieben ist, werden in 1000 Teilen Wasser von 50 °C angeschlämmt. Nach Zugabe von 20 Teilen 30%iger Natriumhydroxydlösung und 11 Teilen Thiophenol wird das Reaktionsgemisch auf 90 bis 95 °C erwärmt und bei dieser Temperatur unter Rückfluss gerührt, bis kein Ausgangsfarbstoff mehr nachweisbar ist. Der Farbton ändert hierbei von violett nach blau. Der neue Farbstoff der mutmasslichen Konstitution



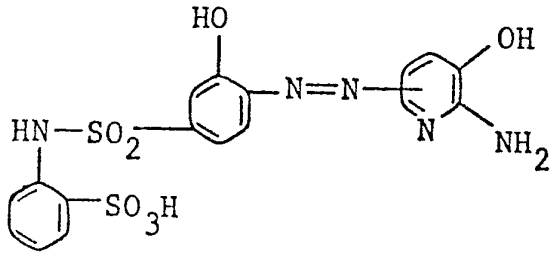
kristallisiert im Laufe der Reaktion aus und wird durch Zugabe von Natriumchlorid vollständig abgeschieden, durch Filtrieren isoliert und mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen.

Wird die erhaltene Farbstoffpaste nach den Angaben des Beispiels 11 mit 25 Teilen Kupfersulfat-pentahydrat metallisiert, so entsteht der entsprechende 1:1-Kupferkomplex, der Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bade in echten Grünblautönen färbt.

Beispiel 37

Die Lösung von 34,4 Teilen 1-Oxy-2-aminobenzol-5-sulfonsäure-N-2'-sulfophenylamid in 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 40%iger Natronlauge wird mit 25 Teilen 4n-Natriumnitritlösung vermischt und unter Rühren zur Mischung aus 45 Teilen 30%iger Salzsäure und 150 Teilen Eiswasser getropft.

Die dabei erhaltene, gelbe Suspension der Diazoniumverbindung wird mit 15%iger Natronlauge annähernd neutralisiert und mit der Lösung von 11,2 Teilen 2-Amino-3-hydroxypyridin in 100 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird durch Eintragen von 15 Teilen Calciumhydroxyd alkalisch gestellt, wobei sogleich die Kupplung zum violetten Monoazofarbstoff der folgenden, mutmasslichen Konstitution erfolgt:



Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Ansäuern mit 50 Teilen 30%iger Salzsäure ausgefällt, durch Filtration isoliert und mit 5%iger Salzsäure gewaschen.

Die 46,5 Teilen Monoazofarbstoff der obigen Konstitution entsprechende Menge Filterpaste wird mit 500 Teilen Heisswasser verrührt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Bei einer Temperatur von 65 bis 70 °C werden unter Rühren 25 Teile Kupfersulfat-pentahydrat in Form einer 20%igen Lösung zugetropft, wobei durch gleichzeitiges Zugeben von 15%iger Natronlauge stets ein Bereich von pH 8 bis 9 eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blau entsteht sofort der 1:1-Kupferkomplex des Monoazofarbstoffes. Sobald die Metallisierung beendet ist, wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtrieren isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und im Vakuum bei 90 °C getrocknet.

Der neue Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkles, in Wasser mit blauem Farbton leichtlösliches Pulver vor und färbt Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bad in reinen, grünstichigen Blautönen von sehr guten Echtheitseigenschaften.

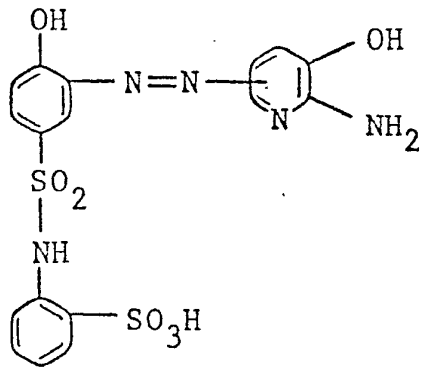
Wird die Metallisierung des Monoazofarbstoffes unter den gleichen Bedingungen mit 28 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat anstelle von Kupfersulfat vorgenommen, so entsteht der entsprechende 1:1-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern in echten blauen Tönen färbt.

Zur Herstellung der oben verwendeten Diazotierungskomponente wird in üblicher Weise erhaltenes Benzoxazolon-6-sulfonsäurechlorid mit Orthanilsäure umgesetzt und das entstandene Amidierungsprodukt mit 15%iger Natriumhydroxydlösung unter Sieden am Rückfluss zum freien 2-Aminophenol verseift.

Beispiel 38

Die Lösung von 34,4 Teilen 1-Oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure-N-2'-sulfophenylamid in 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 40%iger Natronlauge wird mit 25 Teilen 4n-Natriumnitritlösung vermischt und unter Rühren zur Mischung aus 45 Teilen 30%iger Salzsäure und 150 Teilen Eiswasser getropft.

Die dabei erhaltene, gelbe Suspension der Diazoniumverbindung wird mit 15%iger Natronlauge annähernd neutralisiert und mit der Lösung von 11,2 Teilen 2-Amino-3-hydroxypyridin in 100 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird durch Eintragen von 15 Teilen Calciumhydroxyd alkalisch gestellt, wobei sogleich die Kupplung zum violetten Monoazofarbstoff der folgenden, mutmasslichen Konstitution einsetzt.



Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Ansäuern mit 50 Teilen 30%iger Salzsäure ausgefällt, durch Filtration isoliert und mit 5%iger Salzsäure gewaschen.

Die 46,5 Teilen Monoazofarbstoff der obigen Konstitution entsprechende Menge Filterpaste wird mit 500 Teilen Heisswasser verrührt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Bei einer Temperatur von 65 bis 70 °C werden unter Rühren 25 Teile Kupfersulfat-pentahydrat in Form einer 20%igen Lösung zugetropft, wobei durch gleichzeitiges Zugeben von 15%iger Natronlauge stets ein Bereich von pH 8 bis 9 eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blau entsteht sofort der 1:1-Kupferkomplex des Monoazofarbstoffes. Sobald die Metallisierung beendet ist, wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtrieren isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und im Vakuum bei 90 °C getrocknet. Der neue Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkles, in Wasser mit blauem Farbton leichtlösliches Pulver vor und färbt Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bad in reinen Blautönen von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Wird die Metallisierung des Monoazofarbstoffes unter den gleichen Bedingungen mit 28 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat anstelle von Kupfersulfat vorgenommen, so entsteht der entsprechende 1:1-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern in echten, rotstichig blauen Tönen färbt.

Beispiel 39

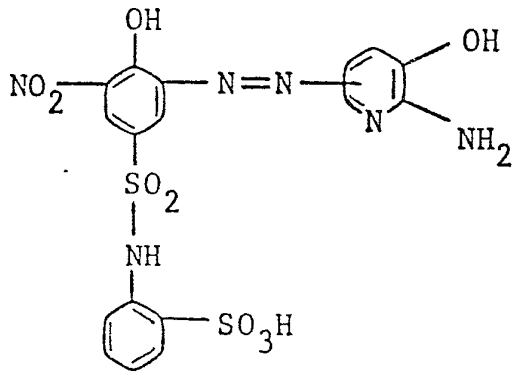
46,5 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 38 beschrieben ist, werden mit 300 Teilen Heisswasser angeschlämmt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Unter Einhalten einer Temperatur von 80 bis 85 °C werden 14,1 Teile kristallisiertes Kobalt-II-sulfat in Form einer 25%igen Lösung zugegeben, wobei durch Zutropfen von 15%iger Natronlauge stets alkalische Reaktion eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Grünblau bildet sich sogleich der 1:2-Kobaltkomplex, der nach vollständiger Metallisierung durch Eintragen von Natriumchlorid und Neutralisieren mit 15%iger Salzsäure abgeschieden wird.

Nach Filtrieren, Waschen mit Natriumchlorid, Trocknen und Mahlen liegt der neue Komplexfarbstoff als leicht wasserlösliches, dunkles Pulver vor; er färbt Polyamidfasern und Wolle in grünstichigen Blautönen von sehr guter Lichtechtheit.

Beispiel 40

Die Lösung von 38,9 Teilen 6-Nitro-1-oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure-N-2'-sulfophenylamid in 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 40%iger Natronlauge wird mit 25 Teilen 4n-Natriumnitritlösung vermischt und unter Rühren zur Mischung aus 45 Teilen 30%iger Salzsäure und 150 Teilen Eiswasser getropft.

Die dabei erhaltene, gelbe Suspension der Diazoniumverbindung wird mit 15%iger Natronlauge annähernd neutralisiert und mit der Lösung von 11,2 Teilen 2-Amino-3-hydroxypyridin in 100 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird durch Eintragen von 15 Teilen Calciumhydroxyd alkalisch gestellt, wobei sogleich die Kupplung zum violetten Monoazofarbstoff der folgenden, mutmasslichen Konstitution einsetzt:



Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Ansäuern mit 50 Teilen 30%iger Salzsäure ausgefällt, durch Filtration isoliert und mit 5%iger Salzsäure gewaschen.

Die 51,0 Teilen Monoazofarbstoff der obigen Konstitution entsprechende Menge Filterpaste wird mit 500 Teilen Heisswasser verrührt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Bei einer Temperatur von 65 bis 70 °C werden unter Rühren 25 Teile Kupfersulfat-pentahydrat in Form einer 20%igen Lösung zugetropft, wobei durch gleichzeitiges Zugeben von 15%iger Natronlauge stets ein Bereich von pH 8 bis 9 eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blau entsteht sofort der 1:1-Kupferkomplex des Monoazofarbstoffes. Sobald die Metallisierung beendet ist, wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtrieren isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und im Vakuum bei 90 °C getrocknet.

Der neue Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkles, in Wasser mit blauem Farbton leichtlösliches Pulver vor und färbt Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bad in reinen, neutralen Blautönen von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Wird die Metallisierung des Monoazofarbstoffes unter den gleichen Bedingungen mit 28 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat anstelle von Kupfersulfat vorgenommen, so entsteht der entsprechende 1:1-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern in echten blauen Tönen färbt.

Die Metallisierung mit nur 14 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat ergibt unter den gleichen Bedingungen den 1:2-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern aus schwach saurem Bade in echten, rotstichig blauen Tönen färbt.

Beispiel 41

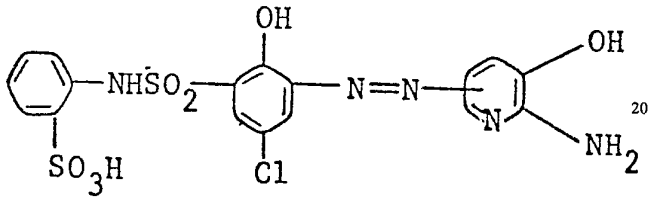
51,0 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 40 beschrieben ist, werden mit 300 Teilen Heisswasser angeschlämmt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Unter Einhalten einer Temperatur von 80 bis 85 °C werden 14,1 Teile kristallisiertes Kobalt-II-sulfat in Form einer 25%igen Lösung zugegeben, wobei durch Zutropfen von 15%iger Natronlauge stets alkalische Reaktion eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blaugrün bildet sich sogleich der 1:2-Kobaltkomplex, der nach vollständiger Metallisierung durch Eintragen von Natriumchlorid und Neutralisieren mit 15%iger Salzsäure abgeschieden wird.

Nach Filtrieren, Waschen mit Natriumchloridlösung, Trocknen und Mahlen liegt der neue Komplexfarbstoff als leicht wasserlösliches, dunkles Pulver vor; er färbt Polyamidfasern und Wolle in Blaugrüntönen von sehr guter Lichtechtheit.

Beispiel 42

Die Lösung von 37,85 Teilen 4-Chlor-1-oxy-2-aminobenzol-6-sulfonsäure-N-2'-sulfophenylamid in 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 40%iger Natronlauge wird mit 25 Teilen 4n-Natriumnitritlösung vermischt und unter Rühren zur Mischung aus 45 Teilen 30%iger Salzsäure und 150 Teilen Eiswasser getropft.

Die dabei erhaltene, gelbe Suspension der Diazoniumverbindung wird mit 15%iger Natronlauge annähernd neutralisiert und mit der Lösung von 11,2 Teilen 2-Amino-3-hydroxypyridin in 100 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird durch Eintragen von 15 Teilen Calciumhydroxyd alkalisch gestellt, wobei sogleich die Kupplung zum violetten Monoazofarbstoff der folgenden, mutmasslichen Konstitution einsetzt:



Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Ansäuern mit 50 Teilen 30%iger Salzsäure ausgefällt, durch Filtration isoliert und mit 5%iger Salzsäure gewaschen.

Die 49,95 Teilen Monoazofarbstoff der obigen Konstitution entsprechende Menge Filterpaste wird mit 500 Teilen Heisswasser verrührt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Bei einer Temperatur von 65 bis 70 °C werden unter Rühren 25 Teile Kupfersulfat-pentahydrat in Form einer 20%igen Lösung zugetropft, wobei durch gleichzeitiges Zugeben von 15%iger Natronlauge stets ein Bereich von pH 8 bis 9 eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blau entsteht sofort der 1:1-Kupferkomplex des Monoazofarbstoffes. Sobald die Metallisierung beendet ist, wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtrieren isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und im Vakuum bei 90 °C getrocknet.

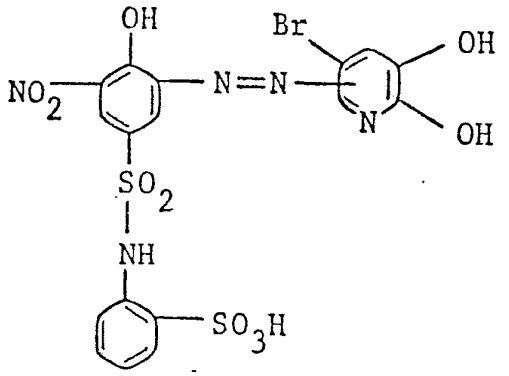
Der neue Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkles, in Wasser mit blauem Farbton leichtlösliches Pulver vor und färbt Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bad in reinen Blautönen von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Wird die Metallisierung des Monoazofarbstoffes unter den gleichen Bedingungen mit 28 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat anstelle von Kupfersulfat vorgenommen, so entsteht der entsprechende 1:1-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern in echten, rotstichig blauen Tönen färbt.

Beispiel 43

Die Lösung von 38,9 Teilen 6-Nitro-1-oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure-N-2'-sulfophenylamid in 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 40%iger Natronlauge wird mit 25 Teilen 4n-Natriumnitritlösung vermischt und unter Rühren zur Mischung aus 45 Teilen 30%iger Salzsäure und 150 Teilen Eiswasser getropft.

Die dabei erhaltene gelbe Suspension der Diazoniumverbindung wird mit 15%iger Natronlauge annähernd neutralisiert und mit der Lösung von 19,2 Teilen 2,3-Dihydroxy-5-brompyridin in 100 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird durch Eintragen von 15 Teilen Calciumhydroxyd alkalisch gestellt, wobei sogleich die Kupplung zum violetten Monoazofarbstoff der folgenden, mutmasslichen Konstitution eintritt:



Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Ansäuern mit 50 Teilen 30%iger Salzsäure ausgefällt, durch Filtration isoliert und mit 5%iger Salzsäure gewaschen.

Die 59,0 Teilen Monoazofarbstoff der obigen Konstitution entsprechende Menge Filterpaste wird mit 500 Teilen Heisswasser verrührt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht.

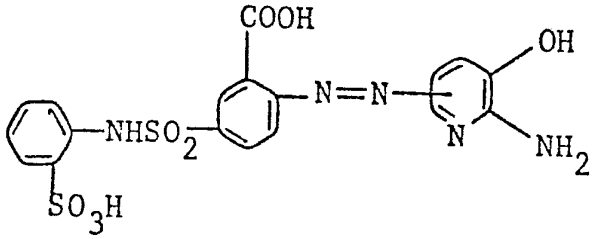
Bei einer Temperatur von 65 bis 70 °C werden unter Rühren 25 Teile Kupfersulfat-pentahydrat in Form einer 20%igen Lösung zugetropft, wobei durch gleichzeitiges Zugeben von 15%iger Natronlauge stets ein Bereich von pH 8 bis 9 eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blau entsteht sofort der 1:1-Kupferkomplex des Monoazofarbstoffes. Sobald die Metallisierung beendet ist, wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtrieren isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und im Vakuum bei 90 °C getrocknet. Der neue Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkles, in Wasser mit blauem Farbton leichtlösliches Pulver vor und färbt Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bad in reinen Blautönen von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Wird die Metallisierung des Monoazofarbstoffes unter den gleichen Bedingungen mit 28 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat anstelle von Kupfersulfat vorgenommen, so entsteht der entsprechende 1:1-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern in echten, rotstichig blauen Tönen färbt.

Beispiel 44

Die Lösung von 37,2 Teilen 1-Carboxy-2-aminobenzol-5-sulfonsäure-N-2'-sulfophenylamid in 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 40%iger Natronlauge wird mit 25 Teilen 4-Natriumnitritlösung vermischt und unter Rühren zur Mischung aus 45 Teilen 30%iger Salzsäure und 150 Teilen Eiswasser getropft.

Die dabei erhaltene, gelbe Suspension der Diazoniumverbindung wird mit 15%iger Natronlauge annähernd neutralisiert und mit der Lösung von 11,2 Teilen 2-Amino-3-hydroxypyridin in 100 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird durch Eintragen von 15 Teilen Calciumhydroxyd alkalisch gestellt, wobei sogleich die Kupplung zum violetten Monoazofarbstoff der folgenden, mutmasslichen Konstitution erfolgt:



Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Ansäuern mit 50 Teilen 30%iger Salzsäure ausgefällt, durch Filtration isoliert und mit 5%iger Salzsäure gewaschen.

Die 49,3 Teilen Monoazofarbstoff der obigen Konstitution entsprechende Menge Filterpaste wird mit 500 Teilen Heisswas-

ser verrührt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Bei einer Temperatur von 65 bis 70 °C werden unter Rühren 25 Teile Kupfersulfat-pentahydrat in Form einer 20%igen Lösung zugetropft, wobei durch gleichzeitiges Zugeben von 15%iger Natronlauge stets ein Bereich von pH 8 bis 9 eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blau entsteht sofort der 1:1-Kupferkomplex des Monoazofarbstoffes. Sobald die Metallisierung beendet ist, wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtrieren isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und im Vakuum bei 90 °C getrocknet.

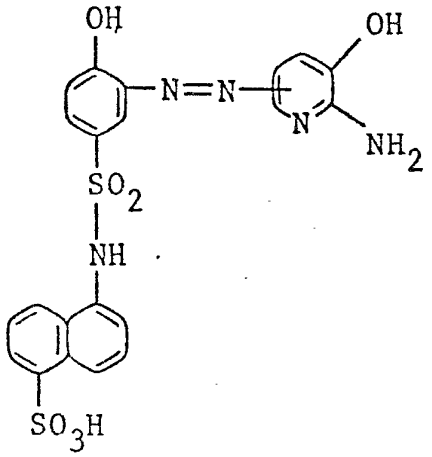
Der neue Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkles, in Wasser mit violettem Farbton leichtlösliches Pulver vor und färbt Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bade in reinen, rotstichig violetten Tönen von guten Echtheitseigenschaften.

Wird die Metallisierung des Monoazofarbstoffes unter den gleichen Bedingungen mit 28 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat anstelle von Kupfersulfat vorgenommen, so entsteht der entsprechende 1:1-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern in stark rotstichig violetten Tönen färbt.

Beispiel 45

Die Lösung von 39,6 Teilen 1-Oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure-N-5'-sulfo-1'-naphthylamid in 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 40%iger Natronlauge wird mit 25 Teilen 4n-Natriumnitritlösung vermischt und unter Rühren zur Mischung aus 45 Teilen 30%iger Salzsäure und 150 Teilen Eiswasser getropft.

Die dabei erhaltene, gelbe Suspension der Diazoniumverbindung wird mit 15%iger Natronlauge annähernd neutralisiert und mit der Lösung von 11,2 Teilen 2-Amino-3-hydroxypyridin in 100 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird durch Eintragen von 15 Teilen Calciumhydroxyd alkalisch gestellt, wobei sogleich die Kupplung zum violetten Monoazofarbstoff der folgenden, mutmasslichen Konstitution einsetzt:



Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Ansäuern mit 50 Teilen 30%iger Salzsäure ausgefällt, durch Filtration isoliert und mit 5%iger Salzsäure gewaschen.

Die 51,7 Teilen Monoazofarbstoff der obigen Konstitution entsprechende Menge Filterpaste wird mit 500 Teilen Heisswasser verrührt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Bei einer Temperatur von 65 bis 70 °C werden unter Rühren 25 Teile Kupfersulfat-pentahydrat in Form einer 20%igen Lösung zugetropft, wobei durch gleichzeitiges Zugeben von 15%iger Natronlauge stets ein Bereich von pH 8 bis 9 eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blau entsteht sofort der 1:1-Kupferkomplex des Monoazofarbstoffes. Sobald die Metallisierung beendet ist, wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtrieren isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und im Vakuum bei 90 °C getrocknet.

Der neue Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkles, in Wasser mit blauem Farbton leichtlösliches Pulver vor und färbt Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bad in reinen Blautönen von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Wird die Metallisierung des Monoazofarbstoffes unter den gleichen Bedingungen mit 28 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat anstelle von Kupfersulfat vorgenommen, so entsteht der entsprechende 1:1-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern in echten, rotstichig blauen Tönen färbt.

Die Metallisierung ergibt unter den gleichen Bedingungen, aber mit nur 14 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat, den 1:2-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern aus schwach saurem Bad in echten, deutlich rotstichigen Blautönen färbt.

Beispiel 46

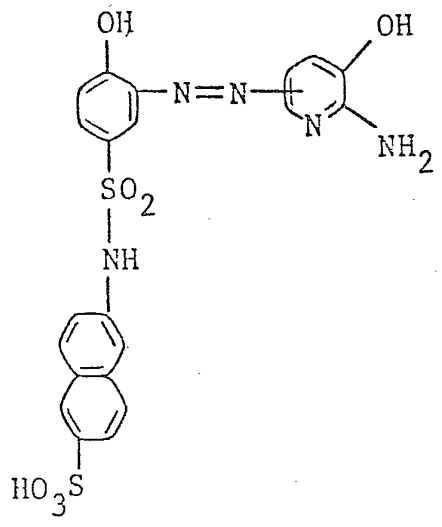
51,7 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 45 beschrieben ist, werden mit 300 Teilen Heisswasser angeschlämmt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion in Lösung gebracht. Unter Einhalten einer Temperatur von 80 bis 85 °C werden 14,1 Teile kristallisiertes Kobalt-II-sulfat in Form einer 25%igen Lösung zugegeben, wobei durch Zutropfen von 15%iger Natronlauge stets alkalische Reaktion eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Grünblau bildet sich sogleich der 1:2-Kobaltkomplex, der nach vollständiger Metallisierung durch Eintragen von Natriumchlorid und Neutralisieren mit 15%iger Salzsäure abgeschieden wird.

Nach Filtrieren, Waschen mit Natriumchlorid, Trocknen und Mahlen liegt der neue Komplexfarbstoff als leicht wasserlösliches, dunkles Pulver vor; er färbt Polyamidfasern und Wolle in grünstichigen Blautönen von sehr guter Lichtechtheit.

Beispiel 47

Die Lösung von 39,6 Teilen 1-Oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure-N-6'-sulfonaphthyl-2'-amid in 200 Teilen Wasser und 20 Teilen 40%iger Natronlauge wird mit 25 Teilen 4-n-Natriumnitritlösung vermischt und unter Rühren zur Mischung aus 45 Teilen 30%iger Salzsäure und 150 Teilen Eiswasser getropft.

Die dabei erhaltene, gelbe Suspension der Diazoniumverbindung wird mit 15%iger Natronlauge annähernd neutralisiert und mit der Lösung von 11,2 Teilen 2-Amino-3-hydroxypyridin in 100 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird durch Eintragen von 15 Teilen Calciumhydroxyd alkalisch gestellt, wobei momentan Kupplung zum Farbstoff der folgenden, mutmasslichen Konstitution eintritt:



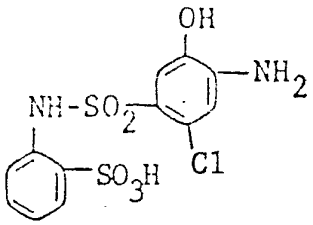
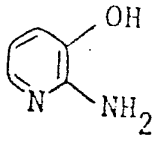
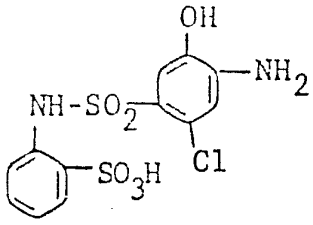
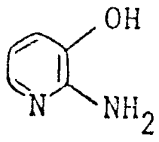
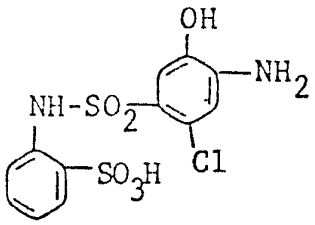
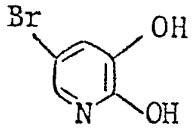
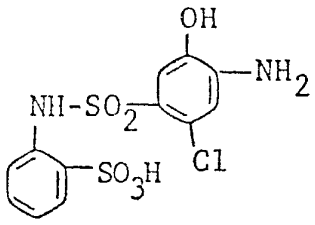
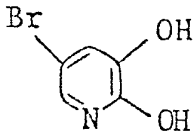
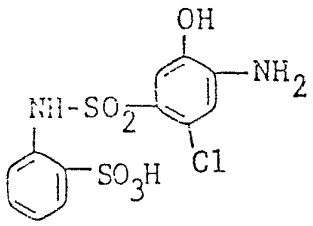
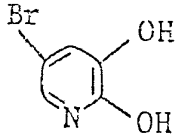
Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Ansäuern mit 50 Teilen 30%iger Salzsäure ausgefällt, durch Filtration isoliert und mit 50%iger Salzsäure gewaschen.

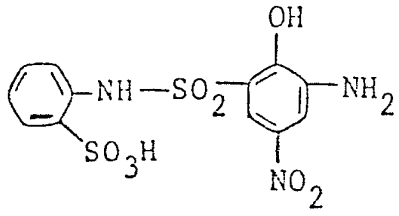
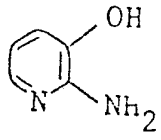
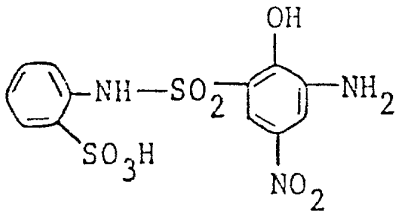
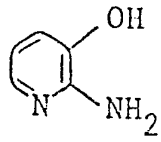
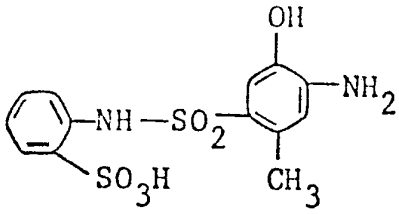
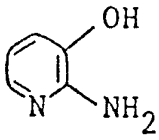
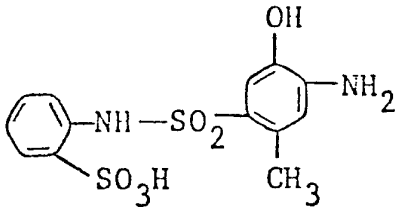
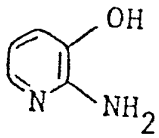
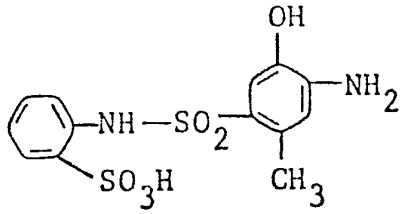
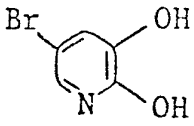
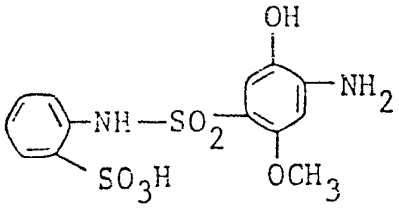
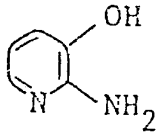
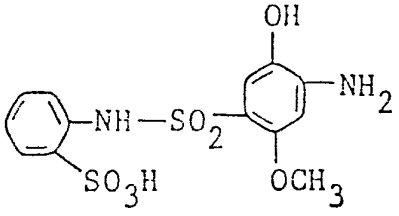
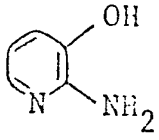
Die 51,7 Teilen Monoazofarbstoff der obigen Konstitution entsprechende Menge Filterpaste wird mit 500 Teilen Heisswasser verrührt und durch Zugabe von 40%iger Natronlauge in Lösung gebracht. Bei einer Temperatur von 65 bis 70 °C werden unter Rühren 25 Teile Kupfersulfat-pentahydrat in Form einer 20%igen Lösung zugetropft, wobei durch gleichzeitiges Zugeben von 15%iger Natronlauge stets ein Bereich von pH 8 bis 9 eingehalten wird. Unter Farbumschlag von Rotviolett nach Blau entsteht sofort der 1:1-Kupferkomplex des Monoazofarbstoffes. Sobald die Metallisierung beendet ist, wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtrieren isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und im Vakuum bei 90 °C getrocknet.

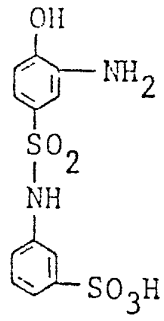
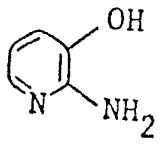
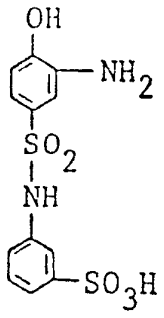
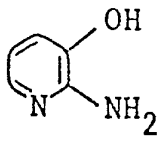
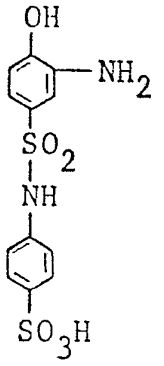
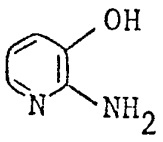
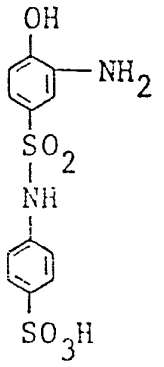
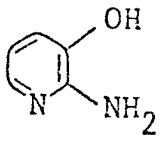
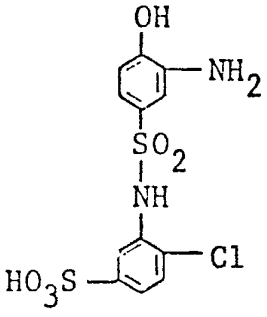
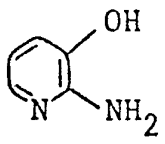
Der neue Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkles, in Wasser mit blauem Farbton leichtlösliches Pulver vor und färbt Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bad in echten, blauen Tönen.

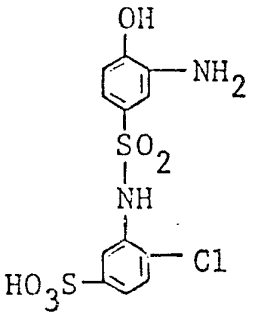
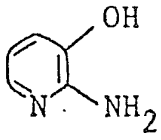
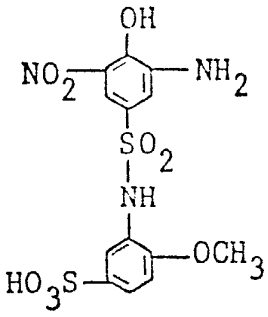
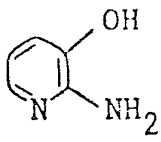
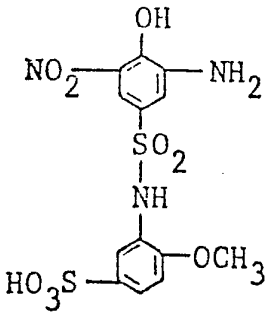
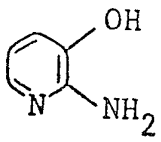
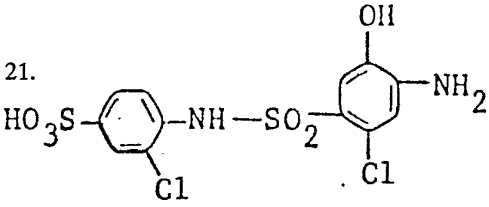
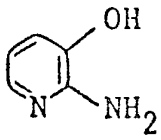
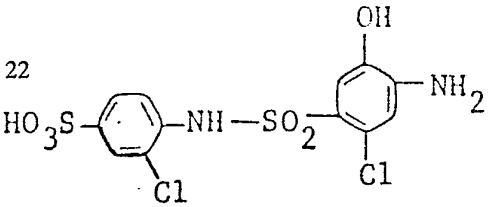
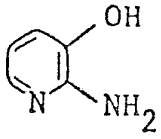
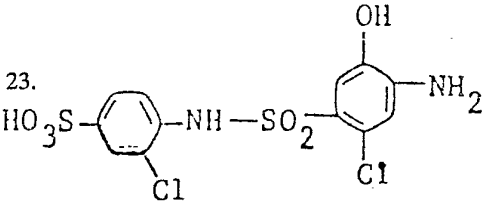
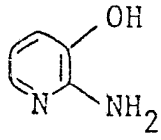
Wird die Metallisierung des Monoazofarbstoffes unter den gleichen Bedingungen mit 28 Teilen kristallisiertem Nickelsulfat anstelle von Kupfersulfat vorgenommen, so entsteht der entsprechende 1:1-Nickelkomplex, welcher Polyamidfasern in echten, rotstichig blauen Tönen färbt.

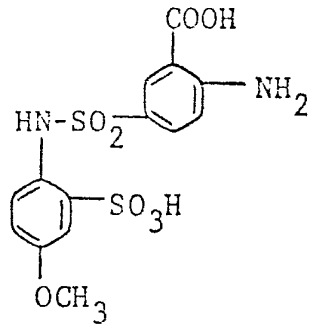
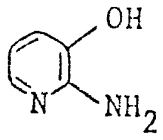
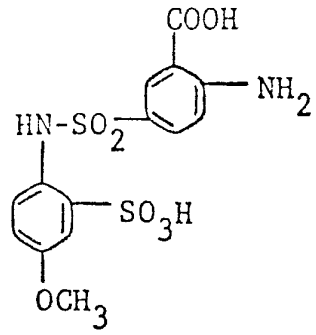
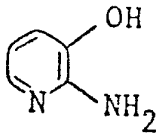
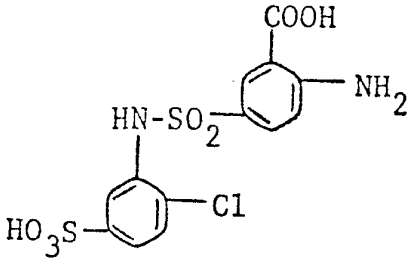
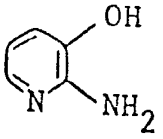
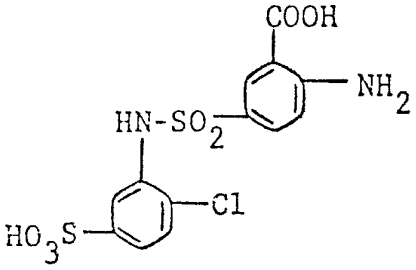
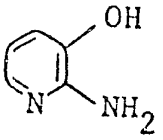
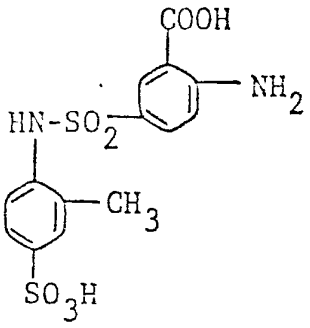
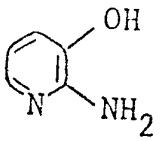
In der folgenden Tabelle sind die Kolonne I weitere Diazokomponenten, in Kolonne II die Kupplungskomponenten, in Kolonne III die zur Komplexbildung verwendeten Metalle und in Kolonne IV die mit den betreffenden Metallkomplexen auf Polyamidfasern oder Wolle erzielbaren Farbtöne enthalten.

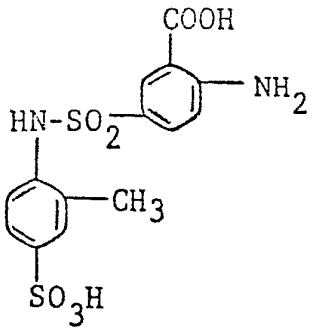
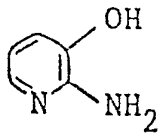
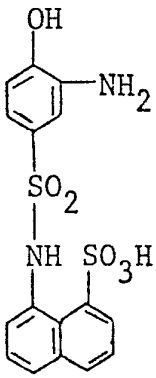
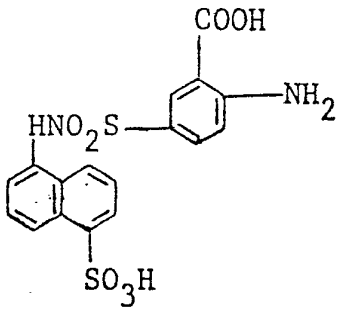
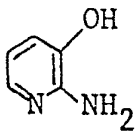
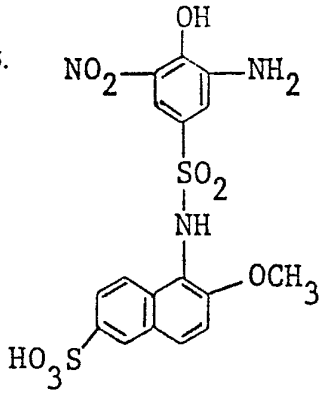
Nr.	I	II	III	IV
1.			Cu	grünblau
2.			Ni	blau
3.			Co	blaugrün
4.			Cu	blau
5.			Ni	blaugrau

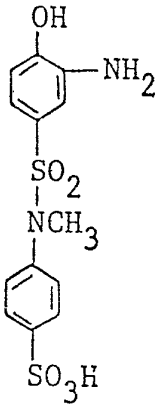
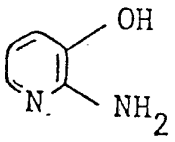
Nr.	I	II	III	IV
6.			Cu	blau
7.			Ni	rötlichblau
8.			Cu	blau
9.			Ni	graublau
10.			Cu	blau
11.			Cu	grünblau
12.			Ni	blauviolett

Nr.	I	II	III	IV
13.			Cu	graublau
14.			Ni	violett
15.			Cu	graublau
16.			Ni	violett
17.			Cu	blau

Nr.	I	II	III	IV
18.			Ni	rotblau
19.			Cu	grünblau
20.			Ni	blau
21.			Cu	blau
22			Ni	rotblau
23.			Co	grünblau

Nr.	I	II	III	IV
24.			Cu	violett
25.			Ni	rotviolett
26.			Cu	violett
27.			Ni	rotviolett
28.			Cu	rotviolett

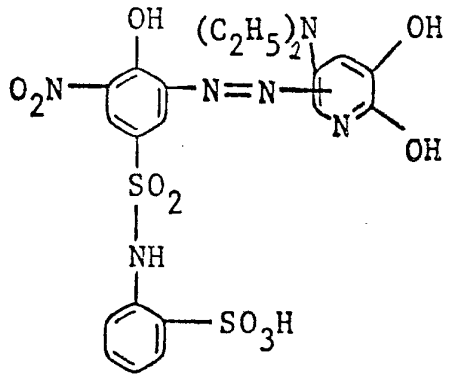
Nr.	I	II	III	IV
29.			Ni	rotviolett
30.		do.	Cu	blau
31.	do.	do.	Ni	violett
32.	do.	do.	Co	grünblau
33.			Cu	violett
34.	do.	do.	Ni	rotviolett
35.		do.	Cu	grünblau
36.	do.	do.	Ni	blau

Nr.	I	II	III	IV
37.			Cu	blau
38.	do.	do.	Ni	rotblau

Beispiel 48

59,0 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 43 beschrieben ist, werden mit 1000 Teilen Wasser von 80 bis 85 °C verrührt. Nach Neutralisieren der anfangs sauer reagierenden Suspension mit 15%iger Natronlauge werden 7,5 Teile Diäthylamin zugetropft. Die rotviolette Reaktionsmischung wird anschliessend solange unter Sieden am Rückfluss gerührt, bis kein unveränderter Ausgangsfarbstoff mehr nachzuweisen ist, wobei der Farbton der Lösung nach orangebraun wechselt.

Zur Abscheidung des neuen Monoazofarbstoffes der mutmasslichen Konstitution



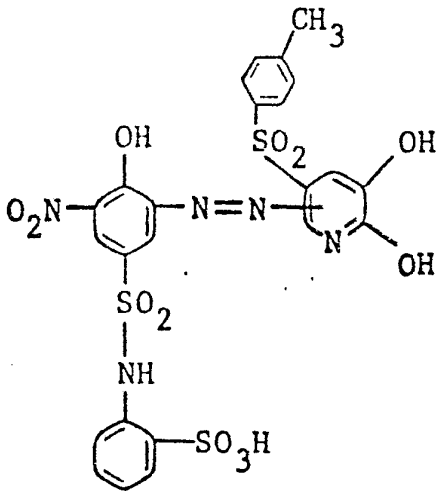
wird das Reaktionsgemisch mit Natriumchlorid versetzt, der ausgefallene Farbstoff durch Filtrieren isoliert und mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen.

Werden 58,2 Teile des erhaltenen Monoazofarbstoffes nach den Angaben des Beispiels 43 mit 25 Teilen Kupfersulfat-pentahydrat metallisiert, so entsteht der entsprechende 1:1-Kupferkomplex, der Polyamidfasern aus schwach saurem Bad in echten, blaugrauen Tönen färbt.

Wird die Metallisierung statt mit Kupfersulfat mit 28 Teilen Nickelsulfat-heptahydrat vorgenommen, so bildet sich der 1:1-Nickelkomplex, mit welchem Polyamidfasern in echten, graublauen Tönen gefärbt werden können.

Beispiel 49

59,0 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 43 beschrieben ist, werden in 1000 Teilen Wasser von 50 °C angeschlämmt. Nach Zugabe von 24 Teilen Natriumbicarbonat und 20 Teilen p-toluolsulfinsaurem Natrium wird das Reaktionsgemisch auf 90 bis 95 °C erwärmt und bei dieser Temperatur unter Rückfluss gerührt, bis kein Ausgangsfarbstoff mehr nachweisbar ist. Der Farbton ändert hierbei von rotviolett nach violettblau. Der neue Farbstoff der mutmasslichen Konstitution



kristallisiert im Laufe der Reaktion aus und wird durch Zugabe von Natriumchlorid vollständig abgeschieden, durch Filtrieren isoliert und mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen.

Wird die erhaltene Farbstoffpaste nach den Angaben des Beispiels 43 mit 25 Teilen Kupfersulfat-pentahydrat bzw. 28 Teilen Nickelsulfat-heptahydrat metallisiert, so entsteht der entsprechende 1:1-Kupfer- bzw. 1:1-Nickelkomplex, der Polyamidfasern oder Wolle aus schwach saurem Bade in echten, stark grünstichigen bzw. rotstichigen Blautönen färbt.

Beispiel 50

66,5 Teile des metallfreien Monoazofarbstoffes, dessen Herstellung in Beispiel 49 beschrieben ist, werden nach den Angaben des Beispiels 46 mit 14 Teilen kristallisiertem Kobalt-II-sulfat metallisiert.

Der so erhaltene 1:2-Kobaltkomplex färbt Polyamidfasern aus schwach saurem Bade in vollen blaustichigen Grüntönen von sehr guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 51

51,0 Teile des nach Beispiel 40 zugänglichen Monoazofarbstoffes aus diazotiertem 6-Nitro-1-oxy-2-amino-4-sulfonsäure-N-2'-sulfophenylamid und 2-Amino-3-hydroxypyridin werden mit 400 Teilen Äthylenglykolmonomethyläther verrührt. Zur erhaltenen Suspension werden bei Raumtemperatur langsam 32 Teile Brom in Form einer 2-molaren Lösung im gleichen Lösungsmittel wie oben zugetropft. Unter Farbumschlag von Blauviolett nach Rot geht die Suspension vorübergehend in eine klare Lösung über, aus der nach kurzer Zeit der neue bromierte Farbstoff fast vollständig auskristallisiert. Sobald auf chromatographischem Wege kein Ausgangsfarbstoff mehr nachzuweisen ist, wird der neue Farbstoff durch Filtration isoliert, zunächst mit dem gleichen Lösungsmittel und dann mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen.

Die Filterpaste des bromierten Farbstoffes wird mit 600 Teilen Wasser von 70 °C und 20 Volumteilen einer 30%igen Natriumhydroxydlösung vermischt. Zur erhaltenen violettblauen Lösung wird bei gleicher Temperatur die Lösung von 27,5 Teilen kristallisiertem Kupfersulfat, 15,0 Teilen Weinsäure und 20 Teilen Natriumhydroxyd in 300 Teilen Wasser zugegeben. Unter Farbumschlag nach Grünblau bildet sich momentan der 1:1-Kupferkomplex des Farbstoffes; er wird durch Zugabe von Natriumchlorid abgeschieden, durch Filtration isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen und getrocknet. Der nach Mahlen als dunkelblaues Pulver erhaltene Farbstoff färbt Polyamidfasern aus schwach saurem Bade in farbstarken, reinen Grünblautönen von guten Echtheiten, insbesondere hervorragender Lichtechtheit.

Beispiel 52

Wird anstelle des im vorgenannten Beispiel erwähnten Ausgangsfarbstoffes der entsprechende 1:1-Kupferkomplex verwendet und im übrigen die gleiche Arbeitsweise eingehalten, so entsteht ein einheitlicher, bromierter Komplexfarbstoff von deutlich grünstichigerem Farbton als das Ausgangsprodukt; er ist mit dem durch nachträgliche Metallisierung erhaltenen 1:1-Kupferkomplex des vorhergehenden Beispiels chromatographisch und koloristisch identisch.

Beispiel 53

46,5 Teile des im Beispiel 37 genannten Monoazofarbstoffes aus diazotiertem 1-Oxy-2-aminobenzol-5-sulfonsäure-N-2'-sulfophenylamid und 2-Amino-3-hydroxypyridin werden mit 300 Teilen Dimethylformamid verrührt. Bei Raumtemperatur wird langsam eine Lösung von 48 Teilen Brom in 200 Teilen Dimethylformamid zugetropft. Unter Temperaturanstieg auf etwa 30 °C und Farbumschlag von Blauviolett nach Dunkelrot entsteht ein neuer, einheitlicher Farbstoff, der sich vom Ausgangsfarbstoff chromatographisch durch einen deutlich grösseren R_f-Wert und bathochrom verschobene Nuance unterscheidet. Sobald die Bromierung beendet ist, wird die Reaktionslösung unter Rühren in 1000 Teile Eiswasser eingetropft. Der vollständig ausfallende Farbstoff wird durch Filtration isoliert und mit Eiswasser gewaschen.

Die Filterpaste des bromierten Farbstoffes wird mit 800 Teilen Wasser und 20 Volumteilen einer 30%igen Natriumhydroxydlösung versetzt. Nach Erwärmen auf 80 °C wird eine Lösung von 14 Teilen kristallisiertem Kobaltsulfat, 15 Teilen Weinsäure und 20 Teilen Natriumhydroxyd in 400 Teilen Wasser von 70 °C zugegossen. Unter Farbumschlag nach Dunkelgrün entsteht der 1:2-Kobaltkomplex des bromierten Farbstoffes. Nach beendeter Metallisierung wird der Komplexfarbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid vollständig abgeschieden, durch Filtration isoliert, mit verdünnter Natriumchloridlösung gewaschen, getrocknet und gemahlen. Der neue Farbstoff ergibt aus schwach saurem Färbebad auf Polyamidfasern und Wolle licht- und nassechte Blaugrautöne.

Wird zur Bromierung anstelle des metallfreien Monoazofarbstoffes der entsprechende 1:2-Kobaltkomplex verwendet, so entsteht bei gleicher Arbeitsweise der mit dem oben beschriebenen Farbstoff identische, bromhaltige Komplexfarbstoff.

Beispiel 54

35,8 Teile des nach bekanntem Verfahren erhältlichen, auf 1 Molekül Monoazofarbstoff 1 Atom Chrom enthaltende 1:1-Chromkomplexes des Azofarbstoffes aus diazotiertem 5-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol auf 2-Amino-naphthalin werden zusammen mit 51,0 Teilen des nach Beispiel 40 zugänglichen Monoazofarbstoffes aus diazotiertem 6-Nitro-1-oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure-N-2'-sulfophenylamid und 2-Amino-3-hydroxypyridin im Gemisch aus 500 Teilen Wasser und 500 Teilen Isopropanol verrührt. Die Suspension wird durch Zugabe von 20 Volumteilen konzentrierter Natriumhydroxydlösung auf pH 7 bis 8 eingestellt und anschliessend solange bei 90 bis 95 °C gerührt, bis beide Ausgangsfarbstoffe nicht mehr nachweisbar sind. Der in klarer Lösung befindliche einheitliche Chrommischkomplex wird nach Abdestillieren des Isopropanols durch Zugabe von Natriumchlorid ausgefällt, durch Filtration isoliert und nach Waschen mit Natriumchloridlösung im Vakuum getrocknet. Der Farbstoff liegt nach dem Mahlen als dunkelblaues, leicht wasserlösliches Pulver vor und färbt Wolle oder Polyamidfasern aus ammonsulfathaltigem Färbebad in vollen blaustichigen Dunkelgrüntönen von guten Echtheitseigenschaften.

Beispiel 55

46,5 Teile des nach den Angaben des Beispiels 37 erhältlichen Farbstoffes aus diazotiertem 1-Oxy-2-aminobenzol-5-sulfonsäure-N-2'-sulfophenylamid und 2-Amino-3-hydroxypyridin werden in 400 Teilen Wasser suspendiert. Nach Eintragen von 24 Teilen Chromsulfat mit einem Gehalt von 35,2% Cr_2O_3 wird das Reaktionsgemisch durch Zugabe verdünnter Schwefelsäure auf den pH-Wert 2,5 gestellt und anschliessend solange am Rückfluss gerührt, bis der Ausgangsfarbstoff vollständig in den entsprechenden 1:1-Chromkomplex überführt ist. Der Komplexfarbstoff wird durch Zugabe von Natriumchlorid vollständig gefällt und durch Filtration isoliert. Die erhaltene Filterpaste wird mit 30,9 Teilen des in bekannter Weise erhältlichen Monoazofarbstoffes aus diazotiertem 5-Nitro-2-amino-1-oxybenzol und 2-Hydroxynaphthalin in 1000 Teilen Wasser verrührt. Die Suspension wird durch Zugabe von Natriumhydroxydlösung auf pH 8 bis 9 eingestellt und anschliessend solange bei 90 bis 95 °C gerührt, bis beide Ausgangsfarbstoffe nicht mehr nachweisbar sind. Der in Lösung befindliche, einheitliche Mischkomplex wird durch Aussalzen und Filtrieren isoliert.

Auf Wolle oder Polyamidfasern werden mit dem neuen Komplexfarbstoff aus schwach saurem Bad volle, echte Graublautöne erhalten.

Vorschrift für das Färben von Polyamidfasern

In ein Färbebad, das auf 3000 Teilen vollentsalztes Wasser 1 Teil des in Beispiel 40 erwähnten 1:1-Kupferkomplexes, 3 Teile Ammoniumacetat und soviel 40%iger Essigsäure enthält, dass der pH-Wert 5 erreicht ist, wird bei einer Temperatur von 50 bis 60 °C mit 100 Teilen Gewebe aus Nylon-6,6 eingegangen. Das Färbebad wird innerhalb einer halben Stunde zum Kochen erhitzt, worauf eine Stunde bei Siedetemperatur gefärbt wird. Nach Abkühlen auf 80 °C, Spülen und Trocknen ist das Polyamidgewebe in einem gleichmässigen, reinen Blau gefärbt.

Vorschrift für das Färben von Wollstrickgarn

In ein Färbebad, das auf 3000 Teile Wasser 5 Teile Ammonsulfat und 1 Teil des in Beispiel 54 beschriebenen Chromkomplexes enthält, wird bei 50 °C mit 100 Teilen vorgenetztem

Wollstrickgarn eingegangen. Im Verlaufe einer halben Stunde wird zum Kochen erhitzt und eine weitere Stunde bei Siedetemperatur gefärbt. Nach Abkühlen auf 80 °C wird warm und kalt gespült. Das getrocknete Wollgarn ist in einem vollen, blaustichigen Dunkelgrünton gefärbt.

Vorschrift für das Färben von Wollgewebe

In ein Färbebad, das aus 3000 Teilen Wasser, 5 Teilen 40%iger Essigsäure, 10 Teilen Natriumsulfat, 2 Teilen des Äthylenoxydanlagerungsproduktes, dessen Herstellung unten beschrieben ist, und 1 Teil des im Beispiel 4 erwähnten 1:2-Kobaltkomplexes besteht, wird bei einer Temperatur von 50 bis 60 °C mit 100 Teilen Wollgewebe eingegangen. Nachdem innerhalb einer halben Stunde das Bad zum Kochen erhitzt wurde, wird eine weitere Stunde bei Siedetemperatur gefärbt. Nach dem Spülen und Trocknen resultiert eine gleichmässige grünblaue Färbung.

Die Herstellung des Äthylenoxydanlagerungsproduktes kann wie folgt geschehen:

100 Teile techn. Oleylamin werden mit 1 Teil fein verteiltem Natrium versetzt und auf 140 °C erhitzt, worauf man Äthylenoxyd bei 135 bis 140 °C einleitet. Sobald das Äthylenoxyd rasch aufgenommen wird, senkt man die Reaktionstemperatur auf 120 bis 125 °C und fährt mit dem Einleiten des Äthylenoxyds fort bis zur Aufnahme von 113 Teilen Äthylenoxyd. Das so erhältliche Reaktionsprodukt ist in Wasser praktisch klar löslich.