



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 656 629 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 09 B 33/28
C 09 B 62/09
D 06 P 3/32
D 21 H 1/46

// D 06 P 1/06

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑫① Gesuchsnummer: 4559/82

⑫② Anmeldungsdatum: 27.07.1982

⑫③ Priorität(en): 08.08.1981 DE 3131560

⑫④ Patent erteilt: 15.07.1986

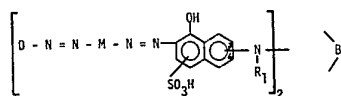
⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.07.1986

⑫⑦ Inhaber:
Sandoz AG, Basel

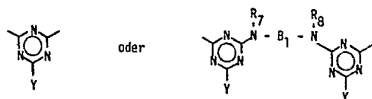
⑫② Erfinder:
Lehr, Friedrich, Efringen-Kirchen (DE)

⑫⑤ Tetrakisazoverbindungen mit Brückenglied, Verfahren zur Herstellung und Verwendung.

⑫⑦ Die neuen Tetrakisazoverbindungen entsprechen der Formel



worin D, M und R₁ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen und das Brückenglied B einen Rest der Formel

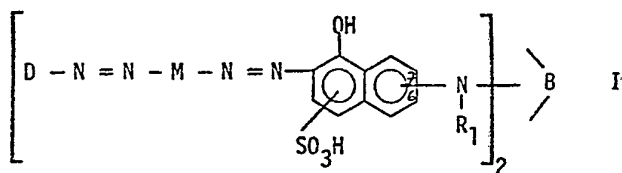


darstellt mit Y als Halogen, OH, NH₂, NHOH, (1-4C)Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy oder als aliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer Aminrest; R₇ und R₈ als H oder (1-4C)Alkyl und B₁ als ausgewähltes Brückenglied; die überbrückten Chromophore können gleich oder verschieden sein. Die Verbindungen finden Verwendung als Direkt- oder auch als Reaktivfarbstoffe

zum Färben oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten wie insbesondere von cellulosehaltigen Textilien, Papier oder Leder. Die Echtheitseigenschaften der erhaltenen Färbungen können durch spezielle Nachbehandlung mit einem ausgewählten Fixiermittel weiter verbessert werden.

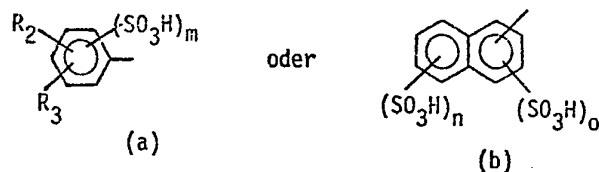
PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen, die in Form der freien Säure der Formel I



entsprechen, worin

D unabhängig voneinander einen Rest der Formel (a) oder (b),

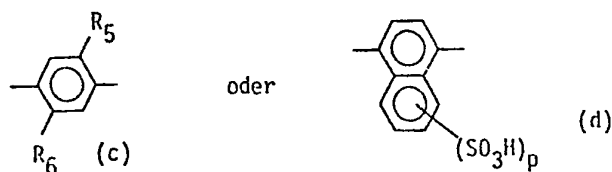


m, 0, 1 oder 2,

R₂ Wasserstoff, Halogen, Carboxy, (1-4C)Alkyl, durch Halogen monosubstituiertes (1-4C)Alkyl, (1-4C)Alkoxy, -COOR₄, -NHCO(1-4C)Alkyl oder -NHCO(1-4C)Alkoxy,R₃ Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, (1-4C)Alkyl oder (1-4C)Alkoxy,R₄ (1-4C)Alkyl, Phenyl, Benzyl, substituiertes Phenyl oder Benzyl, wobei der Phenylring 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Halogen, (1-4)Alkyl und (1-4C)Alkoxy trägt, bedeuten,

n 0, 1 oder 2, o für 0 oder 1 stehen und (n + o) mindestens 1 ist;

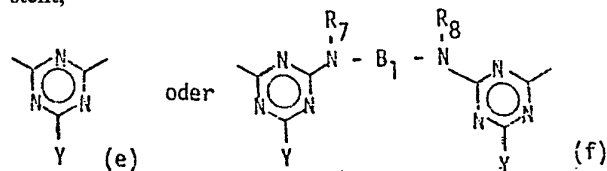
M unabhängig voneinander einen Rest der Formel (c) oder (d),

R₅ Wasserstoff, Halogen, (1-4C)Alkyl, (1-4C)Alkoxy oder SO₃H,R₆ Wasserstoff, (1-4C)Alkyl, (1-4C)Alkoxy, -NHCONH₂ oder -NHCO(1-4C)-Alkyl,

p 0 oder 1;

R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)Alkyl bedeuten und die Reste -NR₁- jeweils unabhängig voneinander in Stellung 6 oder 7 der Naphthylreste stehen;

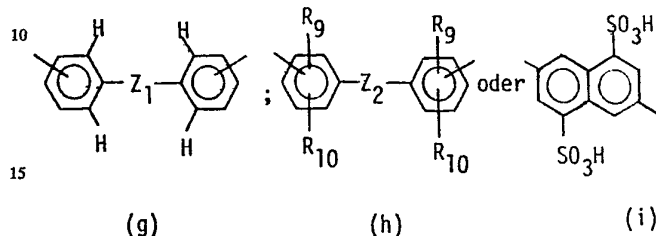
B für einen zweiwertigen Rest der Formel (e) oder (f) steht,

R₇ und R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4)Alkyl,

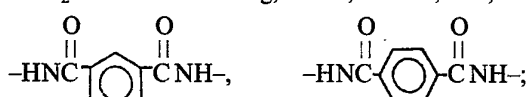
Y unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy, Amino, Hydroxylamino, (1-4C)Alkoxy, gegebenenfalls im Phenylrest substituiertes Phenoxy, einen aliphatischen, aromatischen oder cycloaliphatischen Aminrest oder einen gesättigten heterocyclischen Aminrest, in welchem das N-Atom in den Hete-

2

rocyclus einbezogen ist und der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält,

B₁ (2-6C)Alkylen, hydroxysubstituiertes (2-6C)Alkylen, (5-7C)Cycloalkylen, durch 1 bis 3 (1-4C) Alkylgruppen substituiertes (5-7C)Cycloalkylen, unsubstituiertes Phenylen, durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Halogen, (1-4C)Alkyl, (1-4C)Alkoxy, Sulfo und Carboxy substituiertes Phenylen, einen Rest der Formel (g), (h) oder (i),

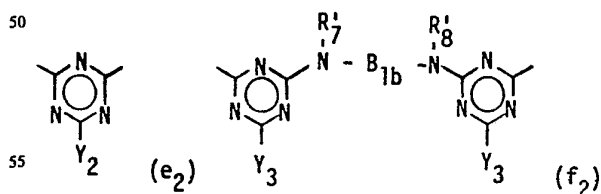
bedeuten oder

B₁ zusammen mit den Resten -N R₇ und -N R₈, an welche es gebunden ist, einen Piperazinring bildet, Z₁ -HNCONH- oder -NHCO-,Z₂ die direkte Bindung; -NH-; -N=N-; -O-; -CH=H-;-HNCOCH=CHCONH-, -HNCO(CH₂)₁₋₄CONH- oder (CH₂)₁₋₄,R₉ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (1-4C)Alkyl, (1-4C)Alkoxy oder SO₃H undR₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (1-4C)Alkyl oder (1-4C)Alkoxy

bedeuten und für eine Verbindung der Formel I die Bedingung gilt, dass insgesamt mindestens vier Sulfogruppen vorliegen, sowie Salze der Verbindung der Formel I.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin in den durch das Brückenglied B verknüpften Naphthylaminresten die Sulfogruppe sich in Position 3 und die -NR₁- Reste sich in Position 6 befinden.

3. Verbindungen gemäss Anspruch 1 oder 2, worin die durch das Brückenglied B verknüpften Chromophore identisch sind.

4. Verbindungen gemäss Anspruch 1, worin B für B_e steht und B_e einen Rest der Formel (e₂) oder (f₂)

bedeutet, worin

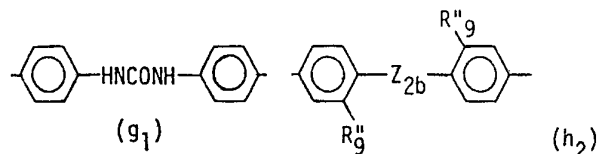
Y₂ für Chlor, Hydroxy, Amino, 2-Hydroxy- oder 2-Sulfoäthylamino, 2- oder 3-Hydroxypropylamino, Bis(2-hydroxyäthyl)-amino, Phenylamino, 3- oder 4-Sulfophenylamino

oder für den Rest -NH-C6H4-OH; COOH

Y₃ für Chlor, Amino, 2-Hydroxy- oder 2-Sulfoäthylamino, Phenylamino oder 3- oder 4-Sulfophenylamino;

R_7' und R_8' unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl und

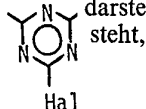
B_{1b} für 1,4-Phylen; durch Chlor, Methyl, Methoxy, SO_3H oder $COOH$ monosubstituiertes 1,4-Phylen; oder für einen Rest der Formel (g_1) oder (h_2)



stehen, worin

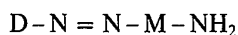
R_9'' Wasserstoff oder Sulfo und Z_{2b} die direkte Bindung, $-NH-$, $-CH=CH-$ oder $-CH_2CH_2-$ bedeuten.

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin B den Rest

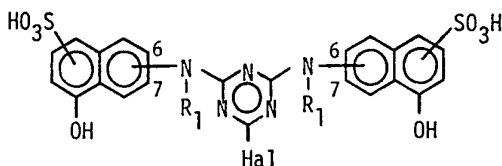


steht,

dadurch gekennzeichnet, dass man die diazotierte Aminomonoazoverbindung der Formel II

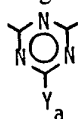


mit der Verbindung der Formel IIIa



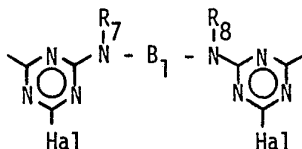
umsetzt.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin B für den Rest

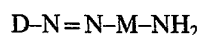


Bedeutungen von Y, definiert in Anspruch 1, ausgenommen Halogen besitzt, dadurch gekennzeichnet, dass man die nach dem Verfahren gemäss Anspruch 5 erhaltenen Verbindungen mit Lauge oder einer Verbindung $H-Y_b$, worin Y_b eine der Bedeutungen von Y, definiert in Anspruch 1, ausgenommen Halogen und OH hat, umsetzt.

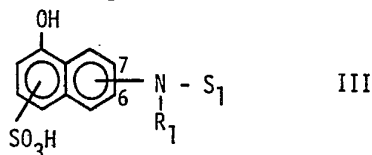
7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin B für den Rest



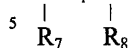
steht, R_7 , R_8 und B_1 wie in Anspruch 1 definiert sind und Hal für Halogen steht, dadurch gekennzeichnet, dass man die diazotierte Aminomonoazoverbindung der Formel



mit einer Verbindung der Formel III

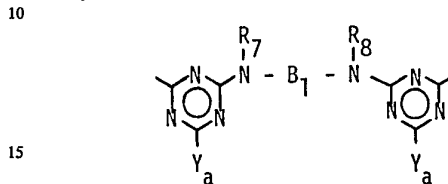


worin S_1 eine Schutzgruppe bedeutet, oder einem Gemisch davon umgesetzt, die Schutzgruppe abspaltet, anschliessend mit Cyanurhalogenid umgesetzt und zur Einführung der Brücke $-N-B_1-N-$ mit dem entsprechenden Diamin oder Diamin/



Säuredichlorid kondensiert.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin B für den Rest



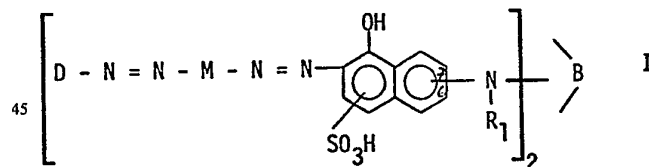
steht, R_7 , R_8 und B_1 wie in Anspruch 1 definiert sind und Y_a eine der Bedeutungen von Y, definiert in Anspruch 1, ausgenommen Halogen hat, dadurch gekennzeichnet, dass man die nach dem Verfahren gemäss Anspruch 7, erhaltenen Verbindungen mit Lauge oder einer Verbindung $H-Y_b$, worin Y_b eine der Bedeutungen von Y, definiert in Anspruch 1, ausgenommen Halogen und OH hat, umsetzt.

9. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen, nicht-textilen Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man mit einer Verbindung der Formel I oder Gemischen davon färbt oder bedruckt.

10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man Papier oder Leder färbt oder bedruckt.

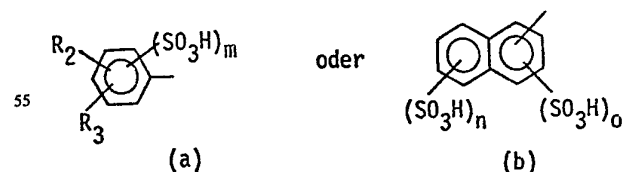
Die vorliegende Erfindung betrifft Tetrakisazoverbindungen enthaltend ein Brückenglied, Verfahren zur Herstellung und ihre Verwendung als Farbstoffe mit gegebenenfalls Nachbehandlung der erhaltenen Färbungen.

Gegenstand der Erfindung sind folglich Verbindungen, die in Form der freien Säure der Formel



entsprechen, worin

D unabhängig voneinander einen Rest der Formel (a) oder (b),



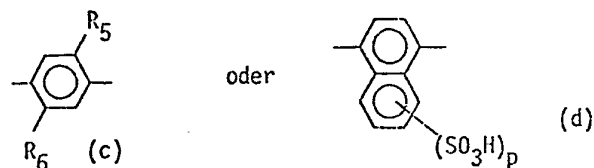
m 0, 1 oder 2,

R_2 Wasserstoff, Halogen, Carboxy, (1-4C)-Alkyl, durch Halogen monosubstituiertes (1-4C)Alkyl, (1-4C)Alkoxy, $-COOR_4$, $-NHCO(1-4C)Alkyl$ oder $-NHCO(1-4C)Alkoxy$, R_3 Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, (1-4C)Alkyl oder (1-4C)Alkoxy,

R_4 (1-4C)Alkyl, Phenyl, Benzyl, substituiertes Phenyl oder Benzyl, wobei der Phenylring 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Halogen, (1-4C)Alkyl und (1-4C)Alkoxy trägt, bedeuten,

n 0, 1 oder 2, o für 0 oder 1 stehen und (n + o) mindestens 1 ist.

M unabhängig voneinander einen Rest der Formel (c) oder (d),

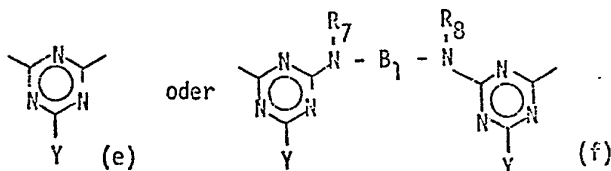


R₅ Wasserstoff, Halogen, (1-4C)Alkyl, (1-4C)Alkoxy oder SO₃H,

R₆ Wasserstoff, (1-4C)Alkyl, (1-4C)Alkoxy, -NHCONH₂ oder -NHCO(1-4C)Alkyl, p 0 oder 1;

R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)Alkyl bedeuten und die Reste -NR₁- jeweils unabhängig voneinander in Stellung 6 oder 7 der Naphthylreste stehen;

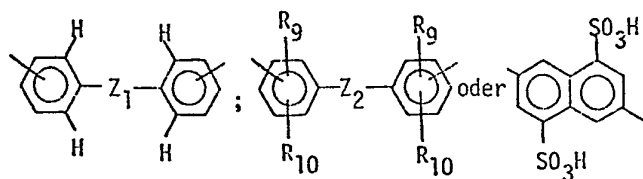
B für einen zweiwertigen Rest der Formel (e) oder (f) steht,



R₇ und R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)Alkyl,

Y unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy, Amino, Hydroxylamino, (1-4C)Alkoxy, gegebenenfalls im Phenylrest substituiertes Phenoxy, einen aliphatischen, aromatischen oder cycloaliphatischen Aminrest oder einen gesättigten heterocyclischen Aminrest, in welchem das N-Atom in den Heterocyclen einbezogen ist und der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält,

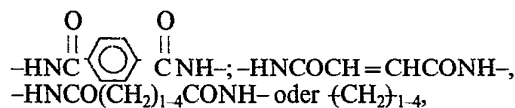
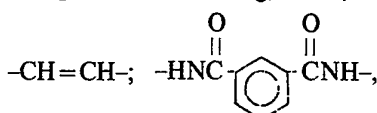
B₁ (2-6C)Alkylen, hydroxysubstituiertes (2-6C)Alkylen, (5-7C)Cycloalkylen, durch 1 bis 3 (1-4C)Alkylgruppen substituiertes (5-7C)Cycloalkylen, unsubstituiertes Phenyl, durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Halogen, (1-4C)Alkyl, (1-4C)Alkoxy, Sulfo und Carboxy substituiertes Phenyl, einen Rest der Formel (g), (h) oder (i),



bedeuten oder

B₁ zusammen mit den Resten -NR₇ und -NR₈, an welche es gebunden ist, einen Piperazinring bildet, Z₁ -HNCONH- oder -NHCO-,

Z₂ die direkte Bindung; -NH-; -N=N-; -O-;



R₉ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (1-4C)Alkyl, (1-4C)Alkoxy oder SO₃H und

R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (1-4C)Alkyl oder (1-4C)Alkoxy

bedeuten und für eine Verbindung der Formel I die Bedingung gilt, dass insgesamt mindestens vier Sulfogruppen vorliegen, sowie Salze der Verbindungen der Formel I.

Halogen als Alkylsubstituent steht für Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise für Chlor oder Brom. Halogen als Phenylsubstituent steht generell bevorzugt für Chlor oder Brom, vorzugsweise für Chlor.

Halogen als Y steht für Fluor, Chlor oder Brom, besonders bevorzugt für Chlor.

R₂ und R₃ als Alkyl bedeuten bevorzugt unabhängig voneinander Methyl oder Äthyl, insbesondere Methyl; als Alkoxy stehen sie bevorzugt unabhängig voneinander für Methoxy oder Äthoxy, insbesondere für Methoxy.

Ein für R₂ stehender -NHCO-Alkyl- oder -Alkoxyrest enthält bevorzugt eine (1-2C)Alkyl- oder -Alkoxygruppe, besonders bevorzugt Methyl oder Methoxy.

R₄ als Alkyl bedeuten bevorzugt Methyl oder Äthyl. Bedeutet R₄ substituiertes Phenyl oder Benzyl, so ist der Phenylrest bevorzugt durch ein oder zwei Substituenten aus der Reihe Halogen, Methyl oder Methoxy substituiert.

R₄ steht bevorzugt für R₄' als Methyl, Äthyl, Phenyl oder Benzyl oder als im Phenylring durch Chlor, Methyl oder Methoxy monosubstituiertes Phenyl oder Benzyl; weiter bevorzugt für R₄'' als Methyl, Äthyl oder Benzyl.

R₂ steht bevorzugt für R₂' als Wasserstoff, Chlor, Carboxy, (1-2C)Alkyl, (1-2C)Alkoxy, -COOR₄' oder -NHCO(1-2C)Alkyl; weiter bevorzugt für R₂'' als Wasserstoff, Chlor, Carboxy, Methyl, Methoxy, -COOR₄'' oder Acetylamin; weiter bevorzugt für R₂''' als Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy oder Acetylamin; weiter bevorzugt für R₂'''' als Wasserstoff, Chlor oder Methyl; insbesondere bevorzugt für Wasserstoff.

R₃ bedeutet bevorzugt R₃' als Wasserstoff, Chlor, Hydroxy, Methyl oder Methoxy; weiter bevorzugt R₃'' als Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy; insbesondere bevorzugt bedeutet R₃ Wasserstoff.

m steht bevorzugt für 1 oder 2, insbesondere für 1. Bedeutet m = 2, so steht vorzugsweise mindestens einer der Reste R₂ und R₃ für Wasserstoff.

Im Rest der Formel (a) sind die Substituenten bevorzugt folgendermassen angeordnet:

- (1) m = 2 mit
 - (1.1) R₂ = R₃ = H: die beiden Sulfogruppen befinden sich in 2,4-; 2,5- oder 3,4-Position (bezogen auf die Azobridge), insbesondere bevorzugt in 2,5-Stellung; einer der Reste R₂ und R₃ = H, der andere ≠ H: besetzte Positionen sind 2, 4, 5, wobei die beiden Sulfogruppen bevorzugt in Stellung 2,5 sind;
 - (1.2) R₂ = R₃ = H: alle Positionen möglich; insbesondere bevorzugt befindet sich die Sulfogruppe in Stellung 4; einer der Reste R₂ und R₃ = H, der andere ≠ H: gleiche Positionen wie unter (1.1) angeführt; beide Reste R₂ und R₃ ≠ H: besetzte Positionen 2,4,5; bevorzugt befindet sich dabei die Sulfogruppe in 2- oder 4-Stellung;
- (2) m = 1 mit
 - (2.1) R₂ = R₃ = H: alle Positionen möglich; insbesondere bevorzugt befindet sich die Sulfogruppe in Stellung 4;
 - (2.2) R₂ = R₃ = H, der andere ≠ H: gleiche Positionen wie unter (1.1) angeführt;
 - (2.3) R₂ = R₃ ≠ H: besetzte Positionen 2,4,5; bevorzugt befindet sich dabei die Sulfogruppe in 2- oder 4-Stellung;
- (3) m = 0 mit
 - (3.1) einer der Reste R₂ und R₃ = H, der andere ≠ H: alle Positionen gleichwertig;

- (3.2) beide Reste R_2 und $R_3 \neq H$: gleiche Positionen wie unter (1.1).

Der Rest (a) steht bevorzugt für (a_1) mit $m=0, 1$ oder 2 und den Resten R_2 und R_3 als R_2' und R_3' ; weiter bevorzugt für (a_2) mit $m=1$ oder 2 und den Resten R_2 und R_3 als R_2'' und R_3'' , wobei R_3 insbesondere für Wasserstoff steht; weiter bevorzugt für (a_3) mit $m=1$, dem Rest R_2 als R_2''' und R_3 als Wasserstoff; weiter bevorzugt für (a_4) mit $m=1$, dem Rest R_2 als R_2'''' und R_3 als Wasserstoff; insbesondere bevorzugt für (a_5) mit $m=1$ und den Resten R_2 und R_3 in der Bedeutung von Wasserstoff

Im Rest der Formel (b) ist die Anordnung der Sulfogruppen bevorzugt die folgende:

Azobrücke in Stellung 1 gebunden:

(4.1) $n+o=2$: Positionen 3,6; 3,8; 4,6 oder 4,8;

(4.2) $n+o=3$: Positionen 3,6,8;

Azobrücke in Stellung 2 gebunden

(5.1) $n+o=2$: Positionen 1,5; 3,6; 4,8; 5,7 oder 6,8; insbesondere 4,8;

(5.2) $n+o=3$: Positionen 3,6,8; 4,6,8 oder 1,5,7; insbesondere 3,6,8 oder 4,6,8.

Bevorzugt steht der Rest (b) für (b_1), worin die Azobrücke in Stellung 2 gebunden ist und $n+o=2$ gemäss (5.1) oder $n+o=3$ gemäss (5.2); weiter bevorzugt für (b_2) mit der Azobrücke in Stellung 2 und $n+o=2$ gemäss (5.1).

D steht unabhängig voneinander bevorzugt für D_1 als ein Rest (a_1) oder (b_1); weiter bevorzugt für D_2 als ein Rest (a_2) oder (b_2); weiter bevorzugt für D_3 als ein Rest (a_3); weiter bevorzugt für D_4 als ein Rest (a_4); insbesondere bevorzugt für D_5 als ein Rest (a_5).

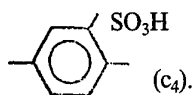
R_5 und R_6 als Alkyl bedeuten unabhängig voneinander bevorzugt Methyl oder Äthyl, insbesondere Methyl; als Alkoxy stehen sie unabhängig voneinander bevorzugt für Methoxy oder Äthoxy, insbesondere für Methoxy.

R_6 als Rest $-NHCO(1-4C)Alkyl$ steht bevorzugt für $-NHCO(1-2C)Alkyl$, insbesondere für $-NHCOCH_3$.

R_5 bedeutet bevorzugt R_5' als Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy oder SO_3H ; weiter bevorzugt R_5'' als Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder SO_3H ; weiter bevorzugt R_5''' als Wasserstoff oder SO_3H ; insbesondere bevorzugt steht R_5 für SO_3H .

R_6 bedeutet bevorzugt R_6' als Wasserstoff, Methyl, Methoxy, $-NHCONH_2$ oder $-NHCOCH_3$; weiter bevorzugt für R_6'' als Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder $-NHCOCH_3$; insbesondere bevorzugt steht R_6 für Wasserstoff.

Der Rest (c) steht bevorzugt für (c_1) mit R_5 als R_5' und R_6 als R_6' ; weiter bevorzugt für (c_2) mit R_5 als R_5'' und R_6 als R_6'' ; weiter bevorzugt (c_3) mit R_5 als R_5''' und R_6 als Wasserstoff; insbesondere bevorzugt für den Rest (c_4)



Bedeutet im Rest (d) $p=1$, so befindet sich die Sulfogruppe vorzugsweise in Stellung 6 oder 7. Insbesondere bevorzugt bedeutet $p=0$.

Der Rest (d) steht bevorzugt für (d_1) mit $p=0$.

M bedeutet unabhängig voneinander bevorzugt M_1 als ein Rest (c_1) oder (d_1); weiter bevorzugt M_2 als ein Rest (c_2) oder (d_1); weiter bevorzugt M_3 als Rest (c_3); insbesondere bevorzugt M_4 als Rest (c_4).

In den durch die Brücke B verknüpften Naphthalinaminorensten befinden sich die Sulfogruppe bevorzugt in Position 3 und die $-NR_1$ -Reste bevorzugt in Position 6.

R_1 , R_7 und R_8 als Alkyl stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Methyl oder Äthyl, insbesondere für Methyl.

R_1 , R_7 und R_8 stehen unabhängig voneinander bevorzugt für R_1' , R_7' und R_8' als Wasserstoff oder Methyl, insbesondere bevorzugt für Wasserstoff.

Y als Alkoxy bedeutet vorzugsweise Methoxy. Substituiertes Phenoxy ist bevorzugt im Phenylrest durch Halogen, Methyl und/oder Methoxy mono- oder disubstituiert.

Y als aliphatischer Aminrest stellt bevorzugt einen Monoalkyl- oder Dialkylaminrest dar, worin die Alkylgruppen 1-4 C-Atome enthalten und unverzweigt oder verzweigt, unsubstituiert oder substituiert sein können, wobei als Substituenten vorzugsweise Halogen, Phenyl, Carboxy oder insbesondere Sulfo oder Hydroxy in Betracht kommen.

Als cycloaliphatischer Aminrest bedeutet Y bevorzugt einen (5-6C)-Cycloalkylaminrest, insbesondere einen Cyclohexylaminrest.

Y als aromatischer Aminrest stellt bevorzugt einen Phenylaminrest oder einen im Phenylring durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Halogen, (1-4C)Alkyl, (1-4C)Alkoxy, Hydroxy, Phenoxy, Carboxy, Sulfo, $-NHCO(1-4C)$ -Alkyl und $\{CH_2\}_qPO(OH)_2$ mit q = ganze Zahl von 0 bis 4 substituierten Phenylaminrest dar.

Y als heterocyclischer Aminrest stellt bevorzugt einen über das N-Atom gebundenen Morpholin-, Piperidin-, Piperazin- oder Pyrrolidinrest dar.

Y steht vorzugsweise für Y_1 als Chlor, Fluor, Hydroxy, Amino, Hydroxylamino, Mono(1-4C)alkylamino, Di(1-2C)alkylamino, Mono- oder Di-(2-3C)alkylamino, deren Alkylreste durch Hydroxy, Sulfo oder Carboxy monosubstituiert sind; Phenylamino, im Phenylrest durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Sulfo, Carboxy, Hydroxy, Chlor, Methyl, Methoxy, Acetylamin und $\{CH_2\}_q-PO(OH)_2$ (mit $q=0$ oder 1) substituiertes Phenylamino oder als N-Morpholino; weiter bevorzugt für Y_2 als Chlor, Hydroxy, Amino, 2-Hydroxy- oder 2-Sulfo-äthylamino, 2- oder 3-Hydroxypropylamino, Bis(2-hydroxyäthyl)amino, Phenylamino, 3- oder 4-Sulfophenylamino oder als $-NH-$  $-OH$; weiter be-

vorzugt für Y_3 als Chlor, Amino, 2-Hydroxy- oder 2-Sulfo-äthylamino, Phenylamino oder 3- oder 4-Sulfophenylamino; weiter bevorzugt für Y_4 als Chlor, Amino oder 3-Sulfophenylamino; insbesondere bevorzugt steht Y für Chlor.

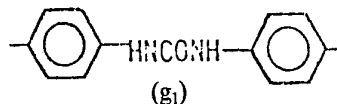
Der Rest der Formel (e) steht vorzugsweise für (e_1) mit Y als Y_1 ; weiter bevorzugt für (e_2) mit Y als Y_2 ; weiter bevorzugt für (e_3) mit Y als Y_3 , insbesondere bevorzugt für (e_4) mit Y als Y_4 und ganz besonders als Chlor.

B_1 als Alkylen kann geradlinig oder verzweigt sein, ist vorzugsweise geradlinig und steht bevorzugt für (2-4C)Alkylen oder Hydroxy-(3-6C)-alkylen (wobei die Hydroxygruppe nicht am C_1 -Atom gebunden ist). Als Cycloalkylen steht B_1 bevorzugt für Cyclohexylen, das vorzugsweise unsubstituiert ist.

B_1 als substituiertes Phenylen enthält bevorzugt 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Chlor, Methyl, Methoxy, Sulfo und Carboxy; weiter bevorzugt ist es durch einen der angeführten Substituenten monosubstituiert. Besonders bevorzugt ist der Phenylenrest unsubstituiert und steht insbesondere für unsubstituiertes 1,4-Phenylen.

Z_1 bedeutet bevorzugt $-HNCONH-$.

Der Rest (g) steht vorzugsweise für (g_1) als Rest der Formel



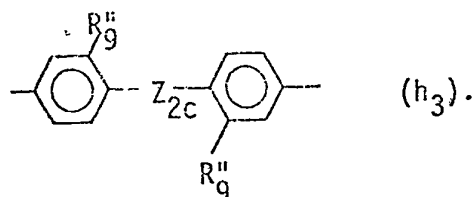
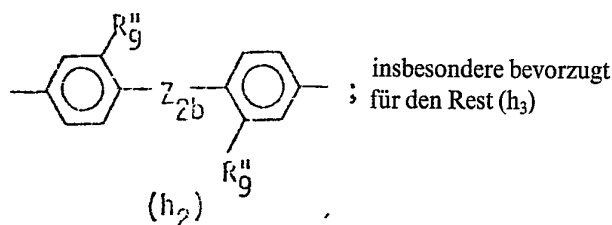
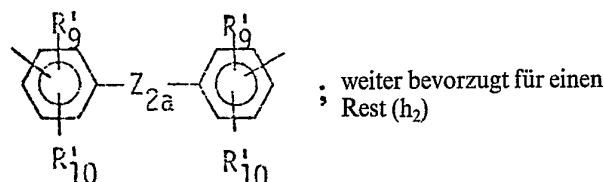
R_9 und R_{10} als Alkyl oder Alkoxy enthalten unabhängig voneinander bevorzugt 1 oder 2 C-Atome und stehen insbesondere für Methyl oder Methoxy.

R_9 bedeutet bevorzugt R_9' als Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo; insbesondere R_9'' als Wasserstoff oder Sulfo.

R_{10} bedeutet bevorzugt R_{10}' als Wasserstoff, Methyl oder Methoxy; insbesondere bevorzugt steht R_{10} für Wasserstoff.

Z_2 bedeutet bevorzugt Z_{2a} als direkte Bindung, $-\text{NH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{HNCOC}=\text{CHCONH}-$, $-\text{HNCOC}=\text{CH}_2\text{CONH}-$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; weiter bevorzugt Z_{2b} als direkte Bindung, $-\text{NH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; insbesondere Z_{2c} als $-\text{CH}=\text{CH}-$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

Der Rest (h) steht bevorzugt für einen Rest (h_1)



In den Brückengliedern (h_1), (h_2) und (h_3) können die Reste R_9' , R_{10}' und R_9'' jeweils gleich oder verschieden sein und sind vorzugsweise gleich.

B_1 steht bevorzugt für B_{1a} als lineares oder verzweigtes (2–4C)Alkylen oder Hydroxy-(3–6C)alkylen, Cyclohexylen, Phenylen, durch Chlor, Methyl, Methoxy, Sulfo oder Carboxy monosubstituiertes Phenylen; als Rest (g_1), (h_1) oder (i) oder zusammen mit den Resten $-\text{NR}_7$ und $-\text{NR}_8$ als Piperazin; weiter bevorzugt für B_{1b} als 1,4-Phenylen oder durch Chlor, Methyl, Methoxy, Sulfo oder Carboxy monosubstituiertes 1,4-Phenylen, als Rest (g_1) oder (h_2); weiter bevorzugt für B_{1c} als 1,4-Phenylen oder als Rest (h_3); insbesondere bevorzugt steht B_1 als 1,4-Phenylen.

Der Rest (f) steht vorzugsweise für (f_1) mit Y unabhängig voneinander als Y_3 , R_7 und R_8 unabhängig voneinander als R_7' und R_8' und B_1 als B_{1a} ; weiter bevorzugt für (f_2) mit Y unabhängig voneinander als Y_3 , R_7 und R_8 als R_7' und R_8' und B_1 als B_{1b} ; weiter bevorzugt für (f_3) mit Y als Y_4 (beide Y identisch), R_7 und R_8 als Wasserstoff und B_1 als B_{1c} ; insbesondere bevorzugt für (f_4) mit Y als Chlor, R_7 und R_8 als Wasserstoff und B_1 als 1,4-Phenylen.

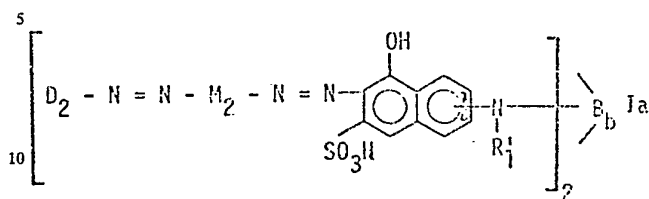
B bedeutet bevorzugt B_a als Rest (e_1) oder (f_1); weiter bevorzugt B_b als Rest (e_2) oder (f_2); weiter bevorzugt B_c als Rest (e_3) oder (f_3); insbesondere bevorzugt B_d als Rest (e_4), insbesondere mit Y_4 als Chlor, oder als Rest (f_4).

Eine Verbindung der Formel I mit D als Rest (a) enthält vorzugsweise 6–10, insbesondere 6–8 Sulfogruppen; eine Ver-

6

bindung der Formel I mit D als Rest (b) enthält bevorzugt 6–12 und insbesondere 6–10 Sulfogruppen.

Bevorzugte Verbindungen entsprechen in Form der freien Säure der Formel Ia,



worin die einzelnen Reste D_2 , M_2 und R_1' sowie die Stellung von $-\text{NR}_1'$ gleich oder verschieden sein können und insbesondere bevorzugt gleich sind. Bevorzugt sind unter den Verbindungen der Formel Ia, in denen die durch B_b verknüpften chromophoren Molekülteile identisch sind, solche, worin

- (1) R_1' für Wasserstoff steht;
- (2) solche von (1), worin D_2 für D_3 steht;
- (3) solche von (1), worin M_2 für M_3 steht;
- (4) solche von (1), worin die $-\text{NR}_1'$ -Gruppe sich in Stellung 6 befindet;
- (5) solche von (1) bis (4), worin B_b für B_c steht;
- (6) solche von (5), worin D_2 für D_4 und insbesondere für D_5 ; M_2 für M_4 und B_b für B_d stehen.

Die Beschaffenheit des Kations von Sulfo- oder Carboxygruppen in Verbindungen der Formel I, wenn diese in Salzform vorliegen, stellt keinen kritischen Faktor dar, sondern es kann sich um ein beliebiges, in der Chemie von Direktfarbstoffen übliches nichtchromophores Kation handeln, beispielsweise ein Alkalimetallion oder unsubstituiertes oder substituiertes Ammoniumion. Beispiele für geeignete Kationen sind Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylammonium, Triäthylammonium und Mono-, Di- und Triäthanolammonium.

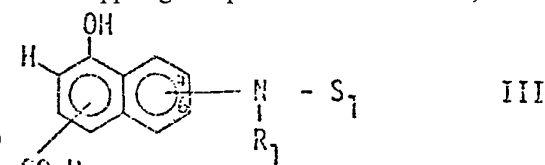
Bevorzugte Kationen sind die Alkalimetallionen sowie Ammonium, davon besonders bevorzugt ist Natrium.

Die Verbindungen der Formel I werden hergestellt, indem man die folgenden Bausteine

– diazierte Aminomonoazoverbindungen der Formel II,

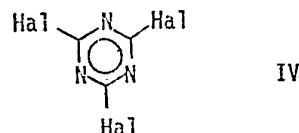


– Kupplungskomponenten der Formel III,



worin S_1 Wasserstoff oder eine übliche Schutzgruppe, die vor der Kondensation abgespalten wird, bedeutet,

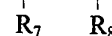
– Triazinverbindungen der Formel IV,



mit Hal als Halogen,

– gewünschtenfalls Lauge oder Verbindungen der Formel H- Y_a , worin Y_a eine der Bedeutungen von Y ausgenommen OH und Halogen hat, und/oder

– zur Einführung der Brücke $-\text{N}-B_1-\text{N}-$ ein entsprechendes

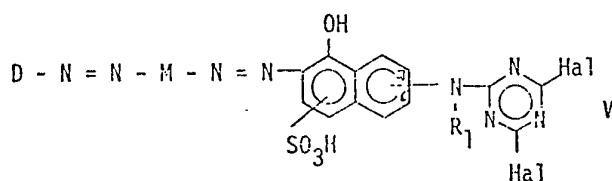


Diamin oder Diamin/Säuredichlorid in den entsprechenden stöchiometrischen Verhältnissen durch Kupplung und Kondensation in beliebiger Reihenfolge zu einer Verbindung der Formel I umsetzt.

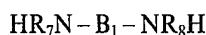
Diazotierungs- und Kupplungsreaktionen werden nach an sich bekannten Methoden durchgeführt. Vorzugsweise wird bei der Kupplung ein pH von 4–7, insbesondere von 5–6 eingehalten und bei Temperaturen von 0–5 °C gearbeitet.

Der schrittweise Halogensatz in Verbindungen der Formel IV erfolgt auf an sich übliche Weise. Ein allfälliger Austausch des letzten Halogenatoms gegen einen anderen Rest Y wird in der Regel vorzugsweise bei Temperaturen von 70–100 °C, insbesondere von 85–95 °C und bei pH 7–10, vorzugsweise bei pH 8–9 durchgeführt.

Bezüglich der chromophoren Molekülteile identische Verbindungen der Formel I, worin B für einen Rest (f) steht, werden bevorzugt hergestellt, indem man eine Verbindung der Formel V



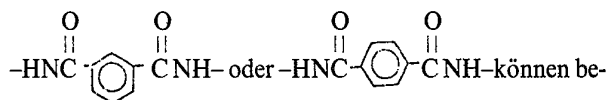
mit einem Diamin der Formel VI



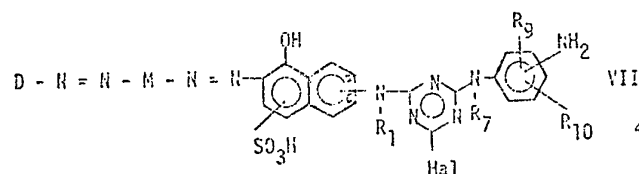
VI

dimerisiert.

Bezüglich der chromophoren Molekülteile identische Verbindungen der Formel I, worin B einen Rest (f) bedeutet mit B₁ als Rest der Formel (g) oder (h) mit Z₂ in der Bedeutung -HNCOCH=CHCONH-, -HNCO(CH₂)₁₋₄CONH-,



vorzugt auch hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel VII



unter Einwirkung des entsprechenden Säuredichlorids dimerisiert.

Die Dimerisierung einer Verbindung V mit einem Diamin der Formel VI wird nach an sich bekannter Kondensationsmethode durchgeführt; vorzugsweise erfolgt die Umsetzung bei pH 6–8 und bei Raumtemperatur bis 40 °C. Die Dimerisierungsreaktion mit einem Säuredichlorid erfolgt ebenfalls nach an sich üblichen Methoden; vorzugsweise bei pH 5–6 und Temperaturen zwischen 5–15 °C.

Gemäss den beiden vorstehenden Verfahrensvarianten werden Verbindungen der Formel I erhalten, in denen Y für Halogen steht. Der Austausch von Y als Halogen gegen einen anderen Rest Y kann auf an sich übliche Weise, z.B. wie oben angegebenen vorgenommen werden.

Die Isolierung der Verbindungen der Formel I kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden; z.B. können die Verbindungen durch übliches Aussalzen mit Alkalimetallsalzen aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden, abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden.

Die Ausgangsverbindungen der Formeln II und III sowie die verwendeten Verbindungen H-Y_a und Diamine der For-

mel VI sind bekannt oder können analog zu an sich bekannten Verfahren ausgehend von bekannten Ausgangsmaterialien hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel I in Form ihrer Salze sowie Gemische davon finden Verwendung zum Färben, Foulardieren oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten, bevorzugt von aus Cellulosefasern bestehenden oder diese enthaltenden Textilmaterialien wie Baumwolle sowie zum Färben oder Bedrucken von Papier oder Leder.

Die Verbindungen der Formel I stellen aufgrund ihrer hohen Substantivität sehr gute Direktfarbstoffe dar. Solche Verbindungen, die im Triazinyl-Brückenglied ein absplittbares Halogenatom tragen, finden auch Anwendung als Reaktivfarbstoffe.

Als Färbe- und Druckverfahren werden die applikationstechnisch üblichen Verfahren eingesetzt. Das Färben von natürlicher und regenerierter Cellulose wie Baumwolle erfolgt vorzugsweise nach dem gebräuchlichen Ausziehfarbverfahren bei Färbetemperaturen von 20–50 °C sowie 80–100 °C.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe zeichnen sich durch hohe Farbstärke aus und ergeben gute Auszugs- resp. Fixierwerte. Die erhaltenen Färbungen (insbesondere auf Baumwolle und Papier) sind brillant.

Generell zeigen die Färbungen auf den genannten Substraten gute Nassechtheiten und Lichtechtheit. Weiterhin sind die gute Peroxid-, Perborat- und Chlorechtheit zu erwähnen sowie für Reaktivfärbungen die gute Auswaschbarkeit.

Die Nassechtheiten der Direkt- wie auch Reaktivfärbungen auf cellulosehaltigen Textilmaterialien können durch eine spezielle Harznachbehandlung mit ausgesuchten Hilfsmitteln noch entscheidend verbessert werden. Insbesondere wird die Waschechtheit verbessert, deren Qualitätsniveau auch bei wiederholten 60°-Wäschen keine Minderung erfährt.

Als zu dieser Nachbehandlung geeignet kommt ein Fixiermittel in Betracht in Form eines Vorkondensats oder Gemisches, das entweder

A) aus dem Produkt der Umsetzung eines mono- oder polyfunktionellen primären oder sekundären Amins mit Cyanamid, Dicyandiamid, Guanidin oder Bisguanidin; oder von Ammoniak mit Cyanamid oder Dicyandiamid, wobei das Produkt noch reaktionsfähige an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome enthält oder

B) aus einem quaternären Polyalkylen-polyamin mit

C) einer N-Methylolverbindung eines Harnstoffs, Melamins, Guanamins, Triazinons, Urons, Carbamats oder Säureamids erhalten wird, gewünschtenfalls in Gegenwart

D) eines Katalysators für die Vernetzung mit einer N-Methylolverbindung des Typs C.

Einzelheiten betreffend das Hilfsmittel in Form der Kombination A/C/D sind in der PCT-Anmeldung Publikations Nr. WO 81/02423 ausführlich beschrieben; Einzelheiten über die Kombination B/C/D finden sich in der deutschen Offenlegungsschrift 31 37 404.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne diese zu begrenzen. In den Beispielen bedeuten Teile Gewichts- bzw. Volumenteile und Prozente Gewichts- bzw. Volumenprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

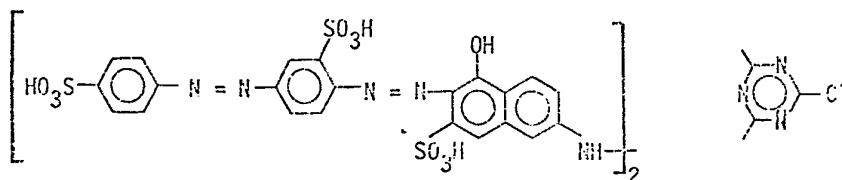
64,3 Teile 4-Amino-1,1'-azobenzol- 3,4'-disulfonsäure werden unter Zusatz von 30%-iger Natronlauge in 500 Teilen Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 39,6 Teile naphthalin-2-sulfonsaures Natrium sowie 48 Teile 30%-ige Salzsäure, kühlt auf 0° ab und tropft innert 5–10 Minuten 45 Teile 4N Natriumnitritlösung zu. Nach 15 Minuten Rühren wird eventuell überschüssiges Nitrit mit Amidosulfonsäure zerstört, an-

schliessend wird mit 10–15 Teilen Natriumbicarbonat auf pH 5,0–5,5 eingestellt.

Zu der erhaltenen Diazoverbindung wird sofort eine Suspension von 57 Teilen 2-Chlor-4,6-bis (5'-hydroxy-7'-sulfonylnaphthyl-2'-amino) -1,3,5-triazin als Dinatriumsalz in 600 Teilen Wasser, die auf 0–2° abgekühlt und mit 32 Teilen Natriumbicarbonat versetzt wurde, zugepumpt, wobei die Temperatur nicht über 5° steigen soll. Es wird eine Stunde bei 0–5°

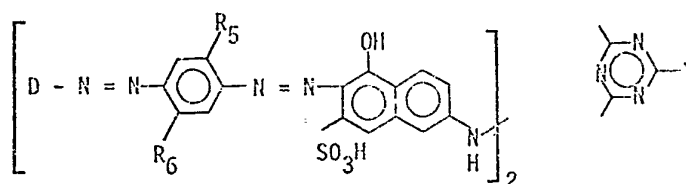
gerührt, dann lässt man während einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmen und stellt den pH auf 8,5. Zu der erhaltenen Farbstofflösung werden ca. 120 Teile einer etwa 16%-igen wässrigen Natriumhypochloritlösung gegeben.

Man stellt den pH auf 7–8, erwärmt auf 65° und salzt mit 28 Teilen Kochsalz pro 100 Teile Lösung aus. Der erhaltene Farbstoff, der bei 60° filtriert und im Vakuum bei 70–80° getrocknet wird, entspricht in Form der freien Säure der Formel



Er färbt Baumwolle in blautichig-roten Tönen; die Färbungen zeigen gute Echtheiten.

Weitere Farbstoffe, die in Form der freien Säure der Formel



entsprechen, welche analog den Angaben in Beispiel 1 durch Einsatz entsprechender Ausgangsmaterialien hergestellt werden können oder für welche durch Reaktion mit Natronlauge, Ammoniak oder einer wässrigen Aminlösung in der Regel bei 85–95° und bei pH 8–9 das Chloratom der Triazinylbrücke gegen einen entsprechenden anderen Rest Y ausgetauscht ist, sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

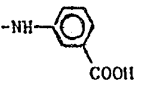
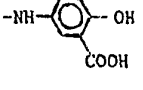
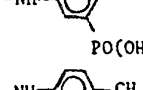
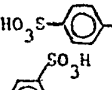
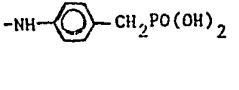
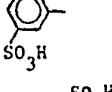
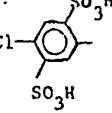
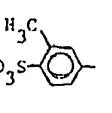
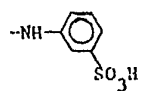
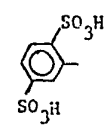
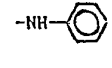
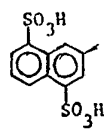
In der Kolonne I ist die Nuance der Färbung auf Baumwolle angegeben; es bedeutet a = rot; b = blautichig rot; c = violett.

Die mit den Farbstoffen erhaltenen Färbungen zeigen insbesondere gute Nassechtheiten.

Tabelle 1

Bsp. Nr.	D	R ₅	R ₆	Y	I
2		SO ₃ H	H	OH	b
3	do.	do.	H	NH ₂	b
4		do.	H	Cl	b
5	do.	do.	H		b
6		do.	H	-NHCH ₂ CH ₂ OH	b
7	do.	do.	H	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	b
8	do.	do.	H	-NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ H	b
9	do.	do.	H	-N(CH ₂ CH ₂ SO ₃ H) ₂	b
10	do.	do.	H		b
11	do.	do.	H	-NH-	b
12	do.	do.	H	-NH-	b
13	do.	do.	H	-NH-	b
14	do.	do.	H	-NH-	b

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.Nr.	D	R ₅	R ₆	Y	I
15	do.	do.	H		b
16	do.	do.	H		b
17	do.	do.	H		b
18		SO ₃ H	H		b
19		H	H	Cl ..	b
20		H	H	NH ₂	b
21		SO ₃ H	H		b
22		H	CH ₃	Cl	b
23	do.	OCH ₃	CH ₃		b
24		H	CH ₃	Cl	c
25	do.	H	H	Cl	c
26	do.	OCH ₃	H	Cl	c

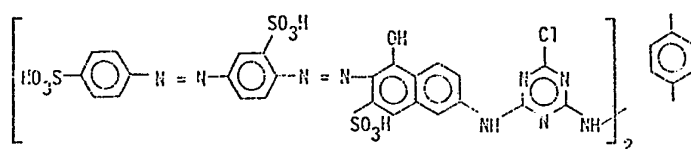
Beispiel 27

Unter Zusatz von 30%-iger Natronlauge werden 142,8 Teile 4-Amino-1,1'-azobenzol-3,4'-disulfonsäure in 1000 Teilen Wasser gelöst. Der Lösung werden 106 Teile 30%-ige Salzsäure zugegeben, sodann wird durch Aussenkühlung und Zugabe von Eis auf 0° abgekühlt. Innert 5–10 Minuten werden 100 Teile 4N Natriumnitritlösung zugetropft; nach 15 Minuten Rühren wird der Nitritüberschuss mit wenig Amidosulfonsäure zerstört.

Die erhaltene Diazosuspension wird unter kräftigem Rühren in ca. 10 Minuten zu 121,2 Teilen einer auf 0° abgekühlten und mit Eisessig auf pH 5,7–5,9 gestellten Lösung des Natriumsalzes der 2-Acetylamino-5-hydroxy-7-naphthalinsulfonsäure gepumpt. Die Temperatur soll dabei 5° nicht übersteigen. Man lässt 10 Minuten rühren und erhöht dann durch langsame Zugabe von 65 Teilen Natriumbicarbonat in 30 bis 40 Minuten den pH auf 5–5,5. Das Reaktionsgemisch wird während 1 Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und mit 30%-iger Natronlauge auf pH 12 gestellt; dann werden innert 20 Minuten 150 Teile einer 16%-igen wässrigen Natriumhy-

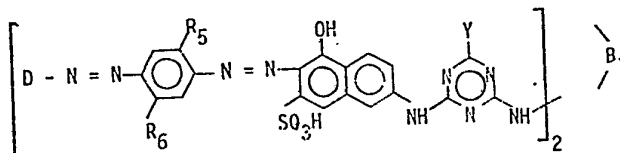
pochloritlösung zugesetzt. Nach 1 Stunde gibt man 200 Teile 30%-ige Natronlauge zu, erwärmt ca. 4 Stunden auf 85–90°, neutralisiert bei 70° mit 30%-iger Salzsäure und setzt bei gleicher Temperatur portionenweise Kochsalz (22 Teile auf 100 Teile Lösung) zu. Es wird bei 65° filtriert und bei 80° im Vakuum getrocknet.

40,4 Teile des als Trinatriumsalz erhaltenen Farbstoffes werden in 800 Teilen Wasser suspendiert und innert ca. 30 Minuten zu einem Gemisch aus 100 Teilen Eis, 100 Teilen Wasser und 11 Teilen Cyanurchlorid gepumpt. Die Temperatur soll dabei 8° nicht übersteigen. Durch gleichzeitige Zugabe von 20%-iger Sodalösung wird der pH auf 6 gehalten. Man lässt bei pH 6–7 während 2 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen und fügt 3,2 Teile p-Phenylendiamin zu. Nach 2 Stunden Rühren (davon 1 Stunde bei 40°) bei pH 8 (wird durch Zugabe von 20%-iger Sodalösung gehalten) wird auf 60° erwärmt, mit Kochsalz (18 Teile auf 100 Teile Lösung) ausgesalzen und bei 50–60° filtriert. Der im Vakuum bei 70–80° getrocknete Farbstoff entspricht in Form der freien Säure der Formel



er färbt Baumwolle in brillanten roten Tönen. Die Färbungen zeigen sehr gute Nassechtheiten.

Analog Beispiel 27 können weitere Farbstoffe hergestellt werden, die in Form der freien Säure der Formel



15

entsprechen und die in der folgenden Tabelle 2 angeführt sind. Unter I ist der Ton der Färbung auf Baumwolle angegeben (es werden die analogen Buchstaben wie für Tabelle 1 verwendet).

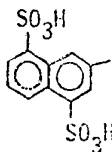
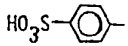
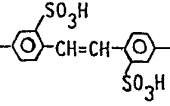
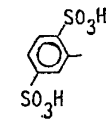
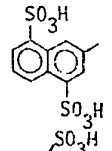
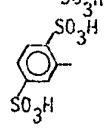
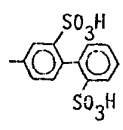
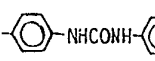
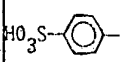
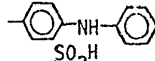
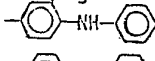
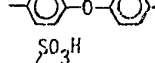
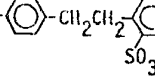
Der Austausch des Chloratoms in der Triazinylbrücke kann analog der für die Beispiele von Tabelle 1 angeführten Methode vorgenommen werden.

20

Tabelle 2

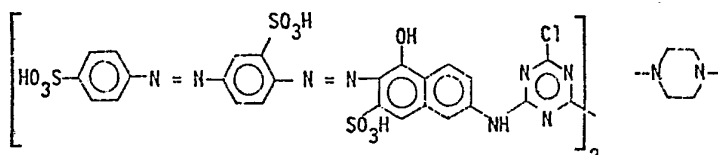
Bsp. Nr.	D	R ₅	R ₆	Y	B ₁	I
28		SO ₃ H	H	OH		a
29	do.	do.	H	NH ₂	do.	a
30	do.	do.	H	-NHCH ₂ CH ₂ OH	do.	a
31	do.	do.	H	-NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ H	do.	a
32	do.	do.	H		do.	a
33	do.	do.	H		do.	a
34		do.	H	do.	do.	a
35	do.	do.	H	Cl	do.	a
36		H	H		do.	b
37	do.	H	H	Cl		b
38	do.	H	-NHCOCH ₃	Cl	do.	c
39		H	H	Cl	do.	b
40	do.	H	H	NH ₂	do.	b
41		SO ₃ H	H	Cl	do.	a
42		H	CH ₃	Cl	do.	c

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp.Nr.	D	R ₅	R ₆	Y	B ₁	I
43		H	H	Cl		c
44	do.	H	H	NH ₂	do.	c
45		SO ₃ H	H	Cl		a
46	do.	do.	H	OH	do.	a
47	do.	do.	H	NH ₂	do.	a
48	do.	do.	H	-NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ H	do.	a
49	do.	do.	H	-NHCH ₂ CH ₂ OH	do.	a
50	do.	do.	H	-NH- 	do.	a
51	do.	do.	H	-NH- 	do.	a
52	do.	H	H	Cl	do.	b
53	do.	H	CH ₃	Cl	do.	b
54		SO ₃ H	H	Cl	do.	a
55	do.	do.	H	NH ₂	do.	a
56		H	H	Cl	do.	b
57	do.	H	H	NH ₂	do.	b
58	do.	H	-NHCOCH ₃	Cl	do.	c
59		H	CH ₃	Cl	do.	c
60		H	H	Cl		b
61	do.	H	H	Cl		b
62		SO ₃ H	H	Cl	do.	a
63	do.	do.	H	Cl		a
64	do.	do.	H	Cl		a
65	do.	do.	H	Cl		a
66	do.	do.	H	Cl		a
67	do.	do.	H	-NH- 	do.	a

Beispiel 68

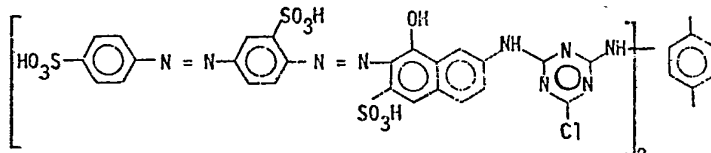
Analog der in Beispiel 27 angegebenen Methode, wobei lediglich bei der letzten Stufe p-Phenylendiamin durch die



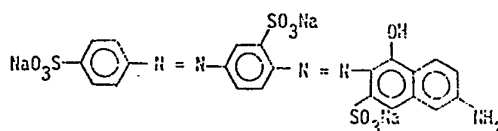
entspricht, hergestellt werden. Er färbt Baumwolle in roten Tönen, die Färbungen zeigen gute Nassechtheiten.

Beispiel 69

Analog der in Beispiel 27 beschriebenen Methode, wobei

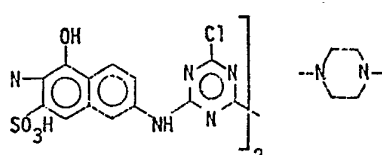


entspricht, erhalten werden. Er färbt Baumwolle in violetten Tönen, die Färbungen zeigen gute Nassechtheiten.



werden in 400 Teilen Wasser suspendiert und bei 0–8° innert 30 Minuten zu einem Gemisch aus 5,5 Teilen Cyanurchlorid und 100 Teilen Eiswasser getropft. Durch gleichzeitige Zugabe von 20%iger Sodalösung wird auf pH 6 gehalten. Man lässt bei pH 6–7 während 2 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen, fügt 5,7 Teile 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure hinzu und lässt bei pH 8 1 Stunde bei Raumtemperatur und noch 1 Stunde bei 40° rühren. Anschliessend wird bei 60° mit Kochsalz (26%) ausgesalzen und bei 50–60° abfiltriert.

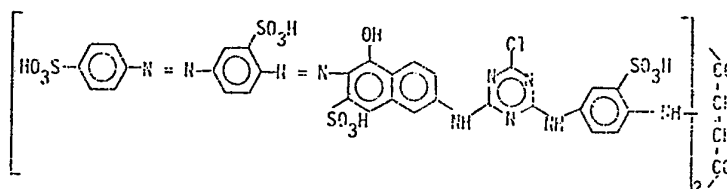
entsprechende Menge an Piperazin ersetzt wird, kann auch der folgende Farbstoff der in Form der freien Säure der Formel



als Kupplungskomponente 3-Acetylamino-5-hydroxy-7-naphthalinsulfonsäure eingesetzt wird, kann auch der folgende Farbstoff, der in Form der freien Säure der Formel

20,2 Teile des in Beispiel 27 hergestellten Farbstoffzwischenproduktes der Formel

Eine Hälfte des erhaltenen Presskuchens wird in 250 Teilen Wasser gelöst, auf 10–12° abgekühlt und mit 10%iger Salzsäure auf pH 6 gestellt. Während 30 Minuten tropft man ein Gemisch aus 1 Teil Fumaroylchlorid und 4 Teilen Chlorbenzol zu und lässt 1–2 Stunden nachrühren. Der pH wird durch portionenweise Zugabe von Lithiumcarbonat auf 5,5–6 gehalten. Anschliessend wird auf 70° erwärmt und bei 7–8 mit Kochsalz (15%) ausgesalzen. Es wird bei 60° abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Der Farbstoff entspricht in Form der freien Säure der Formel



er färbt Baumwolle in roten Tönen. Die Färbungen zeigen gute Nassechtheiten.

Die Farbstoffe der Beispiele 1 bis 70 werden als Natriumsalze erhalten. Sie können in Abhängigkeit von den gewählten Umsetzungs- und Isolierungsbedingungen oder auch durch nachträgliche Massnahmen in an sich bekannter Weise in Form der freien Säure oder in einer anderen Salzform, beispielsweise mit einem in der Beschreibung weiter angeführten Kation, hergestellt werden.

Applikationsmöglichkeiten der erfindungsgemässen Farbstoffe werden in den folgenden Vorschriften illustriert:

Vorschrift A

0,5 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 45 werden bei 60° in 200 Teilen Wasser gelöst. Dem Färbebad werden nacheinander 10 Teile Baumwolle, 16 Teile Glaubersalz sowie 4 Teile Natriumcarbonat zugegeben und die Temperatur wird innerhalb von 45 Minuten auf 98° erhöht.

Man lässt während 1 Stunde bei 98° weiterfärben. Das während des Färbens verdampfte Wasser wird kontinuierlich ersetzt. Anschliessend wird das gefärbte Material zuerst kalt, dann heiss gespült. Die Färbung wird kochend während 20 Minuten in 500 Teilen Wasser und 0,5 Teilen Natriumalkylsulfonat geseift. Nach dem Spülen erhält man eine rote Färbung von guten Licht-, Nass- und Chlorechtheiten.

Vorschrift B

0,5 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 27 werden in 200 Teilen entmineralisiertem Wasser gelöst. Dem Färbebad von 50–60° werden 10 Teile Baumwoll-Cretonne (gebleicht) zugefügt und die Temperatur wird innerhalb von 30 Minuten auf 98° erhöht. Es werden dann zunächst 1 Teil und nach 10 Min. weitere 2 Teile Glaubersalz kalz. zugesetzt, worauf die Färbetemperatur noch 35 Minuten bei 98° gehalten wird. Anschliessend wird in 15 Minuten auf 80° abgekühlt. Während des gesamten Färbeproganges wird das aus der Färbeflotte verdampfte Wasser durch entmineralisiertes Wasser von 98° ersetzt. Die Färbung wird 5 Minuten in fließendem kalten Wasser gespült, zentrifugiert und bei 80° getrocknet. Die erhaltene rote Baumwollfärbung zeigt gute Licht- und Nassechtheiten.

Vorschrift C

Eine analog der Methode unter B in 1/1 Richttyptiefe hergestellte Baumwollfärbung mit dem Farbstoff aus Beispiel 27 wird mit einer Lösung, die 100 g/l eines Fixiermittels der nachstehenden Zusammensetzung enthält, auf einem Foulard imprägniert und auf eine Flottenaufnahme von ca. 80% abgequetscht. Anschliessend wird auf einem Spannrahmen bei einer Temperatur von 175–180° derart schockgetrocknet, dass die reine Kondensationszeit des trockenen Gewebes ca. 30–45 Sekunden beträgt.

Das Hilfsmittel ist ein Umsetzungsprodukt (bei 70° während 3 Stunden) aus

- (A) 68,5 Teilen einer sprühtrockneten Lösung von pH 7,5, die durch Kondensation von 103 Teilen Diäthylentriamin mit 84 Teilen Dicyandiamid bei 110° (→ 160°) und anschließende stufenweise Neutralisation mit 44,6%iger Schwefelsäure unter Zugabe von Eis erhalten wurde, und
(C) 457 Teilen einer auf 70° erhitzten 50%igen Dimethylol-

dihydroxyäthylenharnstoff-Lösung; dem noch 23 Teile Dicyandiamid als Stabilisator zugesetzt werden und das als solches oder zusammen mit einem Härtungskatalysator wie z.B. Magnesiumchlorid verwendet wird.

Die so erhaltene rote Baumwollfärbung zeichnet sich durch hohe Waschechtheit aus, die auch nach wiederholten 60°-Wäschen an Echtheit nicht verliert und sogar einer Kochwäsche widersteht. Gleichzeitig wird eine deutliche Verbesserung der Knitterechtheit erzielt, zudem resultiert ein herabge-

setzter Quellenwert der Cellulosefaser.

Vorschrift D

Anstelle des in der Vorschrift C verwendeten Hilfsmittels kann auch das wasserlösliche Vorkondensat, das aus der Reaktion von

- (B) 100 Teilen einer 50%igen wässrigen Lösung des Umsetzungsproduktes aus Epichlorhydrin und Dimethylamin mit

- 10 (C) 150 Teilen einer 50%igen wässrigen Lösung von Dimethylol-dihydroxyäthylenharnstoff in Gegenwart von

- (D) 20 Teilen $\text{MgCl}_2 \cdot \text{Hexahydrat}$

bei 70° während 30 Minuten erhalten wurde, verwendet werden. Auch bei dieser Nachbehandlung resultiert eine rote Baumwollfärbung von hoher Waschechtheit.

Gleichzeitig zeigt sich eine deutlich verbesserte Knitterechtheit, zudem ist der Quellwert der Cellulosefasern herabgesetzt.