



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

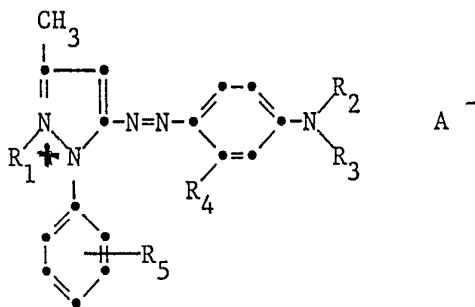
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 6052/84</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 20.12.1984</p> <p>㉔ Patent erteilt: 14.08.1987</p> <p>㉕ Patentschrift veröffentlicht: 14.08.1987</p>	<p>㉗ Inhaber: CIBA-GEIGY AG, Basel</p> <p>㉘ Erfinder: Stingelin, Willy, Reinach BL Moser, Peter, Dr., Binningen</p>
--	---

⑤④ **Kationische Pyrazol-azoverbindungen.**

⑤⑦ Es werden kationische Pyrazol-azoverbindungen der Formel



worin

R₁ Methyl, Aethyl, Hydroxyäthyl oder 2-Hydroxypropyl,

R₂ C₃-C₆-Alkyl

R₃ C₃-C₆-Alkyl, Hydroxyäthyl oder 2-Hydroxypropyl,

R₄ Wasserstoff, Methyl oder Methoxy,

R₅ Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy und

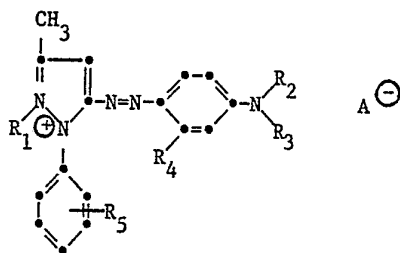
A- ein Anion bedeuten,

beschrieben. Diese Verbindungen können als Farbstoffe

zum Färben oder Bedrucken von z.B. Polyacrylnitrilmaterialien verwendet werden, wobei man rote Ausfärbungen erhält.

PATENTANSPRÜCHE

1. Kationische Pyrazol-azoverbindungen der Formel



worin

- R₁ Methyl, Äthyl, Hydroxyäthyl oder 2-Hydroxypropyl,
 R₂ C₃-C₆-Alkyl,
 R₃ C₃-C₆-Alkyl, Hydroxyäthyl oder 2-Hydroxypropyl,
 R₄ Wasserstoff, Methyl oder Methoxy,
 R₅ Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy und
 A[⊖] ein Anion bedeuten,

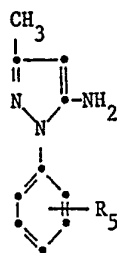
wobei das Molekül höchstens eine der genannten Hydroxylgruppen enthält.

2. Kationische Pyrazol-azoverbindungen nach Anspruch 1, worin R₄ und R₅ Wasserstoff bedeuten.

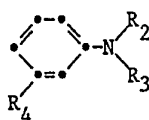
3. Kationische Pyrazol-azoverbindungen nach Anspruch 1 oder 2, worin R₁ Methyl bedeutet.

4. Kationische Pyrazol-azoverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin R₂ und R₃ gleich sind und Propyl bedeuten.

5. Verfahren zur Herstellung von in Anspruch 1 definierten kationischen Pyrazol-azoverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der Formel



diazotiert, mit einem Anilin der Formel



kuppelt und die erhaltene Azoverbindung mit einer Verbindung der Formel



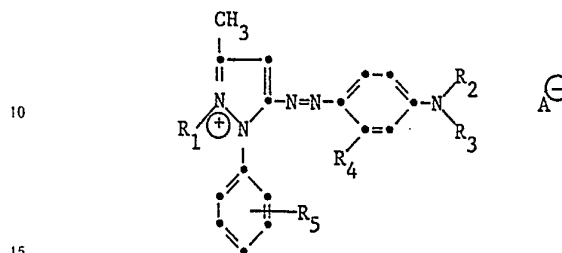
quaterniert, wobei in obigen Formeln R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ wie in Anspruch 1 definiert sind und A' einen bei der Quaternierung in das Anion A[⊖] überführbaren Rest bedeutet.

Die Erfindung betrifft neue kationische Pyrazol-azoverbindungen und ein Verfahren zu deren Herstellung.

Kationische Pyrazol-azoverbindungen mit gegebenenfalls N-substituierten Anilinen als Kupplungskomponente sind aus einer grossen Anzahl von Veröffentlichungen bekannt.

Siehe beispielsweise US-A-3,435,022, GB-A-1,404,097, GB-A-1,438,386, FR-A-1,392,581, FR-A-1,392,645, SU-A-914,603 (C.A. Vol. 97, 111285).

Die neuen kationischen Pyrazol-azoverbindungen gemäss vorliegender Erfindung entsprechen der Formel



worin

- R₁ Methyl, Äthyl, Hydroxyäthyl oder 2-Hydroxypropyl,
 R₂ C₃-C₆-Alkyl,
 R₃ C₃-C₆-Alkyl, Hydroxyäthyl oder 2-Hydroxypropyl,
 R₄ Wasserstoff, Methyl oder Methoxy,
 R₅ Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy und
 A[⊖] ein Anion bedeuten,

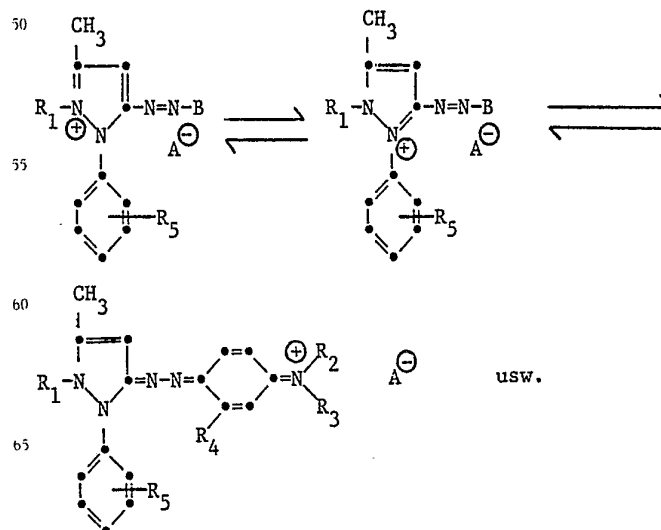
wobei das Molekül höchstens eine der genannten Hydroxylgruppen enthält.

Der Alkylrest R₂ bzw. R₃ kann geradkettig oder verzweigt sein. Bevorzugt ist der Isopropyl- oder n-Propylrest.

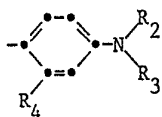
Das Anion A[⊖] kann ein beliebiges anorganisches oder organisches Anion sein, das lediglich als Gegenion für die positive Ladung am Pyrazol-Stickstoff fungiert. Es kann mit dem bei der Quaternierung eingeführten Anion identisch sein, es kann aber auch nachträglich durch Austausch eines anderen Anions eingeführt werden. Beispiele für mögliche Anionen sind: Halogenid- (z.B. Chlorid-, Bromid- oder Jodid-), Bortetrafluorid-, Rhodanid-, Sulfat-, Methylsulfat-, Äthylsulfat-, Aminosulfonat-, Perchlorat-, Carbonat-, Bicarbonat-, Phosphat-, Phosphormolybdat-, Phosphorwolframat-, Phosphorwolframmolybdat-, Benzolsulfonat-, Naphthalinsulfonat-, 4-Chlorbenzolsulfonat-, Oxalat-, Maleinat-, Formiat-, Acetat-, Propionat-, Lactat-, Succinat-, Chloracetat-, Tartrat-, Methansulfonat- oder Benzoationen, oder komplexe Anionen, wie das von Chlorzinkdoppelsalzen.

Bevorzugt sind Halogenid-, Sulfat-, Methylsulfat-, Äthylsulfat-, Phosphat-, Benzolsulfonat-, 4-Chlorbenzolsulfonat-, Oxalat-, Formiat-, Acetat- und Methansulfonationen sowie die genannten komplexen Anionen.

Es versteht sich von selbst, dass die Erfindung auch alle möglichen tautomeren Formen der Verbindungen der Formel I einschliesst, z.B. die folgenden:



B bedeutet in obigen Formeln

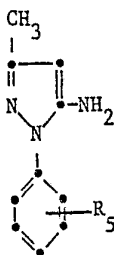


Besonders zu erwähnen im Rahmen der Verbindungen der Formel (1) sind jene, worin R₄ Wasserstoff bedeutet, sowie jene, in denen R₃ Wasserstoff bedeutet.

Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (1), worin R₁ für Methyl steht.

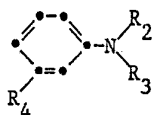
Von besonderem praktischem Interesse sind jene erfindungsgemässen Pyrazol-azoverbindungen, in denen R₂ und R₃ gleich sind und Propyl bedeuten.

Die neuen kationischen Pyrazol-azoverbindungen sind technisch gut zugänglich und können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Sie können beispielsweise erhalten werden, indem man ein Amin der Formel



(2)

diazotiert, mit einem Anilin der Formel



(3)

kuppelt und die erhaltene Azoverbindung mit einer Verbindung der Formel



(4)

quaterniert, wobei in obigen Formeln R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ wie in Formel 1 definiert sind und A' einen bei der Quaternierung in das Anion A[⊖] überführbaren Rest bedeutet.

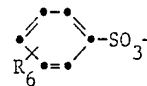
Die Amine der Formel 2, die Aniline der Formel 3 sowie die Quaternierungsmittel der Formel 4 sind bekannt oder können in an sich bekannter Weise leicht hergestellt werden.

Zur Durchführung des Verfahrens wird das Amin der Formel 2 in üblicher Weise diazotiert und auf das Anilin der Formel 3, vorteilhaft bei Temperaturen unter 10 °C, beispielsweise in Eisessig, gekuppelt.

Anschliessend an die Kupplungsreaktion erfolgt die Quaternisierung mit der Verbindung der Formel 4 nach bekannter Art und Weise; diese kann z.B. in Eisessig oder in einem inerten Lösungsmittel wie Chlorbenzol, gegebenenfalls in Gegenwart einer anorganischen Base, oder gegebenenfalls in wässriger Suspension, oder auch ohne Lösungsmittel in einem Überschuss des Quaternisierungsmittels bei einer Temperatur von beispielsweise 20 °C bis 120 °C erfolgen.

Geeignete Quaternisierungsmittel R₁-A' sind z.B. Alkylhalogenide, wie Methyl- oder Äthylchlorid, Methyl-, Äthyl- oder Butylbromid oder Methyl- oder Äthyljodid, vor allem jedoch Alkylsulfate wie Dimethyl-, Diäthyl- und Dibutylsulfat, und Alkylester von aromatischen Sulfonsäuren, wie Methyl-p-toluolsulfonat, Methylbenzolsulfonat sowie die n- und iso-Propyl- und n-, sec.- und tert.-Butylester von Benzolsulfonsäure, sowie Äthylenoxid oder Propylenoxyd. Der Rest

A' bedeutet also vorzugsweise Halogen (insbesondere Chlor, Brom oder Jod), Alkyl-SO₄- oder



(R₆ = H, Halogen, Methyl).

Nach der Quaternisierung können die neuen kationischen Pyrazol-azoverbindungen vom Reaktionsmedium getrennt und getrocknet oder direkt als Lösung verwendet werden. Falls gewünscht oder erforderlich, ist es möglich, in den Verbindungen der Formel I das Anion A[⊖] gegen ein anderes Anion auszutauschen.

Verwendung finden die neuen kationischen Pyrazol-azoverbindungen der Formel I als Farbstoffe zum Färben und, unter Zusatz von Binde- und Lösungsmitteln, zum Bedrucken von mit kationischen Farbstoffen anfärbbaren Materialien, insbesondere Textilfasermaterialien; diese Materialien bestehen z.B. aus Homo- oder Mischpolymerisaten des Acrylnitrils (Polyacrylnitril) oder synthetischen Polyamiden oder Polyester, welche durch saure Gruppen modifiziert sind. Des weiteren dienen die neuen kationischen Azoverbindungen auch zum Färben von Nasskabel, Kunststoffmassen, vorzugsweise aus den angegebenen Polymeren, sowie Leder und Papier.

Man färbt vorzugsweise aus wässrigem neutralem oder saurem Medium nach dem Ausziehverfahren, gegebenenfalls unter Druck oder nach dem Kontinuerverfahren. Sofern Textilmaterial gefärbt wird, kann dieses dabei in verschiedenartigster Form vorliegen, beispielsweise als Faser, Faden, Gewebe, Gewirke, Stückware oder Fertigware.

Die erfindungsgemässen Pyrazol-azoverbindungen der Formel I führen, wenn sie auf die oben genannten Materialien appliziert werden, zu roten Färbungen bzw. Drucken, die sich durch sehr gute Eigenschaften, vor allem hohe pH-Stabilität, Dämpfchtheit, sehr gutes Ziehvermögen und hohe Lichtechtheit auszeichnen. Die erhaltenen Färbungen zeigen überraschenderweise kein «first brake», d.h. keinen Abfall der Lichtechtheit nach kurzer Belichtungszeit, z.B. innerhalb der ersten 30 Stunden, wie sie bei Farbstoffen ähnlicher Konstitution vielfach zu beobachten ist.

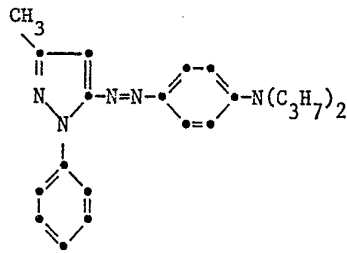
Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung weiter; Teile und Prozente beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht. Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Beispiel 1

a) 43,2 Teile 1-Phenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol werden in 203 Teilen 68%iger Schwefelsäure bei 50–55 °C gelöst, auf –5 °C bis –10 °C abgekühlt und durch Zutropfen von 79,4 Teilen 40%iger Nitrosylschwefelsäure während 30 Minuten diazotiert. Nach einstündigem Nachrühren bei gleicher Temperatur wird bei –5 °C bis –10 °C eine Lösung von 44,2 Teilen N,N-Dipropylanilin in 100 Teilen Eisessig und 50 Teilen Propionsäure zur Diazolösung zugetropft.

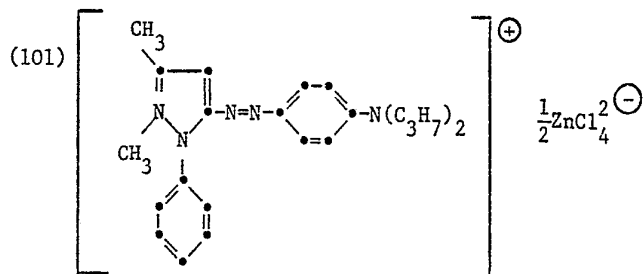
Nach zweistündigem Nachrühren bei gleicher Temperatur wird das erhaltene Reaktionsgemisch bei 0–5 °C einer Mischung von je 750 Teilen Eis und Wasser zugetropft, wobei gleichzeitig durch Zutropfen von 1164 Teilen 15%iger Natronlauge ein konstanter pH-Wert von 2–2,5 eingehalten wird. Aus der erhaltenen Suspension wird mit 1300 Teilen Methylchlorid die Azoverbindung extrahiert und der Extrakt über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels werden 84 Teile der Azoverbindung der Formel

(100)



erhalten. Schmelzpunkt: 90–93 °C.

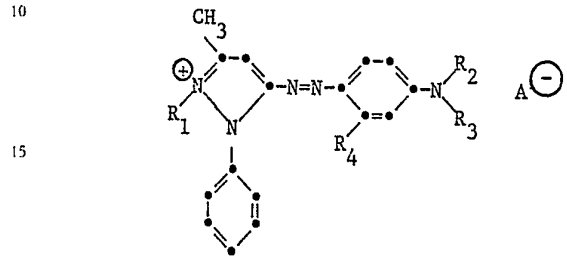
b) 52 Teile der Azoverbindung der Formel 100, 24,3 Teile Magnesiumoxid und 650 Teile Äthylenchlorid werden auf 75–80 °C erwärmt. 72 Teile Dimethylsulfat werden in 60 Minuten zugetropft und die Mischung 3 Stunden bei der genannten Temperatur nachgerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, das zurückgebliebene Reaktionsprodukt in 1500 Teilen Wasser gelöst, auf 70 °C erwärmt und klärfiltriert. Bei Raumtemperatur wird die Lösung mit 2n Salzsäure auf pH 4 eingestellt und das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 215 Teilen Natriumchlorid und 14 Teilen Zinkchlorid ausgesalzt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält so 53 Teile der quaternierten Azoverbindung der Formel



Schmelzpunkt: 162–172 °C.

Beispiel 2

Verfährt man nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren und setzt als Diazokomponente 1-Phenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol, als Kupplungskomponente ein entsprechend substituiertes Anilin und ein geeignetes, den Rest R_1 einführendes Quaternierungsmittel ein, so erhält man die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen quaternierten Azoverbindungen der Formel



Tabelle

Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	A [⊖]	Nuance auf Poly- acryl- nitril
201	CH ₃	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	$\frac{1}{2}\text{ZnCl}_4^{2-}$	rot
202	C ₂ H ₄ OH *)	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	H	$\frac{1}{2}\text{ZnCl}_4^{2-}$	rot
203	CH ₃	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₄ OH	H	$\frac{1}{2}\text{ZnCl}_4^{2-}$	rot
204	CH ₃	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	OCH ₃	$\frac{1}{2}\text{ZnCl}_4^{2-}$	rot
205	CH ₃	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	CH ₃	$\frac{1}{2}\text{ZnCl}_4^{2-}$	rot
206	CH ₃ CH(OH)CH ₂ **)	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	H	$\frac{1}{2}\text{ZnCl}_4^{2-}$	rot
207	CH ₃	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₄ OH	H	$\frac{1}{2}\text{ZnCl}_4^{2-}$	rot
208	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₄ OH	H	$\frac{1}{2}\text{ZnCl}_4^{2-}$	rot
209	CH ₃ CH(OH)CH ₂	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	$\frac{1}{2}\text{ZnCl}_4^{2-}$	rot
210	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	H	$\frac{1}{2}\text{ZnCl}_4^{2-}$	rot
211	C ₂ H ₄ OH *)	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	H	$\frac{1}{2}\text{ZnCl}_4^{2-}$	rot
212	C ₂ H ₄ OH *)	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	$\frac{1}{2}\text{ZnCl}_4^{2-}$	rot
213	CH ₃	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CH ₃	$\frac{1}{2}\text{ZnCl}_4^{2-}$	rot

*) Die Quaternierung wird mit Äthylenoxid durchgeführt.

***) Die Quaternierung wird mit Propylenoxid durchgeführt.

Die Verbindungen 101 und 201 bis 213 können auch mit einem anderen Anion A[⊖] isoliert werden, beispielsweise als Chlorid, Jodid, Bromid oder Acetat, wenn sie mit einem entsprechenden Salz, z.B. NaCl, KBr, KJ, Na-Acetat usw. aus der Reaktionslösung ausgesalzt werden. Sie können aber auch direkt z.B. als Methosulfate (A[⊖] = CH₃SO₄[⊖]) isoliert werden (Verbindungen 201, 203 bis 205, 207, 208, 210 und 213, die mit Dimethylsulfat quaterniert werden.

Beispiel 3

Polyacrylnitrilfasergewebe wird bei 60 °C im Flottenverhältnis 1:80 in ein wässriges Bad eingebracht, das pro Liter 0,125 g Eisessig, 0,375 g Natriumacetat und 0,075 g des Farbstoffs der Formel 101 (oder die entsprechende Menge einer festen oder flüssigen Präparation dieses Farbstoffs) enthält. Man erhitzt innerhalb von 20 bis 30 Minuten zum Sieden und hält das Bad 90 Minuten bei dieser Temperatur. Nach dem Spülen erhält man ein in brillantem Rot gefärbtes Gewebe. Die Färbung weist sehr gute Echtheitseigenschaften auf.

Beispiel 4

Gewebe aus sauer modifizierten Polyesterfasern wird bei 20 °C im Flottenverhältnis 1:30 in ein wässriges Bad eingebracht, welches pro Liter 6 g Natriumsulfat, 2 g Ammoniumsulfat und 0,15 g des Farbstoffs der Formel 101 oder die entsprechende Menge einer festen oder flüssigen Präparation dieses Farbstoffs enthält. Mit Ameisensäure wird ein pH-Wert von 5,5 eingestellt. Man erwärmt im geschlossenen Gefäß innerhalb von 45 Minuten auf 120 °C und behält diese Temperatur unter Schütteln über 60 Minuten bei. Nach dem Spülen und Trocknen erhält man ein in brillantem Rot gefärbtes Gewebe. Die Färbung weist sehr gute Echtheitseigenschaften auf.

Setzt man in den Beispielen 3 und 4 an Stelle der Verbindung der Formel 101 eine solche der Formel 201–213 ein, so erhält man auf den eingesetzten Geweben ebenfalls rote Färbungen mit ähnlich guten Eigenschaften.