

PATENTSCHRIFT 139 720

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

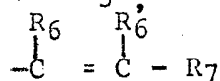
Int. Cl.³

- | | | | | | |
|------|---------------------------------|------|----------------------------------|-------|--|
| (11) | 139 720 | (44) | 16.01.80 | 3(51) | C 09 B 29/00
C 09 B 29/20
C 09 B 29/34 |
| (21) | AP C 09 B / 207 637 | (22) | 04.09.78 | | |
| (31) | 10800/77
14241/77
4025/78 | (32) | 05.09.77
22.11.77
14.04.78 | (33) | CH |

-
- (71) siehe (73)
- (72) Körte, Klaus, Dr., DE
- (73) Sandoz AG, Basel, CH
- (74) Internationales Patentbüro Berlin, 102 Berlin, Wallstraße 23/24
-

(54) Verfahren zur Herstellung von Azoverbindungen

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Azo-Dispersionsfarbstoffen der Formel, worin D den Rest einer Diazokomponente, K gegebenenfalls substituiertes 1,4-Phenylen oder 1,4-Naphthylen, R₁ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkenyl, R₂ Wasserstoff, Acyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, R₃ und R₃' Wasserstoff oder Alkyl R₄ -C≡C-R₅ oder wenn K 1,4-Naphthylen ist, auch



R₅ Wasserstoff oder R₈ $\begin{array}{c} R_8' \\ \diagup \\ -C- \\ \diagdown \\ R_9 \end{array}$

R₆ und R₆' eines Wasserstoff, das andere Wasserstoff oder Halogen, R₇, R₈ und R₈' Wasserstoff oder Alkyl und R₉ Wasserstoff, Acyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl bedeuten, durch Diazotieren und Kuppeln. - Formel -

Verfahren zur Herstellung von Azoverbindungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung neuer Azo-Dispersionsfarbstoffe, die sich zum Färben von Fasern oder Fäden oder daraus hergestellten Materialien aus voll- oder halbsynthetischen, hydrophoben, hochmolekularen organischen Stoffen eignen.

Bekannte technische Lösungen

Anwendungstechnisch vergleichbare Farbstoffe sind aus der FR-PS 1 534 269 und der JA-PS 47-35353 (1972) bekannt. Diese Verbindungen liefern jedoch beim Färben, Klotzfärben und Bedrucken von voll- oder halbsynthetischen hydrophoben hochmolekularen organischen Fasermaterialien qualitativ nicht die gleichen Resultate.

Ziel der Erfindung

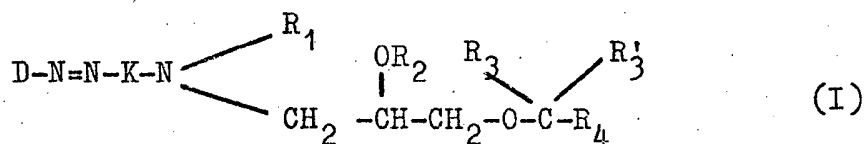
Es ist Ziel der Erfindung, die Qualität der Färbungen, Klotzfärbungen und Drucke auf ein einheitliches hohes Niveau mit Hilfe der neuen Farbstoffe zu bringen.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verfahren zur Herstellung neuer Azoverbindungen zu entwickeln.

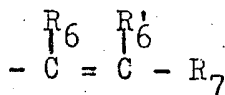
Erfindungsgemäß hergestellt werden Verbindungen der allgemeinen Formel I

-2-

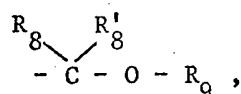
207 637

worin

- D den Rest einer in der Chemie der Dispersionsfarbstoffe üblichen Diazokomponente,
- K den Rest einer Kupplungskomponente der 1,4-Phenylen- oder 1,4-Naphthylenreihe,
- R₁ Wasserstoff, Alkyl oder Alkenyl oder, wenn K ein Rest der 1,4-Phenylenreihe ist, auch durch Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Phenyl, Phenoxy, Cyan, Alkenyloxy, Alkinyloxy oder Alkoxyalkinyloxy substituiertes Alkyl oder ggf. durch Halogen substituiertes Alkenyl,
- R₂ Wasserstoff, Acyl oder ggf. ein Halogen, Alkoxy, Phenyl, Hydroxyl, Phenoxy, Benzoyloxy oder Acyloxy als Substituenten tragendes Alkyl,
- R₃ und R'₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl oder wenn R₅ Wasserstoff bedeutet, zusammen und mit dem an sie gebundenen Kohlenstoffatom auch Cyclohexylen,
- R₄ eine Gruppe der Formel $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}_5$ oder wenn K 1,4-Naphthylen bedeutet, auch eine Gruppe der Formel



R_5 Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel



R_6 und R'_6 das eine Wasserstoff, das andere Wasserstoff oder Halogen,

R_7 Wasserstoff oder Alkyl,

R_8 und R'_8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl

und R_9 Wasserstoff, Acyl oder gegebenenfalls Alkoxy, Alkoxyalkoxy oder Acyloxy als Substituenten tragendes Alkyl bedeuten

und das Molekül nur solche Substituenten trägt, die bei Dispersionsfarbstoffen üblich sind.

Als Acylreste kommen vor allem die Reste der Formeln $R-X-$ und $R'-Y-$ in Betracht, worin R Alkyl, vorzugsweise C_{1-2} -Alkyl, β -Hydroxyäthyl, β - oder γ -Hydroxypropyl, β , γ -Dihydroxypropyl, Halogenalkyl, Phenyl, Toluyl oder Benzyl,

X einen Rest der Formel $-O-CO-$ (wobei R an das Sauerstoffatom gebunden ist) oder $-SO_2-$,

R' Wasserstoff oder R ,

Y einen Rest der Formel $-CO-$, $-NR''-CO-$ oder $-NR''-SO_2$ (wobei R'' an das Stickstoffatom gebunden ist)

und R'' Wasserstoff oder R bedeuten.

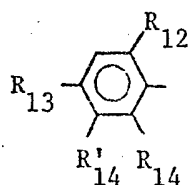
Alle genannten Alkylreste (auch in Alkoxy und Alkylcarbonyl) enthalten im allgemeinen 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome. Wenn nicht anders präzisiert, sind sie unsubstituiert oder tragen einen der genannten Substituenten, als zweiter Substituent kommt gegebenenfalls noch eine Hydroxylgruppe in Betracht. Die Alkenyl- und Alkynylreste enthalten im allgemeinen 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatome, Alkenyl kann ein oder zwei Halogenatome tragen, sie sind aber vorzugsweise unsubstituiert.

Unter Halogen ist Fluor, Chlor, Brom oder Jod, insbesondere Chlor oder Brom zu verstehen.

Die Reste D können der Phenyl-, Naphthyl- oder heterocyclischen Reihe angehören und auch eine weitere Azogruppe enthalten.

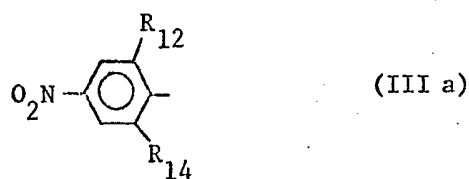
Vorzugsweise bedeuten die Symbole in Formel I, unabhängig voneinander

- D Phenyl, das bis zu vier Substituenten tragen kann, darunter bis zu vier Chlor oder Brom, bis zu zwei aus der Gruppe Cyan, Jod, Trifluormethyl, C_{1-2} -Alkylsulfonyl und Nitro und/oder einen aus der Gruppe Methyl, Methoxy, Formyl, C_{1-4} -Alkylcarbonyl, C_{1-2} -Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, C_{1-2} -Alkyl-aminocarbonyl, Di-(C_{1-2} -alkyl)-aminocarbonyl, Phenyl, Benzoyl, Benzylcarbonyl, Phenylsulfonyl, Toluylsulfonyl, Aminosulfonyl, C_{1-2} -Alkyl-aminosulfonyl, C_{1-2} -Alkoxy-carbonyl, Rhodan, Di-(C_{1-2} -alkyl)-aminosulfonyl und/oder Phenylazo, das bis zu drei Substituenten tragen kann, darunter bis zu drei Chlor oder Brom, bis zu zwei Methyl, C_{1-2} -Alkoxy, Cyan und/oder Nitro und ein Phenyl,
- Benzthiazolyl, das bis zu zwei Substituenten tragen kann und zwar bis zu zwei aus der Gruppe Chlor, Brom, Cyan und Nitro und/oder einen aus der Gruppe Methyl, C_{1-2} -Alkylsulfonyl, Aminosulfonyl und Rhodan,
- Benzisothiazolyl, das bis zu zwei Substituenten tragen kann und zwar bis zu zwei aus der Gruppe Chlor, Brom und Cyan und/oder einen aus der Gruppe Nitro und C_{1-2} -Alkylsulfonyl,
- Thienyl, das bis zu drei Substituenten tragen kann, darunter bis zu zwei aus der Gruppe Chlor, Brom, Cyan und Nitro und/oder einen aus der Gruppe Methyl, Phenyl, C_{1-3} -Alkyl-carbonyl, Methoxycarbonyl und Hydroxyl,
- Thiazolyl, das bis zu zwei Substituenten tragen kann und zwar bis zu zwei aus der Gruppe Chlor, Brom und Cyan und/oder einen aus der Gruppe Methyl, Nitro und C_{1-2} -Alkylsulfonyl, 3-Phenyl-1,2,4-thiadiazolyl(5) oder 2-Phenyl-1,3,4-thiadiazolyl(5),
- insbesondere ein Radikal der Formel III

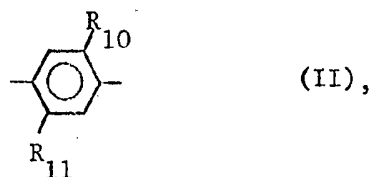


(III),

- worin R_{12} Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Nitro, Cyan, Methylsulfonyl, Aethylsulfonyl, Methoxycarbonyl oder Aethoxycarbonyl,
 R_{13} Nitro, Aminosulfonyl oder $\text{Di}(\text{C}_{1-2}\text{-alkyl})\text{-aminosulfonyl}$,
 R_{14} Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Cyan, Methylsulfonyl oder Aethylsulfonyl
 und R'_{14} Wasserstoff oder wenn R_{14} Wasserstoff ist, auch Chlor oder Brom, vor allem einen Rest der Formel III a



- worin R_{12} Nitro oder Cyan
 R_{14} Chlor, Brom, Cyan oder Methylsulfonyl,
 K unsubstituiertes 1,4-Naphthylen oder einen Rest der Formel II



- R_{10} Wasserstoff, Chlor, Brom, $\text{C}_{1-2}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_{1-2}\text{-Alkoxy}$, Hydroxyäthoxy, Methoxyäthoxy oder Cyan- $\text{C}_{1-2}\text{-alkoxy}$, insbesondere Wasserstoff, $\text{C}_{1-2}\text{-Alkoxy}$ oder Hydroxyäthoxy, vor allem Methoxy oder Aethoxy,
 R_{11} Wasserstoff, Chlor, Brom, $\text{C}_{1-2}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_{1-2}\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_{1-4}\text{-Alkyl-carbonylamino}$, Brom- oder Chloräthylcarbonylamino, Cyan, Formylamino, $\text{C}_{1-2}\text{-Alkoxy-C}_{1-4}\text{-alkyl-carbonylamino}$, $\text{C}_{1-4}\text{-Alkoxy-carbonylamino}$, Phenoxy- $\text{C}_{1-2}\text{-alkyl-carbonylamino}$, $\text{C}_{1-2}\text{-Alkoxy-C}_{2-3}\text{-alkoxy-carbonylamino}$, $\text{C}_{1-4}\text{-Alkoxy-carbonyl-C}_{1-3}\text{-alkylamino-carbonylamino}$, Benzoylamino oder Phenyl- $\text{C}_{1-2}\text{-alkyl-carbonylamino}$, insbesondere Wasserstoff, Methyl, Formylamino oder $\text{C}_{1-2}\text{-Alkyl-carbonylamino}$, vor allem $\text{C}_{1-2}\text{-Alkyl-carbonylamino}$,
 R_1 wenn K 1,4-Naphthylen bedeutet, Wasserstoff oder $\text{C}_{1-4}\text{-Alkyl}$, sonst auch einmal durch Chlor, Brom, Hydroxy, $\text{C}_{1-2}\text{-Alkoxy}$, Formyloxy, $\text{C}_{1-4}\text{-Alkyl-carbonyloxy}$, $\text{C}_{1-2}\text{-Alkoxy-carbonyloxy}$, $\text{C}_{1-2}\text{-Alkylamino-carbonyloxy}$, Phenoxy, Phenyl, Benzoyloxy oder Cyan substituiertes $\text{C}_{2-4}\text{-Alkyl}$, $\beta\text{-Hydroxy-}\gamma\text{-chlorpropyl}$, Benzyl, Allyl, 2- oder 3-

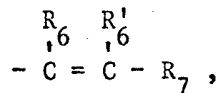
Chlor- oder Brom-allyl oder eine Gruppe der Formel

$-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ oder $-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$, insbesondere wenn K 1,4-Naphthylen bedeutet, Wasserstoff oder C_{1-2} -Alkyl, sonst auch einmal durch C_{1-2} -Alkyl-carbonyloxy oder Cyan substituiertes C_{2-3} -Alkyl, vor allem Wasserstoff,

R_2 Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl, das gegebenenfalls ein Chlor, Brom, C_{1-2} -Alkoxy, Phenoxy, Formyloxy, C_{1-3} -Alkyl-carbonyloxy oder Benzyloxy trägt, C_{1-4} -Alkyl-carbonyl, Benzoyl, Hydroxyäthyl oder C_{1-4} -Alkoxy-carbonyl, insbesondere Wasserstoff oder C_{1-2} -Alkyl, insbesondere Wasserstoff

R_3 und R_3' Wasserstoff oder Methyl oder wenn K 1,4-Phenylen ist, unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl oder gemeinsam Cyclohexylen, insbesondere Wasserstoff oder Methyl, vor allem Wasserstoff,

R_4 eine Gruppe der Formel $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}_5$ oder, wenn K 1,4-Naphthylen bedeutet, auch eine Gruppe der Formel



insbesondere eine Gruppe der Formel $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}_5$ oder, wenn K 1,4-Naphthylen bedeutet, auch Vinyl, vor allem eine Gruppe der Formel $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}_5$,

R_5 Wasserstoff, C_{1-2} -Alkoxy- C_{1-3} -alkyl, Methoxyäthoxymethyl, Acetoxymethyl oder Chlorpropionyloxymethyl, insbesondere Wasserstoff, Methoxyäthoxymethyl oder Acetoxymethyl, vor allem Wasserstoff,

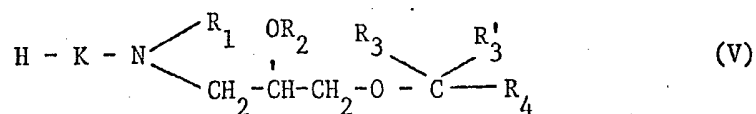
eines von R_6 und R_6' Wasserstoff, das andere Wasserstoff, Chlor oder Brom und R_7 Wasserstoff oder Methyl.

Bevorzugt sind auch in vielen Fällen, die Kupplungskomponente der Benzolreihe (Formel II).

Die Herstellung der neuen Verbindungen der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein diazotiertes Amin der Formel IV



mit einer Verbindung der Formel V

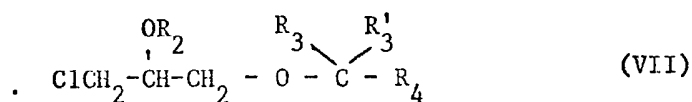


kuppelt.

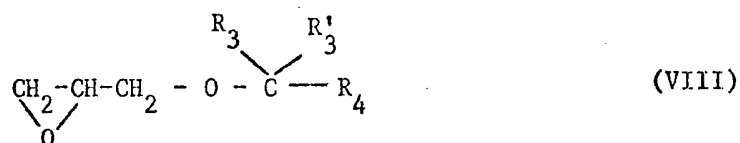
Die Herstellung der Kupplungskomponenten der Formel V erfolgt z.B. nach an sich bekannter Methode, indem man ein Mol einer Verbindung der Formel VI



mit 1 Mol einer Verbindung der Formel VII



in Gegenwart eines säurebindenden Mittels, z.B. Kaliumhydroxid kondensiert, oder 1 Mol einer Verbindung der Formel VI an 1 Mol einer Verbindung der Formel VIII



bei 70 bis 90°C anlagert.

Die Verbindungen der Formel VII können analog zu bekannten Methoden, z.B. durch Addition des entsprechenden Alkohols an Epichlorhydrin, in Gegenwart von Bortrifluorid-Aetherat, hergestellt werden. Die Verbindungen der Formel VIII sind aus den Verbindungen der Formel VII durch Behandlung mit einer Base, z.B. Kaliumhydroxid, herstellbar.

Die Verarbeitung der neuen Verbindungen der Formel I zu Färbepreparaten erfolgt auf allgemein bekannte Weise, z.B. durch Mahlen in Gegenwart von Dispergier- und/oder Füllmitteln. Mit den gegebenenfalls im Vakuum oder durch Zerstäuben getrockneten Präparaten kann man, nach Zugabe von mehr oder weniger Wasser, in sogenannter langer oder kurzer Flotte färben, klotzen oder bedrucken.

Die Farbstoffe ziehen aus wässriger Suspension ausgezeichnet auf Textilmaterial aus vollsynthetischen oder halbsynthetischen, hydrophoben, hochmolekularen organischen Stoffen auf. Besonders geeignet sind sie zum Färben, Klotzen oder Bedrucken von Textilmaterial aus linearen, aromatischen Polyestern, sowie aus Cellulose-2 1/2-acetat, Cellulose-triacetat und synthetischen Polyamiden.

Man färbt, klotzt oder bedruckt nach an sich bekannten z.B. dem in der französischen Patentschrift 1.445.371 beschriebenen Verfahren.

Die erhaltenen Färbungen besitzen gute Allgemeinechtheiten. Hervorzuheben sind die Farbstärke und das Ziehvermögen der neuen Farbstoffe auf Polyesterfasermaterial.

Häufig ist es möglich, die Farbstoffe durch eine Wärme-, Lösungsmittel- und/oder Mahlbehandlung oder durch Umkristallisation in eine andere, stabile Modifikation überzuführen. Geeignete Methoden und die dabei erzielbaren Vorteile sind dem Fachmann bekannt.

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

Beispiel 1

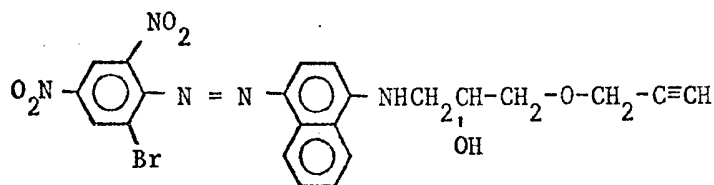
Zu einer Mischung aus 14,3 Teilen α -Naphthylamin und 14,85 Teilen 2-Hydroxy-3-chlorpropyl-prop-2'-inyläther gibt man portionenweise 5,6 Teile pulverisiertes Kaliumhydroxid, wobei die Temperatur von anfänglich 25° auf 50° ansteigt. Man rührt 10 Stunden bei 85°, kühlt auf Raumtemperatur ab, fügt ca. 100 Teile verdünnte Salzsäure zu und trennt, nach zehnmütigem, intensivem Rühren, die organische Phase, N-[3-(Prop-2'-inoxy)-2-hydroxypropyl]- α -naphthylamin in öligem Form, ab.

Beispiel 2

Zu 147 Teilen konzentrierter Schwefelsäure werden bei 60° unter Rühren langsam 8 Teile kristallisiertes Natriumnitrit gegeben. Man kühlt die Lösung auf 10-20°, fügt 10 Teile Eisessig und nach weiterem Kühlen auf 0-5° 26,2 Teile 2-Brom-4,6-dinitroanilin zu. Man versetzt mit weiteren 10 Teilen Eisessig, eühet 3 Stunden bei 0-5° und zerstöft den Ueberschuss an Nitrosylschwefelsäure mit wenig Harnstoff.

Die so erhaltene Diazoniumsalzlösung wird dann langsam, unter Rühren, zu einer auf 0-5° gekühlten Lösung von 25,5 Teilen der gemäss Beispiel 1 erhaltenen Verbindung in 400 Teilen Methanol gegeben. Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Zugabe von 36%iger Natronlauge ausgefällt, 1 Stunde gerührt, abfiltriert und mit Wasser säurefrei gewaschen.

Zur Verbesserung der färberischen Eigenschaften und der Dispersionsstabilität wird der Farbstoff erneut in 100 Teilen Wasser verteilt, 3 Stunden bei 90° gerührt, abfiltriert, mit Wasser nachgeswaschen und getrocknet. Der so erhaltene Farbstoff der Formel

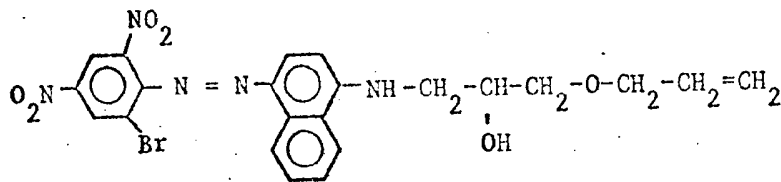


färbt Polyesterfasermaterial in blauen Tönen mit ausgezeichneten Echtheiten.

Beispiel 3

a) 14,3 Teile α-Naphthylamin und 11,4 Teile Allylglycidyläther werden 10 Stunden bei 80° gerührt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und versetzt mit 50 Teilen verdünnter Salzsäure, rührt etwa 10 Minuten und trennt die organische Phase, N-(3-Allyloxy-2-hydroxypropyl)-α-naphthylamin in öliger Form ab.

- b) Zu einem (unter 20° hergestellten) Gemisch aus 122 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 35 Teilen 40%iger Nitrosylschwefelsäure werden, ohne 20° zu überschreiten, 26,2 Teile 2-Brom-4,6-dinitroanilin gegeben und 3 Stunden gerührt. Diese Lösung wird sodann langsam unter Rühren und Kühlen auf -5° bis 0° zu 25,7 Teilen der gemäss a) hergestellten Verbindung, gelöst in 100 Teilen Methanol, getropft. Nach beendeter Kupplung wird der entstandene Farbstoff durch Zugabe von 30%iger Natronlauge ausgefällt, 1 Stunde gerührt, abfiltriert und mit Wasser säurefrei gewaschen. Zur Verbesserung der färberischen Eigenschaften und der Dispersionsstabilität wird der Farbstoff erneut in 100 Teilen Wasser verteilt, 2 Stunden bei 90° gerührt, abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Der so erhaltene Farbstoff der Formel



färbt Polyesterfasermaterial in blauen Tönen mit ausgezeichneten Echtheiten.

ANWENDUNGSBEISPIEL

7 Teile des gemäss Beispiel 2 hergestellten Farbstoffs werden mit 4 Teilen dinaphthylmethandisulfonsaurem Natrium, 4 Teilen Natriumcetylsulfat und 5 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat in einer Kugelmühle 48 Stunden zu einem feinen Pulver gemahlen.

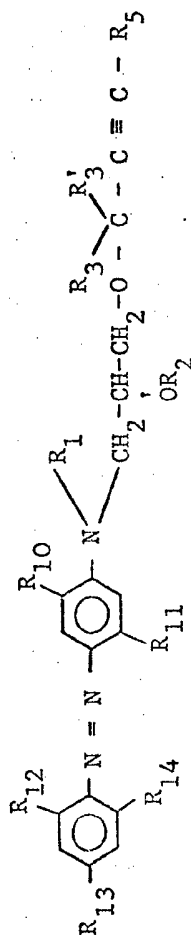
2 Teile des so erhaltenen Färbepreparats werden mit wenig Wasser angeteigt und die erhaltene Suspension durch ein Sieb einem 3 Teile Natriumlaurylsulfat in 4000 Teilen Wasser enthaltenden Färbebad zugesetzt. Das Flottenverhältnis beträgt 1:40. Man gibt nun 100 Teile gereinigtes Polyesterfasermaterial bei 40-50° in das Bad, gibt 20 Teile eines chlorierten Benzols in Wasser emulgiert zu, erwärmt das Bad langsam auf 100° und färbt 1-2 Stunden bei 95-100°.

Die marineblau gefärbten Fasern werden gewaschen, geseift, erneut gewaschen und getrocknet. Die egale Färbung genügt hohen Echtheitsanforderungen.

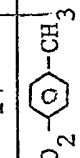
Analog zu den Arbeitsvorschriften der Beispiele 1 bis 4 können auch die erfindungsgemässen Farbstoffe der folgenden Tabellen hergestellt werden.

Tabelle 1

Die Farbstoffe dieser Tabelle
entsprechen der Formel



Bsp. No.	R ₁	R ₃	R' ₃	R ₅	R ₂	R ₁₂	R ₁₄	R ₁₃	R ₁₀	R ₁₁	Nuance auf Polyester- Fasermaterial
4	-C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	-NO ₂	H	-CH ₃	rot
5	-C ₂ H ₄ CN	-CH ₃	H	-CHCH ₃ OCH ₃	-COCH ₃	Cl	H	do.	H	-NHCOCH ₃	do.
6	do.	H	H	H	-CH ₃	do.	H	-SO ₂ CH ₃	H	H	orange
7	H	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	H	-NO ₂	Cl	-NO ₂	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	blau
8	H	H	H	H	H	do.	Br	do.	-OCH ₃	do.	do.
9	H	-CH ₃	-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ OC ₂ H ₅	H	-NO ₂	-CN	do.	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	do.
10	-C ₄ H ₉	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	-COC ₆ H ₅	do.	-SO ₂ CH ₃	do.	-OCH ₃	-CH ₃	do.
11	H	H	H	H	H	-CN	H	do.	do.	do.	violett
12	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃	H	H	-CH ₂ -OC ₂ H ₅	H	Cl	Cl	-NO ₂	H	Cl	braun
13	-C ₂ H ₅	H	H	H	-COOC ₂ H ₅	H	H	-C ₆ H ₅ -N=N-	H	H	scharlach
14	-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	Br	Br	-CONH ₂	H	-C ₂ H ₅	braun
15	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃	H	H	-CH ₂ -OCOCH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -OC ₆ H ₅	Cl	H	-SO ₂ CH ₃	H	-NHCOCH ₃	rot
16	H	H	H	-CH ₂ -OCOC ₂ H ₄ Cl	H	Cl	H	-CON(C ₂ H ₅) ₂	-OCH ₃	H	orange

Bsp. No.	R ₁	R ₃	R' ₃	R ₅	R ₂	R ₁₂	R ₁₄	R ₁₃	R ₁₀	R ₁₁	Nuance auf Polyesterfaser material
17	-CH ₂ -CH=CH ₂	H	H	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ H ₅ CCH ₂ O	-CN	-SO ₂ - 	-NO ₂	H	-CH ₃	blau
18	-C ₂ H ₄ OCHO	H	H	-CH ₂ -OC ₂ H ₄ OCH ₃	H	H	-CF ₃	do.	-CH ₃	do.	rot
19	H	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	H	-NO ₂	J	do.	-OC ₂ H ₄ -OCH ₃	-NHCOCH ₂ Cl	blau
20	-C ₂ H ₄ OCOC ₄ H ₉	H	H	H	-COC ₄ H ₉	Br	-CN	do.	-OC ₂ H ₄	-CH ₃	do.
21	H	H	H	-CH ₂ -OC ₂ H ₄	H	-CN	-SO ₂ CH ₃	do.	-OCH ₃	-NHCOCH ₃	do.
22	-C ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ OCH ₃	H	Cl	H	-CONHCH ₃	H	H	orange
23	-C ₂ H ₄ Cl	H	H	-CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -Cl	Br	-COOCH ₃	-NO ₂	H	-CH ₃	rot
24	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	H	H	-CH ₂ -OC ₂ H ₅	H	Br	H	-SO ₂ NHCH ₃	H	-NHCOCH ₂ Cl	rot
25	-C ₂ H ₄ OH	H	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -Br	Cl	H	-CON(CH ₃) ₂	H	H	orange
26	-CH ₂ CHOCH ₂ OCH ₂ C≡CH	H	H	H	H	Cl	H	-CONHC ₆ H ₅	H	H	do.
27	-CH ₂ -CH ₂ -OH	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	H	Cl	H	-C ₆ H ₅	H	-CH ₃	rot
28	-CH ₂ -C ₆ H ₅	H	-CH ₃	do.	H	Cl	H	-SO ₂ NH ₂	H	H	orange
29	-C ₂ H ₄ Br	-CH ₃	-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ OCH ₃	H	H	-SCN	-NO ₂	-OCH ₃	-CH ₃	violett
30	-CH ₂ CHOCH ₂ OCH ₂ C≡CH OCH ₃	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	H	H	-COC ₆ H ₅	do.	do.	H	rot
31	-C ₂ H ₅	H	H	H	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-COCH ₃	-NO ₂	H	H	do.
32	-C ₂ H ₄ OCOC ₆ H ₅	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	H	Cl	-COCH ₂ C ₆ H ₅	do.	H	Cl	do.
33	-C ₂ H ₄ -OCONHCH ₃	H	H	do.	H	Br	H	do.	H	H	do.
34	-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ Cl	H	H	H	H	Cl	H	-NO ₂	H	H	rot
35	H	H	H	H	H	H	H	-COCH ₃	H	H	gelb

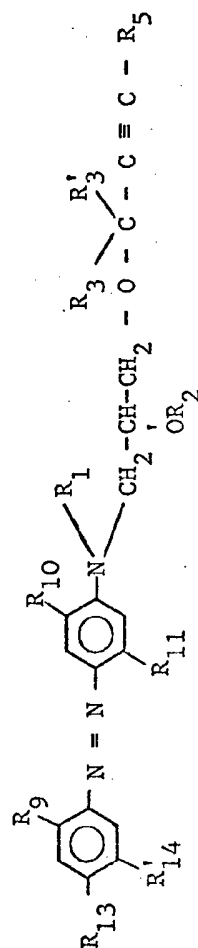
Bsp. No.	R ₁	R ₃	R ₃ ¹	R ₅	R ₂	R ₁₂	R ₁₄	R ₁₃	R ₁₀	R ₁₁	Nuance auf Polyesterfaser-material
36	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	H	-COC ₆ H ₅	H	Cl	gelb
37	do.	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	H	Cl	-COC ₄ H ₉	-NO ₂	H	-CH ₃	do.
38	H	H	H	H	H	NO ₂	Cl	do.	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	blau
39	H	H	H	H	H	do.	J	do.	do.	do.	do.
40	H	H	H	H	H	do.	Br	do.	do.	-NHCOC ₂ H ₅	do.
41	H	H	H	H	H	do.	Cl	do.	do.	do.	do.
42	H	H	H	H	H	do.	J	do.	do.	do.	do.
43	H	H	H	H	H	do.	Cl	do.	-OCH ₃	-NHCOCH ₃	do.
44	H	H	H	H	H	do.	J	do.	do.	do.	do.
45	H	H	H	H	H	do.	Br	do.	do.	-NHCOC ₂ H ₅	do.
46	H	H	H	H	H	do.	Cl	do.	do.	do.	do.
47	H	H	H	H	H	do.	J	do.	do.	do.	do.
48	H	H	H	H	H	do.	Br	do.	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	do.
49	H	H	H	H	-COCH ₃	do.	Br	do.	do.	do.	do.
50	H	H	H	H	do.	do.	Cl	do.	-OCH ₃	do.	do.
51	H	H	H	H	H	-CN	-CN	do.	H	-NHCOCH ₃	do.
52	H	H	H	H	H	do.	do.	do.	-OCH ₃	-CH ₃	do.
53	H	H	H	H	H	do.	-NO ₂	do.	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	do.
54	H	H	H	H	H	Br	-CN	do.	do.	do.	do.
55	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -OCHO	-CN	-CN	-NO ₂	Cl	-NHCHO	do.
56	-CH ₂ -CH=CH ₂	H	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -O-COCH ₃	-COH	-CF ₃	do.	Br	-NHC-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₅	rot

Bsp. No.	R ₁	R ₃	R ₃ '	R ₅	R ₂	R ₁₂	R ₁₄	R ₁₃	R ₁₀	R ₁₁	Nuance auf Polyesterfaser-material
57	-CH ₂ -CH=CHCl	-CH ₃	-CH ₃	H	-CH ₂ -CH ₂ -O-COC ₂ H ₅	-SO ₂ CH ₃	-SO ₂ CH ₃	-NO ₂	-CH ₃	-CN	blau
58	-CH ₂ -CCl=CH ₂	H	H	H	-CH ₂ -CH ₂ -OCOC ₃ H ₇	-SO ₂ C ₂ H ₅	do.	do.	-C ₂ H ₅	-NHCOC ₆ H ₅	do.
59	-CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	H	H	H	H	J	J	do.	-CN	-NHC-C ₄ H ₈ O-CH ₃	braun
60	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	H	H	H	H	Br	H	-SO ₂ NH-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₄ -OH	-NHC-OCH ₃	rot
61	H	H	H	-CH ₂ OCH ₃	H	J	H	-SO ₂ NH ₂	H	-NHC-OCH ₃	rot
62	H	H	H	H	H	-COOC ₂ H ₅	H	-NO ₂	H	-NHC-C ₂ H ₄ -OCH ₃	rot
63	-C ₄ H ₈ -O-C ₂ H ₅	H	H	H	H	-COOCH ₃	H	do.	H	-OC ₂ H ₅	rot
64	-C ₃ H ₆ -OCOCH ₃	CH ₃	H	H	-COCH ₃	H	H	C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄ -N=N-	H	-NHC-CH ₂ -C ₆ H ₅	do.
65	-C ₂ H ₄ -OCOOC ₂ H ₅	do.	-CH ₃	H	H	Cl	H	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -N=N-	H	-NHC-C ₂ H ₄ -C ₆ H ₅	do.
66	-C ₂ H ₄ -O-CONHC ₂ H ₄	H	H	-CH ₂ OCH ₃	-CH ₃	Br	H	2,4-Di-NO ₂ -C ₆ H ₃ -N=N-	H	-NH-CO-C ₂ H ₄ -OCH ₃	do.
67	-CH ₂ -CBr=CH ₂	H	H	H	H	H	H	4-NO ₂ -2-CN-C ₆ H ₄ -N=N-	H	-NH-CO-C ₃ H ₆ OC ₂ H ₅	do.
68	-C ₃ H ₇	H	H	H	-C ₂ H ₅	H	H	3-CH ₂ -C ₆ H ₄ -N=N-	CH ₃	-NH-CO-NH-CH ₂ -O-CO-CH ₃	do.
69	-C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	2,3,5-Tri-Cl-C ₆ H ₂ -N=N-	H	-NH-CO-NH-C ₃ H ₆	do.
70	-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	H	3,5-Di-Br-C ₆ H ₃ -N=N-	H	-NH-CO-CH ₂ -C ₆ H ₅	do.

Bsp. No.	R ₁	R ₃	R' ₃	R ₄	R ₂	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₀	R ₁₁	Nuance auf Polyester
71	-C ₂ H ₄ CN	H	H	H	H	H	H	3,5-Di-OCH ₃ -C ₆ H ₃ -N=N-	H	-NH-CO-C ₂ H ₄ -C ₆ H ₅	rot
72	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃	H	H	H	H	H	H	2-Br-C ₆ H ₄ -N=N-	H	-NH-CO-C ₂ H ₄ Br	do.
73	H	H	H	H	H	H	H	-CN	H	-NHCOCH ₃	do.

Tabelle 2

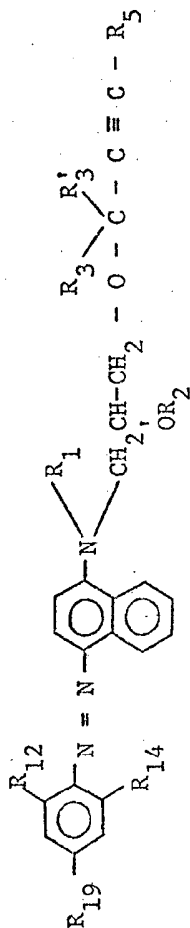
Die Farbstoffe dieser Tabelle
entsprechen der Formel



Bsp. No.	R ₁	R ₃	R' ₃	R ₅	R ₂	R ₉	R' ₁₄	R ₁₃	R ₁₀	R ₁₁	Nuance auf Polyester
74	-C ₂ H ₅	H	H	H	H	Cl	Cl	-NO ₂	H	-NHCOCH ₃	rot
75	H	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	H	Cl	Cl	-SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	-CH ₃	do.
76	-C ₂ H ₄ OCOC ₆ H ₅	H	H	do.	H	-NO ₂	-NHCOCH ₃	-NO ₂	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	blau
77	-C ₂ H ₄ OCOOCH ₃	H	H	H	-COC ₆ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	do.	H	-CH ₃	rot
78	H	-CH ₃	-CH ₃	H	-COCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	do.	H	Cl	do.
79	-C ₄ H ₉	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	do.	Cl	Cl	do.	-OCH ₃	-CH ₃	violett
80	-C ₃ H ₇	H	H	H	do.	-OCH ₃	-CH ₃	do.	H	do.	rot

Tabelle 3

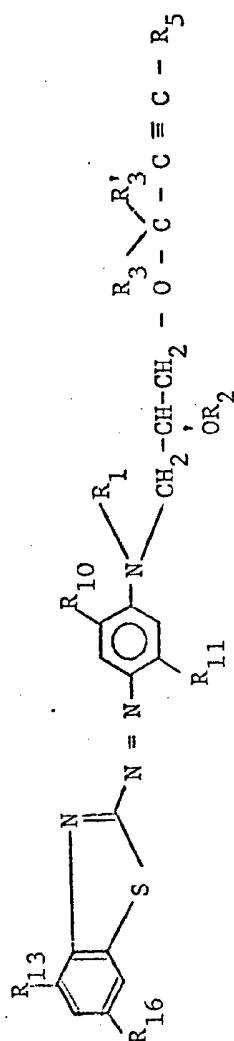
Die Farbstoffe dieser Tabelle
entsprechen der Formel



Bsp. No.	R ₁	R ₃	R' ₃	R ₂	R ₅	R ₁₂	R ₁₄	R ₁₃	Nuance auf Polyester
81	H	H	H	-COCH ₃	H	-NO ₂	Cl	-NO ₂	blau
82	H	H	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	Br	-CN	do.	do.
83	H	-CH ₃	-CH ₃	H	H	J	-NO ₂	do.	do.
84	-C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	-NO ₂	Br	do.	do.
85	-C ₄ H ₉	H	H	H	do.	-CN	-SO ₂ CH ₃	do.	do.
86	do.	H	H	H	H	do.	-CN	do.	do.
87	H	-CH ₃	-CH ₃	-COCH ₃	-C(CH ₃) ₂ OCH ₃	-NO ₂	Br	do.	do.

Tabelle 4

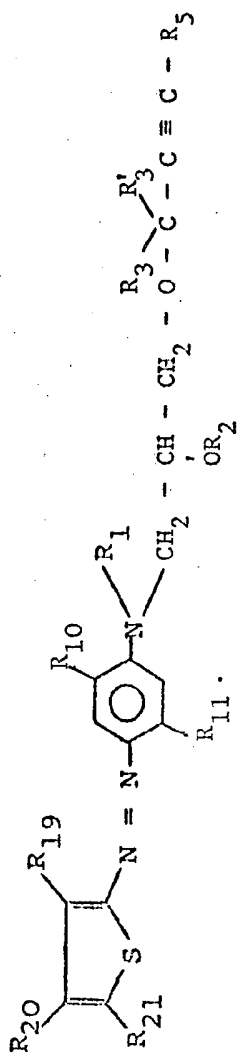
Die Farbstoffe dieser Tabelle
entsprechen der Formel



Bsp. No.	R ₁	R ₃	R' ₃	R ₂	R ₅	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₀	R ₁₁	Nuance auf Polyester
88	-C ₂ H ₄ CN	H	H	H	H	H	-CN	H	-NHCOCH ₃	rot
89	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃	H	H	H	-CH ₂ OCH ₃	H	-SO ₂ CH ₃	H	-CH ₃	do.
90	H	H	H	-COCH ₃	H	-NO ₂	-NO ₂	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	blau
91	H	H	H	-COC ₄ H ₉	-CH ₂ -OCH ₃	Cl	-CN	H	do.	violett
92	-C ₄ H ₉	-CH ₃	-CH ₃	-C ₄ H ₉	H	H	-NO ₂	-OCH ₃	-CH ₃	do.
93	-C ₂ H ₅	H	H	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -OCOCH ₃	H	Cl	H	do.	rot
94	-C ₂ H ₄ CN	-CH ₃	-CH ₃	H	-C(CH ₃) ₂ OCH ₃	H	-SO ₂ NH ₂	H	-NHCOCH ₃	do.
95	H	H	H	H	H	H	-SCN	-OC ₂ H ₅	do.	blau
96	H	H	H	H	H	Cl	Cl	H	Cl	rot
97	-C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	H	-SO ₂ C ₂ H ₅	-OCH ₃	-CH ₃	do.
98	H	H	H	H	H	Br	Cl	H	H	do.
99	-C ₂ H ₅	H	H	-COOC ₄ H ₉	-CH ₂ -OC ₂ H ₅	Br	Br	H	H	do.
100	H	-CH ₃	-CH ₃	H	-C(CH ₃) ₂ OCH ₃	-CH ₃	-CN	H	Cl	do.
101	-C ₂ H ₄ OH	H	H	H	-CH ₂ -OCOCH ₃	-CN	-CN	H	-NHCOCH ₃	do.

Tabelle 6

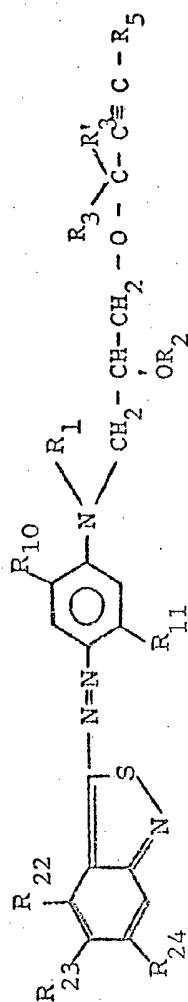
Die Farbstoffe dieser Tabelle
entsprechen der Formel



Esp. No.	R ₁	R ₃	R' ₃	R ₅	R ₂	R ₁₉	R ₂₀	R ₂₁	R ₁₀	R ₁₁	Nuance auf Polyester
110	H	H	H	H	H	-COOCH ₃	-CH ₃	-CN	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	blau
111	H	H	H	H	H	-CN	H	-NO ₂	H	H	rot
112	H	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	H	-CN	-CH ₃	-CN	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	blau
113	-C ₂ H ₅	H	H	-CH ₂ -OC ₂ H ₅	H	-CN	-C ₆ H ₅	-NO ₂	H	Cl	rot
114	do.	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -OCH ₃	-COCH ₃	-NO ₂	-CH ₃	-NO ₂	-OCH ₃	-CH ₃	violett
115	-C ₂ H ₄ OH	H	H	H	-COC ₃ H ₇	-OH	-CH ₃	H	H	H	rot
116	H	H	H	H	-COC ₄ H ₉	Cl	Cl	H	H	-CH ₃	do.
117	-C ₂ H ₄ Cl	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	H	Br	Br	H	H	-CH ₃	do.
118	H	H	H	H	H	-COC ₂ H ₅	Cl	H	H	-NHCOCH ₃	rot
119	-C ₂ H ₅	-CH ₃	H	-CH ₂ -OCOCH ₃	H	-COC ₃ H ₇	Br	H	H	Cl	do.

Tabelle 7

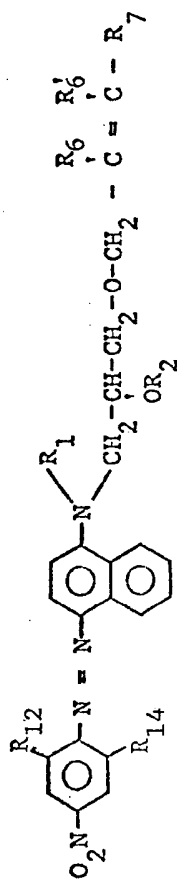
Die Farbstoffe dieser Tabelle
entsprechen der Formel



Bsp. No.	R ₁	R ₃	R' ₃	R ₅	R ₂	R ₂₂	R ₂₃	R ₂₄	R ₁₀	R ₁₁	Nuance auf Polyester
120	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃	H	H	H	H	Br	H	Br	H	-NHCOCH ₃	blau
121	-C ₂ H ₅	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	do.	Cl	do.	Cl	-OCH ₃	-CH ₃	do.
122	H	H	H	H	do.	Cl	do.	-CN	H	do.	do.
123	-C ₂ H ₄ OH	H	H	H	do.	H	Br	H	H	-NHOC ₂ H ₄ Cl	do.
124	H	H	-CH ₃	-CH ₂ -OC ₂ H ₅	do.	-SO ₂ C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₃	do.
125	-C ₄ H ₉	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -OCH ₃	-COCH ₃	-CN	H	-CN	-OCH ₃	-CH ₃	do.
126	H	H	H	H	do.	H	H	-NO ₂	-OCH ₃	-CH ₃	do.

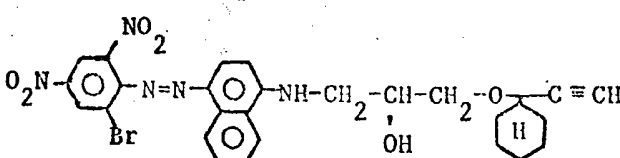
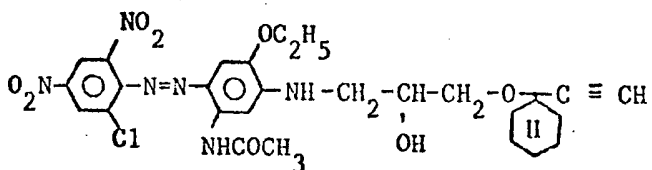
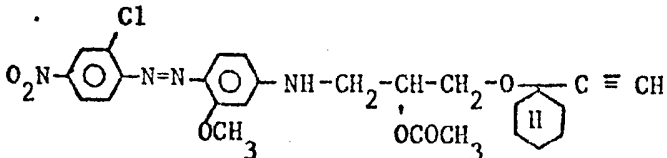
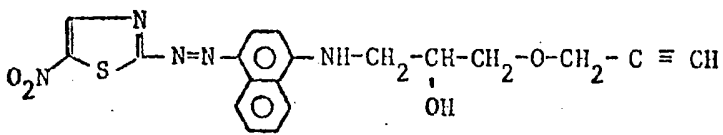
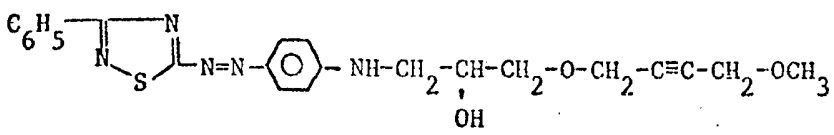
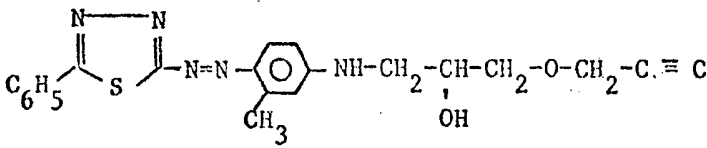
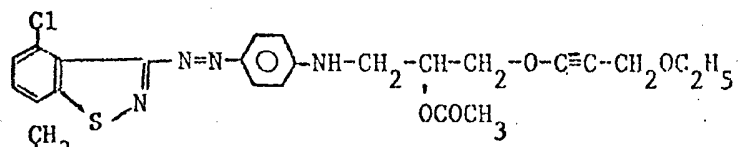
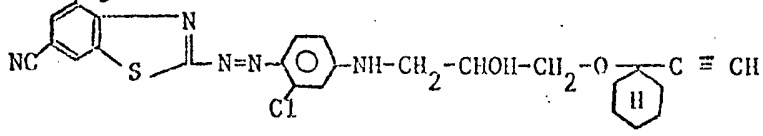
Tabelle 8

Farbstoffe der Formel



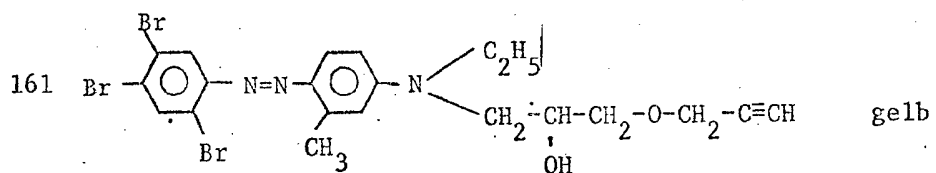
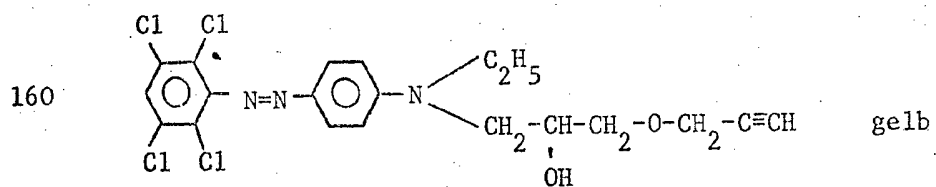
Bsp. No.	R ₁	R ₂	R ₆	R' ₆	R ₇	R ₁₂	R ₁₄	Nuance auf Polyester fasermaterial
127	H	H	H	H	H	Cl	-NO ₂	blau
128	-C ₂ H ₅	H	H	Cl	H	Br	do.	do.
129	H	-C ₂ H ₅	H	Br	H	J	do.	do.
130	H	-COCH ₃	H	Cl	-CH ₃	Br	-CN	do.
131	-nC ₄ H ₉	-CHO	Br	H	H	Br	do.	do.
132	H	H	H	H	H	-SO ₂ CH ₃	-NO ₂	do.
133	-CH ₃	H	H	H	H	-CN	-CN	do.
134	H	-COC ₂ H ₅	H	Cl	H	-SO ₂ CH ₃	do.	do.
135	-nC ₃ H ₇	-CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	H	J	-NO ₂	do.
136	H	H	H	H	H	H	-CN	violett
137	H	H	H	H	H	-SO ₂ C ₆ H ₅	-NO ₂	blau
138	-CH ₃	-COCH ₂ Cl	H	H	H	-SO ₂ C ₆ H ₅	do.	do.
139	H	-CH ₂ CH ₂ OH	H	H	H	-SCN	do.	do.
140	-C ₂ H ₅	-COCH ₃	H	Cl	H	H	Cl	rubin

T a b e l l e

<u>Beispiel No.</u>		<u>Nuance au Polyester</u>
152		blau
153		do.
154		rot
155		blau
156		rot
157		do.
158		do.
159		do.

Beispiel
No.

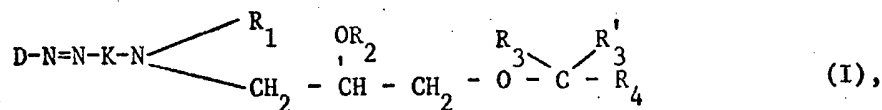
Nuance auf
Polyester



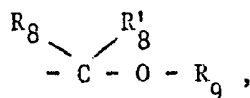
P a t e n t a n s p r u c h

Case 150-4105

Verfahren zur Herstellung der Azoverbindungen der Formel I



- worin D den Rest einer in der Chemie der Dispersionsfarbstoffe üblichen Diazokomponente,
- K den Rest einer Kupplungskomponente der 1,4-Phenylen- oder 1,4-Naphthylenreihe,
- R_1 Wasserstoff, Alkyl oder Alkenyl oder, wenn K ein Rest der 1,4-Phenylenreihe ist, auch durch Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Phenyl, Phenoxy, Cyan, Alkenyloxy, Alkinyloxy oder Alkoxyalkinyloxy substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl,
- R_2 Wasserstoff, Acyl oder gegebenenfalls ein Halogen, Alkoxy, Hydroxy, Phenyl, Phenoxy, Benzyloxy oder Acyloxy als Substituenten tragendes Alkyl,
- R_3 und R'_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl oder wenn R_5 Wasserstoff bedeutet, zusammen und mit dem an sie gebundenen Kohlenstoffatom auch Cyclohexylen,
- R_4 eine Gruppe der Formel $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}_5$ oder wenn K 1,4-Naphthylen bedeutet, auch eine Gruppe der Formel $\overset{\text{R}_6}{\underset{|}{\text{C}}} = \overset{\text{R}'_6}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{R}_7$,
- R_5 Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel

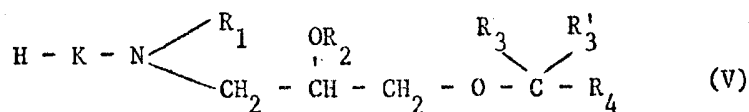


R_6 und R'_6 das eine Wasserstoff, das andere Wasserstoff oder Halogen,
 R_7 Wasserstoff oder Alkyl,
 R_8 und R'_8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl
 und R_9 Wasserstoff, Acyl oder gegebenenfalls Alkoxy, Alkoxyalkoxy oder Acyloxy als Substituenten tragendes Alkyl bedeuten

und das Molekül nur solche Substituenten trägt, die bei Dispersionsfarbstoffen üblich sind, dadurch gekennzeichnet, dass man ein diazotiertes Amin der Formel IV



mit einer Verbindung der Formel V



kuppelt.
