



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 658 666 A5

⑤① Int. Cl.4: C 09 B 45/26
C 09 B 56/02

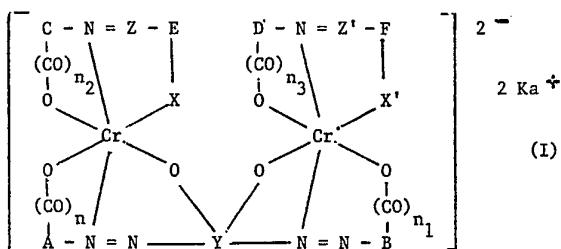
Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 2305/84	㉗ Inhaber: CIBA-GEIGY AG, Basel
㉒ Anmeldungsdatum: 10.05.1984	
㉔ Patent erteilt: 28.11.1986	
㉕ Patentschrift veröffentlicht: 28.11.1986	㉚ Erfinder: Schlesinger, Ulrich, Dr., Binzen (DE) Beffa, Fabio, Dr., Riehen

⑤④ Chromkomplexfarbstoffe.

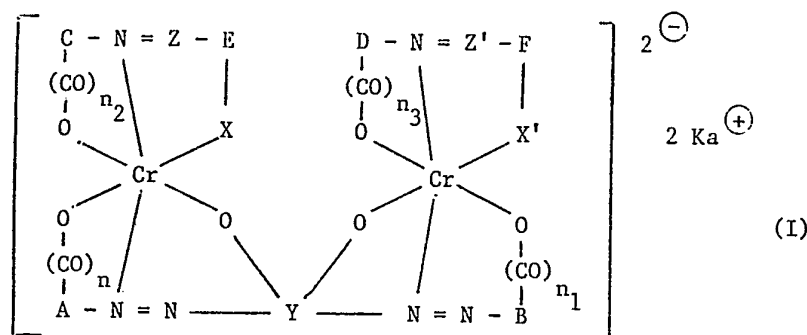
⑤⑦ Die Farbstoffe der Formel I



worin A, B, C, D, E, F, Z, Z', X, X', Y, n, n₁, n₂, n₃ und Ka⁺ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweisen, eignen sich insbesondere zum Färben von Wolle oder Polyamid und vor allem für Leder.

PATENTANSPRÜCHE

1. Chromkomplexfarbstoffe der Formel I



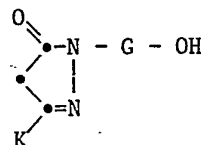
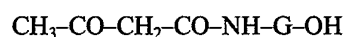
worin

Z und Z' unabhängig voneinander je Stickstoff oder eine -CH-Gruppe, X und X' unabhängig voneinander Sauerstoff oder eine Gruppe der Formel -NR-, worin R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet, wobei X bzw. X' Sauerstoff sein müssen, wenn Z bzw. Z' die -CH-Gruppe bedeutet, A und B unabhängig voneinander je den Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, welcher die Hydroxy- oder Carboxygruppe in o-Stellung zur Azogruppe trägt,

C und D unabhängig voneinander je einen Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe, welche in o-Stellung zur Azo- oder Azomethingruppe eine Hydroxy- oder Carboxygruppe trägt, oder auch, falls n₂ und/oder n₃ = 1 ist und Z und/oder Z' eine -CH-Gruppe darstellt, den Rest einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminocarbonsäure,

E und F unabhängig voneinander je den Rest einer Kupplungskomponente, wenn Z bzw. Z' Stickstoff ist, wobei die Kupplungskomponente in o- bzw. α-Stellung zur Azogruppe die Gruppe X bzw. X' enthält oder den Rest eines o-Hydroxyaldehyds, wenn Z bzw. Z' die -CH-Gruppe darstellt, n, n₁, n₂ und n₃ unabhängig voneinander je 0 oder 1, Ka⁺ ein Kation und

Y den Rest einer Kupplungskomponente der Formel II oder III bedeutet,



worin G einen gegebenenfalls substituierten Benzol- oder Naphthalinrest darstellt, welcher die OH-Gruppe in o-Stellung zur Kupplungsstelle an der Gruppe G aufweist, und K

C₁-C₄-Alkyl oder eine -COOR oder -CO-N $\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagup \diagdown \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ Gruppe

bedeutet, wobei R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist.

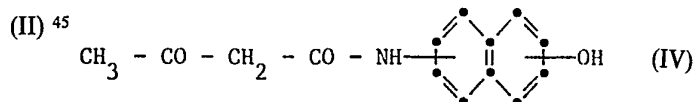
2. Chromkomplexfarbstoffe gemäss Anspruch 1, worin A, B, C und D unabhängig voneinander je den Rest eines 1-Hydroxy-2-aminobenzols, welcher gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Sulfo oder niedrigmolekulares Alkyl oder Alkoxy substituiert ist, oder den Rest eines 1-Amino-2-hydroxy-4-sulfonaphthalins, welcher gegebenenfalls in 6-Stellung durch Nitro substituiert ist, darstellen.

3. Chromkomplexfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, worin Z und/oder Z' Stickstoff darstellen und die Kupplungskomponenten E und/oder F unabhängig voneinander je ein gegebenenfalls durch Amino und/oder Sulfo substituiertes 1- oder 2-Naphthol, 1- oder 2-Naphthylamin, gegebenenfalls substituiert durch Sulfo, p-Alkyl-(C₁-C₆)-phenol, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon oder Acetessigsäureanilid darstellen, wobei die Phenylgruppe in den beiden letztgenannten Verbindungen durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Sulfo substituiert sein kann.

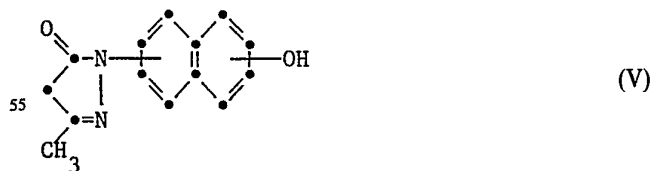
4. Chromkomplexfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, worin Z und/oder Z' die CH-Gruppe darstellen und E und/oder F den Rest eines o-Hydroxybenzaldehyds oder o-Hydroxynaphthaldehyds, welcher durch niedrigmolekulares Alkyl, Halogen, Sulfo, Naphthylazo, Sulfonaphthylazo oder insbesondere durch Phenylazo substituiert sein kann, wobei die Phenylgruppe durch Halogen, Nitro, Sulfo, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder eine weitere Phenylazogruppe substituiert sein kann, bedeuten.

5. Chromkomplexfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, worin n, n₁, n₂ und n₃ jeweils 0 bedeuten.

6. Chromkomplexfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, worin Y den Rest einer Kupplungskomponente der Formel IV



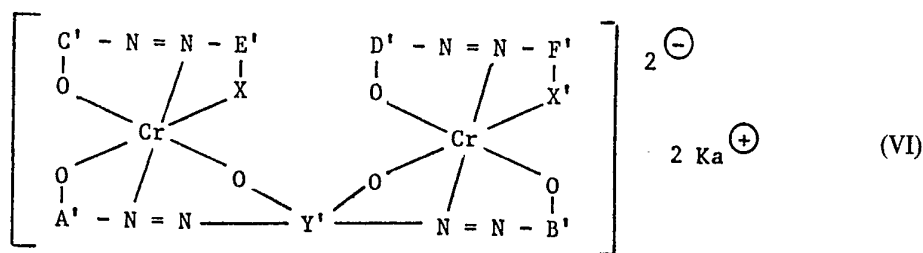
(III) 50 oder der Formel V bedeutet,



wobei die Naphthalingruppen nicht weitersubstituiert sind oder vorzugsweise noch eine oder zwei Sulfogruppen tragen.

7. Chromkomplexfarbstoffe gemäss Anspruch 6, worin Y den Rest von 1-(6'-Hydroxy-8'-sulfonaphthyl-2')-3-methylpyrazolon-5 oder vor allem von 6- oder 7-Acetoacetylamin-1-hydroxynaphthalin-3-sulfonsäure oder 8-Acetoacetylamin-1-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure bedeutet.

8. Chromkomplexfarbstoffe der Formel VI



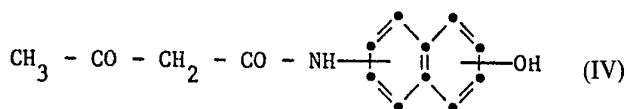
worin

X und X' unabhängig voneinander Sauerstoff oder eine Gruppe der Formel -NR-, worin R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt,

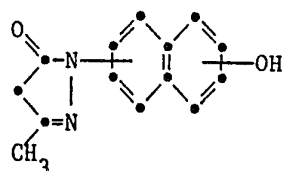
A', B', C' und D' unabhängig voneinander je den Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, welcher die Hydroxygruppe in o-Stellung zur Azogruppe trägt,

E' und F' unabhängig voneinander je den Rest einer Kupplungskomponente, welche die Gruppe X bzw. X' in o- bzw. α-Stellung zur Azogruppe trägt, Ka⁺ ein Kation und

Y' den Rest einer Kupplungskomponente der Formel IV



oder der Formel V bedeutet,



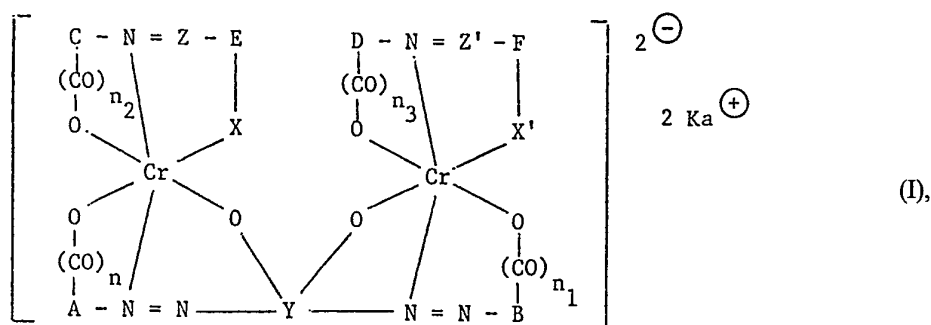
wobei die Naphthalingruppen in den Formeln IV und V nicht weiter substituiert sind oder noch eine oder zwei Sulfogruppen tragen.

9. Chromkomplexfarbstoffe gemäss Anspruch 8, worin A',

B', C' und D' unabhängig voneinander je der Rest eines 1-Hydroxy-2-aminobenzols, welcher gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Sulfo oder niedrigmolekulares Alkyl oder Alkoxy substituiert ist, oder der Rest eines 1-Amino-2-hydroxy-4-sulfonaphthalins ist, welcher gegebenenfalls in 6-Stellung durch Nitro substituiert ist, worin E' und F' unabhängig voneinander je ein gegebenfalls durch Amino und/oder Sulfo substituiertes 1- oder 2-Naphthol, 1- oder 2-Naphthylamin, gegebenenfalls substituiert durch Sulfo, p-Alkyl-(C₁-C₆)-phenol, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon oder Acetessigsäureanilid ist, wobei die Phenylgruppe in den beiden letztgenannten Verbindungen durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Sulfo substituiert sein kann, worin X und X' unabhängig voneinander je Sauerstoff oder -NH- und Y' der Rest von 1-(6'-Hydroxy-8'-sulfonaphthyl-2)-3-methylpyrazolon-5, 6- oder 7-Acetoacetylamin-1-hydroxynaphthalin-3-sulfonsäure oder 8-Acetoacetylamin-1-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure ist.

10. Chromkomplexfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 8 oder 9, worin die Monoazofarbstoffe HO-C'-N=N-E'-XH und HO-D'-N=N-F'-X'H identisch sind und bei denen ausserdem A' und B' identisch sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft Chromkomplexfarbstoffe der Formel I



worin

Z und Z' unabhängig voneinander je Stickstoff oder eine -CH-Gruppe,

X und X' unabhängig voneinander Sauerstoff oder eine Gruppe der Formel -NR-, worin R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet, wobei X bzw. X' Sauerstoff sein müssen, wenn Z bzw. Z' die -CH-Gruppe bedeutet, A und B unabhängig voneinander je den Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, welcher die Hydroxy- oder Carboxygruppe in o-Stellung zur Azogruppe trägt,

C und D unabhängig voneinander je einen Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe, welcher in o-Stellung zur Azogruppe eine Hydroxy- oder Carboxygruppe trägt, oder auch, falls n₂ und/oder n₃ = 1 ist und Z und/oder Z'

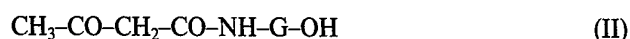
eine -CH-Gruppe darstellt, den Rest einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminocarbonsäure,

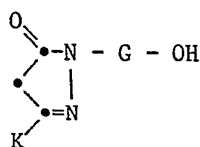
E und F unabhängig voneinander je den Rest einer Kupplungskomponente, wenn Z bzw. Z' Stickstoff ist, wobei die Kupplungskomponente in o- bzw. α-Stellung zur Azogruppe die Gruppe X bzw. X' enthält, oder den Rest eines o-Hydroxyaldehyds, wenn Z bzw. Z' die -CH-Gruppe darstellt,

n, n₁, n₂ und n₃ unabhängig voneinander je 0 oder 1,

Ka⁺ ein Kation und

Y den Rest einer Kupplungskomponente der Formel II oder III bedeutet,





(III)

worin G einen gegebenenfalls substituierten Benzol- oder Naphthalinrest darstellt, welcher die OH-Gruppe in o-Stellung zur Kupplungsstelle an der Gruppe G aufweist, und K

C₁-C₄-Alkyl oder eine -COOR oder -CO-N^R₂ Gruppe be-

deutet, wobei R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist.

In den erfindungsgemässen Chromkomplexfarbstoffen der obigen Formel I können die Reste A, B, C und D noch einen oder mehrere weitere Substituenten tragen, z.B. niedermolekulares Alkyl oder Alkoxy, Halogen, wie z.B. Chlor oder Brom, Nitro, Cyano, Sulfo, Carboxy, Phosphono, Alkylsulfonyl, wie z.B. Methylsulfonyl, Sulfamid, wie z.B. Sulfamid oder N-Methylsulfamid, oder Acylamino. Unter niedermolekularen Alkyl- oder Alkoxygruppen sind in dieser Anmeldung generell solche mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 2 C-Atomen zu verstehen und mit «Acylamino» werden niedermolekulare Alkanoylamino-, Alkylsulfonylamino- und Alkoxy-carbonylaminoreste sowie Sulfonylamino-, Aroylamino- und Arylsulfonylaminoreste bezeichnet.

Die Reste A, B, C und D leiten sich beispielsweise von folgenden Aminen ab: Anthranilsäure, 4- oder 5-Chloranthranilsäure, 4- oder 5-Sulfoanthranilsäure, 2-Amino-3-naphthoesäure, 2-Amino-1-hydroxybenzol, 4-Chlor- und 4,6-Dichlor-2-amino-1-hydroxybenzol, 4- oder 5-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Chlor-, 4-Methyl- und 4-Acetylamino-6-nitro-2-amino-1-hydroxybenzol, 6-Acetylamino- und 6-Chlor-4-nitro-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Cyano-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Sulfonamido-2-amino-1-hydroxybenzol, 1-Hydroxy-2-aminobenzol-4-sulfoanthranilid, 4-Methoxy-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Methoxy-5-chlor-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Methyl-2-amino-1-hydroxybenzol, 4-Chlor-5-nitro-2-amino-1-hydroxybenzol, 3,4,6-Trichlor-2-amino-1-hydroxybenzol, 6-Acetylamino-4-chlor-2-amino-1-hydroxybenzol, 4,6-Dinitro-2-amino-1-hydroxybenzol, 2-Amino-1-hydroxybenzol-4- oder -5-sulfonsäure, 4-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol-6-sulfonsäure, 6-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure, 4-Chlor-2-amino-1-hydroxybenzol-6-sulfonsäure, 1-Amino-2-hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure, 1-Amino-2-hydroxy-6-chloronaphthalin-4-sulfonsäure, 1-Amino-2-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure, 2-Amino-1-hydroxybenzol-4,6-disulfonsäure.

Statt der oben genannten Amine mit Hydroxygruppen kommen für A, B und vor allem für C und D auch entsprechende Methoxyverbindungen oder entsprechende Verbindungen, deren Hydroxygruppe tosyliert wurde, in Betracht, wie Anisidin, 4- oder 5-Chloranisidin, 4- oder 5-Nitroanisidin, Anisidin-4- oder -5-sulfonsäure oder tosyliertes 1-Hydroxy-2-aminobenzol, wobei die Methoxy- oder O-Tosylgruppe vor oder bei der Metallisierung in eine OH-Gruppe umgewandelt wird. Verbindungen mit diesen Gruppen werden vor allem dann eingesetzt, wenn die entsprechenden 1-Hydroxy-2-amino-Verbindungen schlecht kuppeln.

Ausserdem können C und/oder D, falls n₂ und/oder n₃ gleich 1 ist und Z eine -CH-Gruppe darstellt, auch den Rest einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminocarbonsäure darstellen. Geeignete Aminocarbonsäuren sind z.B.: Glykokoll, α-Alanin, β-Alanin, Phenylglycin, Phenylalanin, 2-Aminocyclohexancarbonsäure.

In bevorzugten Farbstoffen sind A, B, C und D unabhängig voneinander je der Rest eines 1-Hydroxy-2-aminobenzols, welcher gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Sulfo oder niedermolekulares Alkyl oder Alkoxy substituiert ist, oder der Rest eines 1-Amino-2-hydroxy-4-sulfonaphthalins, welcher gegebenenfalls in 6-Stellung durch Chlor, Nitro oder Sulfo substituiert ist.

Die Reste E und F leiten sich vorzugsweise von folgenden Gruppen von Kupplungskomponenten ab: gegebenenfalls durch niedermolekulares Alkyl oder Alkoxy, Dialkylamino oder Acylamino substituiert, in o-Stellung kuppelnde Phenole, wobei Acylamino C₁-C₄-Alkanoylamino-, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino-, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino-, Aroylamino- oder Arylsulfonylaminoreste bedeutet; Naphthole, die gegebenenfalls mit C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy, Chlor, Amino, Acylamino oder Sulfo substituiert sind, wobei Acylamino dieselbe Bedeutung hat, die vorne angegeben ist; 5-Pyrazolone oder 5-Aminopyrazole, die in 1-Stellung einen gegebenenfalls mit Chlor, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxygruppen oder Sulfogruppen substituierten Phenyl- oder Naphthylrest besitzen und in 3-Stellung, eine C₁-C₄-Alkyl- oder Carboxygruppe, insbesondere eine Methylgruppe aufweisen; Naphthylamine, die gegebenenfalls mit Sulfo-, Sulfonamido- oder Sulfogruppen substituiert sind; Acetessigsäureamide, vor allem Acetessigsäureanilide, und Benzoylessigsäureanilide, die im Anilidkern gegebenenfalls mit Chlor, Brom, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder -Alkoxy- oder Sulfogruppen substituiert sein können; 6-Hydroxy-3-cyano- oder 6-Hydroxy-3-carbonamido-4-alkyl-2-pyridone, die in 1-Stellung durch gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, z.B. Methyl, Isopropyl, β-Hydroxyäthyl, β-Aminoäthyl oder γ-Isopropoxypropyl oder durch Phenyl substituiert sind und in 4-Stellung eine C₁-C₄-Alkylgruppe, insbesondere Methyl, tragen können, oder Hydroxychinoline.

Beispiele solcher Kupplungskomponenten sind: 2-Naphthol, 1-Naphthol, 1-Acetylamino-7-naphthol, 1-Propionylamino-7-naphthol, 1-Carbomethoxyamino-7-naphthol, 1-Carboäthoxyamino-7-naphthol, 1-Carbopropoxyamino-7-naphthol, 6-Acetyl-2-naphthol, 2-Naphthol-3-, -4-, -5-, -6-, -7- oder -8-sulfonsäure, 1-Naphthol-3-, -4- oder -5-sulfonsäure, 4-Methyl-1-naphthol, 4-Methoxy-1-naphthol, 4-Acetyl-1-naphthol, 5,8-Dichlor-1-naphthol, 5-Chlor-1-naphthol, 2-Naphthylamin, 2-Naphthylamin-1-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-4- oder -5-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-5-sulfonsäure, 6-Methylsulfonyl-2-aminonaphthalin, 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on, 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureamid, 1-(2', 3'- oder 4'-Sulfophenyl)-3-methylpyrazol-5-on, 1-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-3-methylpyrazol-5-on, 1-(2', 3'- oder 4'-Methylphenyl)-3-methylpyrazol-5-on, 1-(2'- oder 4'-Methoxyphenyl)-3-methylpyrazol-5-on, 1-(2', 3'- oder 4'-Chlorphenyl)-3-methylpyrazol-5-on, 1-(2', 3'- oder 4'-Nitrophenyl)-3-methylpyrazol-5-on, 1-(2', 5'- oder 3', 4'-Dichlorphenyl)-3-methylpyrazol-5-on, 1-(2', 5'-Dichlor-4'-sulfophenyl)-3-methylpyrazol-5-on, 1-(2', 3'- oder 4'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-aminopyrazol, 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol, 1-(2'-Chlor-5'-sulfophenyl)-3-methyl-5-aminopyrazol, Acetoacetanilid, Acetoacetanilid-4-sulfonsäure, Acetoacet-o-anisidid, Acetoacet-o-toluidid, Acetoacet-o-chloranilid, Acetoacet-mxylylid, Tetralol, 4-Methylphenol, 3-Dialkylaminophenole, besonders 3-Dimethylamino- und 3-Diäthylaminophenol, 4-Butylphenol, vorzugsweise 4-tert.-Butylphenol, 4-Amylphenol, insbesondere 4-t-Amylphenol, 2-Isopropyl-4-methylphenol, 2- oder 3-Acetylamino-4-methylphenol, 2-Methoxycarbonylamino-4-methylphenol, 2-Äthoxycarbonylamino-4-methylphenol und 3,4-Dimethylphenol, 1-Methyl-3-cyano-4-äthyl-6-hydroxypyridon, 1-Methyl-3-cyano-4-methyl-

6-Hydroxypyridon, 1-Phenyl-3-carbamido-4-methyl-6-hydroxypyridon, 1-Äthyl-4-hydroxy-2-chinolon.

Vorzugsweise stellen die Kupplungskomponenten E und F unabhängig voneinander je ein gegebenenfalls durch Amino und/oder Sulfo substituiertes 1- oder 2-Naphthol, 1- oder 2-Naphthylamin, gegebenenfalls substituiert durch Sulfo, p-Alkyl-(C₁-C₆)-phenol, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon oder Acetessigsäureanilid dar, wobei die Phenylgruppe in den beiden letztgenannten Verbindungen durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Sulfo substituiert sein kann.

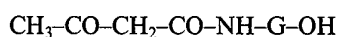
Sofern Z und/oder Z' die -CH-Gruppe ist, stellt E und/oder F den Rest eines o-Hydroxyaldehyds dar, vorzugsweise eines o-Hydroxybenzaldehyds oder o-Hydroxynaphthaldehyds, welcher durch niedrigmolekulares Alkyl, Halogen, Sulfo, Naphthylazo, Sulfonaphthylazo oder insbesondere durch Phenylazo substituiert sein kann, wobei die Phenylgruppe durch Halogen, Nitro, Sulfo, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder eine weitere Phenylazogruppe substituiert sein kann. Geeignete Aldehyde sind beispielsweise: 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 1-Hydroxy-2-naphthaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd, 3- und 5-Methyl-2-hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dimethyl-2-hydroxybenzaldehyd, 5-Butyl-2-hydroxybenzaldehyd, 5-Chlor- oder 5-Brom-2-hydroxybenzaldehyd, 3-Chlor-2-hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dichlor-2-hydroxybenzaldehyd, 5-Sulfo-2-hydroxybenzaldehyd, 3-Methyl-5-chlor-2-hydroxybenzaldehyd, 5-(Phenylazo)-2-hydroxybenzaldehyd, 5-(2', 3'- oder 4'-Sulfophenylazo)-2-hydroxybenzaldehyd, 5-(6'-Sulfonaphthyl-1'-azo)-2-hydroxybenzaldehyd oder 5-(4''-Sulfo-4'-phenylazo)-phenylazo-2-hydroxybenzaldehyd.

Ka[®] bedeutet vorzugsweise Lithium, Kalium oder vor allem Natrium. Ausserdem kann Ka[®] ein Ammoniumkation oder das Ammoniumsalz eines organischenamins sein.

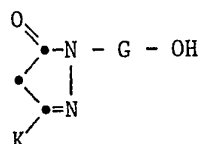
n, n₁, n₂ und n₃ bedeuten vorzugsweise je 0, d.h. die Diazo-komponenten A, B, C und D tragen in o-Stellung zur Azo-gruppe jeweils eine Hydroxygruppe.

Z und Z' bedeuten vorzugsweise je Stickstoff.

Y ist der Rest einer Kupplungskomponente der Formel II



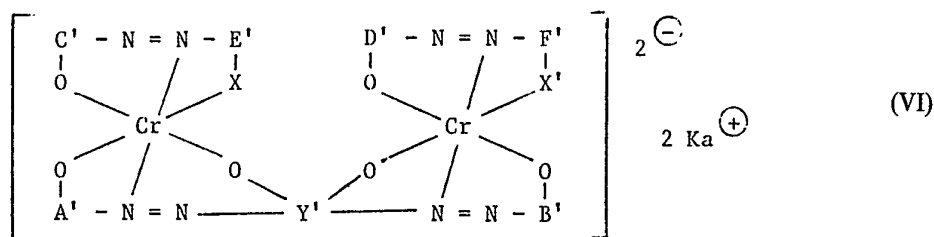
oder der Formel III



worin G einen gegebenenfalls substituierten Benzol- oder Naphthalinrest darstellt, welcher die OH-Gruppe in o-Stellung zur Kupplungsstelle aufweist, und K C₁-C₄-Alkyl oder

eine -COOR oder -CO-N^R₂ Gruppe bedeutet,

wobei R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist.

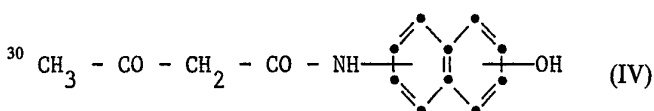


worin

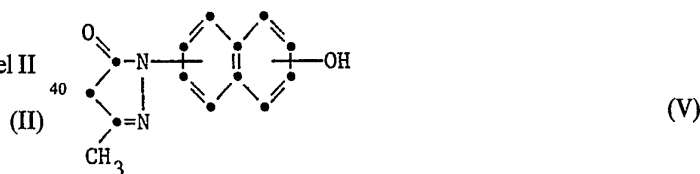
X und X' unabhängig voneinander Sauerstoff oder eine

Geeignete Kupplungskomponenten sind z.B.:

- 6-Acetoacetyl-amino-1-hydroxynaphthalin-3-sulfonsäure,
 - 7-Acetoacetyl-amino-1-hydroxynaphthalin-3-sulfonsäure,
 - 5-Acetoacetyl-amino-1-hydroxynaphthalin-3-sulfonsäure,
 - 5-Acetoacetyl-amino-1-hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure,
 - 8-Acetoacetyl-amino-1-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure,
 - 7-Acetoacetyl-amino-1-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure,
 - 8-Acetoacetyl-amino-1-hydroxynaphthalin-3,5-disulfonsäure,
 - 5-Acetoacetyl-amino-1-hydroxynaphthalin-3,7-disulfonsäure,
 - 8-Acetoacetyl-amino-1-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure,
 - 6-Acetoacetyl-amino-2-hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure,
 - 1-(6'-Hydroxy-8'-sulfonaphthyl-2')-3-methylpyrazolon-5,
 - 1-(5'-Hydroxy-7'-sulfonaphthyl-2')-3-methylpyrazolon-5,
 - 1-(8'-Hydroxy-6'-sulfonaphthyl-2')-3-methylpyrazolon-5,
 - 1-(4'-Hydroxy-6'-sulfonaphthyl-1')-3-methylpyrazolon-5,
 - 1-(4'-Hydroxy-6'-sulfonaphthyl-2')-3-carboxypyrazolon-5,
 - 1-(4'-Hydroxy-6'-sulfonaphthyl-2')-3-carboäthoxypyrazolon-5,
 - 1-(3'-Hydroxy-4'-sulfophenyl-1')-3-methylpyrazolon-5.
- Vorzugsweise ist Y der Rest einer Kupplungskomponente der Formel IV



oder der Formel V



wobei die Naphthalingruppen nicht weiter substituiert sind oder insbesondere noch eine oder zwei Sulfogruppen tragen.

In ganz besonders bevorzugten Farbstoffen der Formel I ist Y der Rest von 1-(6'-Hydroxy-8'-sulfonaphthyl-2')-3-methylpyrazolon-5 oder vor allem von 6- oder 7-Acetoacetyl-amino-1-hydroxynaphthalin-3-sulfonsäure oder 8-Acetoacetyl-amino-1-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure.

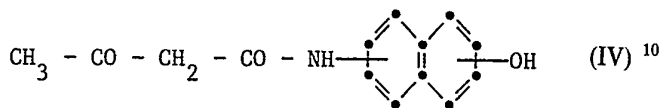
Bevorzugte erfindungsgemässe Farbstoffe entsprechen der Formel VI

Gruppe der Formel -NR-, worin R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt,

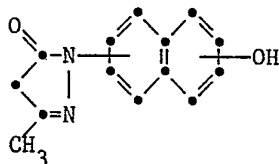
A', B', C' und D' unabhängig voneinander je den Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, welcher die Hydroxygruppe in o-Stellung zur Azogruppe trägt,

E' und F' unabhängig voneinander je den Rest einer Kupplungskomponente, welche die Gruppe X bzw. X' in o- bzw. α-Stellung zur Azogruppe trägt, Ka[⊕] ein Kation und

Y' den Rest einer Kupplungskomponente der Formel IV



oder der Formel V bedeutet,

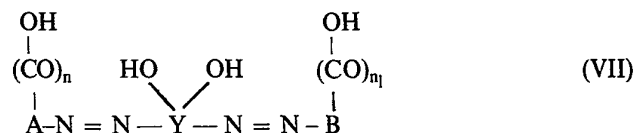


wobei die Naphthalingruppen in den Formeln IV und V nicht weiter substituiert sind oder noch eine oder zwei Sulfo-
gruppen tragen.

Unter diesen sind diejenigen besonders bevorzugt, bei denen A', B', C' und D' unabhängig voneinander je der Rest eines 1-Hydroxy-2-aminobenzols, welcher gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Sulfo oder niedrigmolekulares Alkyl oder Alkoxy substituiert ist, oder der Rest eines 1-Amino-2-hydroxy-4-sulfonaphthalins ist, welcher gegebenenfalls in 6-Stellung durch Nitro substituiert ist, worin E' und F' unabhängig voneinander je ein gegebenfalls durch Amino und/oder Sulfo substituiertes 1- oder 2-Naphthol, 1- oder 2-Naphthylamin, gegebenenfalls substituiert durch Sulfo, p-Alkyl-(C₁-C₆)-phenol, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon oder Acetessigsäureanilid ist, wobei die Phenylgruppe in den beiden letztgenannten Verbindungen durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor oder Sulfo substituiert sein kann, worin X und X' unabhängig voneinander je Sauerstoff oder -NH- und Y' der Rest von 1-(6'-Hydroxy-8'-sulfonaphthyl-2')-3-methylpyrazolon-5, 6- oder 7-Acetoacetyl-amino-1-hydroxynaphthalin-3-sulfonsäure oder 8-Acetoacetyl-amino-1-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure ist.

Wegen ihrer leichten Zugänglichkeit und ihrer guten färbenden Eigenschaften sind diejenigen Farbstoffe der Formel VI besonders bevorzugt, bei denen die Monoazofarbstoffe HO-C'-N=N-E'-XH und HO-D'-N=N-F'-X'H identisch sind und bei denen ausserdem A' und B' identisch sind.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe können nach an sich bekannten Methoden dargestellt werden, beispielsweise indem man ein Mol eines Farbstoffes der Formel VII



in den zweifachen 1:1-Chromkomplex umwandelt und diesen dann mit 2 Mol eines Farbstoffes der Formel VIII



und/oder eines Farbstoffes der Formel IX



umsetzt oder vorzugsweise indem man zunächst einen Farbstoff der Formel VIII und/oder IX in den 1:1-Chromkomplex überführt und 2 Mol von diesem dann mit einem Mol des nicht chromierten Farbstoffes der Formel VII in den zweifachen 1:2-Chromkomplex umwandelt.

A, B, C, D, E, F, Z, Z', X, X', Y, n, n₁, n₂ und n₃ weisen die unter der Formel I angegebene Bedeutung auf.

Die Chromierung zum 1:1-Chromkomplex sowie dessen Umsetzung mit nicht chromiertem Farbstoff zum 1:2-Chromkomplex werden nach den üblichen Methoden durchgeführt.

Falls bei dem obigen Verfahren die Farbstoffe VIII und IX verschieden sind, so bilden sich Gemische von 1:2-Metallkomplexen, die neben Komplexen, enthaltend 2 Moleküle Farbstoff der Formel VIII bzw. IX, auch Komplexe, enthaltend je ein Molekül des Farbstoffes der Formel VIII und IX, aufweisen.

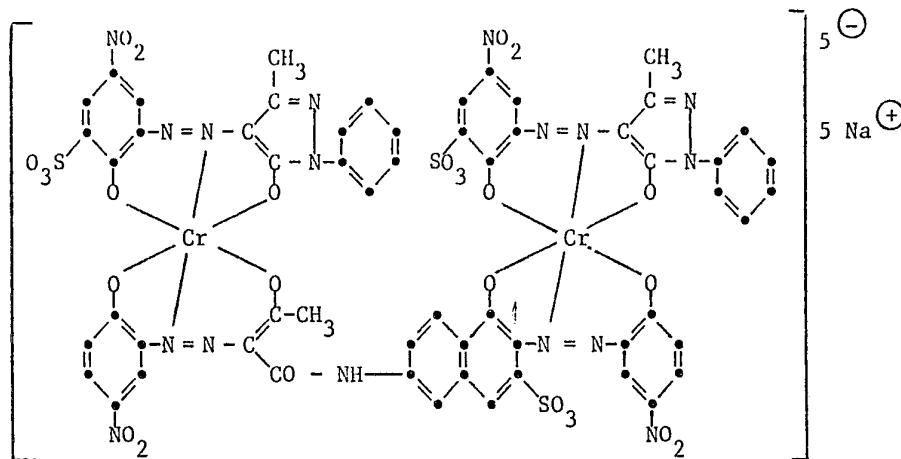
Die nach den obigen Verfahren erhältlichen neuen Metallkomplexfarbstoffe werden vorteilhaft in Form ihrer Salze, insbesondere Alkali-, wie Lithium-, Kalium-, vor allem aber Natriumsalze, oder auch Ammoniumsalze isoliert. Sie eignen sich zum Färben der verschiedensten natürlichen oder synthetischen, Stickstoff- und Hydroxygruppen enthaltenden Materialien wie Polyamiden oder Polyurethanen, insbesondere aber zum Färben von Wolle oder vor allem Leder.

Zum Färben von Wolle oder Polyamid eignen sich vor allem die Farbstoffe der Formel I, welche nur eine Sulfo-
gruppe besitzen. Die erhaltenen Färbungen sind gleichmässig und weisen gute Echtheiten auf, wie Licht-, Wasch-, Wasser-, Heisswasser-, Schweiss-, Reib-, Walk-, Dekatur- und Carbo-

nisierbarkeit. Zum Färben von Leder werden vorzugsweise Farbstoffe mit 2 bis 5 Sulfo-
gruppen verwendet. Diese Farbstoffe sind farbstark und decken gut. Sie weisen ein gutes Ziehvermögen und eine gute Säure- und Alkalistabilität auf und ergeben Färbungen mit guten Echtheiten, wie Diffusions-, Licht-, Säure- und Alkaliechtheit. Besondere Erwähnung verdient das gute Aufbauvermögen auf dieversen Ledersorten, sowohl auf nur mit Chromsalzen gegerbtem Leder wie auch auf mit vegetabilen oder synthetischen Gerbstoffen nachgegerbtem Leder. Man erhält kräftige orangerote bis schwarze Nuancen.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten die Teile, sofern nichts anderes angegeben wird, Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

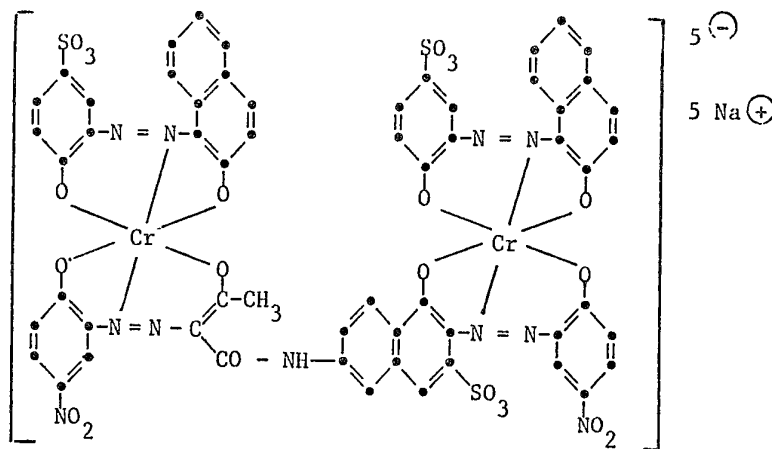
Beispiel 1



In 600 Teilen Wasser suspendiert man 46,9 Teile der komplexen Chromverbindung vom Typus 1 Atom Chrom :1 Molekül Farbstoff, welche 5,2 Teile Chrom und 41,9 Teile Monoazofarbstoff aus diazotierter 4-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol-6-sulfonsäure und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon enthält, mit 32,7 Teilen Disazofarbstoff aus 2 Mol diazotiertem 4-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol und 1 Mol 2-Aceto-

aktionsgemisch wird hierauf auf 80 bis 85° erwärmt, mit Natriumhydroxid 5n auf pH 7 bis 7,5 gestellt und so lange bei dieser Temperatur und konstantem pH gehalten, bis die Ausgangsprodukte verschwunden sind. Nach beendeter Anlageungsreaktion wird der Farbstoff durch Eindampfen isoliert. Man erhält ein dunkles Pulver, das sich in Wasser mit brauner Farbe löst und Leder in braunen, echten Tönen färbt.

Beispiel 2

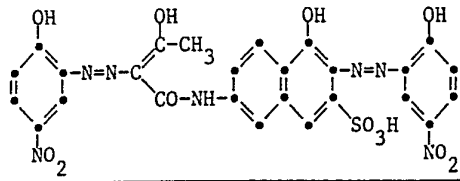
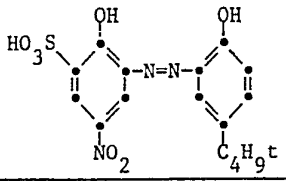
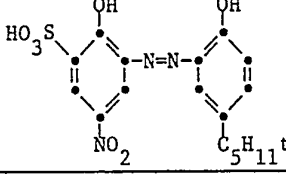
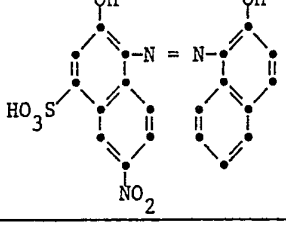
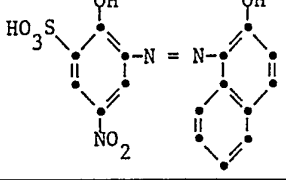
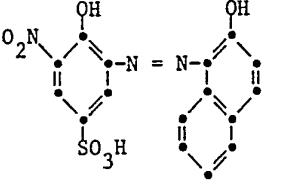
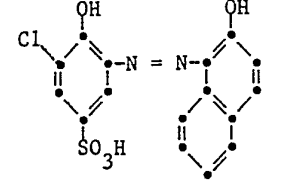
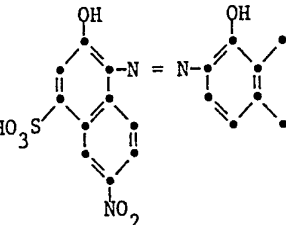
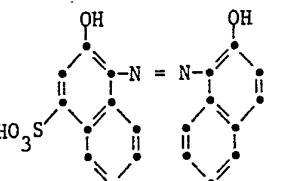


Der 1:1-Chromkomplex, der 34,4 Teile des Farbstoffes aus diazotierter 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure und 2-Hydroxynaphthalin sowie 5,2 Teile Chrom enthält, wird in 600 Teile Wasser eingetragen und mit 32,7 Teilen des Disazofarbstoffes aus 2 Mol diazotiertem 4-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol und 1 Mol 2-Acetoacetylaminophthalic acid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird hierauf auf 80 bis 85° erwärmt, mit Natriumhydroxid auf pH 7 bis 7,5 gestellt und so lange bei dieser Temperatur und konstantem pH gehalten, bis die Ausgangsprodukte nicht mehr nachweisbar sind. Nach beendeter Reaktion

wird der Farbstoff durch Eindampfen isoliert. Man erhält ein dunkles Pulver, das sich in Wasser mit braunvioletter Farbe löst und Leder in braunvioletten echten Tönen färbt.

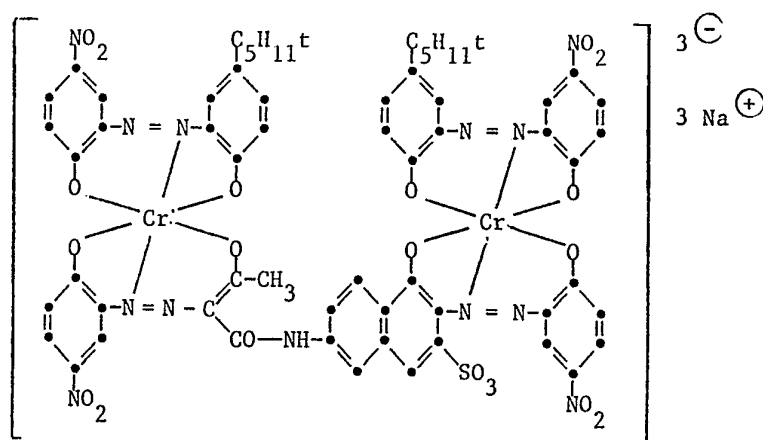
Arbeitet man wie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben und setzt den in Spalte 2 der folgenden Tabelle I aufgeführten Disazofarbstoff mit 2 Mol des in Spalte 3 angegebenen 1:1-Chromkomplexes um, so erhält man bei ansonsten gleicher Arbeitsweise Farbstoffe analoger Struktur, welche die in Spalte 4 verzeichnete Nuance aufweisen und Leder mit guten Echtheiten färben.

Tabelle I

N°	Disazofarbstoff	1:1-Chromkomplex von	Nuance
1			braun
2	do		do
3	do		braun- stichig grau
4	do		violett- stichig braun
5	do		do
6	do		do
7	do		braun- stichig grau
8	do		violett- stichig braun

N°	Disazofarbstoff	1:1-Chromkomplex von	Nuance
9			grau
10	do		do
11	do		grün- stichig grau
12	do		do
13	do		gelb- stichig braun

Beispiel 3



In 600 Volumenteilen Äthylenglykol suspendiert man 36,5 Teile des 1:1-Chromkomplexes, der 31,5 Teile des Farbstoffes aus diazotiertem 4-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol und 4-Tertiär- amyl-1- hydroxybenzol sowie 5,2 Teile Chrom enthält, mit 32,7 Teilen des Disazofarbstoffes aus 2 Mol dia-

zotiertem 4-Nitro-2- amino-1- hydroxybenzol und 1 Mol 2-Acetoacetyl-amino-5- hydroxynaphthalin-7- sulfonsäure. Das Reaktionsgemisch wird auf 80 bis 85° erwärmt, mit Natriumhydroxid 5n auf pH 7 bis 7,5 gestellt und so lange bei dieser Temperatur und konstantem pH gehalten, bis die An-

lagerungsreaktion beendet ist. Der chromhaltige Farbstoff wird hierauf durch Zugabe von gesättigter Natriumchloridlösung ausgeschieden, abfiltriert und getrocknet. Er stellt ein dunkles Pulver dar, das sich in Wasser mit brauner Farbe löst und Wolle, Polyamidfasern sowie Leder in echten, braunen Tönen färbt.

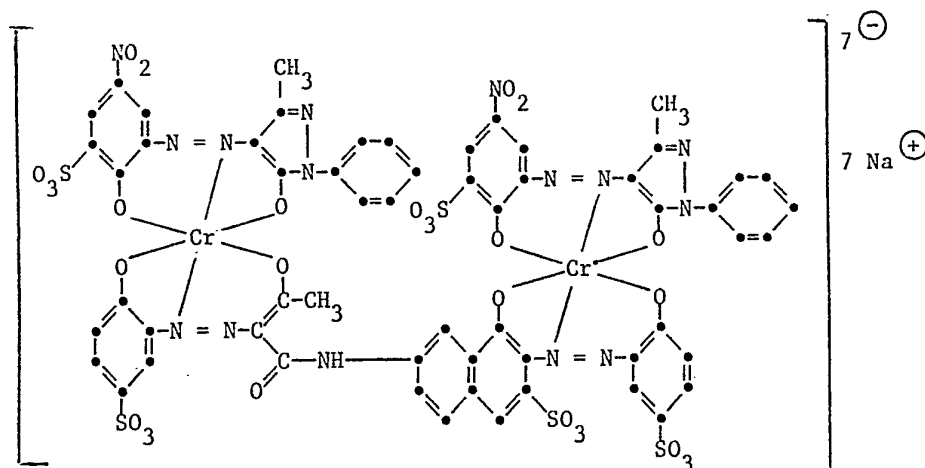
Arbeitet man wie im Beispiel 3 beschrieben und setzt den

in Spalte 2 der folgenden Tabelle II aufgeführten Disazofarbstoff mit 2 Mol des in Spalte 3 angegebenen 1:1-Chromkomplexes um, so erhält man bei ansonsten gleicher Arbeitsweise Farbstoffe analoger Struktur, welche die in Spalte 4 verzeichnete Nuance aufweisen und Leder mit guten Echtheiten färben.

Tabelle II

N°	Disazofarbstoff	1:1-Chromkomplex von	Nuance
1			violett-stichig braun
2	do		braun-stichig grau
3	do		braun-violett
4	do		braun
5	do		gelb-stichig braun

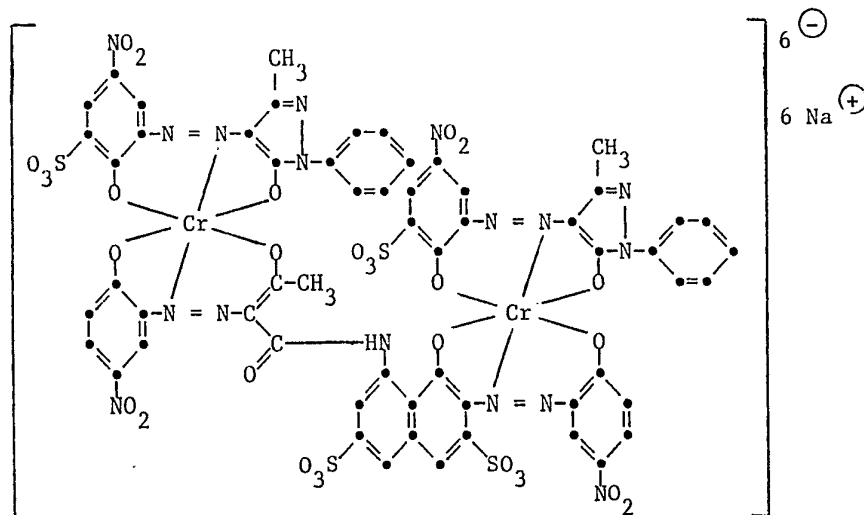
Beispiel 4



In 500 Teilen Wasser werden 36,2 Teile des Disazofarbstoffes aus 2 Mol diazotiertem 4-Sulfo-2-amino-1-hydroxybenzol und 1 Mol 7-Acetoacetyl-amino-1-hydroxynaphthalin-3-sulfonsäure suspendiert. Anschliessend wird der 1:1-Chromkomplex, der 41,9 Teile des Farbstoffes aus diazotierter 4-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol-6-sulfonsäure und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon sowie 5,2 Teile Chrom enthält, zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird auf 80 bis 85° er-

wärmt, mit Natriumhydroxid 5n auf pH 7 bis 7,5 gestellt und so lange bei dieser Temperatur und konstantem pH gehalten, bis keine Ausgangsprodukte mehr nachweisbar sind. Nachdem die Anlagerungsreaktion beendet ist, wird der Farbstoff durch Eindampfen isoliert. Man erhält ein dunkles Pulver, das sich in Wasser mit brauner Farbe löst und Leder in braunen, echten Tönen färbt.

Beispiel 5



In 600 Teilen Wasser werden 36,7 Teile des Disazofarbstoffes aus 2 Mol diazotiertem 4-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol und 1 Mol 8-Acetoacetyl-amino-1-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure suspendiert. Anschliessend wird der 1:1-Chromkomplex, der 41,9 Teile des Farbstoffes aus diazotierter 4-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol-6-sulfonsäure und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon sowie 5,2 Teile Chrom enthält, zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird danach auf 80 bis 85° erwärmt, mit Natriumhydroxid 5n auf pH 7 bis 7,5 ge-

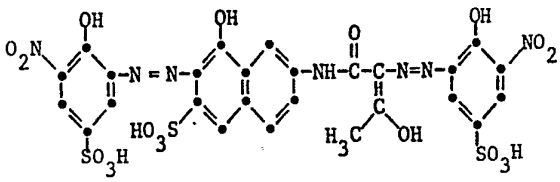
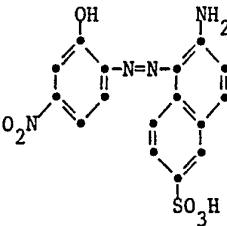
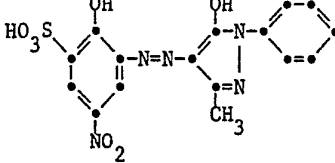
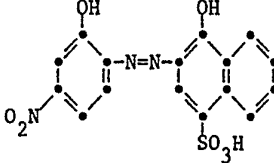
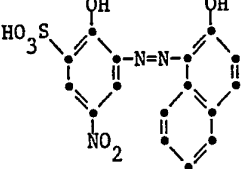
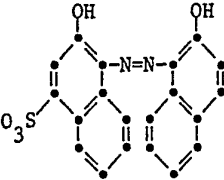
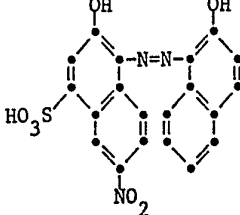
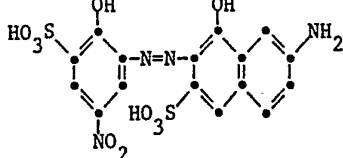
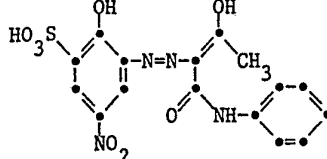
stellt und so lange bei dieser Temperatur und konstantem pH gehalten, bis die Ausgangsprodukte verschwunden sind.

Wenn die Reaktion beendet ist, wird der Farbstoff durch Eindampfen isoliert. Er liegt danach in Form eines dunklen Pulvers vor, das sich in Wasser mit brauner Farbe löst und Leder in braunen, echten Tönen färbt. Arbeitet man wie in den Beispielen 4 und 5 beschrieben und setzt den in Spalte 2 der folgenden Tabelle III aufgeführten Disazofarbstoff mit 2 Mol des in Spalte 3 angegebenen 1:1-Chromkomplexes um, so erhält man bei ansonsten gleicher Arbeitsweise Farbstoffe analoger Struktur, welche die in Spalte 4 verzeichnete Nuance aufweisen und Leder mit guten Echtheiten färben.

Tabelle III

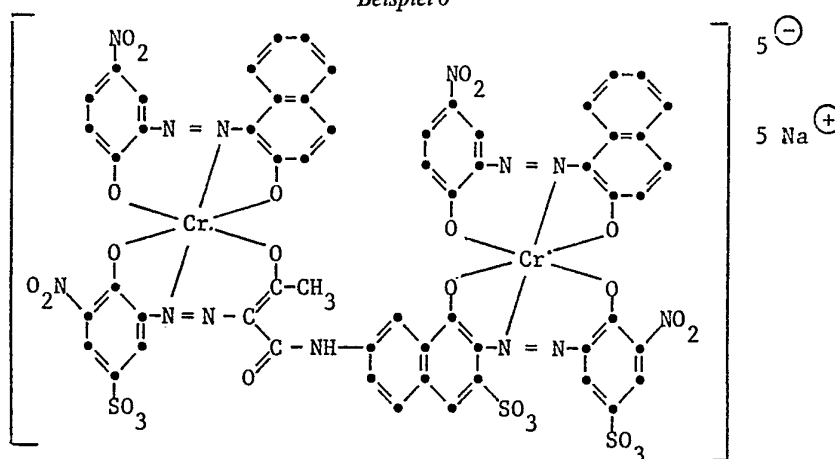
N°	Disazofarbstoff	1:1-Chromkomplex aus	Nuance
1			violett-braun
2	do		trübes braun-grau

N°	Disazofarbstoff	1:1-Chromkomplex aus	Nuance
3			blau- stichig braun
4	do		gelb- braun
5	do		blau- grau
6	do		rot- stichig blau
7			blau- stichig braun
8	do		trübes olive
9	do		braun- olive
10	do		braun

N°	Disazofarbstoff	1:1-Chromkomplex aus	Nuance
11			braun- grau
12	do		braun
13	do		rot- stichig braun
14	do		braun
15	do		grau
16	do		blau- stichig braun
17	do		braun
18	do		gelb- braun

N°	Diasazofarbstoff	1:1-Chromkomplex aus	Nuance
19			blau- stichig braun
20			grau
21	do		olive- grün
22	do		braun- grau

Beispiel 6



In 400 Volumenteilen Äthylenglykol werden 40,7 Teile des Disazofarbstoffes aus 2 Mol diazotiertem 4-Sulfo-6-nitro-2-amino-1-hydroxybenzol und 1 Mol 7-Acetoacetyl-amino-1-hydroxynaphthalin-3-sulfonsäure suspendiert. Anschließend wird der 1:1-Chromkomplex, der 30,9 Teile des Farbstoffes aus diazotiertem 4-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol und 2-Hydroxynaphthalin sowie 5,2 Teile Chrom enthält, zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 80 bis 85° erwärmt, mit Natriumhydroxid 5n auf pH 7 bis 7,5 gestellt und so lange bei dieser Temperatur und konstantem pH gehalten, bis die Anlagerungsreaktion beendet ist. Der Chromkomplex wird durch Zugabe von gesättigter Natriumchloridlösung ab-

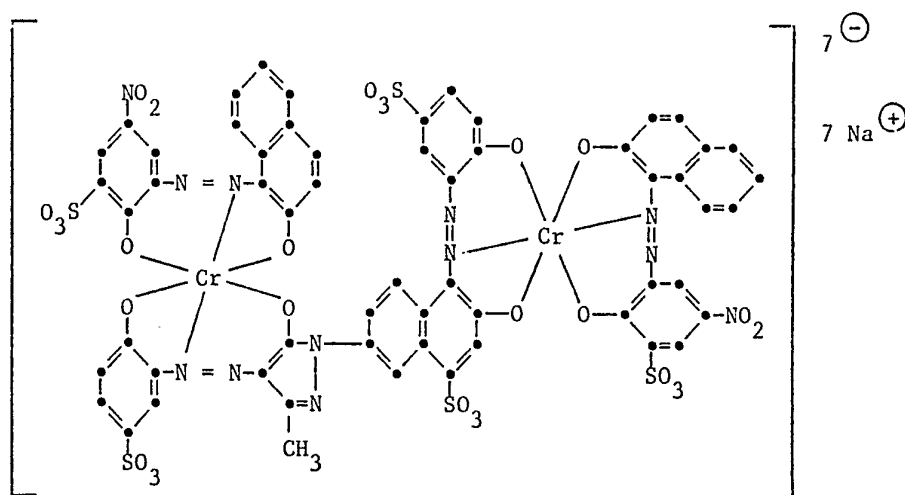
geschieden, filtriert, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und getrocknet. Er stellt ein dunkles Pulver dar, das sich in Wasser mit schwarzer Farbe löst und Leder in schwarzen, echten Tönen färbt.

Arbeitet man wie im Beispiel 6 beschrieben und setzt den in Spalte 2 der folgenden Tabelle IV aufgeführten Disazofarbstoff mit 2 Mol des in Spalte 3 angegebenen 1:1-Chromkomplexes um, so erhält man bei ansonsten gleicher Arbeitsweise Farbstoffe analoger Struktur, welche die in Spalte 4 verzeichnete Nuance aufweisen und Leder mit guten Echtheiten färben.

Tabelle IV

N°	Disazofarbstoff	1:1-Chromkomplex aus	Nuance
1			blau-schwarz
2	do		rot-stichig schwarz

Beispiel 7

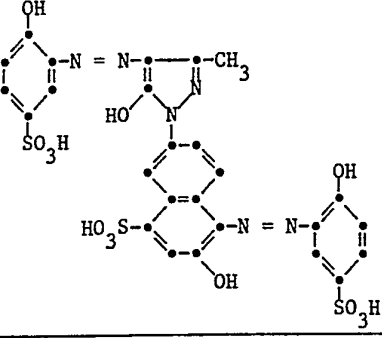
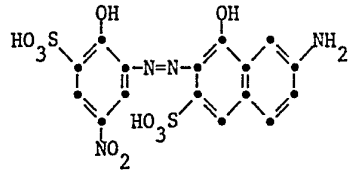
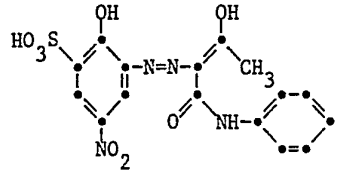
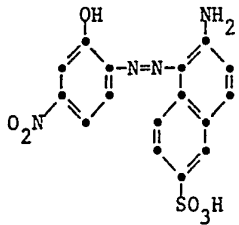


In 500 Teilen Wasser werden 36,0 Teile des Disazofarbstoffes aus 2 Mol diazotiertem 4-Sulfo-2-amino-1-hydroxybenzol und 1 Mol 1-(6'-Hydroxy-8'-sulfonaphthyl-2')-3-methylpyrazolon-5 suspendiert. Anschliessend wird der 1:1-Chromkomplex, der 38,9 Teile des Farbstoffes aus diazotierter 4-Nitro-2-amino-1-hydroxybenzol-6-sulfonsäure und 2-Hydroxynaphthalin sowie 5,2 Teile Chrom enthält, zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird auf 80 bis 85° erwärmt, mit Natriumhydroxid 5n auf pH 7 bis 7,5 gestellt und so lange bei dieser Temperatur und konstantem pH gehalten, bis keine Ausgangsprodukte mehr nachweisbar sind. Nach beendeter

Anlagerungsreaktion wird der Farbstoff durch Eindampfen isoliert. Man erhält ein dunkles Pulver, das sich in Wasser mit brauner Farbe löst und Leder in braunen, echten Tönen färbt.

50 Arbeitet man wie im Beispiel 7 beschrieben und setzt den in Spalte 2 der folgenden Tabelle V aufgeführten Disazofarbstoff mit 2 Mol des in Spalte 3 angegebenen 1:1-Chromkomplexes um, so erhält man bei ansonsten gleicher Arbeitsweise Farbstoffe analoger Struktur, welche die in Spalte 4 verzeichnete Nuance aufweisen und Leder mit guten Echtheiten färben.

Tabelle V

N°	Disazofarbstoff	1:1-Chromkomplex aus	Nuance
1			braun
2	do		gelb- braun
3	do		braun- grau

Färbevorschrift für Leder

100 Teile neutralisiertes chromgegerbtes Rindsleder werden mit 1,0 Teilen Farbstoff des Beispiels 1 in 500 Teilen Wasser bei 50° gefärbt. Nach 30 Minuten werden der Farbstoff-
 40 flotte 3 Teile eines synthetischen Fettungsmittels (Gemisch aus Alkylbenzolen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Alkansulfonsäuren und Tensiden) und nach weiteren 30 Minuten 0,5 Teile Ameisensäure 85%ig, verdünnt mit 5 Teilen Wasser zugesetzt. Nach 20 Minuten wird mit Wasser gespült und die Färbung in üblicher Weise fertiggestellt. Man erhält eine braune Färbung mit guten Echtheiten.

Färbevorschrift für Polyamid

100 Teile Polyamidstrickgarn werden bei 50° in ein Färb-
 50 bad eingeführt, das auf 4000 Teile Wasser 2 Teile des Farbstoffes des Beispiel 3, 4 Teile Ammoniumsulfat und 2 Teile eines Egalisierhilfsmittels enthält. Die Flotte wird im Verlaufe

von 45 Minuten zum Sieden gebracht und während weiterer 45 Minuten bei Kochtemperatur gehalten. Darauf wird das Färbegut herausgenommen, mit kaltem Wasser gründlich ge-
 40 spült und getrocknet. Man erhält ein braun gefärbtes Polyamid mit guten Echtheitseigenschaften.

Färbevorschrift für Wolle

100 Teile Wollstrickgarn werden bei 50° in ein Färb-
 50 bad eingeführt, das auf 4000 Teile Wasser 2 Teile des Farbstoffs des Beispiels 3, 4 Teile Ammoniumsulfat und 2 Teile eines Egalisierhilfsmittels enthält. Die Flotte wird im Verlaufe von 45 Minuten zum Sieden gebracht und während weiterer 45 Minuten bei Kochtemperatur gehalten. Darauf wird das Färbegut herausgenommen, mit kaltem Wasser gründlich gespült und getrocknet. Man erhält eine braun gefärbte Wolle mit guten Echtheitseigenschaften.