



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 09 B 1/515
C 09 B 1/516

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



PATENTCHRIFT A5

11

631 731

21 Gesuchsnummer: 1416/78

22 Anmeldungsdatum: 08.02.1978

30 Priorität(en): 11.02.1977 DE 2705716

24 Patent erteilt: 31.08.1982

45 Patentschrift veröffentlicht: 31.08.1982

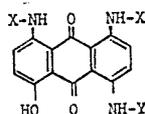
73 Inhaber:
BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh.
(DE)

72 Erfinder:
Dr. Gerhard Epple, Weisenheim (DE)

74 Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

54 Anthrachinoide Farbstoffe.

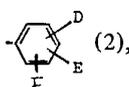
57 Farbstoffe der Formel (2)



(1),

in der Y

- a) lineares oder verzweigtes gesättigtes C₃- bis C₁₈-Alkyl,
- b) C₃- bis C₁₁-Alkoxyalkyl,
- c) Phen-C₁- bis C₆-alkyl (das im Phenyl durch Chlor, Brom, C₁- bis C₄-Alkyl, Methoxy, Äthoxy, Methylendioxy und der Alkylrest durch ein zusätzliches Phenyl substituiert sein kann),
- d) C₆- bis C₈-Cycloalkyl,
- e) Phenoxy-C₂- oder C₃-alkyl (wobei der Phenylrest durch Chlor, Brom, C₁- bis C₄-Alkyl, Methoxy, Äthoxy substituiert sein kann, die Zahl der Substituenten 1 bis 3 und die Substituenten gleich oder verschieden sein können),
- f) einen Phenylrest der Formel (2)



in der D, E und F für Wasserstoff, C₁- bis C₃-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Phenoxy, Phenyl, Chlor, Brom stehen und die Substituenten gleich oder verschieden sein können, D und

E für Methylendioxy oder Äthylendioxy oder D und E für Wasserstoff und F für Carbo-C₁- bis C₄-alkoxy, Cyan, Benzoyl, Trifluormethyl oder C₁- bis C₆-Alkylcarbonyl stehen,

g) einen Tetrahydropyranrest der Formel (3) in der ein A für eine Methylengruppe und die restlichen A für Wasserstoff stehen, oder



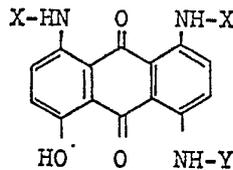
h) einen 2- oder 3-Methylentetrahydropyran- oder einen 2- oder 3-Methylentetrahydrofuranrest,

ein X Wasserstoff und das andere X eine -C(=O)-R-Gruppe bedeuten, in der R für gegebenenfalls substituiertes C₁- bis C₁₇-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylamino, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, C₁- bis C₁₀ Alkoxy, Alkoxyalkoxy mit 3 bis 11 C-Atomen, C₇- bis C₁₀-Phenalkyl oder C₁- bis C₄-Alkoxy-carbonyl-C₂- bis -C₄-alkyl steht.

Die Farbstoffe geben auf Cellulose oder Cellulose enthaltendem Fasermaterial in Gegenwart von Quellmitteln rotstichig-blaue bis türkisfarbene Färbungen mit hohen Echtheiten.

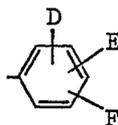
PATENTANSPRÜCHE

1. Anthrachinoide Farbstoff der Formel



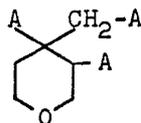
in der Y

- lineares oder verzweigtes gesättigtes C₃- bis C₁₈-Alkyl,
- C₃- bis C₁₁-Alkoxyalkyl,
- Phen-C₁- bis C₆-alkyl, wobei der Phenylrest unsubstituiert oder durch Chlor, Brom, C₁- bis C₄-Alkyl, Methoxy, Äthoxy oder Methylendioxy substituiert ist und die Zahl der Substituenten 1 bis zu 3 betragen kann, und der C₁- bis C₆-Alkylrest im Phenalkyl gegebenenfalls ein weiteres Phenyl als Substituenten tragen kann,
- C₅- bis C₈-Cycloalkyl,
- Phenoxy-C₂- bis C₃-alkyl, wobei der Phenylrest unsubstituiert oder durch Chlor, Brom, C₁- bis C₄-Alkyl, Methoxy, Äthoxy substituiert ist, die Zahl der Substituenten 1 bis 3 beträgt und die Substituenten gleich oder verschieden sein können,
- einen Phenylrest der Formel



in der

- D, E und F für Wasserstoff, C₁- bis C₈-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Phenoxy, Phenyl, Chlor oder Brom stehen, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sein können und D und E auch für Methylendioxy oder Äthylendioxy oder D und E für Wasserstoff und F für Carbo-C₁- bis C₄-alkoxy, Cyan, Benzoyl, Trifluormethyl oder C₁- bis C₆-Alkylcarbonyl stehen,
- einen Tetrahydropyranrest der Formel



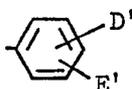
in der ein A für eine Methylengruppe und die restlichen A für Wasserstoff stehen, oder

- einen 2- oder 3-Methylentetrahydropyran- oder einen 2- oder 3-Methylentetrahydrofuranrest, ein X Wasserstoff und das andere X die Gruppe -C-R bedeuten,



in der R für C₁- bis C₁₇-Alkyl, für durch Chlor oder Brom substituiertes C₁- bis C₁₇-Alkyl; für Phenylamino, für durch Chlor, Brom oder C₁- bis C₄-Alkyl substituiertes Phenylamino; für Phenyl, für durch Chlor, Brom, C₁- bis C₄-Alkyl, Methoxy, Äthoxy oder Nitro substituiertes Phenyl; für C₁- bis C₁₀-Alkoxy; für Alkoxy-alkoxy mit insgesamt 3 bis 11 C-Atomen; für C₇- bis C₁₀-Phenalkyl, oder für C₁- bis C₄-Alkoxy-carbonyl-C₂- bis C₄-alkyl steht.

2. Farbstoff der Formel gemäss Anspruch 1, in der Y ein Phenyl-C₂- bis C₄-alkyl oder einen Phenylrest der Formel



2

bedeutet,

in dem D' und E' für Wasserstoff, Methyl, Chlor, Methoxy oder Phenoxy stehen und die Zahl der Substituenten 1 oder 2 beträgt und X die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

3. Farbstoff der Formel gemäss den Ansprüchen 1 oder 2, in der ein X Wasserstoff und das andere X einen Rest der Formel



10

bedeutet, in dem R für C₁- bis C₈-Alkyl; durch 1 oder 2 Chlor substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl; C₁- bis C₄-Alkylcarbonyl-C₂- bis C₄-alkyl; Phenylamino, Phenyl oder C₁- bis C₁₀-Alkoxy steht.

4. Farbstoff der Formel gemäss Anspruch 1, in der Y für Phenyl, 2-, 3- und 4-Methylphenyl, 3- und 4-Chlorphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Phenoxyphenyl, 2-Phenyläthyl, 1-Phenylpropyl-(2) oder 3-Phenylbutyl-(2), ein X für Wasserstoff und das andere X für den Rest der Formel

20

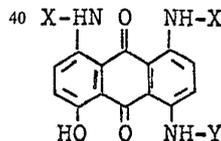


25

steht, in der R' Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Hexyl, 2-Äthylhexyl, Heptyl-(3), 3-Chlorpropyl, Dichlormethyl, Methoxycarbonyläthyl, Butoxycarbonyläthyl, Methoxycarbonylbutyl, Butoxycarbonylbutyl, Phenylamino, Phenyl, Methoxy, Äthoxy, Butoxy, 2-Äthylhexoxy oder Isodecoxy bedeutet.

Die Erfindung betrifft neue anthrachinoide Farbstoffe auf der Basis von α -tetrasubstituiertem Anthrachinon, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Farbstoffe.

Die neuen Farbstoffe haben die allgemeine Formel

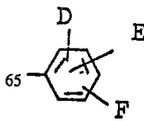


(1),

45

in der

- lineares oder verzweigtes gesättigtes C₃ bis C₁₈-Alkyl;
- C₃- bis C₁₁-Alkoxyalkyl;
- Phen-C₁- bis C₆-alkyl, wobei der Phenylrest unsubstituiert oder durch Chlor, Brom, C₁- bis C₄-Alkyl, Methoxy, Äthoxy oder Methylendioxy substituiert ist und die Zahl der Substituenten 1 bis zu 3 betragen kann, und der Alkylrest im Phenalkyl gegebenenfalls ein weiteres Phenyl als Substituenten tragen kann;
- C₆- bis C₈-Cycloalkyl;
- Phenoxy-C₂- oder C₃-alkyl, wobei der Phenylrest unsubstituiert oder durch Chlor, Brom C₁- bis C₄-Alkyl, Methoxy, Äthoxy substituiert ist und die Zahl der Substituenten 1 bis 3 betragen kann und die Substituenten gleich oder verschieden sein können;
- einen Phenylrest der Formel



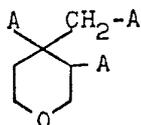
(2),

in der

D, E und F für Wasserstoff, C₁- bis C₈-Alkyl, C₁- bis C₄-

Alkoxy, Phenoxy, Phenyl, Chlor oder Brom stehen, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sein können und D und E auch für Methylendioxy oder Äthylendioxy oder D und E für Wasserstoff und F für Carbo-C₁- bis C₄-alkoxy, Cyan, Benzoyl, Trifluormethyl oder C₁- bis C₆-Alkylcarbonyl stehen;

g) einen Tetrahydropyranrest der Formel



(3),

in der ein A für eine Methylengruppe und die restlichen A für Wasserstoff stehen, oder einen

h) 2- oder 3-Methylentetrahydropyran- oder einen 2- oder 3-Methylentetrahydrofuranrest, ein X Wasserstoff und das andere X die Gruppe -C-R bedeuten,



in der

R für C₁- bis C₁₇-Alkyl oder durch Chlor oder Brom substituiertes C₁- bis C₁₇-Alkyl; für Phenylamino oder durch Chlor, Brom oder C₁- bis C₄-Alkyl substituiertes Phenylamino; für Phenyl oder durch Chlor, Brom, C₁- bis C₄-Alkyl, Methoxy, Äthoxy oder Nitro substituiertes Phenyl; für C₁- bis C₁₀-Alkoxy; für Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 11 C-Atomen; für C₇- bis C₁₀-Phenalkyl oder für C₁- bis C₄-Alkoxy-carbonyl-C₂- bis C₄-alkyl steht.

Die neuen Farbstoffe eignen sich in Gegenwart von Quellmitteln für das Färben und vor allem zum Bedrucken von Cellulose und Cellulose enthaltendem Textilmaterial, wie Cellulose-Polyester. Man erhält Färbungen oder Drucke in rotstichig-blauen bis türkisfarbenen Tönen. Die Drucke oder Färbungen weisen sehr gute Echtheiten auf; zu nennen sind vor allem die Nassechtheit, die Reibechtheit und die Lichtechtheit.

Von den für Y genannten Gruppen kommen im einzelnen z.B. in Betracht:

a) lineares oder verzweigtes gesättigtes C₃- bis C₁₈-Alkyl: Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, 2-Butyl, 1-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl-(3), 1-Hexyl, 3-Hexyl, 1-Octyl, 2-Octyl, 2-Äthylhexyl, 2,4-Dimethylpentyl-(3), 1,4-Dimethyl-pentyl, 2-Isopropyl-5-methyl-hexyl-(1), 1,5-Dimethylhexyl(6-Methylheptyl-(2)), Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Tridecyl, Hexadecyl, Octadecyl;

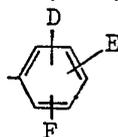
b) C₃- bis C₁₁-Alkoxyalkyl: 2-Methoxyäthyl, 2-Propoxyäthyl, 2-Äthoxyäthyl, 2-Butoxyäthyl, 2-(2'-Äthylhexoxy)-äthyl, 3-Methoxypropyl, 3-Äthoxypropyl, 3-Propoxypropyl, 3-Butoxypropyl, 3-(2'-Äthylhexoxy)-propyl;

c) Phen-C₂- bis C₆-alkyl, worin der Phenylrest unsubstituiert oder substituiert ist: 2-Phenyläthyl, 1-Phenylpropyl-(1), 1-Phenylpropyl-(2), 1-Phenylbutyl-(1), 1-Phenylbutyl-(2), 3-Phenylbutyl-(2), 1-Phenyl-3-methylbutyl-(2), 1-Phenyl-2-methylbutyl-(4), 2-Phenylpentyl-(4), 3-(4'-Isopropylphenyl)-butyl-(1), 3-(4'-Methylphenyl)-butyl-(1), 2-(4'-Methoxyphenyl)-butyl-(1), 3-(3', 4'-Methylendioxyphenyl)-2-methylpropyl-(1), 1,3-Diphenylpropyl-(2), 2-Phenylheptyl-(4);

d) C₅- bis C₈-Cycloalkyl: Cyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, 2,4 Dimethylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl;

e) Phenoxy-C₂-bis C₃-alkyl, wobei der Phenylrest 1 bis 3, vorzugsweise 1 oder 2 Substituenten tragen kann: 2-Phenoxypropyl-(1), 2-Phenoxyäthyl-(1), 2-(4'-Methylphenoxy)-propyl-(1), 2-(4'-Chlorphenoxy)-propyl-(1), 2-(3', 5'-Dimethylphenoxy)-äthyl-(1);

f) Phenylrest der Formel



(2),

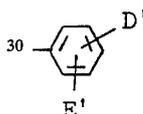
worin D, E und F die oben genannte Bedeutung haben: Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Äthylphenyl, 4-n-Butylphenyl, 4-tert.-Butylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-n-Octylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Äthoxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- oder 3,5-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,4-, 2,5- oder 3,5-Dimethoxyphenyl, 3-Isopropyl-4-methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Bromphenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5- und 3,5-Dichlorphenyl, 2-Chlor-4-methylphenyl, 2-Chlor-5-methylphenyl, 3-Chlor-2-methylphenyl, 4-Chlor-2-methylphenyl, 5-Chlor-2-methylphenyl, 2-Brom-4-methylphenyl, 2-Chlor-5-methoxyphenyl, 5-Chlor-2-methoxyphenyl, 2,4-Dimethyl-6-bromphenyl, 4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl, 5-Chlor-2,4-dimethoxyphenyl, 4-Phenylphenyl, 4-Phenyl-2-methylphenyl, 4-Phenoxyphenyl, 3-Cyanphenyl, 3-Carbomethoxyphenyl, 4-Acetylphenyl, 4-Benzoylphenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 3,4-Methylendioxyphenyl, 3,4-Äthylendioxyphenyl (= 1,4-Dioxal-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin);

g) Tetrahydropyran der oben genannten Formel: 3-Methylen-4-methyl-tetrahydropyran, 3-Methylen-3-methyl-tetrahydropyran, 8-(4'-Tetrahydropyranyl)-äthyl;

und

f) 2-Methylen- oder 3-Methylentetrahydropyran, 2-Methyl-tetrahydrofuran oder 3-Methylentetrahydrofuran.

25 Aus coloristischen und anwendungstechnischen Gründen sind solche Farbstoffe der Formel (1) bevorzugt, in der Y für ein Phenyl-C₂- bis C₄-alkyl oder einen Phenylrest der Formel



(2a)

steht, in der D' und E' Wasserstoff, Methyl, Chlor, Methoxy oder Phenoxy bedeuten und wobei die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Besonders bevorzugt sind aus coloristischen Gründen solche Farbstoffe der Formel (1), in denen Y für Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 3- oder 4-Chlorphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Phenoxyphenyl, 2-Phenyläthyl, 1-Phenylpropyl-(2) oder für 3-Phenylbutyl(2) steht.



In der Gruppe -C-R sind für R im einzelnen z.B. zu

45 nennen:

a) nicht substituiertes C₁- bis C₁₇-Alkyl oder durch Chlor oder Brom substituiertes C₁- bis C₁₇-Alkyl, vorzugsweise C₁- bis C₈-Alkyl und durch 1 oder 2 Chlor substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl: Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, Pentyl, Hexyl, Octyl-(1), 2-Äthylhexyl, Heptyl-(3), Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, 2-Chloräthyl, 3-Chlorpropyl und Chlorbutyl;

b) unsubstituiertes oder substituiertes Phenylamino: 2-, 3- oder 4-Methylphenylamino, 4-Chlorphenylamino, 4-Äthylphenylamino, 4-Isopropylphenylamino, 4-n-Butylphenylamino, 4-tert.-Butylphenylamino, 4-Bromphenylamino;

c) unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl: Phenyl, 3-, 4- oder 2-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Äthylphenyl, 4-Butylphenyl, 4-tert.-Butylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 4-Bromphenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Äthoxyphenyl, 3- oder 4-Nitrophenyl;

d) C₁- bis C₁₀-Alkoxy: Methoxy, Äthoxy, Propoxy, n-Butoxy, n-Hexoxy, 2-Äthylhexoxy, Octoxy, Isodecoxy;

e) Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 11 C-Atomen:

65 2-Methoxyäthoxy, 2-Äthoxyäthoxy, 2-Propoxyäthoxy, 2-Butoxyäthoxy, 2-(2'-Äthylhexoxy)-äthoxy, 3-Methoxypropoxy, 3-Äthoxypropoxy, 3-Propoxypropoxy, 3-Butoxypropoxy, 2-(2'-Äthylhexoxy)-propoxy;

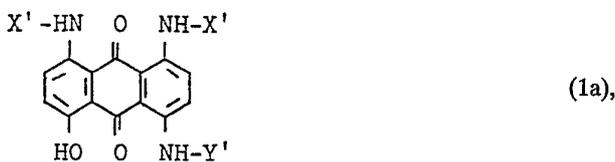
f) C₇- bis C₁₀-Phenylalkyl: Benzyl, 2-Phenyläthyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenylpropyl, Phenylbutyl;
und

g) C₁- bis C₄-Alkoxy-carbonyl-C₂- bis C₄-alkyl: Methoxycarbonyläthyl, Äthoxycarbonyläthyl, Butoxycarbonyläthyl, Methoxycarbonylpropyl, Butoxycarbonylpropyl, Äthoxycarbonylpropyl, Propoxycarbonylpropyl, Methoxycarbonylbutyl, Äthoxycarbonylbutyl, Propoxycarbonylbutyl, Butoxycarbonylbutyl.

Von den für R genannten Gruppen sind C₁ bis C₈-Alkyl, durch 1 oder 2 Chlor substituiertes C₁ bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy-carbonyl-C₂- bis C₄-alkyl, Phenylamino, Phenyl und C₁- bis C₁₀-Alkoxy bevorzugt, da diese Substituenten tragende Farbstoffe vorteilhafte coloristische und anwendungstechnische Eigenschaften haben.

Besonders bevorzugt sind als Substituenten für R Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl-(3), 2-Äthylhexyl, Octyl-(1), 3-Chlorpropyl, Dichlormethyl, Methoxycarbonyläthyl, Butoxycarbonyläthyl, Methoxycarbonylbutyl, Phenylamino, Phenyl, Methoxy, Äthoxy, Butoxy, 2-Äthylhexoxy und Isodecoxy.

Ganz besonders bevorzugt sind aus coloristischen und anwendungstechnischen Gründen Farbstoffe der Formel



in der Y' für Phenyl-C₂- bis C₄-alkyl oder einen Phenylrest der Formel

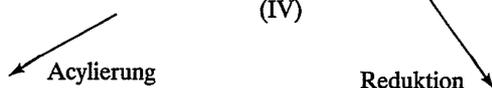
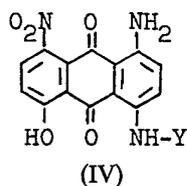


stehen, worin D' und E' Wasserstoff, Methyl, Chlor, Methoxy oder Phenoxy bedeuten und worin die Substituenten gleich oder verschieden sein können, ein X' für Wasserstoff und das andere

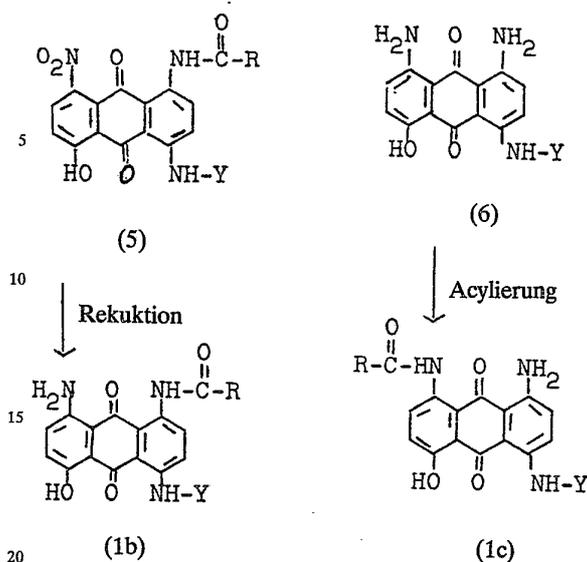
X' für einen Rest der Formel --C--R' , steht, worin R' C₁- bis C₈-Alkyl, durch 1 oder 2 Chlor substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy-carbonyl-C₂- bis C₄-alkyl, Phenylamino, Phenyl oder C₁- bis C₁₀-Alkoxy bedeutet.

Von den Farbstoffen der Formel 1a sind solche besonders hervorzuheben, in denen Y' für Phenyl, 2-, 3- und 4-Methylphenyl, 3- und 4-Chlorphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Phenoxyphenyl, 2-Phenyläthyl, 1-Phenylpropyl-(2) oder 3-Phenylbutyl-(2) und R' für Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Hexyl, 2-Äthylhexyl, Heptyl-(3), 3-Chlorpropyl, Dichlormethyl, Methoxycarbonyläthyl, Butoxycarbonyläthyl, Methoxycarbonylbutyl, Butoxycarbonylbutyl, Phenylamino, Phenyl, Methoxy, Äthoxy, Butoxy, 2-Äthylhexoxy oder Isodecoxy stehen.

Die neuen Farbstoffe können aus 1,4-Diamino-5-hydroxy-8-nitroanthrachinonen der Formel IV auf folgenden Wegen erhalten werden:



4



In den Formeln (1b), (1c), (4), (5) und (6) haben Y und R die oben genannte Bedeutung.

Die benötigten Ausgangsverbindungen (4) werden durch Kondensation von 1-Amino-8-nitro-4,5-dihydroxyanthrachinon mit Aminen der allgemeinen Formel Y-NH₂ nach dem in der DT-OS 20 29 793 beschriebenen Verfahren erhalten.

Die Verbindungen der Formel (4) werden entweder durch Umsetzung mit Acylierungsmitteln in die 1-Acylamino-4-amino-5-hydroxy-8-nitroanthrachinone (5) überführt und anschliessend zu den 1-Acylamino-4,8-diamino-5'-hydroxyanthrachinonen (1b) reduziert oder erst zu den 1,4,8-Triamino-5-hydroxyanthrachinonen (6) reduziert und dann mit Acylierungsmitteln zu den 1,4-Diamino-5-hydroxy-8-acylaminanthrachinonen (1c) umgesetzt.

Die Acylierung führt man zweckmässigerweise so durch, dass man die Verbindungen der Formel (4) oder (6) in einer unter den Reaktionsbedingungen inerten organischen Flüssigkeit suspendiert, auf Reaktionstemperatur erwärmt und unter Rühren das Acylierungsmittel zutropft. Man kann auch so verfahren, dass man das Acylierungsmittel bei Raumtemperatur zur Suspension zufügt und dann auf Reaktionstemperatur erwärmt. Man verwendet normalerweise 1,0 bis 2,0 Mol, vorzugsweise 1,1 bis 1,5 Mol Acylierungsmittel je Mol der zu acylierenden Verbindung. Die Acylierung wird je zweckmässigerweise bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 170 °C, vorzugsweise zwischen 50 und 150 °C, durchgeführt. Bei diesen Temperaturen ist die Umsetzung im allgemeinen nach 0,2 bis 6 Stunden beendet.

Die Acylierung von Verbindungen (6) erfolgt vorteilhafterweise in Gegenwart von mindestens der stöchiometrisch erforderlichen Menge eines tertiärenamins, wie Triäthylamin.

Als Acylierungsmittel kommen Verbindungen in Betracht,

mit denen der Rest --C--R in die Aminogruppe eingeführt werden kann, z.B. Carbonsäureester, vorzugsweise Carbonsäurechloride, Phenylisocyanate, Chlorameisensäureester oder Säurechloride von Dicarbonsäurehalbestern.

Die Reduktion von Verbindungen der Formel (4) oder (5) kann nach an sich bekannten Methoden, z.B. mit Na₂S in wässriger Suspension erfolgen. Vorzugsweise werden die Nitroverbindungen (4) oder (5) jedoch mit Hydrazinhydrat in einer inerten organischen Flüssigkeit reduziert. Dieses Reduktionsmittel hat den Vorteil, dass Acylierung und Reduktion bzw. Reduktion und Acylierung in einer Eintopfreaktion durchgeführt werden können, da für beide Reaktionen die gleichen inerten organischen Flüssigkeiten verwendet werden können.

Normalerweise wird die Reduktion so durchgeführt, dass man die Nitroverbindung in der inerten organischen Flüssigkeit suspendiert, oder gelöst auf Reaktionstemperatur erwärmt und dann unter Rühren das Hydrazinhydrat zutropft. Man arbeitet zweckmässigerweise bei 50 bis 170 °C, vorzugsweise bei 80 bis 150 °C und wendet 1,5 bis 3,5 Mol, vorzugsweise 1,5 bis 2,0 Mol Hydrazinhydrat je Mol Nitroverbindung an. Die Reaktion ist unter diesen Bedingungen normalerweise nach 0,5 bis 6 Stunden beendet.

Als unter den Reaktionsbedingungen inerte organische Flüssigkeiten kommen z.B. chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Chloroform, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Dichloräthan, Tetrachloräthan, Trichloräthan; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, vorzugsweise chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Trichlorbenzol; N,N-Dialkylcarbonsäureamide wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylpropionsäureamid, N-Methylpyrrolidon, ausserdem Nitrobenzol oder Pyridin in Betracht.

Die Menge an der organischen Flüssigkeit wird so bemessen, dass das Reaktionsgemisch rührbar oder durchmischbar ist; hierzu reicht im allgemeinen die 2,5- bis 15fache Gewichtsmenge, bezogen auf die zu acylierende oder zu reduzierende Verbindung aus.

Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und gegebenenfalls das Reaktionsprodukt durch Zugabe eines das Reaktionsprodukt nicht oder nur wenig lösenden Verdünnungsmittels gefällt, und das Reaktionsprodukt in an sich bekannter Weise isoliert.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe sollten nach der Konstitution Eigenschaften von Dispersionsfarbstoffen aufweisen. Ihr Ziehvermögen auf Polyester ist jedoch für diesen Zweck zu gering. In der DT-PS 18 11 796 ist ein Verfahren beschrieben, das den Druck von in Wasser unlöslichen bis wenig löslichen Farbstoffen auf Cellulose oder Cellulose enthaltendem Textilmaterial ermöglicht. Die in der DT-PS 18 11 796 enthaltenen Angaben hinsichtlich der Verfahrensbedingungen gelten sinngemäss auch für die erfindungsgemässen Farbstoffe.

Weiterhin sind in den DT-OSen 25 24 243 und 2 528 743 weitere Verfahren beschrieben, nach denen die erfindungsgemässen Farbstoffe appliziert werden können. Dabei sind Druckverfahren bevorzugt.

Für die genannten Anwendungsverfahren werden die erfindungsgemässen Farbstoffe zweckmässigerweise in wässrige Zubereitungen überführt. Diese enthaltenen den Farbstoff in feiner Verteilung in Gegenwart von üblichen Dispergiermitteln, Wasserretentionsmitteln und weiteren in wässrigen Zubereitungen üblichen Hilfsmitteln, z.B. Desinfektionsmitteln.

Solche Zubereitungen werden vorteilhafterweise durch Mahlen einer Suspension aus 15 bis 40, vorzugsweise 20 bis 35 Teilen Farbstoff (1), 4 bis 10 Teilen Dispergiermittel, 5 bis 15 Teilen Wasserretentionsmittel, ungefähr 0,5 bis 1,5 Teilen Desinfektionsmittel in ungefähr 75,5 bis 33,5 Teilen Wasser in einer Rührwerkskugelmühle, einer Perlmühle oder Sandmühle hergestellt, bis die Teilchengrösse ungefähr 0,5 µm und darunter liegt. Man erhält so lagerstabile Farbstoffdispersionen.

Als Dispergiermittel kommen die üblicherweise zur Herstellung von feinteiligen Zubereitungen von Dispersionsfarbstoffen verwendeten anionischen und nichtionischen in Betracht. Als anionische Dispergiermittel sind z.B. zu nennen: Ligninsulfonate, Salze von Phenol-Formaldehyd-Natriumsulfit-Kondensationsprodukten (DT-OS 23 01 638), Salze von 2-Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, Salze von Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, Salze von Kondensationsprodukten aus Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd, die mit Phenol und Formaldehyd nachkondensiert worden sind.

Als nichtionische Dispergiermittel kommen vor allem Äthy-

lenoxid- und Propylenoxid-Äthylenoxid-Addukte in Betracht. Solche werden z.B. in den US-Patentschriften 2 979 528 und 3 841 888 beschrieben.

Die Menge an Dispergiermittel ist vom Farbstoff und dessen Konzentration in der Dispersion abhängig. In der Regel liegt die Menge an Dispergiermittel zwischen 4 und 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Zubereitung.

Als Wasserretentionsmittel kommen vor allem Glykole, wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Diäthylenglykol, vorzugsweise Dipropylenglykol in Betracht. Die Menge liegt im allgemeinen zwischen 5 und 15, vorzugsweise zwischen 8 und 12, Gewichtsprozent, bezogen auf die Zubereitung.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern.

Die zu den Beispielen gehörenden Formeln sind auf den Zeichenblättern zusammengestellt. Beispiel- und Formelnummern stimmen dabei überein.

Beispiel 1

19,5 Teile 1-Amino-4-m-toluidino-5-hydroxy-8-nitro-anthrachinon werden in 100 Teilen o-Dichlorbenzol suspendiert, mit 10,2 Teilen Chlorkohlensäurebutylester versetzt, unter Rühren auf 140 °C erwärmt und bei 140 bis 150 °C gehalten bis kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist (Dauer: 3 Stunden). Anschliessend tropft man innerhalb von 20 Minuten 7,5 Teile Hydrazinhydrat (100%ig) zu. Die Temperatur im Reaktionsgemisch geht dabei auf 120 bis 130 °C zurück. Man hält eine Stunde zwischen 120 und 130 °C, kühlt auf 70 °C ab und fügt 120 Teile Methanol zu. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das ausgefallene Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Methanol und heissem Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 14 Teile 1-Butoxycarbonylamino-4-m-toluidino-5-hydroxy-8-amino-anthrachinon. Auf Baumwolle erhält man blaue Färbungen.

Beispiel 2

20,15 Teile 1-Amino-4-[1-phenyläthylamino-(1)]-5-hydroxy-8-nitroanthrachinon werden in 100 Teilen o-Dichlorbenzol suspendiert, mit 7,1 Teilen Methylchlorkohlensäureester versetzt und unter Rühren 2 Stunden auf 140 bis 150 °C erwärmt. Dann werden 7,5 Teile Hydrazinhydrat (100%ig) zutropft und das Reaktionsgemisch 1,5 Stunden unter Rückfluss gekocht (120 bis 130 °C). Anschliessend kühlt man auf 80 °C ab und lässt 320 Teile Methanol zulaufen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das ausgefallene Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Methanol und zuletzt mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 14 Teile 1-Methoxycarbonylamino-4-[1-phenyläthylamino-(1)]-5-hydroxy-8-aminoanthrachinon.

Auf Mischgeweben aus Baumwolle / Polyester erhält man blaue Färbungen und Drucke.

Beispiel 3

20,15 Teile 1-Amino-4-[1-phenyläthylamino-(1)]-5-hydroxy-8-nitroanthrachinon werden in 100 Teilen o-Dichlorbenzol auf 130 °C erwärmt und unter Rühren innerhalb von 20 Minuten mit 4,0 Teilen Hydrazinhydrat (100%ig) versetzt. Nach 2stündigem Rühren bei 120 bis 130 °C werden 7,1 Teile Methylchlorkohlensäureester zugegeben und das Reaktionsgemisch noch 1,5 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt. Man lässt auf 80 °C abkühlen und fällt das Reaktionsprodukt mit 320 Teilen Methanol aus. Die Aufarbeitung erfolgt in der in Beispiel 1 angegebenen Weise. Man erhält 14 Teile 1-Amino-4-[1-phenyläthylamino(1)]-5-hydroxy-8-methoxycarbonylamino-anthrachinon.

Auf Mischgeweben auf Baumwolle-Polyester und auf Baumwolle erhält man blaue Drucke.

Beispiele 4 bis 44

Die in der Tabelle, siehe Zeichenblätter Nr. 1 bis 6, Beispiele 4 bis 44 genannten Farbstoffe wurden analog den Angaben in

Beispiel 1 oder 2 hergestellt. Die Farbtöne der auf Baumwolle oder Baumwoll-Polyester-Fasermischungen erhaltenen Färbungen sind in der rechten Spalte angegeben.

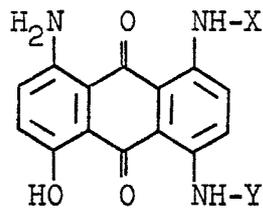
Beispiel	Farbton	Beispiel	Farbton	Beispiel	Farbton
4	blau	12	türkis	19	blau
5	blau	13	blau	20	rotstichiges blau
6	blau	14	blau	21	grünstichiges blau
7	blau	15	blau	22	grünstichiges blau
8	blau	16	grünstichig blau	23	blau
9	blau	17	blau	24	blau
10	blau	18	blau		
11	blau				
25	blau	36	rotstichig	48	grünstichig
26	rot		blau		blau
27	türkis	37	grünstichig	49	blau
28	rotstichig		blau	50	blau
	blau	38	blau	51	blau
29	blau	39	blau	52	rotstichig
30	blau	40	blau		blau
31	rotstichig	41	blau	53	grünstichig
	blau	42	blau		blau
32	rotstichig	43	blau	54	blau
	blau	44	blau	55	blau
33	blau	45	blau	56	blau
34	blau	46	grünstichig		
35	blau		blau		

Beispiele 57 bis 60

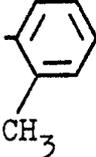
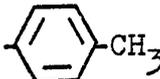
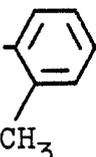
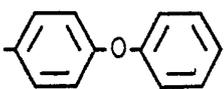
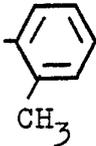
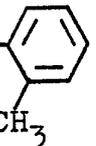
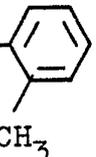
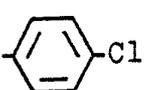
Die in der Tabelle siehe Zeichenblatt Nr. 7, Beispiele 57 bis 60, genannten Farbstoffe wurden analog Beispiel 3 hergestellt.

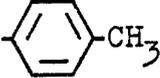
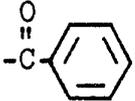
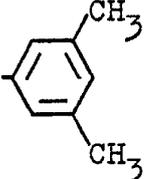
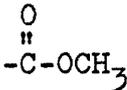
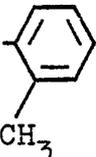
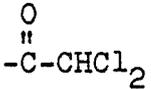
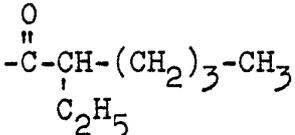
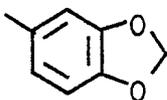
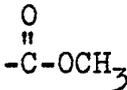
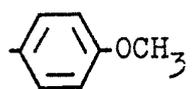
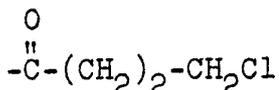
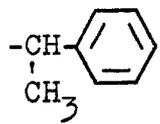
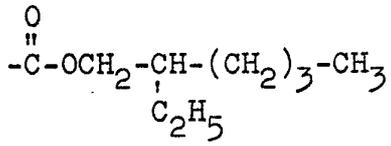
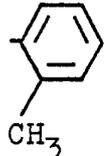
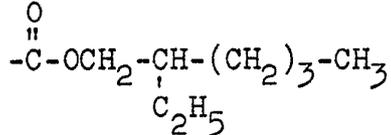
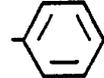
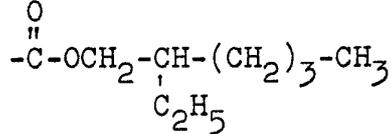
³⁵ Die mit den Farbstoffen auf Baumwolle und Baumwolle-Polyester-Mischfasern erhaltenen Farbtöne sind in der rechten Spalte angegeben.

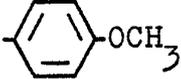
Beispiel	Farbton	Beispiel	Farbton	Beispiel	Farbton
57	blau	59	blau	60	blau
58	blau				



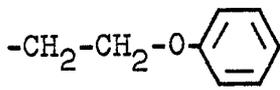
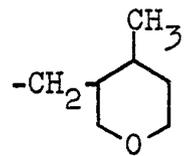
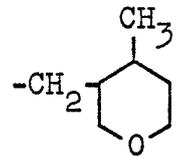
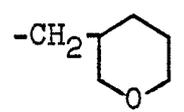
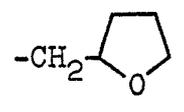
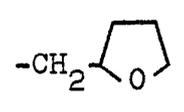
Beispiel	Y	X	Farbton auf Baumwolle und Baumwolle-Polyester
4	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$	blau
5	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	blau
6	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$	blau
7	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	blau
8	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$	blau
9	C_6H_5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$	blau
10	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$	blau
11	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	blau

Beispiel	Y	X	Farbton auf Baum- wolle und Baum- wolle-Polyester
12		$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-NH-}$ 	türkis
13		$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-CHCl}_2$	blau
14		$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-OCH}_3$	blau
15		$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-OC}_2\text{H}_5$	blau
16		$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-}$ 	grünstichig blau
17		$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-}$ 	blau
18		$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-CH-CH}_3$ CH_3	blau
19		$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-CH-}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ C_2H_5	blau
20		$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-OC}_4\text{H}_9$	rotstichiges blau
21		$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-}$ 	grünstichiges blau

Beispiel	Y	X	Farbton auf Baumwolle und Baumwolle-Polyester
22			grünstichig blau
23			blau
24			blau
25			blau
26			rotstichig blau
27			türkis
28			rotstichig blau
29			blau
30			blau

Beispiel	Y	X	Farbton auf Baumwolle und Baumwolle-Polyester
31		$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-OCH}_3$	rotstichig blau
32	$\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$	$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{-CH}_3$	rotstichig blau
33	$\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$	$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-CH}_3$	blau
34	$\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{-CH}_3$	$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-OCH}_2\text{-CH}_2\text{-OCH}_3$	blau
35	$\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{-CH}_3$	$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-OC}_4\text{H}_9$	blau
36	$\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$	$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{(NO}_2\text{)}$	rotstichig blau
37	$\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$	$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{(CH}_3\text{)}$	grünstichig blau
38	$\text{-(CH}_2)_{12}\text{-CH}_3$	$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-C}_6\text{H}_5$	blau
39	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$	$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$	blau
40	$\text{-(CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-}\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{(CH}_2)_3\text{-CH}_3$	$\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-CH}_3$	blau

Beispiel	Y	X	Farbton auf Baum- wolle und Baum- wolle-Polyester
41	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	blau
42	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	blau
43	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	blau
44	$-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_4\text{H}_9$	blau
45	$-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl}$	blau
46	$-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	grünstichig blau
47	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2)$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	blau
48	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	grünstichig blau
49	C_6H_{11}	$-\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$	blau
50	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_4\text{H}_9$	blau

Beispiel	Y	X	Farbton auf Baum- wolle und Baum- wolle-Polyester
51		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	blau
52		$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \end{array}$	rotstichig blau
53		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \end{array}$	grünstichig blau
54		$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ -\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	blau
55		$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad \\ -\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \end{array}$	blau
56		$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \quad \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \end{array}$	blau

Beispiel	Y	X	Farbton auf Baumwolle und Baumwolle- Polyester
----------	---	---	---

