



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 656 632 A5

⑤① Int. Cl.4: C 09 B 44/02
D 06 P 3/32
D 21 H 1/46
D 21 H 3/80

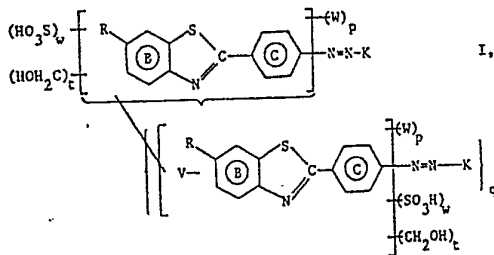
Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 6012/83</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 08.11.1983</p> <p>⑳ Priorität(en): 11.11.1982 DE 3241729 22.11.1982 DE 3243092</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.07.1986</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.07.1986</p>	<p>⑦③ Inhaber: Sandoz AG, Basel</p> <p>⑦② Erfinder: Greve, Manfred, Dr., Dornach Moser, Helmut, Dr., Oberwil BL</p>
---	---

⑤④ Basische Azoverbindungen, deren Herstellung und Verwendung.

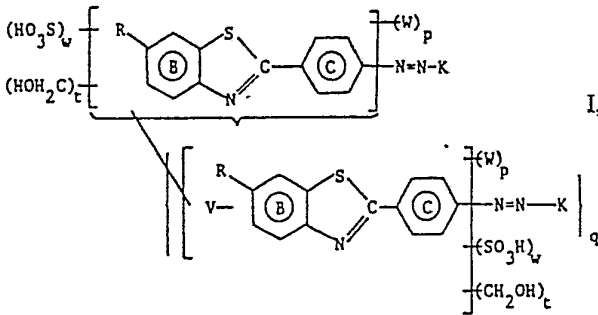
⑤⑦ Die neuen Azoverbindungen entsprechen der Formel



worin die Symbole die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen; sie dienen zum Färben insbesondere von Papier und Leder.

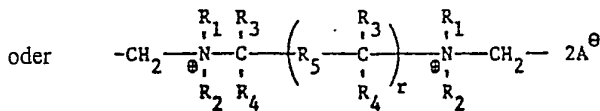
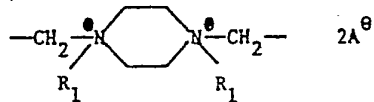
PATENTANSPRÜCHE

1. Azoverbindungen der Formel

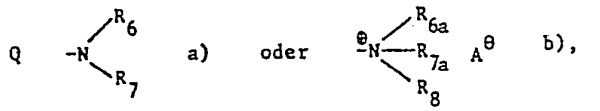
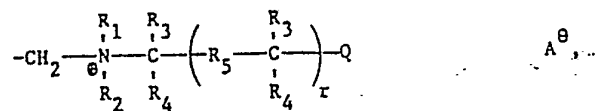
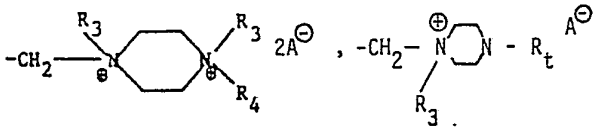


worin

R unabhängig voneinander Wasserstoff, einen (1-4C)-Alkyl- oder (1-4C)-Alkoxyrest,
 p eine Zahl von 0,3 bis 3,
 q 0 oder 1,
 w unabhängig voneinander 0 bis 1,
 t unabhängig voneinander 0 bis 1,
 V einen Rest der Formel



W unabhängig voneinander



A[⊖] ein Anion,
 r Null oder 1,
 R₁ und R₂ unabhängig voneinander einen gegebenenfalls durch eine Di-(1-4C)alkylaminogruppe substituierten (1-6C)-Alkylrest oder einen (3-6C)-Alkenylrest,
 R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, einen (1-6C)-Alkyl- oder (3-6C)-Alkenylrest,
 R₅ Wasserstoff oder einen (1-6C)-Alkylrest,
 R₅ unabhängig voneinander die direkte Bindung,

$\begin{matrix} R_9 \\ | \\ -O-, -S-, -N-, \end{matrix}$ einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls durch $\begin{matrix} R_9 \\ | \\ -O-, -S-, -N-, -NHCONH-, \end{matrix}$

-NHCO(CH₂)_m-CONH- oder einen Triazinylrest unterbrochenen (1-12C)-Alkylrest, der durch -(CH₂)_m-NR₃R₄ substituiert sein kann,

m 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6,
 R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, (1-4C)-Alkyl, Phenyl oder Naphthyl,

R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, einen gegebenenfalls durch Phenyl, CONH₂, -COO(1-4C)-Alkyl substituierten (1-6C)-Alkylrest, einen durch ein Halogen, Cyan oder OH substituierten (2-6C)-Alkylrest, -CH₂-CH-CH₂

oder einen durch ein OH und ein Halogen substituierten (3-6C)-Alkylrest oder -CH₂COCH₃, Cyclohexyl- oder einen (3-6C)-Alkenylrest,
 R_{6a} und R_{7a} mit Ausnahme von Wasserstoff eine der Bedeutungen von R₆ oder R₇,

R₈ einen gegebenenfalls durch Phenyl substituierten (1-4C)-Alkylrest,

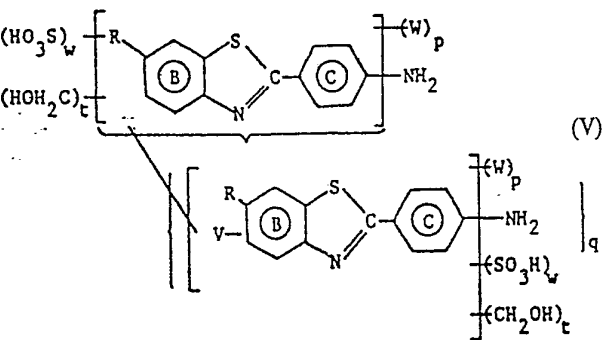
K unabhängig voneinander den Rest einer Kupplungskomponente der Acetoacetylalkyl- oder -arylamidreihe, der Pyridon-, Pyridin-, Di- oder Triaminopyridin-, Pyrazolon-, Aminopyrazol-, α- oder β-Naphthol, Aminophenyl-, Indol-, Carbazol-, oder Barbitursäurereihe,

R₆ und R₇ bzw. R_{6a} und R_{7a} zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen gegebenenfalls durch einen, zwei oder drei (1-4C)-Alkylreste substituierten Morpholin-, Piperidin-, Pyrrolidin- oder Piperazinring oder

R₆, R_{7a} und R₈ zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen gegebenenfalls durch ein, zwei oder drei Alkylreste substituierten Pyridinring bilden können, mit der Massgabe, falls

q Null ist, ist p mindestens 1,5 und sind R₆ und R₇ verschieden von Wasserstoff, und die Reste V und W an den Ringen B und/oder C gebunden sind.

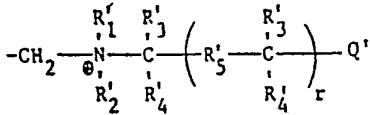
2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I dadurch gekennzeichnet, dass man eine Diazoverbindung aus einem Amin der Formel



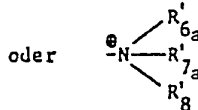
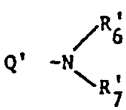
mit einer Kupplungskomponente der Acetoacetylalkyl- oder -arylamidreihe, der Pyridon-, Di- oder Triaminopyridin-, Pyrazolon-, Aminopyrazol-, α- oder β-Naphthol-, Aminophenyl-, Indol-, Carbazol- oder Barbitursäurereihe koppelt.

3. Verwendung der Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 zum Färben oder Bedrucken von Papier und Leder.

4. Das nach der Verwendung gemäss Anspruch 3 gefärbte oder bedruckte Leder oder Papier.



A[⊕],



A[⊕],

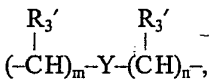
R'₁ Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl,
R'₁ und R'₂ unabhängig voneinander einen gegebenenfalls durch eine Dimethylaminogruppe substituierten (1-4C)-Alkylrest,

R'₃ und R'₄ unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen (1-4C)-Alkylrest,

R'₅ unabhängig voneinander die direkte Bindung, -O-,

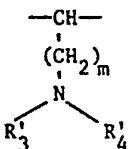
$\overset{\overset{\text{R}'_9}{|}}{\text{-S-}}$ oder $\overset{\overset{\text{R}'_9}{|}}{\text{-N-}}$, einen geradkettigen oder verzweigten (1-10C)-Alkylrest, der gegebenenfalls durch -O-, -S- oder

$\overset{\overset{\text{R}'_9}{|}}{\text{-N-}}$ unterbrochen sein kann oder eine Gruppe der Formel

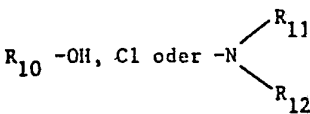
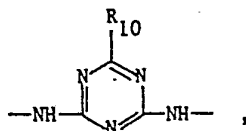


R'₉ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,

n unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6,
Y einen Rest der Formel -NH-CO-NH-, -NH-CO-(CH₂)_m-CO-NH-,



oder



R'₁₁ und R'₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, (1-4C)-Alkyl oder Phenyl,

R'₆ Wasserstoff, (1-4C)-Alkyl, einen durch Phenyl, CONH₂, -COO(1-4C)-Alkyl substituierten geradkettigen oder verzweigten (1-4C)-Alkylrest, einen durch ein Chlor, Brom, Cyan oder OH substituierten (2-4C)-Alkylrest, -CH₂-CH-CH₂ oder einen durch ein OH und ein Chlor sub-

stituierten (3-4C)-Alkylrest oder -CH₂-CO-CH₃,

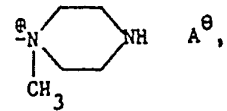
R'₇ Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl,
R'_{6a} mit Ausnahme von Wasserstoff eine der Bedeutungen 60 von R'₆,

R'_{7a} (1-4C)-Alkyl,
R'₈ (1-4C)-Alkyl oder Benzyl,

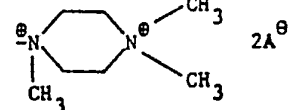
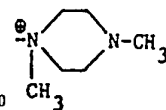
R'₆ und R'₇ zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Morpholin-, Piperidin-, Pyrrolidin- oder N-Methyl-Piperazinring,

R'_{6a}, R'_{7a} und R'₈ zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen gegebenenfalls durch eine oder zwei Methyl-

gruppen substituierten Pyridinring oder einen Ring der Formel



5

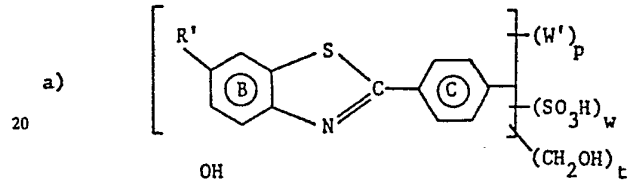


10

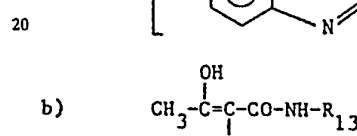
bilden können,

K₁ unabhängig voneinander einen Rest der Formel

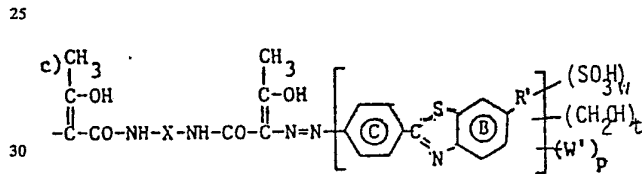
15



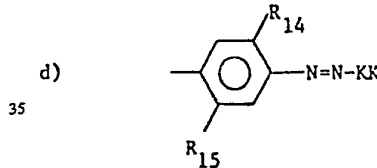
20



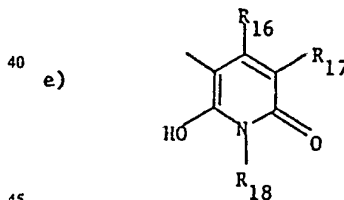
25



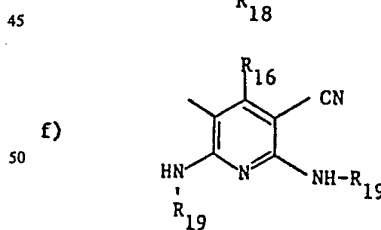
30



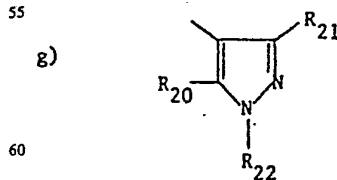
35



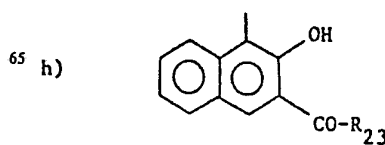
40



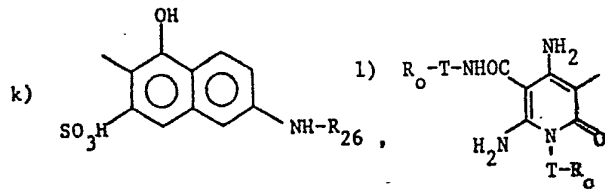
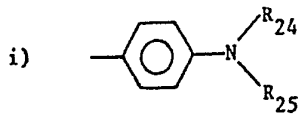
50



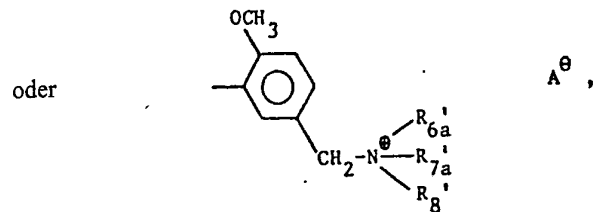
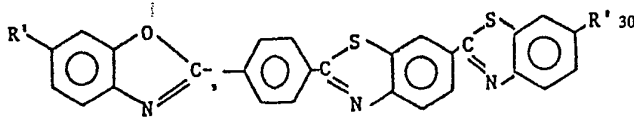
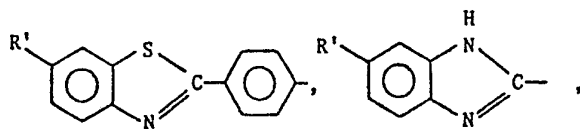
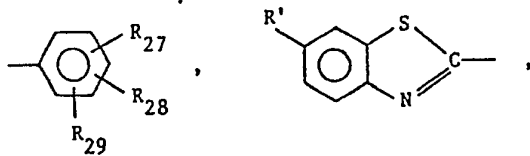
55



65



R₁₃ einen Rest der Formel



T unabhängig voneinander einen gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenen, wie z.B. -O-, -S- oder eine Aminogruppe, (1-12C)-Alkylrest oder einen (3-6C)-Alkylrest oder einen Cyclohexylrest,

R₀ einen Rest der Formel -NR_{1x}R_{2x} oder -N[⊕]R_{10x}R_{11x}R_{12x}A[⊖],

R_{1x} und R_{2x} unabhängig voneinander Wasserstoff, einen (1-12C)-Alkylrest, einen durch Halogen, CN, OH, Phenyl oder -CONH₂ substituierten (1-12C)-Alkylrest, einen Phenyl oder Cyclohexylrest,

R_{10x} und R_{11x} eine der Bedeutungen von R_{1x} oder R_{2x} mit Ausnahme von Wasserstoff,

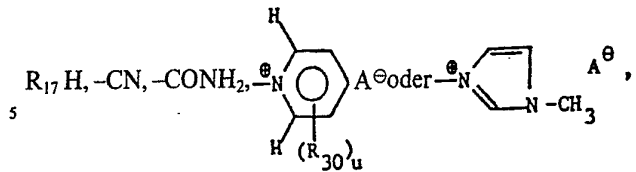
R_{12x} (1-6C)-Alkyl, Phenyl-(1-4C)-alkyl,

R_{1x} und R_{2x} bzw. R_{10x} und R_{11x} zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Piperidin-, Morpholin-, Piperazin-, N-(1-4C)-Alkylpiperazin- oder Pyrrolidinring und

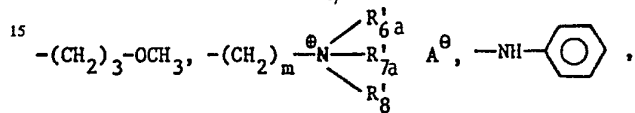
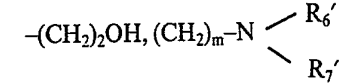
R_{10x}, R_{11x} und R_{12x} zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen gegebenenfalls bis zu drei (1-4C)-Alkylreste substituierten Pyridiniumring bilden können,

R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander einen (1-4C)-Alkyl- oder (1-4C)-Alkoxyrest,

R₁₆ H, (1-4C)-Alkyl, Benzyl oder Phenyl,



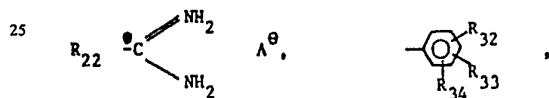
R₁₈ Wasserstoff, ein gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes (1-4C)-Alkyl, -(CH₂)₂-CN,



R₁₉ unabhängig voneinander Wasserstoff, (1-4C)-Alkyl, 20 -(CH₂)₃-OCH₃, -(CH₂)₂-OH, -(CH₂)₃-N(CH₃)₂ oder -(CH₂)₃-N(CH₃)₃A[⊖],

R₂₀ -OH oder -NH₂,

R₂₁ (1-4C)-Alkyl oder -CO-R₃₁,

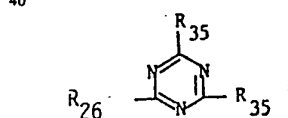


R₂₃ -NH-NH₂, -NH-(CH₂)₃-Q' oder -NH-phenyl-NO₂,

R₂₄ einen (1-4C)-Alkylrest, -CH₂-phenyl oder -(CH₂)₂CN,

35 R₂₅ einen (1-4C)-Alkylrest, -(CH₂)_n-N[⊕](CH₃)₃A[⊖]

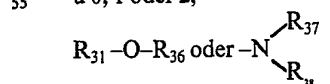
oder



45

50 R₂₇, R₂₈ und R₂₉ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, einen (1-4C)-Alkyl- oder (1-4C)-Alkoxyrest, -NO₂ oder -CN,

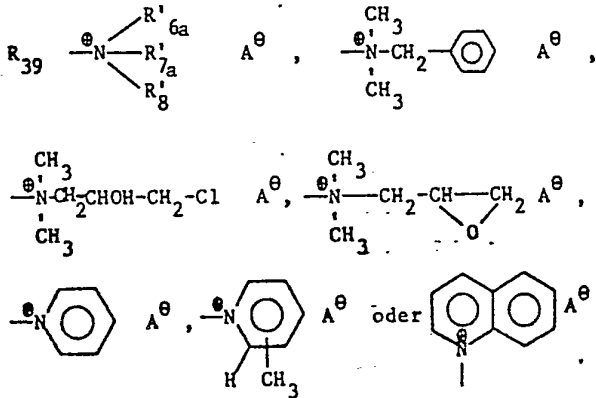
R₃₀ (1-4C)-Alkyl, -CON[(1-4C)-Alkyl]₂ oder -N[(1-4C)-Alkyl]₂, u 0, 1 oder 2,



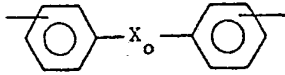
60 R₃₂ und R₃₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (1-4C)-Alkyl, (1-4C)-Alkoxy, -NO₂, -NH₂, R₃₄ Wasserstoff oder -NH-CO-(CH₂)_m-R₃₉,

R₃₅ unabhängig voneinander -NH-(CH₂)_m-N bonded to R6' and R7',

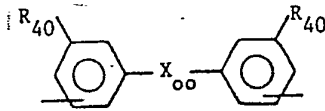
65 R₃₆ (1-4C)-Alkyl, R₃₇ und R₃₈ unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl,



KK eine Kupplungskomponente der Acetoacetylalkyl- oder arylamidreihe, der Pyridon-(z.B. 3-Pyridinium-Pyridon oder 3-Cyanpyridon), Pyrazolon-, Amino-Pyrazol- α - oder β -Naphthol oder Aminophenylreihe,
 X ein Brückenglied aus der Reihe 1,4-Phenylen, 1,5-Naphthylen oder 2,7-Fluoren oder der Formel

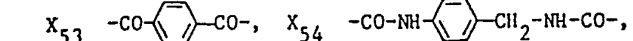
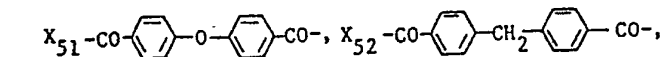
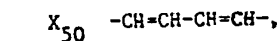
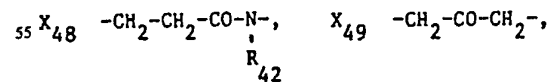
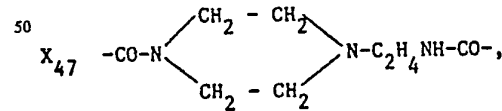
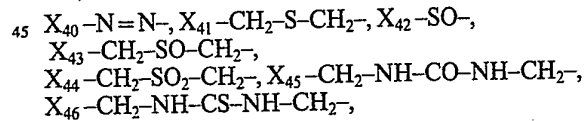
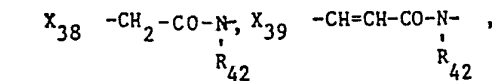
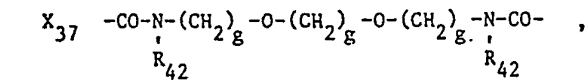
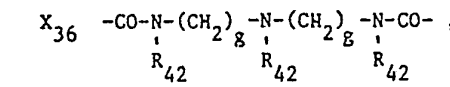
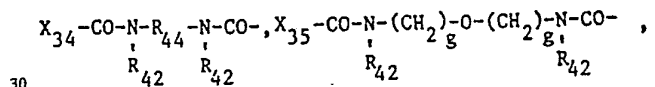
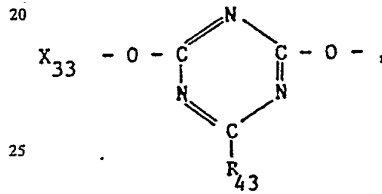
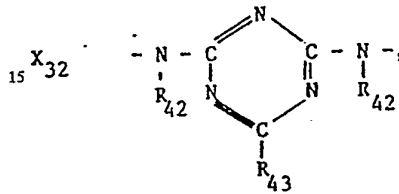
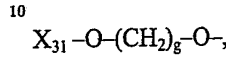
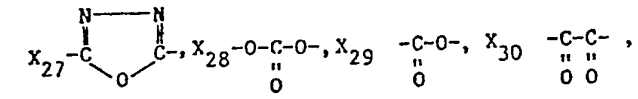
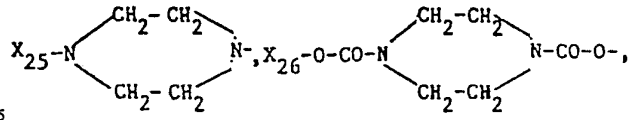
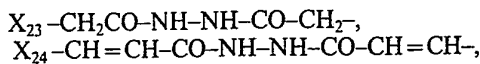
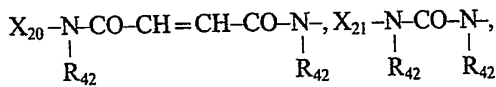
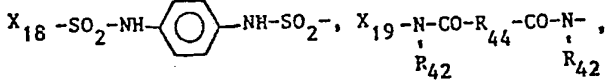
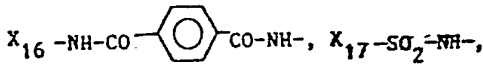
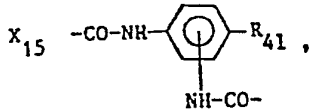
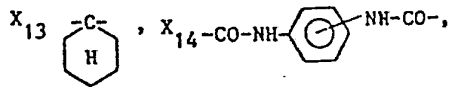
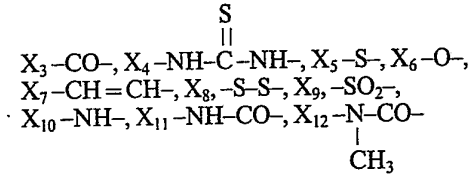


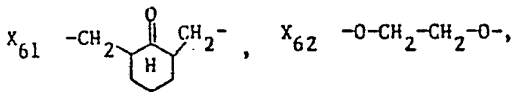
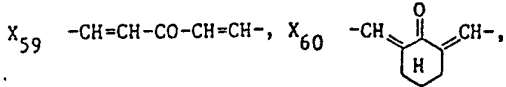
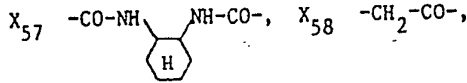
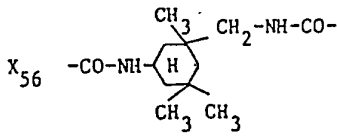
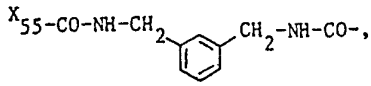
oder der Formel



worin

R_{40} unabhängig voneinander Halogenen, (1-4C)-Alkyl- oder (1-4C)-Alykoxy bedeuten,
 X_o für X_1 die direkte Bindung, X_2 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen





X₆₃-O-CH₂-O-, X₆₄-CO-NH-R₁₄-CO-NH-X₀₀ für die direkte Bindung X₁ oder für X₂, X₁₄, X₂₁ oder X₃₄ steht,

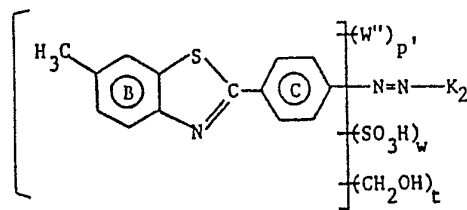
R₄₁ unabhängig voneinander Halogen, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy,

R₄₂ unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl,

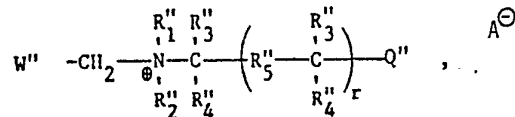
R₄₃ unabhängig voneinander Halogen, -NH-CH₂-CH₂-OH oder -N(CH₂-CH₂-OH)₂,

R₄₄ unabhängig voneinander einen geradkettigen oder verzweigten (1-4C)-Alkylrest und g unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4 bedeuten, die Reste V' und W' an den Ringen B und/oder C gebunden sind, mit der Massgabe, dass q Null ist, wenn p für eine Zahl zwischen 1,5 bis 2,5 steht und R_{6'} und R_{7'} verschieden von Wasserstoff sind, wenn p für 1 bis 3 steht.

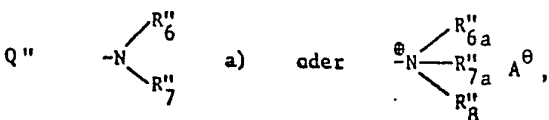
Besonders gute Verbindungen entsprechen der Formel




worin p' eine Zahl von etwa 1,5,

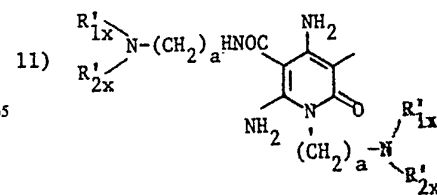
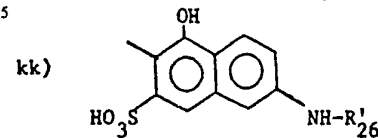
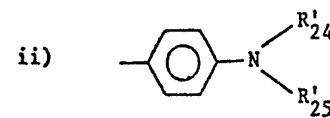
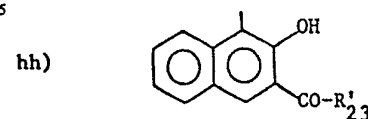
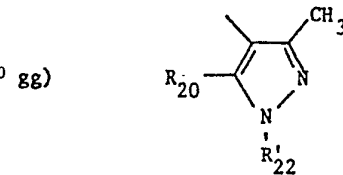
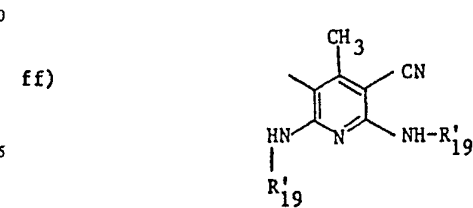
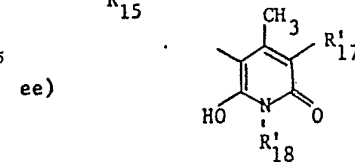
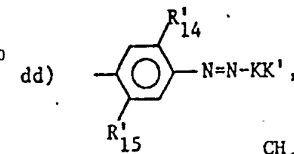
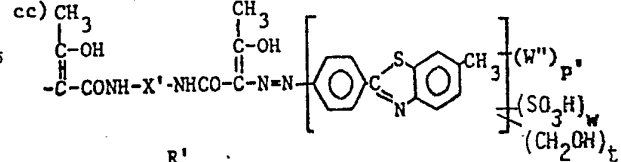
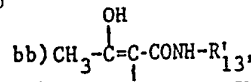


R_{1''} und R_{2''} unabhängig voneinander -CH₃, -C₂H₅, -(CH₂)₂-N(CH₃)₂ oder -(CH₂)₃-N(CH₃)₂,
R_{3''} und R_{4''} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,
R_{5''} die direkte Bindung, -CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃- oder -(CH₂)₄-,

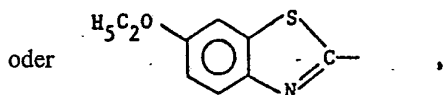
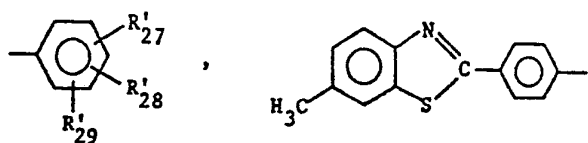


R_{6''} und R_{6a''} -CH₃, -C₂H₅, -CH₂-, -CH₂-CH₂-CN,
-CH-CH₂-CONH₂-CH-CH₂-CO-OCH₃, -CH₂-CH₂-CO-OCH₃
5 CH₃ | CH₃ oder -CH₂-CO-CH₃,

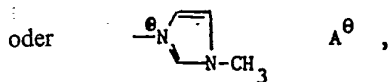
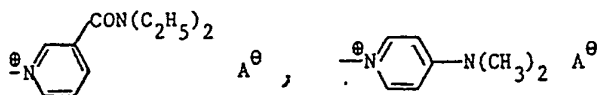
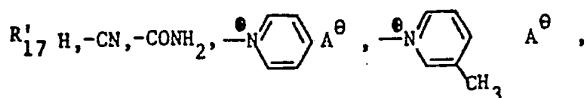
R_{7''}, R_{7a''} und R_{8a''} unabhängig voneinander -CH₃ oder -C₂H₅,
K₂ einen Rest der Formel



R₁₃' einen Rest der Formel



a eine ganze Zahl zwischen 2 bis 6,
 R_{1x}' und R_{2x}' unabhängig voneinander Wasserstoff oder
 einen (1-4C)-Alkylrest,
 R₁₄' und R₁₅' unabhängig voneinander -CH₃, C₂H₅,
 -OCH₃ oder -OC₂H₅,

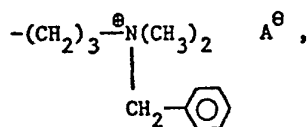


R₁₈'

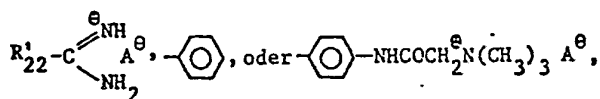
Wasserstoff, -CH₃, -C₂H₅, -CH₂-, -CH₂-CH₂-

-NH-, -(CH₂)₂-OH, -(CH₂)₃OCH₃, -(CH₂)₂-CN,

-(CH₂)₃-N(CH₃)₂, -(CH₂)₃- A⁺ oder



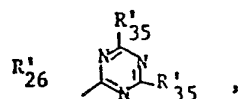
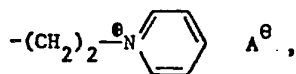
R₁₉' unabhängig voneinander -(CH₂)₂OH, -(CH₂)₃OCH₃
 oder -(CH₂)₃N(CH₃)₂,



R₂₃' -NH(CH₂)₃-Q'' oder -NH--NO₂,

R₂₄' -CH₃, -C₂H₅ oder -CH₂-

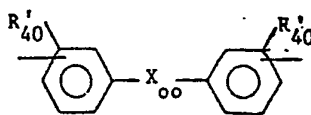
R₂₅' -CH₃, -C₂H₅, -(CH₂)₂- A⁺ oder



R₂₇', R₂₈' und R₂₉' unabhängig voneinander Wasserstoff,
 Chlor, Methyl, Äthyl, Methoxy oder Äthoxy,
 R₃₅' unabhängig voneinander -NH-(CH₂)₃-N(C₂H₅)₂,
 KK' eine Kupplungskomponente der Formel bb), cc), ee),
 5ff), gg), hh), ii) kk) oder ll),
 X' für einen Rest der Formel



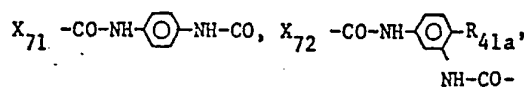
10



15 worin

X₀' für X₁, X₅, X₆, X₇, X₁₀, X₁₁, X₁₂, X₁₆, X₁₇, X₂₂, X₂₅,
 X₂₆, X₂₇, X₃₀, X₃₁, X₄₉, X₅₀, X₅₁, X₅₂, X₅₃, X₅₄, X₅₈, X₅₉, X₆₂,
 X₆₃, X₆₄ oder für

20 X₇₀-NH-CO-NH-,

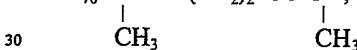


X₇₃-NH-CO-CH₂-CH₂-CO-NH-,

25 X₇₄-NH-CO-CH=CH-CO-NH-,

X₇₅-NH-CO-(CH₂)₄-CO-NH-,

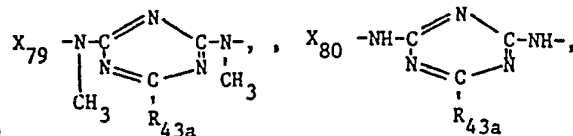
X₇₆-N-CO-(CH₂)₂-CO-N-,



30 X₇₇-N-CO-CH=CH-CO-N-, X₇₈-N-CO-N-,



35



40

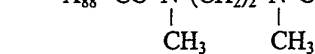
X₈₁-CH₂-, X₈₂-(CH₂)₂-, X₈₃-(CH₂)₃-, X₈₄-(CH₂)₄-,

X₈₅-CO-NH-(CH₂)₂-NH-CO-,

X₈₆-CO-NH-(CH₂)₃-NH-CO-,

45 X₈₇-CO-NH-(CH₂)₄-NH-CO-,

X₈₈-CO-N-(CH₂)₂-N-CO-,



50

X₈₉-CO-NH-CH₂-CH-NH-CO-,
 ,

55 X₉₀-CO-NH-CH-CH-NH-CO-, steht,



X₀₀' für X₁, X₇₀, X₇₁, X₈₁, X₈₂ oder X₈₅ steht,

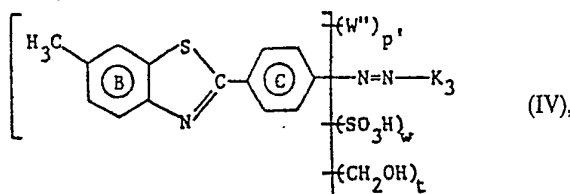
60 R_{41a} unabhängig voneinander Wasserstoff, -Cl, -CH₃
 oder -OCH₃ und

R_{43a} unabhängig voneinander -Cl, -NH-CH₂-CH₂-OH
 oder -N(CH₂-CH₂OH)₂, und

65

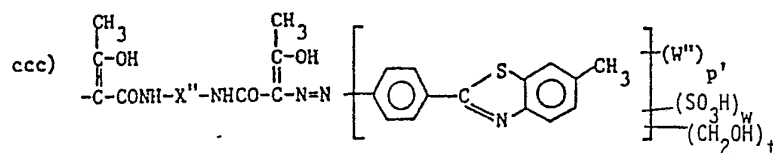
R₄₀' unabhängig voneinander Chlor, Brom, Methyl,
 Äthyl, Methoxy oder Äthoxy bedeuten, und der Rest W'' am
 Ring B und/oder C gebunden ist.

Besonders vorteilhafte Verbindungen entsprechen der Formel



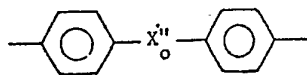
worin

K_3 einen Rest der Formel bb), dd), ee), ff), gg), hh), ii), kk) oder ll) oder der Formel

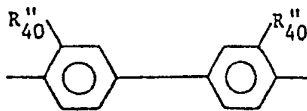


worin

X'' für eine Rest der Formel



oder der Formel



worin

R_{40}'' unabhängig voneinander Chlor, Methyl oder Methoxy und X_o'' für $\text{X}_1, \text{X}_{11}, \text{X}_{17}, \text{X}_{27}, \text{X}_{51}, \text{X}_{52}, \text{X}_{54}, \text{X}_{64}, \text{X}_{70}, \text{X}_{71}, \text{X}_{73}, \text{X}_{74}, \text{X}_{75}, \text{X}_{76}, \text{X}_{77}, \text{X}_{79}, \text{X}_{82}, \text{X}_{85}, \text{X}_{86}, \text{X}_{87}, \text{X}_{88}, \text{X}_{89}$ oder X_{90} steht und der Rest W'' an den Ringen B und/oder C gebunden ist.

In den obigen Formeln steht R in zunehmender Bedeutung für R' , besonders für Methyl;

p für p' ; V für V' ;

W für W' , hauptsächlich für W'' ;

Q für Q' , hauptsächlich für Q'' ;

R_1 und R_2 für R_1' und R_2' , hauptsächlich für R_1'' und

R_2'' ;

R_{6a} und R_{7a} für R_{6a}' und R_{7a}' hauptsächlich für R_{6a}'' und R_{7a}'' ;

R_{1x} und R_{2x} für R_{1x}' und R_{2x}' ;

R_o für R_o' ; T für $-(\text{CH}_2)_a-$;

R_3 und R_4 für R_3' und R_4' hauptsächlich für R_3'' und R_4'' ;

R_5 für R_5' , hauptsächlich für R_5'' ;

R_6, R_7 und R_8 für R_6', R_7' und R_8' , hauptsächlich für R_6''

R_7'' und R_8'' ;

R_9 für R_9'

K für K_1 , hauptsächlich für K_2 ;

R_{13} für R_{13}' ; R_{14} und R_{15} für R_{14}' und R_{15}' ;

R_{16} für Methyl; R_{17} für R_{17}' ;

R_{18} für R_{18}' ; R_{19} für R_{19}' ;

R_{21} für CH_3 ; R_{22} für R_{22}' ;

R_{23} für R_{23}' ;

R_{24} für R_{25} für R_{24}' und R_{25}' ;

R_{26} für R_{26}' ;

$\text{R}_{27}, \text{R}_{28}$ und R_{29} für $\text{R}_{27}', \text{R}_{28}'$ und R_{29}' ;

R_{35} für R_{35}' ;

KK für KK' ;

X für X' , hauptsächlich für X'' ;
 X_o für X_o' , hauptsächlich für X_o'' ;
 X_{oo} für X_{oo}'' , hauptsächlich für die direkte Bindung,
 R_{40} für R_{40}' , hauptsächlich für R_{40}'' .
 R in der Bedeutung eines (1-4C)-Alkylrestes steht hauptsächlich für Methyl;

R_1 und R_2 in der Bedeutung eines unsubstituierten Alkylrestes stehen hauptsächlich für einen (1-4C)-Alkylrest, besonders für Methyl oder Äthyl;

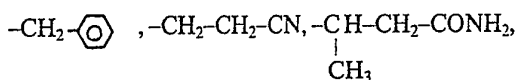
R_1 und R_2 in der Bedeutung eines substituierten Alkylrestes stehen hauptsächlich für einen durch eine Dimethylaminogruppe substituierten (1-4C)-Alkylrest, besonders für $-(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ oder $-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$;

R_3 und R_4 in der Bedeutung eines unsubstituierten Alkylrestes stehen hauptsächlich für (1-4C)-Alkyl, besonders für Methyl;

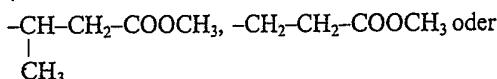
R_5 in der Bedeutung eines (1-10C)-Alkylrestes steht hauptsächlich für $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$ oder $-(\text{CH}_2)_4-$;

R_6 in der Bedeutung eines unsubstituierten Alkylrestes steht hauptsächlich für (1-4C)-Alkyl, besonders für Methyl oder Äthyl;

R_6 in der Bedeutung eines substituierten Alkylrestes steht hauptsächlich für einen durch Phenyl, CONH_2 , $-\text{COO}(1-4\text{C})$ -Alkyl substituierten (1-4C)-Alkylrest, besonders für



50



55 $-\text{CH}_2\text{COCH}_3$;

R_7 in der Bedeutung eines Alkylrestes steht hauptsächlich für (1-4C)-Alkyl, besonders für CH_3 oder C_2H_5 ,

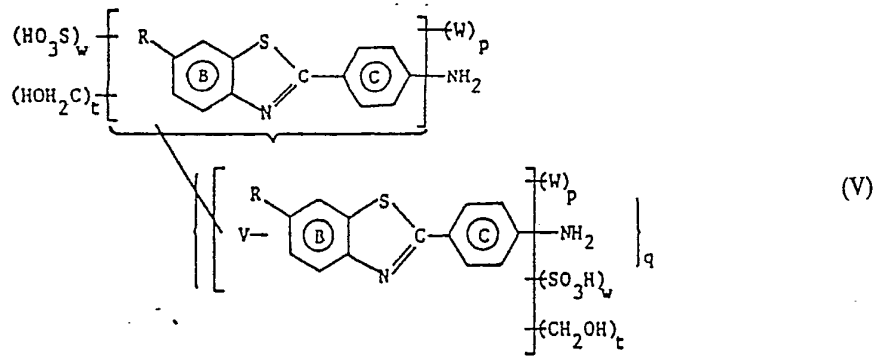
R_8 in der Bedeutung eines substituierten Alkylrestes steht hauptsächlich für Benzyl;

R_{14} und R_{15} in der Bedeutung eines (1-4C)-Alkylrestes steht hauptsächlich für Methyl oder Äthyl;

R_{14} und R_{15} in der Bedeutung eines (1-4C)-Alkoxyrestes steht hauptsächlich für Methoxy oder Äthoxy.

65

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Diazoverbindung aus einem Amin der Formel



mit einer Kupplungskomponente der Acetoacetylalkyl oder -arylamidreihe, der Pyridon-, Di- oder Triaminopyridin-, Pyrazolon-, Aminopyrazol-, α - oder β -Naphthol-, Aminophenyl-, Indol-, Carbazol- oder Barbitursäurereihe kuppelt.

Die Kupplung kann nach an sich bekannten Methoden durchgeführt werden. Vorteilhaft kuppelt man in wässrigem, saurem, neutralem oder alkalischem Medium bei Temperaturen von -10°C bis Raumtemperatur, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kupplungsbeschleunigers, wie Pyridin, Harnstoff, usw. Man kann die Kupplung auch in einem Gemisch von Lösungsmitteln, wie z.B. Wasser und einem organischen Lösungsmittel durchführen.

Die Kupplungskomponenten sowie die durch ein Benzthiazolylrest substituierten Phenylverbindungen sind bekannt und die Dihydrothioluminverbindungen, falls $q=0$ ist, sind bekannt.

Die Herstellung der Aminverbindungen der Formel (V), falls $q=1$ ist, erfolgt zweckmässig so, dass das Dehydrothiolumin oder sein Derivat zunächst in bekannter Weise chloromethyliert wird – wie z.B. in der DE-AS 1 965 993 beschrieben die Chlormethylverbindung wird dann mit dem entsprechenden Polyamin quaterniert. Anschliessend wird diazotiert und zum Azofarbstoff gekuppelt. Es ist prinzipiell auch möglich, die Chlormethylierung am Azofarbstoff vorzunehmen und die Quaternierung als letzte Stufe durchzuführen.

Verbindungen die als K_1 den Rest 1) enthalten kann man herstellen, wenn man 2 Mol einer Verbindung $R_6-T-NHCOCH_2CN$ (r_1) cyclisiert, z.B. in praktisch wasserfreiem organischen Lösungsmitteln, wie einem Alkohol, bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart einer Base, z.B. einem Alkoholat. Die Verbindungen (r_1) sind an sich bekannt, bzw. können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Die erhaltenen Verbindungen bzw. Gemische können aus der wässrigen Lösung in der sie gebildet werden, nach an sich bekannten Methoden beispielsweise durch Aussalzen, Ausfällen oder Einengen durch Verdampfung isoliert werden.

In den Verbindungen der Formel (I) lässt sich das Anion A^{\ominus} durch andere Anionen austauschen, z.B. mit Hilfe eines Ionenaustauschers oder durch Umsetzen mit Salzen oder Säuren, gegebenenfalls in mehreren Stufen, z.B. über das Hydroxyd oder über das Bicarbonat oder gemäss den deutschen Offenlegungsschriften 2 001 748 oder 2 001 816.

Als Anion $^{\ominus}$ kommen die in der basischen Farbstoffchemie üblichen in Frage, hauptsächlich eignen sich nicht-chromophore Anionen.

Unter Anion $^{\ominus}$ sind sowohl organische wie anorganische Ionen zu verstehen, wie z.B. Halogen-, wie Chlorid- oder Bromid-, ferner Sulfat-, Bisulfat-, Methylsulfat-, Aminosulfat-, Perchlorat-, Benzolsulfonat-, Oxalat-, Maleinat-, Acetat-, Propionat-, Lactat-, Succinat-, Tartrat-, Malat-, Methansulfonat- oder Benzooationen oder komplexe Anionen, wie das von Chlorzinkdoppelsalzen, ferner die Anionen der folgenden Säuren: Borsäure, Citronensäure, Glykolsäure, Diglykol-

säure oder Adipinsäure oder Additionsprodukte von ortho-Borsäure mit Polyalkoholen bzw. cis-Polyole.

Die Formel der Verbindungen der Formel (I) gibt den ionogenen Zustand in wässrigem Medium bei einem pH-Wert ungefähr um 7 an. Die erhaltenen neuen Azoverbindungen können unmittelbar als Farbstoffe verwendet werden oder können in Form von wässrigen, z.B. konzentrierten stabilen Lösungen, in quaternierter Form und/oder der entsprechenden Salze von Mineralsäuren oder organischen Säuren oder teilweise in der inneren Salzform zum Färben von Fasergut aller Art, von Cellulose, Baumwolle oder Leder, jedoch insbesondere von Papier oder Papierprodukten verwendet werden oder auch von Bastfasern, wie Hanf, Flachs, Sissal, Jute, Kokos oder Stroh.

Die Farbstoffe können auch bei der Herstellung von in der Masse gefärbtem, geleimtem und ungeleimtem Papier eingesetzt werden. Sie können ebenfalls zum Färben von Papier nach dem Tauchverfahren verwendet werden.

Das Färben von Papier, Leder oder Cellulose erfolgt nach bekannten Methoden.

Die neuen Farbstoffe oder ihre Präparationen färben das Abwasser bei der Papierherstellung praktisch gar nicht oder nur wenig an, was für die Reinhaltung der Gewässer besonders günstig ist. Sie sind hoch substantiv, melieren auf Papier gefärbt nicht und sind weitgehend pH-unempfindlich. Die Färbungen auf Papier zeichnen sich durch gute Lichtechtheitseigenschaften aus. Nach längerem Belichten ändert sich die Nuance Ton-in-Ton. Die gefärbten Papiere sind nassecht, nicht nur gegen Wasser, sondern ebenfalls gegen Milch, Fruchtsäfte und gesüsste Mineralwasser und wegen ihrer guten Alkoholechtheit, auch gegen alkoholische Getränke beständig; ferner besitzen sie auf Papier gefärbt eine gute Nuanzenstabilität.

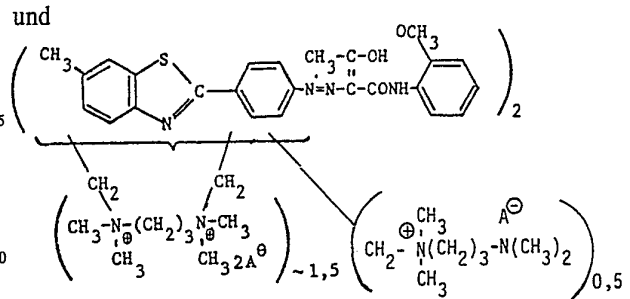
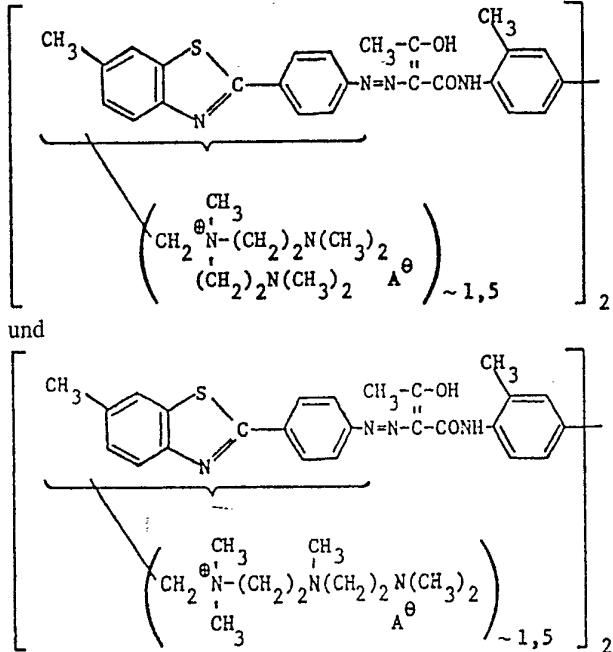
Mit den neuen Farbstoffen kann man auch durch anionische Gruppen modifizierte Polyamid- oder Polyesterextilien oder Polyacrylnitrilmaterial färben, foulardieren oder bedrucken.

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

Beispiel 1

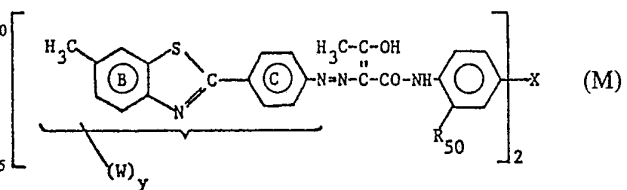
24 g (0,1 Mol) Dehydrothiolumin werden in Chlorsulfonsäure mit Paraformaldehyd in bekannter Weise chlorsulfonyliert, wobei die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, dass ein Chlormethylierungsgrad von 1,5 erreicht wird. Der Wasserhaltige Presskuchen des Chlormethylierungsproduktes wird in Wasser angerührt und mit 78 g (0,45 Mol) Pentamethyldiäthylentriamin versetzt. Man erwärmt auf 40° und rührt bei dieser Temperatur 5 Stunden, wobei der pH-Wert der Lösung durch Zugabe von Natronlauge bei 10,5–11,0 gehalten wird. Die Suspension wird mit 10 n-Salzsäure stark sauer gestellt (pH \sim 1), und daraufhin werden bei $0-5^{\circ}$ 25 ml einer 4 n-

Natriumnitritlösung in ca. 1 Std. zugetropft. Überschüssige salpetrige Säure wird durch wenig Aminosulfonsäure zerstört, überschüssige Säure mit Natriumacetat gepuffert. In die so erhaltene Diazoniumsalzlösung lässt man bei Raumtemperatur in ca. 2 Std. eine Lösung von 19 g (0,05 Mol) Bisacetessigsäure-o-tolidimid in 150 ml Dimethylformamid zutropfen. Nach 6-8 stündigem Rühren wird der ausgeschiedene Farbstoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Farbstoff besteht aus den Komponenten



dessen Färbungen auf Papier sich wiederum durch hohe Substantivität und Nassechtheiten auszeichnen.

In der folgenden Tabelle F ist der strukturelle Aufbau weiterer Farbstoffe angegeben, wie sie nach den Angaben im Beispiel 1 oder 2 hergestellt werden können. Sie entsprechen der allgemeinen Formel



worin y eine Zahl um 1,5 bedeutet und

R₅₀ und X die in den Tabellen angegebenen Bedeutungen besitzen, und der Rest W am Ring B und/oder C gebunden sein kann.

In der folgenden Tabelle ist die Bedeutung des Restes W zusammengestellt. Als Anion A[⊖] kommen die in der Beschreibung aufgeführten in Frage.

W-Tabelle

35

40

45

50

55

60

65

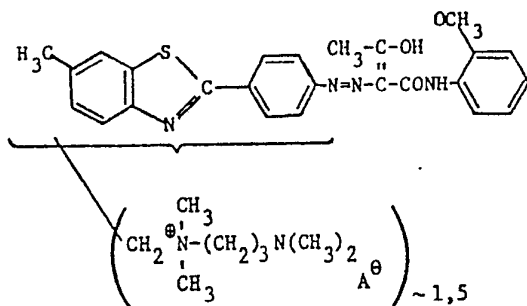
W ₁	bedeutet	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^{\oplus}}-(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	A [⊖]
W ₂	bedeutet	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^{\oplus}}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	A [⊖]
W ₃	bedeutet	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^{\oplus}}-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$	A [⊖]
W ₄	bedeutet	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^{\oplus}}-(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	A [⊖]
W ₅	bedeutet	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^{\oplus}}-(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$	A [⊖]
W ₆	bedeutet	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^{\oplus}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	A [⊖]
W ₇	bedeutet	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^{\oplus}}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	A [⊖]
W ₈	bedeutet	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^{\oplus}}-(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	A [⊖]

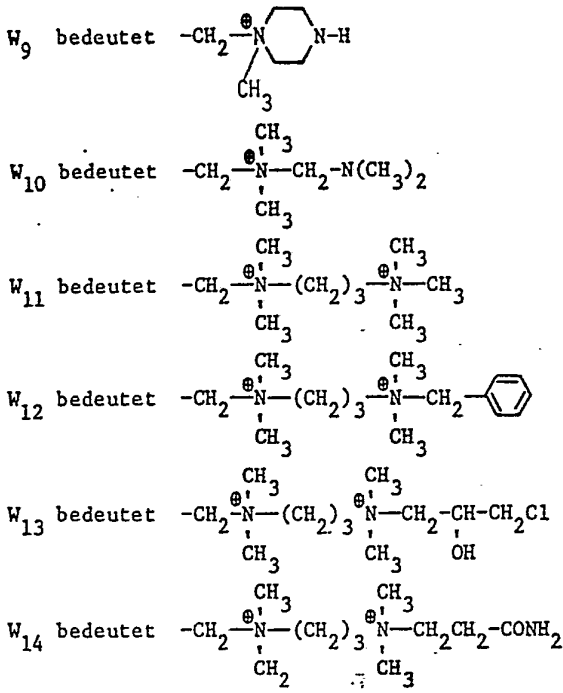
Farbstoffe mit weiteren Verbrückungen (Dimerisierungen) über das Triamin sind bei dem gewählten Molverhältnis von Chlormethylgruppen zu Triamin wie 1:3 praktisch auszuschließen, und sie fallen ebenso wie die in geringer Menge vorhandenen -SO₃H und -CH₂OH-gruppenhaltigen Farbstoffe, die bei der Chlormethylierung bzw. Hydrolyse entstehen färberisch nicht ins Gewicht.

Der so erhaltene Farbstoff ergibt aus essigsäuren Lösungen gefärbt auf Polyacrylnitril, Baumwolle, Leder und Papier grünstichig gelbe Färbungen. Beim Färben von Papier ist das Wasser praktisch farblos und das gefärbte Papier zeichnet sich durch hervorragende Nassechtheiten aus.

Beispiel 2

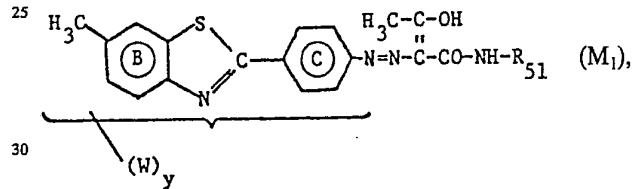
Verfährt man wie im Beispiel 1 beschrieben und ändert aber das Molverhältnis Chlormethylgruppe zu Polyamin von 1:3 auf 1:0,8, das sind auf 0,1 Mol chlormethyliertes Dehydrothiolutolidin im Falle des Tetramethylpropylendiamins 15 g (0,12 Mol) und kuppelt man auf 0,1 Mol Acetessigsäure-ortho-anisid, so erhält man einen gelben Farbstoff, bestehend aus den Komponenten





Beispiel Nr.	X	W	R
41	do.	W_7	H
42	do.	W_8	H
43	do.	W_9	H
44	do.	W_{10}	H
45	do.	W_{11}	H
46	X_{85}	W_1	H
47	do.	W_3	H
48	do.	W_4	H
49	do.	W_5	H
50	do.	W_6	H
51	X_{85}	W_7	H
52	do.	W_8	H
53	do.	W_{10}	H
54	do.	W_{11}	H
55	X_{86}	W_3	H
56	X_{82}	W_1	H
57	do.	W_3	H


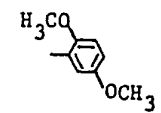
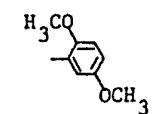
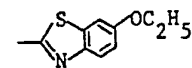
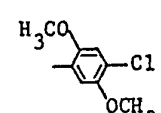
In der folgenden Tabelle F_1 ist der strukturelle Aufbau weiterer Farbstoffe angegeben, wie sie nach den Angaben in den Beispielen 1 oder 2 hergestellt werden können. Sie entsprechen der Formel



worin R_{51} und W die in den Kolonnen angegebenen Bedeutungen besitzen. Als Anion A^\ominus kommen die in der Beschreibung aufgeführten in Frage.

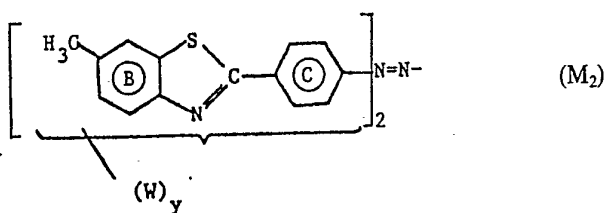
Tabelle F

Beispiel Nr.	X	W	R
3	X_1	W_3	$-\text{CH}_3$
4	do.	W_4	do.
5	do.	W_5	do.
6	do.	W_6	do.
7	do.	W_7	do.
8	do.	W_{11}	do.
9	do.	W_{12}	do.
10	do.	W_{14}	do.
11	do.	W_1	$-\text{OCH}_3$
12	do.	W_2	do.
13	do.	W_3	do.
14	do.	W_8	do.
15	do.	W_9	do.
16	do.	W_{10}	do.
17	do.	W_{13}	do.
18	X_1	W_{14}	do.
19	X_{81}	W_1	H
20	do.	W_3	H
21	X_{11}	W_1	H
22	do.	W_3	H
23	X_5	W_1	H
24	X_{13}	W_1	H
25	do.	W_3	H
26	X_{70}	W_1	H
27	do.	W_3	H
28	do.	W_4	H
29	do.	W_5	H
30	do.	W_6	H
31	do.	W_7	H
32	do.	W_8	H
33	do.	W_9	H
34	do.	W_{10}	H
35	do.	W_{11}	H
36	X_{71}	W_1	H
37	do.	W_3	H
38	do.	W_4	H
39	do.	W_5	H
40	do.	W_6	H

Beispiel Nr.	W	R_{51}
40 58	W_{11}	
59	W_{12}	do.
60	W_{13}	do.
45 61	W_1	do.
62	W_3	
50 63	W_1	
55 64	W_6	do.
65	W_1	
66	W_4	
65		
67	W_3	do.
68	W_1	do.

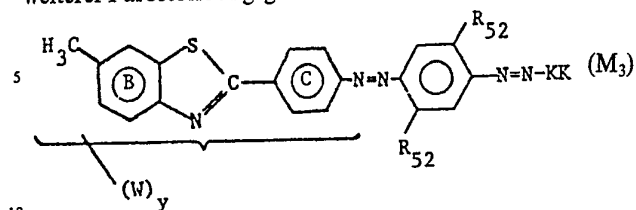
Beispiel Nr.	W	R ₅₁
69	W ₁	
70	W ₂	do.
71	W ₃	do.
72	W ₄	do.
73	W ₅	do.
74	W ₇	do.
75	W ₉	do.
76	W ₁₁	do.
77	W ₁₂	do.
78	W ₁₄	do.

In der folgenden Tabelle F₂ ist der strukturelle Aufbau weiterer Farbstoffe angegeben. Sie entsprechen der Formel



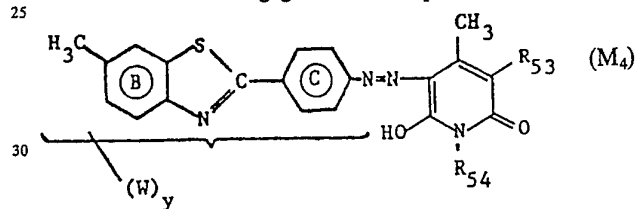
Beispiel Nr.	W
79	W ₁
80	W ₃
81	W ₁₁

In der folgenden Tabelle F₃ ist der strukturelle Aufbau weiterer Farbstoffe angegeben. Sie entsprechen der Formel



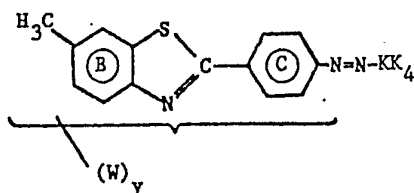
Beispiel Nr.	R ₅₂	W	KK
82	CH ₃	W ₃	
83	OCH ₃	W ₁	
84			

In der folgenden Tabelle F₄ ist der strukturelle Aufbau weiterer Farbstoffe angegeben. Sie entsprechen der Formel



Beispiel Nr.	W	R ₅₃	R ₅₄
84	W ₃		-H
85	do	-CN	-(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂
86	do	do	-H
87	do	do	-C ₂ H ₅
88	do		-(CH ₃) ₂ N(CH ₃) ₂
89	do	-CN	-NH-
90	do		-H
91	do		-H

In der folgenden Tabelle F₅ ist der strukturelle Aufbau weiterer Farbstoffe angegeben. Sie entsprechen der Formel



Beispiel Nr.	W	KK ₄
92	W ₁	
93	do	
94	W ₃	
95	W ₃	
96	W ₃	
97	W ₁	
98	W ₃	
99	W ₃	

Die Farbstoffe der Beispiele 3 bis 93 und 99 färben Papier in gelber Nuance; diejenigen der Beispiele 94 und 96/97 in oranger und diejenigen von 95 und 98 in roter Nuance.

Färbevorschrift A

In einem Holländer werden 70 Teile chemisch gebleichter Sulfitcellulose (aus Nadelholz) und 30 Teile chemisch gebleichter Sulfitcellulose (aus Birkenholz) in 2000 Teilen Wasser gemahlen.

Zu dieser Masse streut man 0,2 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen Farbstoffs. Nach 20 Minuten Mischzeit wird aus dieser Masse Papier hergestellt. Das auf diese Weise erhaltene, saugfähige Papier ist grünstichig gelb gefärbt. Das Abwasser ist praktisch farblos.

Färbevorschrift B

0,5 Teile des Farbstoffs aus Beispiel 1 werden in 100 Teilen heissem Wasser gelöst und auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Lösung gibt man zu 100 Teilen chemisch gebleichter Sulfitcellulose, die mit 2000 Teilen Wasser in einem Holländer gemahlen wurde. Nach 15 Minuten Durchmischung erfolgt die Leimung.

Papier, das aus diesem Stoff hergestellt wird, besitzt eine grünstichig gelbe Nuance von mittlerer Intensität mit guten Nassechtheiten.

Färbevorschrift C

Eine saugfähige Papierbahn aus ungeleimtem Papier wird bei 40–50° durch eine Farbstofflösung der folgenden Zusammensetzung gezogen: 0,5 Teile des Farbstoffs aus 1; 0,5 Teile Stärke und 99,0 Teile Wasser. Die überschüssige Farbstofflösung wird durch zwei Walzen abgepresst. Die getrocknete Papierbahn ist grünstichig gelb und mit guten Echtheiten gefärbt.

Dieselben guten Papierfärbungen erhält man, wenn man in den obigen Färbevorschriften A, B und C äquivalente Mengen einer flüssigen Präparation oder ein Granulatpräparat zugibt.

Färbevorschrift D

2 Teile des Farbstoffes gemäss Beispiel 1 werden in 4000 Teilen enthärtetem Wasser bei 40° gelöst. Man bringt 100 Teile vorgenetzes Baumwollgewebe in das Bad ein und erhitzt das Bad 30 Minuten auf Kochtemperatur. Man hält das Bad 1 Stunde bei Kochtemperatur und ersetzt von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser. Hierauf wird die Färbung aus der Flotte herausgenommen, mit Wasser gespült und getrocknet. Der Farbstoff zieht praktisch quantitativ auf die Faser auf; das Färbebad ist praktisch farblos. Man erhält eine grünstichig gelbe Färbung mit guter Lichtecktheit und guten Nassechtheiten.