



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

PATENT A5

11

640 557

21 Gesuchsnummer: 3771/79

73 Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

22 Anmeldungsdatum: 20.04.1979

30 Priorität(en): 22.04.1978 DE 2817780

72 Erfinder:
Karl Heinz Schündehütte, Leverkusen 3 (DE)
Erich Klauke, Odenthal (DE)

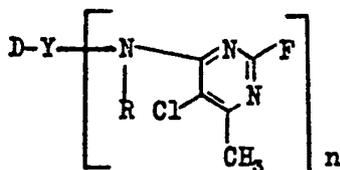
24 Patent erteilt: 13.01.1984

45 Patentschrift
veröffentlicht: 13.01.1984

74 Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

54 Reaktivfarbstoffe.

57 Die neuen Reaktivfarbstoffe entsprechen der allgemeinen Formel



worin

D = Rest eines organischen Farbstoffs,

Y = direkte Bindung oder ein Brückenglied zu einem aromatisch-carbocyclischen oder aromatisch-heterocyclischen C-Atom des Chromophors,

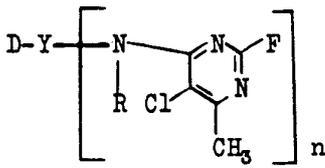
R = Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und

n = 1 oder 2 bedeutet.

Sie werden zum Bedrucken und Färben von textilen Gebilden aus nativer und regenerierter Zellulose sowie von natürlichen oder synthetischen Polypeptiden verwendet. Die Färbungen zeichnen sich durch hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität sowie durch eine hervorragende Stabilität gegenüber Oxydationsmitteln aus.

PATENTANSPRÜCHE

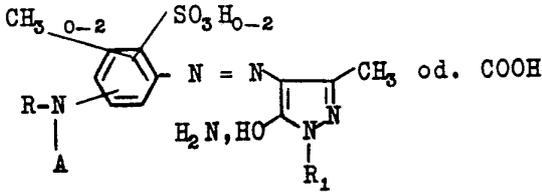
1. Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel



worin

- D = Rest eines organischen Farbstoffs,
- Y = direkte Bindung oder ein Brückenglied zu einem aromatisch-carbocyclischen oder aromatisch-heterocyclischen C-Atom des Chromophors,
- R = Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und n = 1 oder 2 bedeutet.

2. Reaktivfarbstoffe der Formel

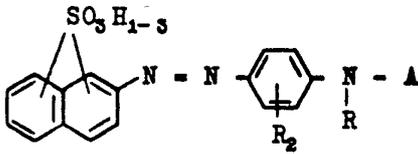


worin

- A = 2-Fluor-5-chlor-6-methylpyrimidyl
- R = H, C₁-C₄-Alkyl
- R₁ = H, Alkyl oder Aryl

nach Anspruch 1.

3. Reaktivfarbstoffe der Formel

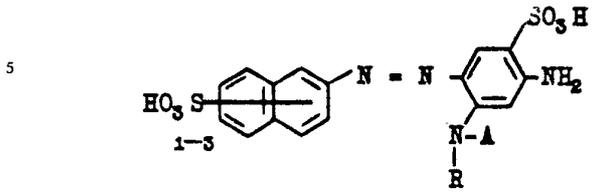


worin

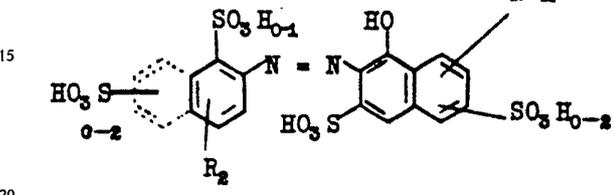
- R = H, C₁-C₄-Alkyl
- R₂ = H, Alkyl, Alkoxy, Acylamino
- A = 2-Fluor-5-chlor-6-methylpyrimidyl

nach Anspruch 1.

4. Reaktivfarbstoffe der Formel



und

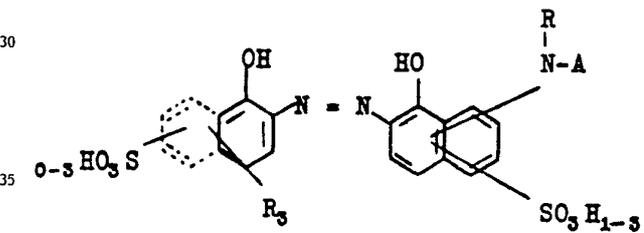


worin

- R = H, C₁-C₄-Alkyl
- R₂ = H, Alkyl, Alkoxy, Acylamino
- A = 2-Fluor-5-chlor-6-methylpyrimidyl

nach Anspruch 1.

5. Reaktiv-Metallkomplexfarbstoffe auf Basis mindestens eines Farbstoffs der Formel

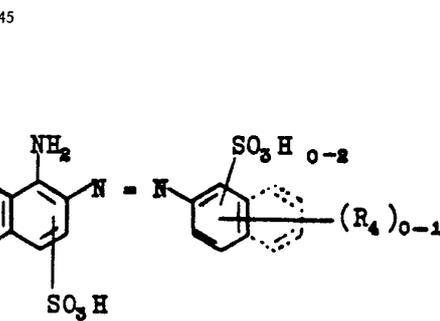


worin

- R₃ = H, Halogen, -NO₂, Alkyl
- R = H, C₁-C₄-Alkyl
- A = 2-Fluor-5-chlor-6-methylpyrimidyl

nach Anspruch 1.

6. Reaktivfarbstoffe der Formel

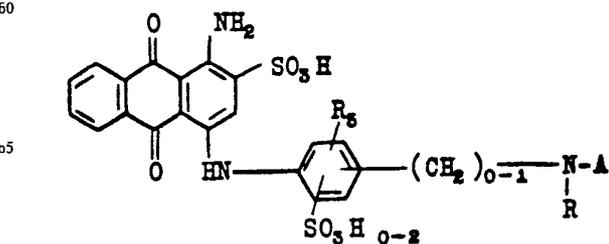


worin

- R⁴ = -N-A
- R = H, C₁-C₄-Alkyl
- A = 2-Fluor-5-chlor-6-methylpyrimidyl

nach Anspruch 1.

7. Reaktivfarbstoffe der Formel



worin

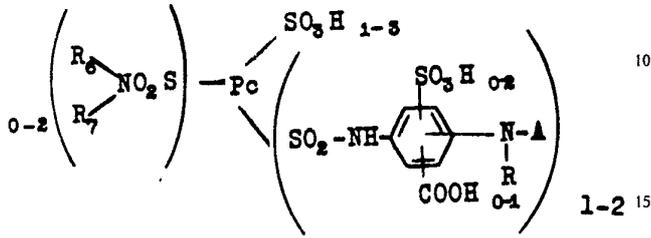
A = 2-Fluor-5-chlor-6-methylpyrimidyl

R = H, C₁-C₄-Alkyl

R₅ = H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy

nach Anspruch 1.

8. Reaktivfarbstoffe der Formel



worin

R₆, R₇ = H, C₁-C₄-Alkyl oder zusammen C₄-C₅-Alkylen

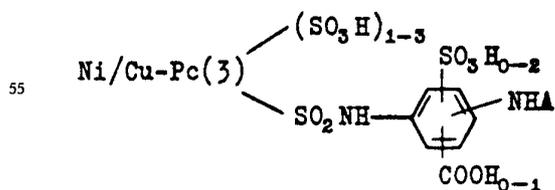
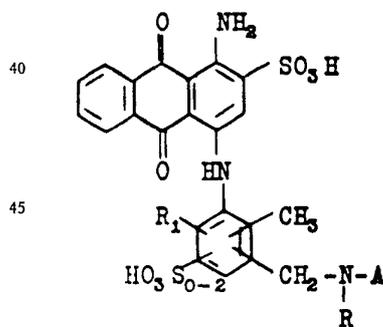
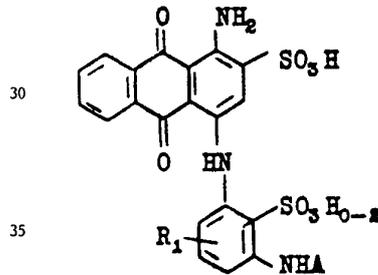
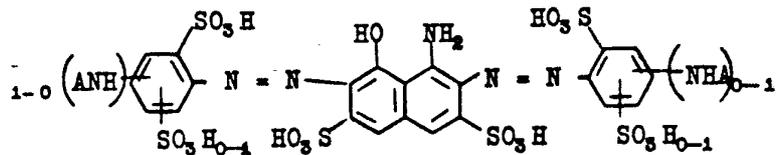
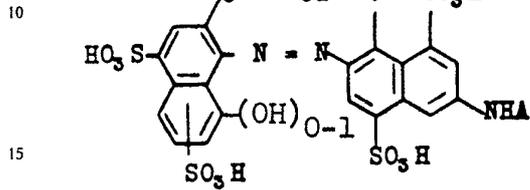
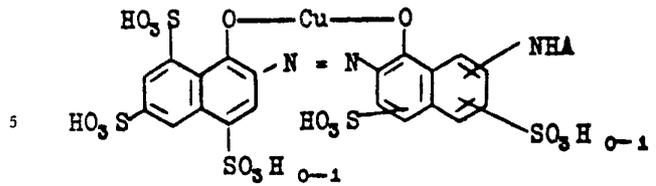
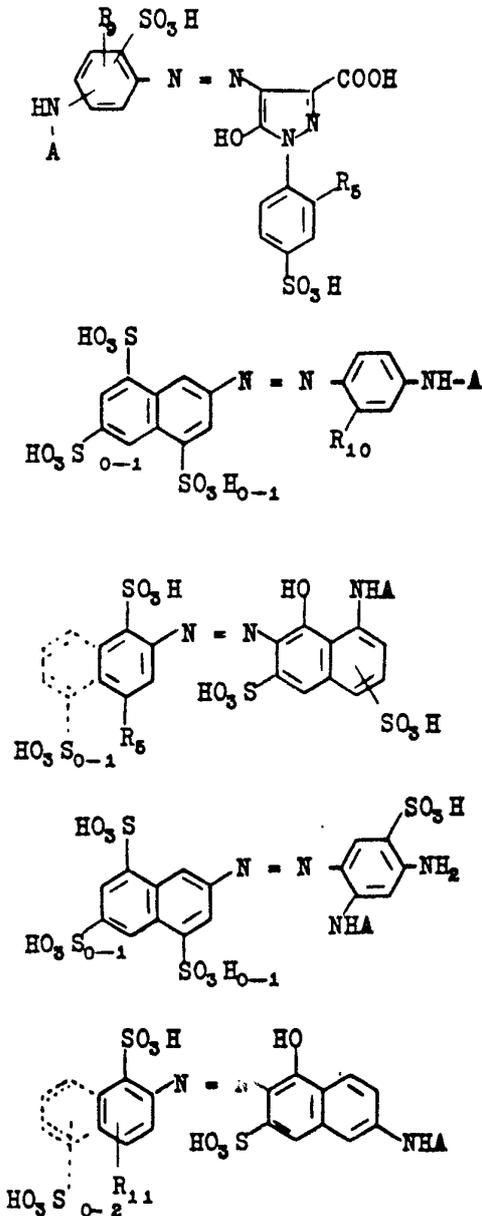
ggf. durch N oder O unterbrochen

A = 2-Fluor-5-chlor-6-methylpyrimidyl

R = H, C₁-C₄-Alkyl

nach Anspruch 1.

9. Reaktivfarbstoffe der Formeln



60 worin

A = 2-Fluor-5-chlor-6-methylpyrimidyl

R₅ = H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy

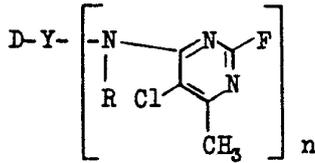
R₉ = H, CH₃, Cl

R₁₀ = H, CH₃, OCH₃, NHCOCH₃, NHCONH₂

R₁₁ = H, CH₃, C₁-C₄-Alkoxy, Acylamino

nach Anspruch 1.

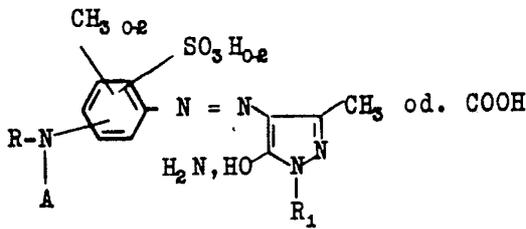
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Reaktivfarbstoffe der allgemeinen Formel



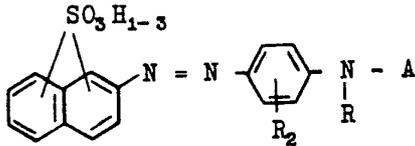
In dieser Formel bedeuten D den Rest eines organischen Farbstoffs, Y eine direkte Bindung oder ein Brückenglied zu einem aromatisch-carbocyclischen oder aromatisch-heterocyclischen C-Atom des Chromophors, R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und n die Zahl 1 oder 2.

Als organische Farbstoffe D sind wasserlösliche Azo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin und Formazonfarbstoffe bevorzugt, Y steht bevorzugt für eine direkte Bindung und n bevorzugt für die Zahl 1.

Bevorzugte Azofarbstoffe entsprechen den folgenden allgemeinen Formeln:

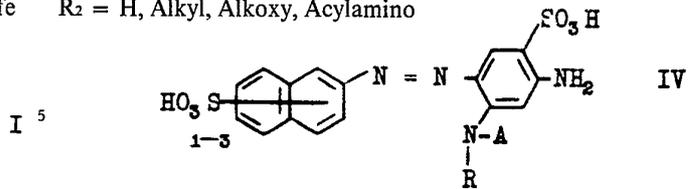


A = 2-Fluor-5-chlor-6-methylpyrimidyl
R₁ = H, Alkyl oder Aryl



III

R₂ = H, Alkyl, Alkoxy, Acylamino



I 5

10

15

20

25

30

40

50

55

60

65

70

75

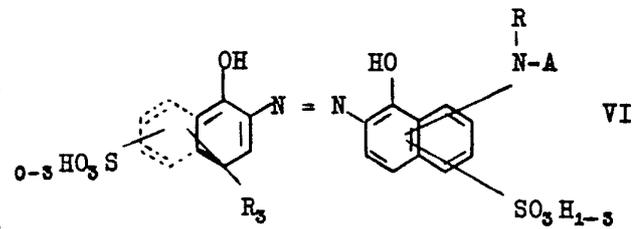
80

85

90

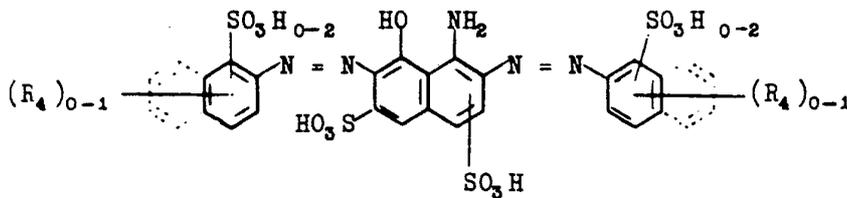
95

Metallkomplexfarbstoffe mit folgenden Ligandengruppierungen:

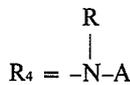


R₃ = H, Halogen, -NO₂, Alkyl

Als Metallatome sind Cu (1:1-Komplexe) oder Cr und Co (1:2-Komplexe) bevorzugt. Cr- und Co-Komplexe können die Azoverbindung der Formel VI einmal oder zweimal enthalten, d.h. sie können symmetrisch oder mit beliebigen anderen Ligandengruppierungen unsymmetrisch aufgebaut sein.

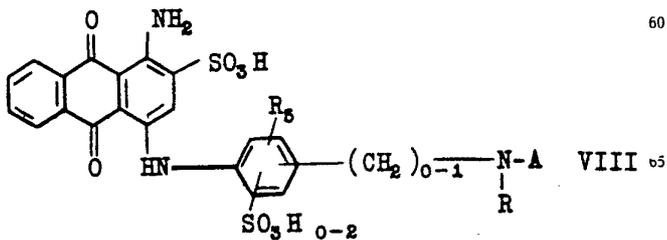


VII



Die durch Strichelungen angedeuteten kondensierten Ringe stehen für alternativ mögliche Naphthalinsysteme.

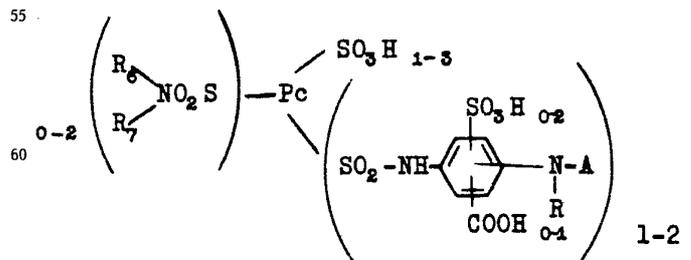
Bevorzugte Anthrachinonfarbstoffe entsprechen der allgemeinen Formel VIII:



VIII 65

R₅ = H, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy.

Bevorzugte Phthalocyaninfarbstoffe entsprechen der allgemeinen Formel IX



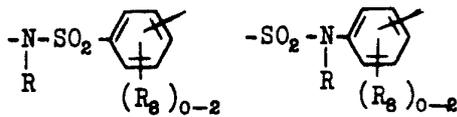
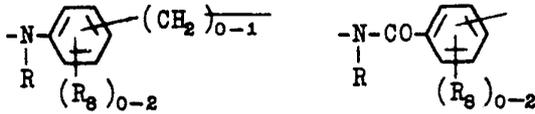
IX

R₆, R₇ = H, C₁-C₄-Alkyl oder zusammen C₄-C₅-Alkylen gegebenenfalls durch N oder O unterbrochen.

In dieser Formel steht Pc für den Cu- oder Ni-Phthalocyaninrest. Die Gesamtzahl der Substituenten am Pc-Gerüst ist dabei 4.

Die Alkyl-, Aryl- und Alkoxyreste in den Formeln I-IX können gegebenenfalls weitere übliche Substituenten aufweisen. Bevorzugt sind im allgemeinen die nichtsubstituierten Reste, sowie im Rahmen der Alkyl- und Alkoxyreste solche mit 1-4 C-Atomen.

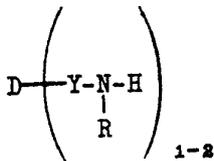
Weitere geeignete Brückenglieder sind -N-Alkylen-



wobei die Phenylenreste vorzugsweise in p- oder m-Stellung verknüpft sind,

Alkylen = C₁-C₄-Alkylen und R₈ = SO₃H, COOH, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy.

Die neuen Farbstoffe der allgemeinen Formel I sind nach den bei der Synthese von Reaktivfarbstoffen üblichen Herstellungsverfahren zugänglich. So können beispielsweise die entsprechenden Farbstoffe der Formel



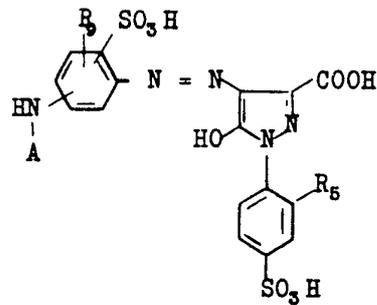
die aus der Literatur in grosser Zahl bekannt sind mit 1 oder 2 Mol 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin kondensiert werden. Häufig wird auch die Kondensation des Fluorpyrimidins mit einem Farbstoffvor- oder -zwischenprodukt zuerst durchgeführt, der dann der Aufbau des Farbstoffs z.B. durch die Azo-Kupplung folgt.

Die Umsetzung mit dem Pyrimidin erfolgt in wässrigen oder organisch-wässrigen Medien bei 20-70° in Anwesenheit von säurebindenden Mitteln wie Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat oder verdünnter Natronlauge.

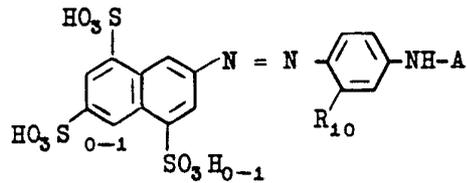
Andere Umwandlungsreaktionen der Farbstoffe oder deren Vorprodukte wie Metallisierungsreaktionen, Sulfierungen oder Einführung von Acylaminogruppierungen können im allgemeinen in beliebigen Stufen der Farbstoffsynthesen vorgenommen werden.

Die Synthese von Farbstoffen der Formel I mit zwei Reaktivresten A kann völlig analog erfolgen, wobei beispielsweise in Azofarbstoffen je ein Reaktivrest A in Diazonium- und Kupplungskomponente möglich sind. Selbstverständlich sind auch Reaktivfarbstoffe, die einmal den Rest A und weitere, übliche Reaktivreste beispielsweise solche der Triazinreihe oder der Pyrimidinreihe tragen, nach analogen Verfahren zugänglich.

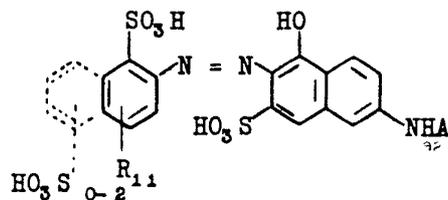
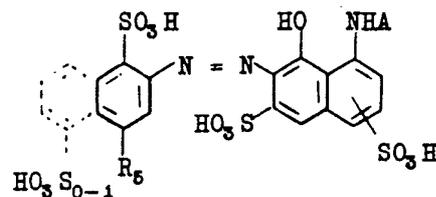
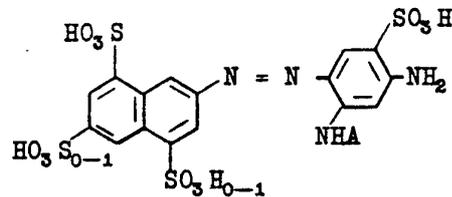
Aus der grossen Zahl der durch die Formeln I-IX beschriebenen Farbstoffe sind folgende Gruppen ganz besonders bevorzugt:



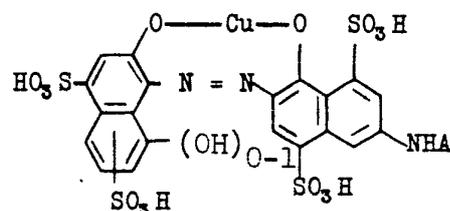
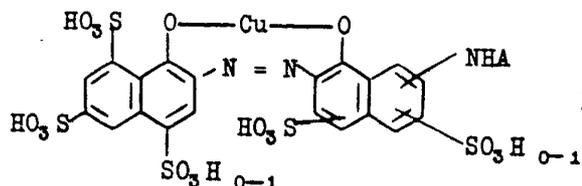
R₉ = H, CH₃, Cl

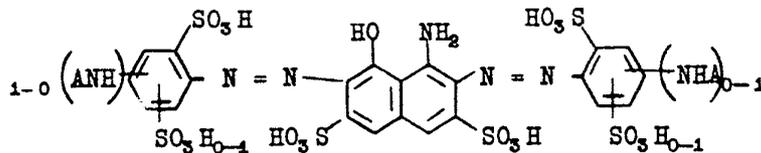


R₁₀ = H, CH₃, OCH₃, NHCOCH₃, NH-CONH₂

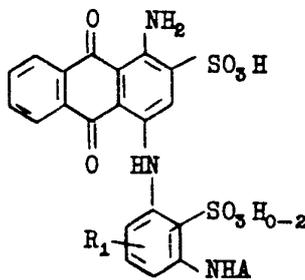


R₁₁ = H, CH₃, C₁-C₄-Alkoxy, Acylamino, insbesondere -NHCO₃, -NHCOC₆H₅.

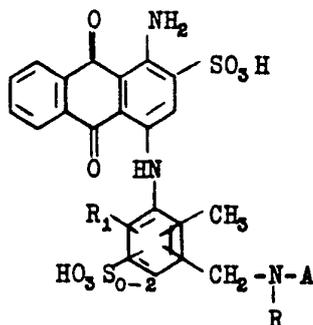




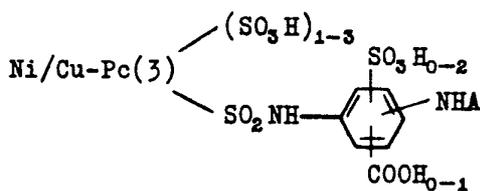
XVII



XVIII



XIX



XX

Die Farbstoffe dieser Formeln eignen sich in hervorragender Weise zum Bedrucken und Färben von textilen Gebilden aus nativer und regenerierter Zellulose sowie von natürlichen oder synthetischen Polypeptiden.

Die mit diesen Farbstoffen in hohen Ausbeuten erhältlichen Färbungen zeichnen sich durch eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität aus sowie durch eine hervorragende Stabilität gegenüber Oxydationsmitteln wie peroxyd- oder chlorhaltige Waschmittel. Die Auswaschbarkeit der beim Färben oder Drucken entstehenden Hydrolyseprodukte ist ausgezeichnet.

Beispiel 1

In einem Rührautoklaven aus V₄A-Stahl mit Rückflusskühler, Monometer und einem Entspannungsventil werden 150 ml wasserfreie HF vorgelegt und bei 0–5°C 197,5 g 2,4,5-Trichlor-6-methyl-pyrimidin zugetropft. Der Autoklav wird verschlossen, 5 bar N₂ aufgedrückt und dann hochgeheizt. Ab 80° ist ein Druckanstieg durch die entstehenden HCl zu beobachten, der bei ca. 100°C sehr zügig ist. Über das Entspannungsventil wird der Druck auf 18 bar eingestellt. Bei diesem Druck wird im Mass der HCl-Entwicklung hochgeheizt bis 165°C. Bei der gleichen Temperatur lässt man 1½ Stunden nachreagieren, kühlt ab und destilliert den Ansatz auf. Man erhält nach einem Vorlauf von HF 150 g eines Grobdestillates und 11 g Destillationsrückstand. Das Destillat hat die gaschromatographische Zusammensetzung 76,5% 2,4-

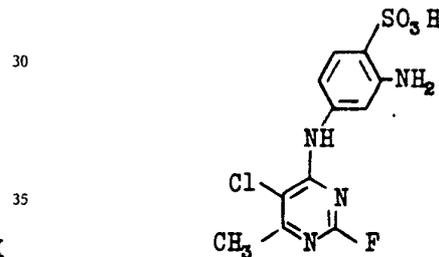
Difluor-5-chlor-6-methyl-pyrimidin, 19,4% 2,5-Dichlor-4-fluor-6-methyl-pyrimidin, 1,4% 2,4,5-Trichlor-6-methylpyrimidin.

Durch Redestillation erhält man: 100 g 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin als Flüssigkeit vom Kp: 158–159°C, n_D²⁰: 1,4778 sowie 25 g 4-Fluor-2,5-dichlor-6-methylpyrimidin mit dem Kp: 86°/20 mbar n_D²⁰: 1,5178.

Beispiel 2

19 Teile 1,3-Diaminobenzol-6-sulfonsäure werden in 250 Teilen Wasser angerührt und durch Zugabe von ca. 40 ml einer 20%igen Natriumcarbonatlösung gelöst.

In diese Lösung werden bei ca. 30° 17 Teile 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin gegeben und bei 30–50° unter kräftigem Rühren solange die freiwerdende Flusssäure durch Zutropfen einer Natriumcarbonatlösung neutralisiert bis sich der pH-Wert von 6–7 nicht mehr ändert. Das so erhaltene Kondensationsprodukt der Formel



wird nach Zugabe von Eis und 7 Teilen Natriumnitrit mit 28 Teilen Salzsäure direkt diazotiert.

In diese Suspension der Diazoniumverbindung werden 30 Gewichtsteile 1-[2'-Methyl-4'-sulfophenyl]-3-carboxypyrazolon-(5) gegeben und die Kupplung durch Zugabe von ca. 80 Teilen einer Natriumcarbonatlösung (20%ig) zu Ende geführt. Nach beendeter Kupplung wird die Abscheidung des Farbstoffs durch Zugabe von 200 Teilen Kaliumchlorid oder Natriumchlorid vervollständigt, anschließend wird durch Filtration isoliert und bei 50–100° getrocknet. Man erhält ein gelbes Pulver, das Baumwolle in grünstichig gelben Tönen anfärbt bzw. druckt.

Die so erhaltenen Drucke oder Färbungen besitzen hervorragende Nassechtheiten.

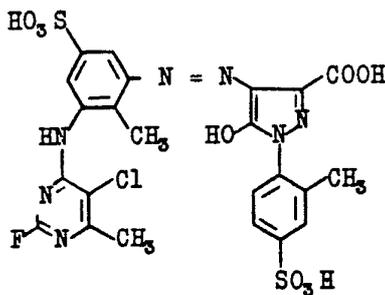
Ersetzt man in diesem Beispiel die Kupplungskomponente 1-[2'-Methyl-4'-sulfophenyl]-3-carboxypyrazolon-(5) durch äquimolare Mengen der in der folgenden Tabelle aufgeführten Pyrazole, so werden ebenfalls gelbe Reaktivfarbstoffe erhalten.

Bsp.	Acyliertes Diamin	Kupplungskomponente
3	1,3-Diaminobenzol-6-sulfonsäure	3-Methylpyrazolon-(5)
4	1,3-Diaminobenzol-6-sulfonsäure	1,3-Dimethylpyrazolon-(5)
5	1,3-Diaminobenzol-6-sulfonsäure	1-Carboxymethyl-3-methylpyrazolon-(5)

Bsp.	Acyliertes Diamin	Kupplungskomponente
6	1,3-Diaminobenzol-6-sulfonsäure	1-(4'-Sulfophenyl)-3-carboxypyrazolon-(5)
7	1,3-Diaminobenzol-6-sulfonsäure	1-(2'-5'-Disulfophenyl)-3-methylpyrazolon-(5)
8	1,3-Diaminobenzol-6-sulfonsäure	1-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-3-methylpyrazolon-(5)
9	1,3-Diaminobenzol-6-sulfonsäure	1-(3'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-aminopyrazolon

Beispiel 10

Die Lösung von 21 Teilen 1,3-Diamino-2-methylbenzol-5-sulfonsäure als Natriumsalz in 300 Teilen Wasser wird bei 30–50° unter kräftigem Rühren mit 17 Teilen 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin kondensiert. Die freiwerdende Flusssäure wird dabei durch Zutropfen einer 20%igen Sodalösung neutralisiert. Nach beendeter Kondensation wird das Umsetzungsprodukt durch Zugabe von Eis, 7 Teilen Natriumnitrit und 28 Teilen Salzsäure bei 5–10° direkt diazotiert und anschliessend durch Zugabe von 30 Gewichtsteilen 1-(2'-Methyl-4'-sulfophenyl)-3-carboxypyrazolon-(5) und ca. 80 Teilen einer 20%igen Sodalösung zum Azofarbstoff der Formel



gekuppelt. Die Abscheidung des Farbstoffs wird durch Ausalzen mit 150 Teilen Natriumchlorid vervollständigt. Anschliessend wird durch Filtration isoliert und bei 50–100° getrocknet. Man erhält ein gelbes Pulver, das zum Bedrucken und Färben von Baumwolle hervorragend geeignet ist.

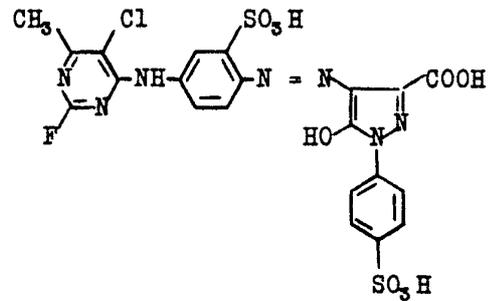
Ersetzt man in diesem Beispiel die Kupplungskomponente durch die in den Beispielen 3–9 angegebenen Pyrazolderivate, so werden ebenfalls gelbe Reaktivfarbstoffe mit sehr guten färberischen Eigenschaften erhalten.

Beispiel 11

19 Teile 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure werden als Natriumsalz in 250 Teilen Wasser bei 30° gelöst und mit 17 Teilen 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin bei dieser Temperatur selektiv kondensiert. Durch Zugabe von 30 Teilen einer 20%igen Sodalösung wird dabei ein pH-Wert von 5,8–6 eingehalten.

Nach beendeter Kondensation wird die Suspension durch Zugabe von Eis, 7 Teilen Natriumnitrit und 28 Teilen Salzsäure direkt diazotiert.

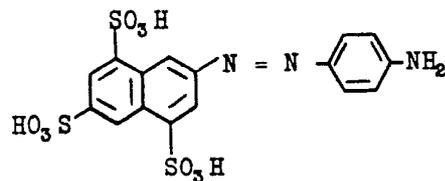
Die Suspension der Diazoniumverbindung wird mit einer Lösung des Natriumsalzes von 29 Teilen 1-(4'-Sulfophenyl)-3-carboxypyrazolon-(5) in 150 Teilen Wasser versetzt und die Kupplung durch Zugabe von 50 Teilen einer 20%igen Sodalösung zu Ende geführt. Danach wird mit 200 Teilen Kaliumchlorid ausgesalzen, isoliert und getrocknet. Man erhält so ein gelbes Pulver, das Baumwolle in goldgelben Farbtönen färbt. Der Farbstoff entspricht der Formel:



Ähnliche Farbtöne werden erhalten, wenn in diesem Beispiel das 1-(4'-Sulfophenyl)-3-carboxypyrazolon-(5) durch äquimolare Mengen der in Beispiel 3–9 angegebenen Pyrazole ersetzt wird.

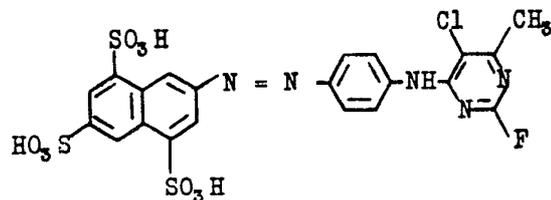
Beispiel 12

Zur Lösung von 0,1 Mol des nach üblichen Methoden hergestellten Aminoazofarbstoffs der Formel



in 1000 Teilen Wasser werden bei pH 7 und ca. 50° 17 Teile 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin zugegeben und dabei der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Natronlauge oder einer Natriumcarbonatlösung im Bereich von 6–8 gehalten.

Nach beendeter Kondensation wird ausgesalzen, isoliert und getrocknet. Der als Gelbes Pulver anfallende Farbstoff der Formel



färbt Baumwolle in licht- und chlorechten gelben Farbtönen.

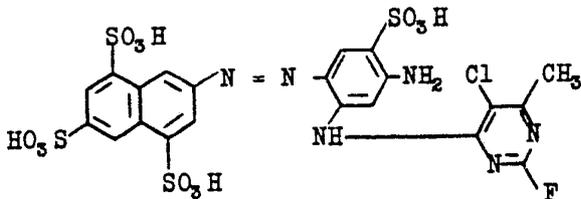
Wird in diesem Beispiel die 2-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure durch 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-6,8-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure, Aminobenzol-2,4-disulfonsäure oder Aminobenzol-2,5-disulfonsäure ersetzt, so werden ebenfalls gelbe Reaktivfarbstoffe hervorragender Licht- und Nassechtheiten erhalten.

In analoger Weise können gelbe Reaktivfarbstoffe dieses Typs erhalten werden, wenn in diesem Beispiel das als Kupplungskomponente eingesetzte Anilin durch 3-Methylanilin, 2-Methoxyanilin, 3-Acetylaminoanilin, 3-Ureidoanilin oder durch 2-Methoxy-5-methylanilin ersetzt wird.

Beispiel 13

Zur Lösung der nach üblichen Methoden aus 0,1 Mol 2-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure zu erhaltenden Diazoniumverbindung werden 0,1 Mol des nach Beispiel 2 zu erhaltenden Kondensationsproduktes aus 19 Teilen 1,3-Diaminobenzol-6-sulfonsäure und 17 Teilen 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidins gegeben und die Kupplung durch Neutralisation mit einer verdünnten Sodalösung zu Ende geführt.

Nach Ausalzen, Filtrieren und Trocknen wird der Farbstoff der Formel

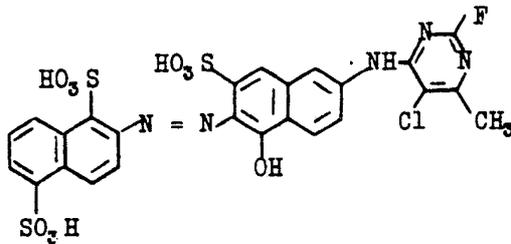


in Form eines gelben Pulvers erhalten. Er eignet sich in hervorragender Weise zum Färben und Bedrucken von Baumwolle in goldgelben Farbtönen.

Beispiel 14

In die Lösung von 24 Gewichtsteilen 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure als Natriumsalz in 200 Teilen Wasser werden bei pH 6 17 Teile 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin gegeben. Bei 45–50° und gleichzeitiger Neutralisation mit verdünnter Natronlauge oder einer 20%igen Sodalösung kann die Kondensation bei kräftigem Rühren innerhalb einer Stunde zu Ende geführt werden.

Die Suspension des Kondensationsproduktes wird mit der nach üblichen Methoden hergestellten Suspension einer Diazoniumverbindung aus 2-Naphthylamin-1,5-disulfonsäure vereinigt und die Kupplung durch Zugabe von 10 Teilen Lithiumcarbonat zu Ende geführt. Der orangefarbene Reaktivfarbstoff der Formel



wird ausgesalzen, isoliert und getrocknet. Man erhält ein orangefarbenes Pulver, das zum Färben und Bedrucken von Baumwolle nach den für Reaktivfarbstoffen üblichen Verfahren hervorragend geeignet ist.

Wird das in diesem Beispiel beschriebene Kondensationsprodukt aus 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin und 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure nach an sich bekannten Methoden mit den Diazoniumverbindungen aus den nachfolgend aufgeführten Aminen gekuppelt, so werden ebenfalls hervorragende Reaktivfarbstoffe mit den angegebenen Farbtönen erhalten:

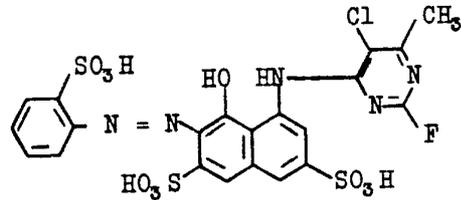
Diazoniumverbindung aus:	Farbton
2-Aminonaphthalin-1,5,7-trisulfonsäure	Orange
Anilin-2-sulfonsäure	Orange
1-Amino-3-acetylamino-6-sulfonsäure	Orange
1-Amino-3-triazinylamino-6-sulfonsäure	Orange
1-Amino-4-methoxybenzol-2-sulfonsäure	Scharlach
1-Amino-4-methoxybenzol-2,5-disulfonsäure	Scharlach
2-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure	Scharlach
1-Amino-4-acylamino-2-sulfonsäure	Scharlach
1-Amino-4-acylamino-2,5-disulfonsäure	Scharlach

Beispiel 15

In die Lösung von 32 Gewichtsteilen 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure als Natriumsalz in 200 Teilen Wasser werden unter starkem Rühren bei 45–50° 17 Teile 2,4-

Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin getropft und dabei die freiwerdende Säure durch verdünnte Natronlauge oder Sodalösung neutralisiert. Nach etwa einer Stunde ist die Kondensation unter diesen Bedingungen beendet.

Das so erhaltene Kondensationsprodukt wird dann mit der nach üblichen Methoden zu erhaltenden Diazoniumverbindung aus 0,1 Mol Anilin-2-sulfonsäure vereinigt und die Kupplung bei pH 7 zu Ende geführt. Nach Aussalzen, Isolieren und Trocknen erhält man ein dunkles Pulver des Farbstoffs der Formel



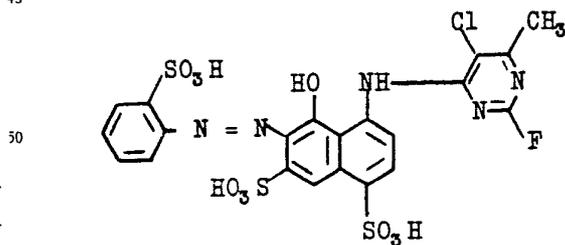
das sich in Wasser mit roter Farbe löst und Baumwolle in brillanten roten Tönen färbt.

Ersetzt man in diesem Beispiel die Diazoniumverbindung aus Anilin-2-sulfonsäure durch die äquimolaren Mengen der aus folgenden Aminen erhaltlichen Diazoniumverbindungen, so werden ebenfalls brillante rote Reaktivfarbstoffe erhalten:

- Anilin
- Anilin-2,5-disulfonsäure
- 4-Methylanilin-2-sulfonsäure
- 4-Methoxyanilin-2-sulfonsäure
- 4-Methoxyanilin-2,5-disulfonsäure
- 3-Pyrimidinylamino-anilin-6-sulfonsäure
- 4-Triazinylaminoanilin-2-sulfonsäure
- 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure
- 2-Aminonaphthalin-1,5-disulfonsäure
- 2-Aminonaphthalin-1,5,7-trisulfonsäure

Beispiel 16

Kondensiert man unter den in Beispiel 15 angegebenen Bedingungen je 0,1 Mol 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin und 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure und koppelt das Kondensationsprodukt nach analogen Methoden mit der Diazoniumverbindung aus Anilin-2-sulfonsäure, so erhält man nach Aussalzen, Isolieren und Trocknen den Farbstoff der Formel



als dunkles Pulver, das sich in Wasser mit gelbstichig roter Farbe löst und zum Bedrucken und Färben von Baumwolle in brillanten roten Farbtönen hervorragend geeignet ist.

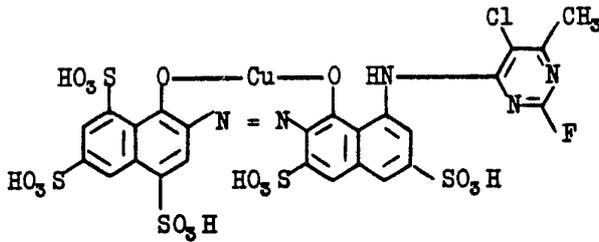
Ersetzt man in diesem Beispiel die Diazoniumverbindung aus Anilin-2-sulfonsäure durch äquimolare Mengen der Diazoniumverbindung der in Beispiel 15 in der Tabelle aufgeführten Amine, so erhält man ebenfalls brillante rote Reaktivfarbstoffe.

Beispiel 17

In die Lösung des Natriumsalzes von 32 Gewichtsteilen 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure in 200 Teilen Wasser werden bei pH 5,5–6 wie in Beispiel 15 angegeben 17 Teile 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin gegeben und

bei 45–50° kondensiert. Die Lösung des Kondensationsproduktes wird dann mit der Diazoniumverbindung aus 0,1 Mol 2-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure in 200 Teilen Wasser vereinigt und durch Zugabe von Alkali die Kupplung bei pH 7 durchgeführt.

Nach beendeter Kupplung wird die rote Farbstofflösung mit 35 Gewichtsteilen Kupfersulfat versetzt und bei 15° und pH 4,6 eine Mischung aus 50 Teilen einer 30%igen Wasserstoffperoxydlösung und 130 Teilen einer 20%igen Natriumacetatlösung zugetropft. Durch Zugabe von ca. 200 g Eis wird dabei die Temperatur im Bereich von 10–15° gehalten. Nach beendeter oxydativer Kupferung wird der Kupferkomplexfarbstoff der Formel



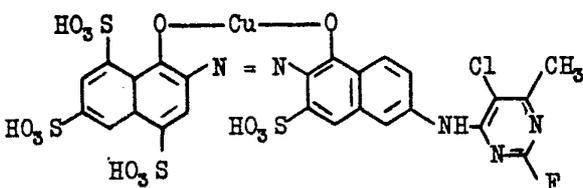
ausgesalzen, isoliert und getrocknet. Man erhält ein dunkles Pulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst und zum Bedrucken und Färben von Baumwolle in marineblauen Farbtönen mit guter Lichtechtheit geeignet ist.

Die Diazoniumverbindung aus 2-Naphthylamin-4,6,8-trisulfonsäure kann in diesem Beispiel durch die Diazoniumverbindungen aus den Aminen der folgenden Tabelle ersetzt werden. Die Ausführung der oxydativen Kupferung erfolgt analog.

Diazoniumverbindung	Farbton
Anilin-4-sulfonsäure	Violett
Anilin-3,5-disulfonsäure	Violett
Anilin	Rotviolett
2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure	Blau
2-Aminonaphthalin-6,8-disulfonsäure	Blau
2-Aminonaphthalin-1,5,7-trisulfonsäure	Blau

Beispiel 18

In die nach dem in Beispiel 14 beschriebenen Verfahren zur Herstellung des Kondensationsproduktes aus 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure und 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin erhaltene Lösung wird eine Suspension der Diazoniumverbindung aus 0,1 Mol 2-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure in 250 Volumenteilen Wasser gegeben und die Kupplung durch Zugabe von 20 Teilen Natriumbicarbonat zu Ende geführt. Die so erhaltene Kupplungslösung wird mit 250 Teilen einer 30%igen Natriumacetatlösung und 500 Teilen einer 3%igen Wasserstoffperoxydlösung versetzt. Die oxydative Kupferung wird dann durch Zutropfen von 250 Teilen einer 20%igen Kupfersulfatlösung erreicht. Nach beendeter Kupferung wird der Farbstoff der Formel



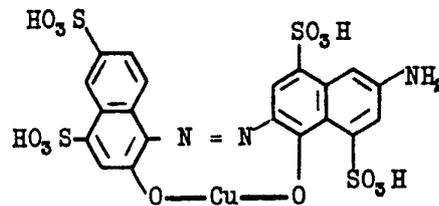
mit einem Gemisch aus 400 Teilen Natriumchlorid und 100 Teilen Kaliumchlorid ausgesalzen, anschliessend isoliert und getrocknet. Man erhält ein dunkles Pulver, das sich in Wasser mit violetter Farbe löst und Baumwolle in klaren blauvioletten Farbtönen färbt.

Ersetzt man in diesem Beispiel die Diazoniumverbindung aus 2-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure durch Diazoniumverbindungen aus folgenden aromatischen Aminen, so erhält man ebenfalls violette Reaktivfarbstoffe:

- 10 Anilin-4-sulfonsäure
- Anilin-3-sulfonsäure
- Anilin-3,5-disulfonsäure
- 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure
- 2-Aminonaphthalin-6,8-disulfonsäure
- 15 1-Aminonaphthalin-4,6-disulfonsäure
- 1-Aminonaphthalin-4,7-disulfonsäure
- 2-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure

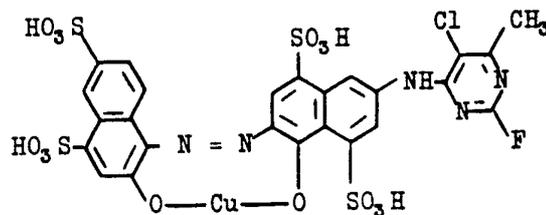
Beispiel 19

20 0,1 Mol der Aminoazoverbindung der Formel



25 die durch Kupplung von 1-Aminonaphthalin-4,6-disulfonsäure mit 2-Acetylamino-5-hydroxynaphthalin-4,8-disulfonsäure anschliessender oxydativer Kupferung und Verseifung der Acetylamino-Gruppe erhalten werden kann, werden in 1500 Volumenteilen Wasser bei pH 6,5 gelöst und bei ca. 50° mit 18 Teilen 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin portionsweise versetzt, wobei die freiwerdende Säure so mit einer Sodalösung neutralisiert wird, dass während der Kondensationszeit von etwa 2 Stunden ein pH von 6,5 gehalten wird.

35 Nach beendeter Umsetzung wird der Farbstoff der Formel



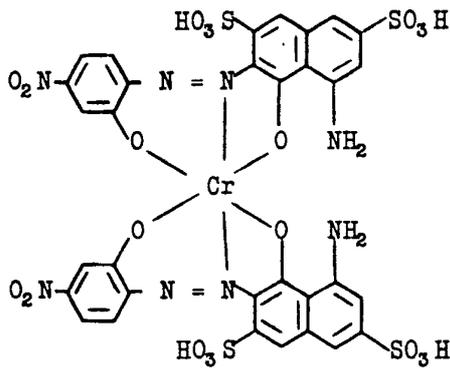
40 ausge-salzen, isoliert und bei ca. 50° im Vakuum getrocknet. Man erhält ein dunkles Pulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst und Baumwolle in rotstichig blauen Farbtönen färbt. Der gleiche Farbstoff kann durch Kupplung der Diazoniumverbindung aus 1-Aminonaphthalin-4,6-disulfonsäure mit dem Kondensationsprodukt aus 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-4,8-disulfonsäure und 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin und anschliessender oxydativer Kupferung erhalten werden.

Farbstoffe, die Baumwolle in ähnlichen rotstichig blauen 60 Farbtönen färbt, können erhalten werden, wenn man in diesem Beispiel die Diazoniumverbindung aus 1-Aminonaphthalin-4,6-disulfonsäure durch die der folgenden Amine ersetzt:

- 1-Aminonaphthalin-4,7-disulfonsäure
- 1-Aminonaphthalin-4-sulfonsäure
- 65 2-Aminonaphthalin-6,8-disulfonsäure
- 2-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure
- 2-Aminonaphthalin-3,6-disulfonsäure
- 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure

Beispiel 20

0,1 Mol des 1:2-Chromkomplexes der Formel

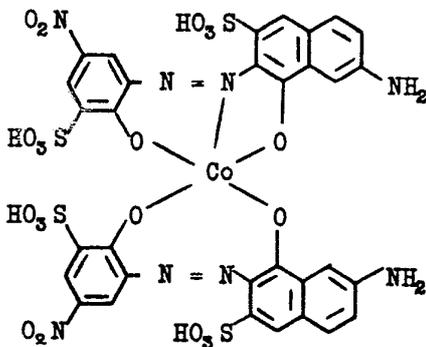


der durch Kupplung von diazotiertem 5-Nitro-2-aminophenol mit 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure und anschließender Umwandlung in den 1:2-Cr-Komplex erhalten werden kann, werden in 1000 Teilen Wasser bei pH 7 gelöst und mit 34 Teilen 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin bei 60° kondensiert. Die Neutralisation der freiwerdenden Säure erfolgt dabei durch Zutropfen einer verdünnten Sodalösung. Nach beendeter Kondensation wird der Farbstoff ausgesalzen, isoliert und getrocknet. Er fällt in Form eines dunklen Pulvers an, das Baumwolle in grünstichig grauen Farbtönen färbt.

Ersetzt man in diesem Beispiel den reinen Chromkomplex durch eine 1:1-Mischung aus dem Cr-Komplex und dem entsprechenden Co-Komplex, so erhält man eine Farbstoffmischung, die Baumwolle in neutralen, lichteichten Schwarz- bzw. Grautönen färbt.

Beispiel 21

0,1 Mol des Co-Komplexes der Formel

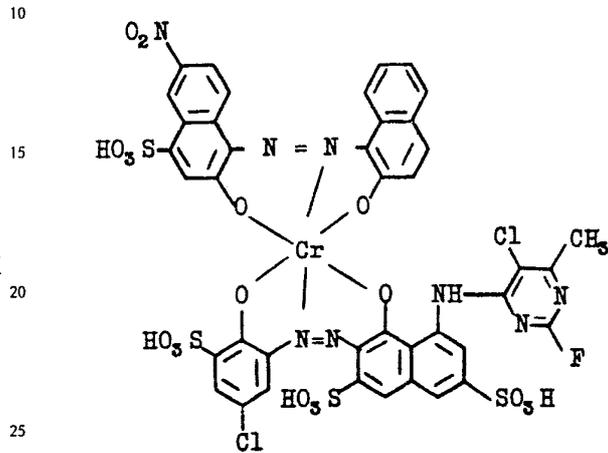


werden in 800 Volumenteilen Wasser bei pH 6 gelöst und bei 50–60° mit 34 Teilen 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin unter kräftigem Rühren kondensiert. Die freiwerdende Säure wird durch Zutropfen einer 20%igen Sodalösung neutralisiert. Nach beendeter Kondensation wird der erhaltene Reaktivfarbstoff ausgesalzen, isoliert und getrocknet. Er fällt in Form eines dunklen Pulvers an, das sich in Wasser mit brauner Farbe löst und Baumwolle in lichteichten Brauntönen färbt.

Beispiel 22

0,1 Mol des durch alkalische Kupplung von diazotierter 4-Chlor-2-amino-1-hydroxybenzol-6-sulfonsäure mit 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure erhaltenen Farbstoffs werden in 300 Teilen Wasser bei 70–80° und einem pH-Wert von 8–9 mit 0,1 Mol des 1:1-Chromkomplexes des Farbstoffs aus 6-Nitro-1-diazo-2-hydroxynaphthalin-4-sul-

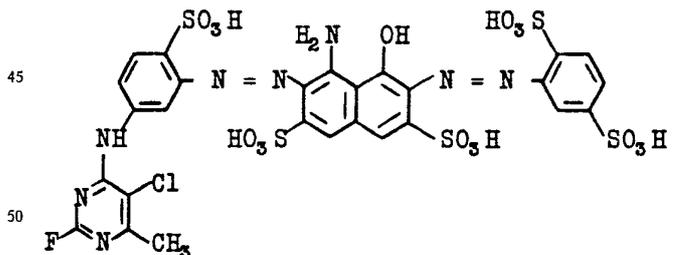
fonsäure und 2-Hydroxynaphthalin versetzt. Nach kurzer Zeit hat sich eine dunkle blaue Lösung gebildet. Der so erhaltene 1:2-Cr-Mischkomplex wird in ca. 2 Stunden bei 50–60° und einem pH von 6,5–7,5 mit 20 Teilen 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin acyliert. Hierbei wird der pH durch Zutropfen einer 20%igen Sodalösung konstant gehalten. Der Reaktivfarbstoff wird mit 20% Natriumchlorid ausgesalzen, isoliert und getrocknet. Der Farbstoff der Formel



färbt Baumwolle in lichteichten blaugrauen Farbtönen.

Beispiel 23

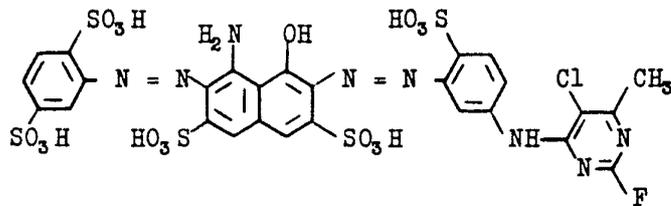
0,1 Mol des Kondensationsproduktes aus 1,3-Diaminobenzol-6-sulfonsäure und 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin wird wie in Beispiel 2 beschrieben diazotiert und die Suspension bei pH 2–3 mit 0,1 Mol 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure gekuppelt. Nach beendeter Kupplung wird die dunkelrote Farbstofflösung mit der Suspension der Diazotierung aus Anilin-2,5-disulfonsäure versetzt. Zur zweiten Kupplung wird der pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Zutropfen einer 20%igen Sodalösung auf 7–8 gestellt. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff der Formel



ausgesalzen, isoliert und getrocknet. Er stellt dann ein dunkles Pulver dar, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst und Baumwolle in dunkelblauen bis schwarzen Farbtönen färbt.

Beispiel 24

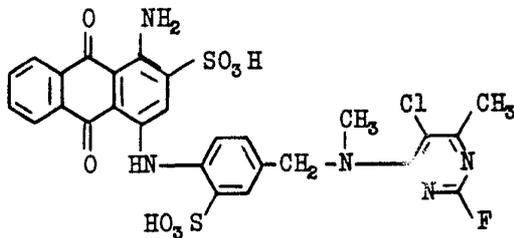
Die in schwach saurem pH-Bereich ausgeführte Kupplung von 0,1 Mol der Diazoniumverbindung aus Anilin-2,5-disulfonsäure mit 0,1 Mol 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure führt zu einer dunkelroten Lösung des Monoazofarbstoffs, der bei pH 6–7 mit 0,1 Mol der Diazoniumverbindung aus dem Kondensationsprodukt von 1,3-Diaminobenzol-6-sulfonsäure und 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin zu einem dunkelblauen Farbstoff gekuppelt werden kann. Nach Aussalzen, Isolieren und Trocknen fällt der Farbstoff der Formel



als dunkles Pulver an, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst und Baumwolle in dunkelblauen bis schwarzen Farbtönen färbt.

Beispiel 25

52 Teile 1-Amino-4-(4'-N-methylamino-methylanilino)-anthrachinon-2,2'-disulfonsäure werden in 550 Teilen Wasser gelöst und mit Natronlauge auf pH 6 gestellt. Dann tropft man bei 40–50° 18 Teile 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin zu und hält mit 2n Sodalösung einen pH-Wert von 6 aufrecht. Das nach beendeter Kondensation in blauen Nadeln ausfallende Kondensationsprodukt wird abgesaugt und getrocknet. Der erhaltene Farbstoff der Formel



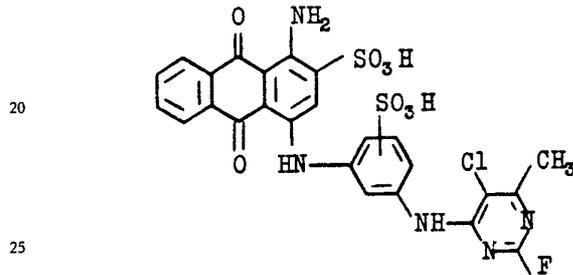
färbt Baumwolle in klaren blauen Farbtönen.

Beispiel 26

0,1 Mol 1-Amino-4-(3'-amino-anilino)-anthrachinon-2-sulfonsäure werden in einer Mischung aus 800 Teilen Wasser und 400 Teilen Dioxan unter Zusatz von 5 Teilen Natriumcarbonat gelöst und bei 40–50° mit 0,1 Mol 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidin kondensiert. Dabei wird – unter kräftigem Rühren – der pH-Wert von 6–6,5 durch Zutropfen

10 einer 2n Sodalösung aufrechterhalten. Nach beendeter Kondensation wird der Farbstoff isoliert, getrocknet und anschließend in einem Schwefelsäure-Oleum-Gemisch nach üblichen Methoden nachsulfuriert. Man erhält nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches einen Reaktivfarbstoff der

15 wahrscheinlichen Formel

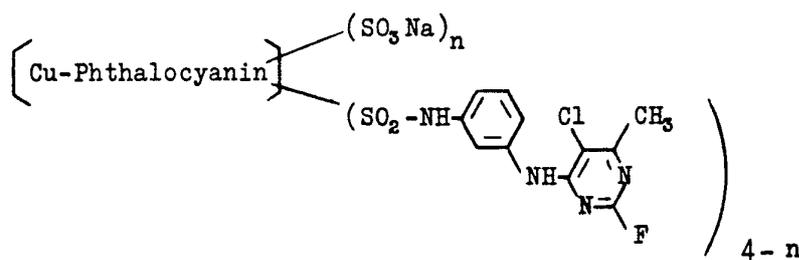


der Baumwolle in lichtechten, klaren blauen Farbtönen guter Nassechtheit färbt.

Beispiel 27

0,1 Mol des in üblicher Weise durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure und Thionylchlorid auf Kupferphthalocyanin frisch hergestellten Kupferphthalocyanin-tetrasulfoclorids werden in Form des feuchten, gut gewaschenen Saugkuchens in 1000 Teilen Wasser und 500 Teilen Eis suspendiert und bei pH 8–9 mit 0,1 Mol des Kondensationsproduktes aus 1,3-Diaminobenzol und 2,4-Difluor-5-chlor-6-methylpyrimidins bei 15–20° zur Umsetzung gebracht.

40 Durch Zutropfen von 20%iger Sodalösung wird dabei ein pH-Wert von ca. 8,5 aufrechterhalten. Nach beendeter Kondensation wird der Reaktivfarbstoff der Formel



$n = \sim 2-3$

55

ausgesalzen, gewaschen und bei 50–100° im Vakuum getrocknet. Er stellt ein dunkelblaues, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver dar, das Baumwolle in klaren grünstichig blauen Farbtönen färbt.

60