



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

**PATENT** A5

11

**640 556**

21 Gesuchsnummer: 2455/79

73 Inhaber:  
Sandoz AG, Basel

22 Anmeldungsdatum: 15.03.1979

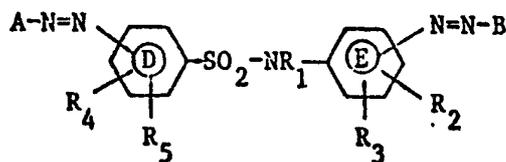
24 Patent erteilt: 13.01.1984

45 Patentschrift  
veröffentlicht: 13.01.1984

72 Erfinder:  
Herbert Holliger, Allschwil

**54 Metallisierbare und metallisierte Azoverbindungen, deren Herstellung und Verwendung.**

57 Die neuen monometallisierbaren Azoverbindungen entsprechen der Formel



und  $R_5$  Wasserstoff, Chlor, Brom oder  $C_{1-4}$ -Alkyl oder -Alkoxy

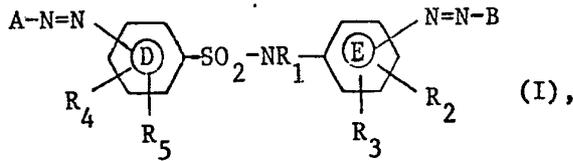
bedeuten, wobei nur eine der beiden an die Reste A und B gebundenen Azogruppen metallisierbar ist, das Molekül, ausser einer gegebenenfalls als metallisierbarer Substituent vorhandenen Carboxygruppe, mindestens eine wasserlösliche machende Gruppe enthält. Neu sind ebenfalls die entsprechenden Metallkomplexe.

Sie eignen zum Färben von entsprechenden Substraten, insbesondere Leder, sowie die mit den erfindungsgemässen Farbstoffen gefärbten Materialien.

- worin A den Rest einer Kupplungskomponente,  
B den Rest einer Diazo- oder Kupplungskomponente,  
 $R_1$  Wasserstoff, gegebenenfalls durch Phenyl oder Carboxy substituiertes  $C_{1-4}$ -Alkyl oder durch Phenoxy,  $C_{1-4}$ -Alkoxy, Chlor oder Hydroxy substituiertes  $C_{2-4}$ -Alkyl,  
 $R_2$  Wasserstoff, Carboxy oder Hydroxy, wenn B der Rest einer Kupplungskomponente ist, oder Hydroxy oder  $-NH_2$ , wenn B der Rest einer Diazokomponente ist,  
 $R_3$  Wasserstoff, Chlor,  $C_{1-4}$ -Alkyl,  $C_{1-4}$ -Alkoxy oder, wenn B der Rest einer Kupplungskomponente ist, auch  $-SO_3H$ ,  $-NO_2$  oder  $-CN$ ,  
 $R_4$  Wasserstoff, Hydroxy,  $-COOH$  oder  $C_{1-4}$ -Alkoxy

## PATENTANSPRÜCHE

## 1. Monometallisierbare Verbindungen der Formel



worin

A den Rest einer Kupplungskomponente,

B den Rest einer Diazo- oder Kupplungskomponente,

R<sub>1</sub> Wasserstoff, gegebenenfalls durch Phenyl oder Carboxy substituiertes C<sub>1-4</sub>-Alkyl oder durch Phenoxy, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, Chlor oder Hydroxy substituiertes C<sub>2-4</sub>-Alkyl,

R<sub>2</sub> Wasserstoff, Carboxy oder Hydroxy, wenn B der Rest einer Kupplungskomponente ist, oder Hydroxy oder -NH<sub>2</sub>, wenn B der Rest einer Diazokomponente ist,

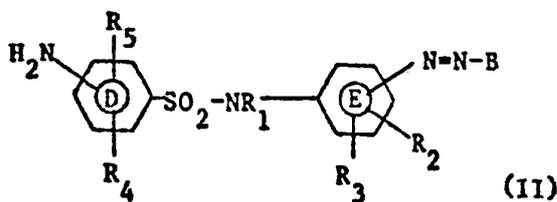
R<sub>3</sub> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1-4</sub>-Alkyl, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy oder, wenn B der Rest einer Kupplungskomponente ist, auch -SO<sub>3</sub>H, -NO<sub>2</sub> oder -CN,

R<sub>4</sub> Wasserstoff, Hydroxy, -COOH oder C<sub>1-4</sub>-Alkoxy und

R<sub>5</sub> Wasserstoff, Chlor, Brom oder C<sub>1-4</sub>-Alkyl oder -Alkoxy bedeuten, wobei nur eine der beiden an die Reste A und B gebundenen Azogruppen metallisierbar ist, das Molekül, ausser einer gegebenenfalls als metallisierbarer Substituent vorhandenen Carboxygruppe, mindestens eine wasserlöslich machende Gruppe enthält, und deren Metallkomplexe.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, die als wasserlöslich machenden Substituenten mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und in Form der freien Säure oder deren Salze vorliegen können.

3. Verfahren zur Herstellung von monometallisierbaren Verbindungen der Formel (I) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazoverbindung aus einem Amin der Formel

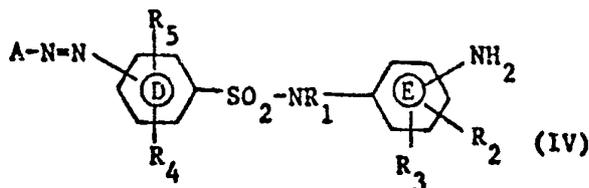


auf eine Kupplungskomponente der Formel



kuppelt.

4. Verfahren zur Herstellung von monometallisierbaren Verbindungen der Formel (I) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazoverbindung aus einem Amin der Formel



auf eine Kupplungskomponente der Formel

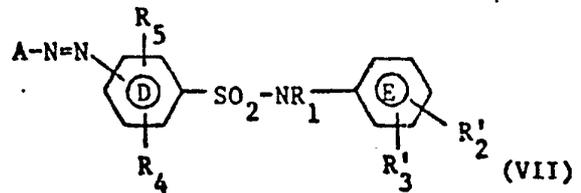


kuppelt.

5. Verfahren zur Herstellung von monometallisierbaren Verbindungen der Formel (I) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazoverbindung aus einem Amin der Formel



auf eine Verbindung der Formel

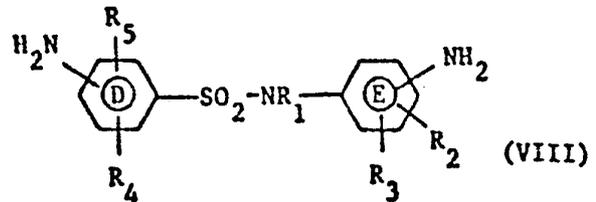


worin

R<sub>2</sub>' -OH oder -NH<sub>2</sub> und

R<sub>3</sub>' Wasserstoff, Chlor, C<sub>1-4</sub>-Alkyl oder Alkoxy bedeuten, kuppelt.

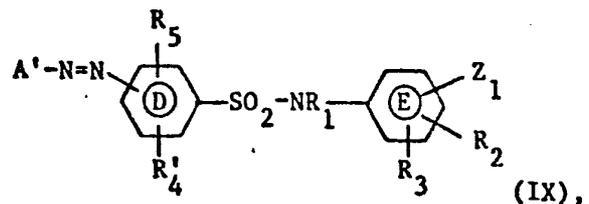
6. Verfahren zur Herstellung von monometallisierbaren Verbindungen der Formel (I) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Bis-diazoverbindungen aus einem Diamin der Formel



auf eine Kupplungskomponente der Formel (III) gemäss Anspruch 3 und auf eine Kupplungskomponente der Formel (V) gemäss Anspruch 4 kuppelt.

7. Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (I) oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel (I) metallisiert.

8. Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man entweder ausgehend von einem Metallkomplex, worin mindestens einer der Komplexbildner der Formel



entspricht, worin

Z<sub>1</sub> Wasserstoff, -NH<sub>2</sub>, -NH-Acyl oder -NO<sub>2</sub>,

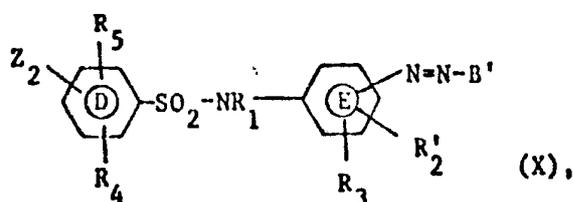
Acyl den Acylrest einer aliphatischen C<sub>1-4</sub>-Carbonsäure und

R<sub>4</sub>' Hydroxy oder Carboxy

bedeuten und A' der Rest einer Kupplungskomponente ist, der einen metallisierbaren Substituenten in ortho-Stellung zur -N=N-Gruppe enthält, wobei der Rest A'-N=N- ortho-ständig zu R<sub>4</sub>' ist, oder von einem Gemisch solcher Metallkomplexe, die Diazoverbindung aus einem Amin der Formel (VI) oder aus einem Gemisch solcher Diazoverbindungen auf solche der obigen Metallkomplexe kuppelt, worin Z<sub>1</sub> Wasserstoff bedeutet, oder, wenn Z<sub>1</sub> nicht Wasserstoff bedeutet,

nötigenfalls nach Umwandlung in  $\text{NH}_2$ , dieses diazotiert und auf eine Kupplungskomponente der Formel (V) oder auf ein Gemisch solcher Kupplungskomponenten kuppelt.

9. Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Metallkomplex aus einer Verbindung der Formel

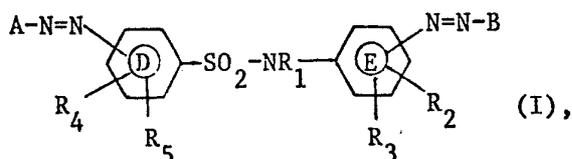


worin

$Z_2$   $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}$ -Acyl oder  $-\text{NO}_2$  bedeuten und  $-\text{B}'$  der Rest einer Diazo- oder Kupplungskomponente ist, der in ortho-Stellung zur  $-\text{N}=\text{N}$ -Gruppe einen metallisierbaren Substituenten enthält, und der Rest  $-\text{N}=\text{N}-\text{B}'$  ortho-ständig zu  $\text{R}'_2$  ist, nötigenfalls nach Umwandlung von  $Z_2 \neq \text{NH}_2$  in  $\text{NH}_2$ , diazotiert und auf eine Kupplungskomponente der Formel (III) kuppelt.

10. Verwendung von Metallkomplexen gemäss Anspruch 1 zum Färben von nicht-textilen hydrophilen Substraten.

Gegenstand der Erfindung sind monometallisierbare Verbindungen der Formel



worin

A den Rest einer Kupplungskomponente,  
 B den Rest einer Diazo- oder Kupplungskomponente,  
 $\text{R}_1$  Wasserstoff, gegebenenfalls durch Phenyl oder Carboxy substituiertes  $\text{C}_{1-4}$ -Alkyl oder durch Phenoxy,  $\text{C}_{1-4}$ -Alkoxy, Chlor oder Hydroxy substituiertes  $\text{C}_{2-4}$ -Alkyl,  
 $\text{R}_2$  Wasserstoff, Carboxy oder Hydroxy, wenn B der Rest einer Kupplungskomponente ist, oder Hydroxy oder  $-\text{NH}_2$ , wenn B der Rest einer Diazokomponente ist,  
 $\text{R}_3$  Wasserstoff, Chlor,  $\text{C}_{1-4}$ -Alkyl,  $\text{C}_{1-4}$ -Alkoxy oder, wenn B der Rest einer Kupplungskomponente ist, auch  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{NO}_2$  oder  $-\text{CN}$ ,  
 $\text{R}_4$  Wasserstoff, Hydroxy,  $-\text{COOH}$  oder  $\text{C}_{1-4}$ -Alkoxy und  
 $\text{R}_5$  Wasserstoff, Chlor, Brom oder  $\text{C}_{1-4}$ -Alkyl oder -Alkoxy bedeuten, wobei nur eine der beiden an die Reste A und B gebundenen Azogruppen metallisierbar ist, das Molekül, ausser einer gegebenenfalls als metallisierbarer Substituent vorhandenen Carboxygruppe, mindestens eine wasserlöslich machende Gruppe enthält, und deren Metallkomplexe.

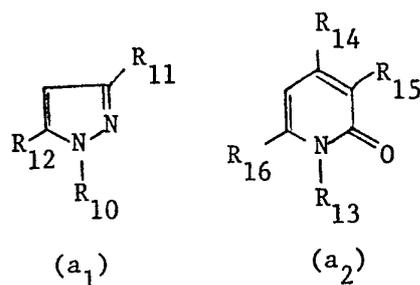
Monometallisierbar bedeutet hier, dass nur eine der beiden an die Benzolringe D und E gebundenen Azogruppen zusammen mit zwei Substituenten in ortho- und ortho'-Stellung dazu als dreizähliger Komplexbildner zur Metallkomplexbildung befähigt ist, d.h. insbesondere, dass in den beiden ortho- und ortho'-Stellungen zur Azogruppe metallisierbare Substituenten vorhanden sind, vornehmlich Hydroxy, Carboxy und/oder Amino, oder Substituenten, die in solche metallisierbare Substituenten vor oder während der Metal-

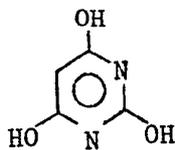
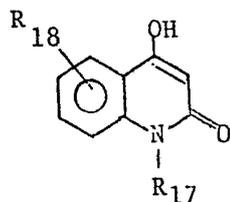
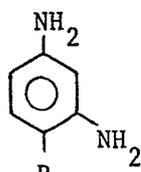
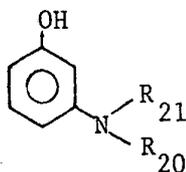
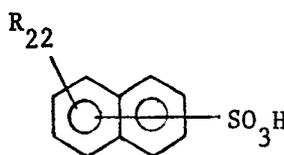
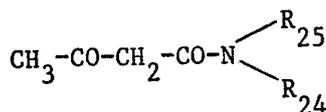
lisierung überführbar sind; solche sind z.B. ein Chloratom, eine Methoxygruppe oder auch ein Wasserstoffatom, insbesondere wenn in der anderen der beiden ortho- und ortho'-Stellungen eine Hydroxygruppe vorhanden ist, wobei Wasserstoff nur im Falle einer oxydativen Kupferung in Frage kommt; solche Substituenten wie Chlor und Methoxy werden vor oder während der Metallisierung in Hydroxygruppen übergeführt. Der Begriff monometallisierbar umfasst auch den Fall, in dem in den beiden ortho- und ortho'-Stellungen zu einer der beiden Azogruppen direkt metallisierbare Substituenten vorhanden sind (vornehmlich Hydroxy, Amino und Carboxy), während in den ortho- und ortho'-Stellungen zur anderen Azogruppe höchstens solche Substituenten vorhanden sind, wovon mindestens einer erst nach einer Umsetzung ein metallisierbarer Substituent werden kann, wie z.B. das oben erwähnte Chlor oder die Methoxygruppe oder noch das Wasserstoffatom, so dass die Metallisierung selektiv nur an einer Azogruppe durchgeführt werden kann. Vorzugsweise befinden sich in den ortho- und ortho'-Stellungen zur metallisierbaren Azogruppe Hydroxy-, Carboxy- und/oder Aminogruppen, wovon vor allem Hydroxy bevorzugt ist. Insbesondere bedeutet mindestens einer der beiden Substituenten  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_4$  einen metallisierbaren Substituenten, und zwar  $\text{R}_2$  Hydroxy, Carboxy oder Amino und/oder  $\text{R}_4$  Hydroxy oder Carboxy.

Ist  $-\text{B}$  der Rest einer Diazokomponente, d.h. der Rest der Diazoverbindung aus einem diazotierbaren Amin  $\text{B}-\text{NH}_2$ , so kann dies ein beliebiges diazotierbares Amin sein, vorzugsweise der Naphthalin- oder Benzolreihe. Die Kupplungskomponentenreste  $-\text{A}$  und  $-\text{B}$  von Kupplungskomponenten  $\text{H}-\text{A}$  und  $\text{H}-\text{B}$  können Reste beliebiger kupplungsfähiger Verbindungen sein, im wesentlichen Reste von aromatisch-carbocyclischen oder aromatisch-heterocyclischen Kupplungskomponenten oder von methylenaktiven nicht-cyclischen Kupplungskomponenten; vorteilhaft sind die Kupplungskomponenten solche der Benzol-, Naphthalin-, Pyrazolon-, 5-Aminopyrazol-, Pyrimidon-, Oxichinolin- oder Pyridonreihe oder aus der Reihe der Acetoacetylverbindungen (Acetessigsäure, Acetessigsäureester und Acetessigsäureamide). Vorteilhaft enthalten A und B jeweils nicht mehr als drei aromatische Ringe, vorzugsweise nicht mehr als zwei aromatische Ringe.

Die im Molekül vorkommenden wasserlöslich machenden Gruppen sind vorteilhaft Carboxy- oder Sulfonsäuregruppen, wobei die Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise mindestens eine Sulfonsäuregruppe, insbesondere 1 bis 2 Sulfonsäuregruppen enthalten. Die Carboxy- und insbesondere die Sulfogruppen können in Form der freien Säure oder vorzugsweise in Salzform vorliegen; als salzbildende Kationen kommen beliebige bei anionischen Farbstoffen übliche Kationen in Betracht, insbesondere Ammonium- und Alkalimetallkationen, vorzugsweise Lithium, Kalium und insbesondere Natrium.

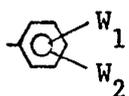
Bevorzugte Kupplungskomponenten  $\text{H}-\text{A}$  und  $\text{H}-\text{B}$  entsprechen den folgenden Formeln



(a<sub>3</sub>)(a<sub>4</sub>)(a<sub>5</sub>)(a<sub>6</sub>)(a<sub>7</sub>)(a<sub>8</sub>)(a<sub>9</sub>)

worin

R<sub>10</sub> Wasserstoff oder einen Rest der Formel

(b<sub>1</sub>)

oder

(b<sub>2</sub>)

W<sub>1</sub> Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, -CN, -NO<sub>2</sub>, -COOH, SO<sub>2</sub>NW<sub>3</sub>W<sub>4</sub> oder -SO<sub>3</sub>H,

W<sub>2</sub> Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy oder Carboxy,

W<sub>3</sub> und W<sub>4</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1-4</sub>-Alkyl oder durch Hydroxy oder C<sub>1-4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>2-4</sub>-Alkyl,

R<sub>11</sub> C<sub>1-4</sub>-Alkyl, Phenyl, -COOH oder -CONW<sub>3</sub>W<sub>4</sub>,

R<sub>12</sub> -OH oder -NH<sub>2</sub>,

R<sub>13</sub> Wasserstoff, -NH<sub>2</sub>, Phenylamino, einen Rest der Formel (b<sub>1</sub>) oder (b<sub>2</sub>), C<sub>1-8</sub>-Alkyl, C<sub>6-9</sub>-Cycloalkyl, Carboxy-(C<sub>1-4</sub>-Alkyl) oder C<sub>2-4</sub>-Alkyl substituiert durch Hydroxy, Methoxy, Äthoxy, Chlor oder SO<sub>3</sub>H,

R<sub>14</sub> Wasserstoff, Hydroxy, Methyl, Carboxy, Phenyl oder -CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H,

R<sub>15</sub> Wasserstoff, Carboxy, Sulfo, -CO-CH<sub>3</sub> oder -CN,

R<sub>16</sub> Wasserstoff, Hydroxy oder Methyl,

R<sub>17</sub> Wasserstoff oder C<sub>1-4</sub>-Alkyl,

R<sub>18</sub> Wasserstoff oder Chlor,

R<sub>19</sub> Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Carboxy oder Sulfo,

R<sub>20</sub> und R<sub>21</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1-4</sub>-Alkyl, -CH<sub>2</sub>-COOH, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH,

R<sub>22</sub> -OH oder -NH<sub>2</sub>,

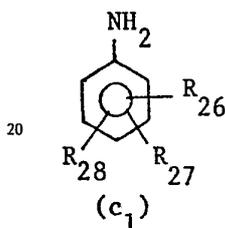
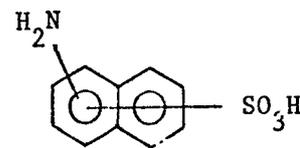
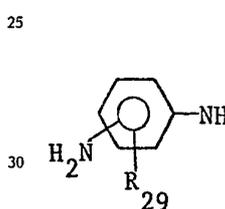
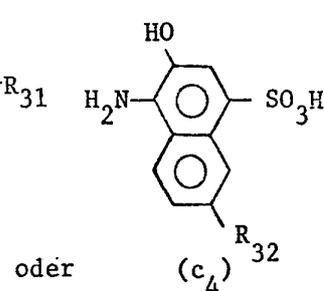
R<sub>23</sub> Wasserstoff oder Carboxy,

R<sub>24</sub> Wasserstoff oder C<sub>1-4</sub>-Alkyl und

R<sub>25</sub> C<sub>1-8</sub>-Alkyl, C<sub>6-9</sub>-Cycloalkyl oder einen Rest der Formel (b<sub>1</sub>) oder (b<sub>2</sub>)

bedeuten, wobei mindestens eines der Symbole R<sub>14</sub> und R<sub>16</sub> Hydroxy bedeutet.

Ist B- der Rest einer Diazoverbindung aus einem Amin B-NH<sub>2</sub>, dann kommen vorzugsweise als Amine B-NH<sub>2</sub> solche folgender Formeln in Betracht:

(c<sub>1</sub>)(c<sub>2</sub>)(c<sub>3</sub>)(c<sub>4</sub>)

worin

R<sub>26</sub> Wasserstoff, Methoxy, Carboxy oder Hydroxy, R<sub>27</sub> Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, -NO<sub>2</sub> oder -SO<sub>3</sub>H,

R<sub>28</sub> Wasserstoff, Chlor, Methyl, -CN, Carboxy, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>2</sub>NW<sub>3</sub>W<sub>4</sub> oder -NHCOCH<sub>3</sub>,

R<sub>29</sub> Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy oder -SO<sub>3</sub>H,

R<sub>30</sub> Wasserstoff oder -NO<sub>2</sub>,

R<sub>31</sub> Wasserstoff, -NO<sub>2</sub> oder -SO<sub>3</sub>H und

R<sub>32</sub> Wasserstoff oder -NO<sub>2</sub>

bedeuten.

Steht in der Formel (a<sub>4</sub>) R<sub>18</sub> für Chlor, so befindet sich dieses vorzugsweise in der 6-Stellung des Chinolinkernes. Die Sulfogruppe in der Formel (a<sub>7</sub>) kann sich in einer beliebigen

Stellung des Naphthalinringes befinden, vorzugsweise aber nicht in ortho zu R<sub>22</sub>. R<sub>23</sub> befindet sich vorzugsweise in der 3-

Stellung des Naphthalinringes.

Entspricht B-NH<sub>2</sub> der Formel (c<sub>1</sub>) und soll die Diazokomponente an der Komplexbildung teilnehmen, dann befindet

sich R<sub>26</sub> in ortho-Stellung zu NH<sub>2</sub>. In der Formel (c<sub>2</sub>) kann

sich die Sulfogruppe in einer beliebigen Stellung des Naphthalinkernes befinden, vorzugsweise aber nicht in ortho zur

Aminogruppe. In der Formel (c<sub>3</sub>) ist die primäre Aminogruppe bevorzugt meta- oder paraständig zur sekundären

Aminogruppe; bedeuten beide Symbole R<sub>30</sub> und R<sub>31</sub> nicht

Wasserstoff, dann sind sie vorteilhaft meta- oder paraständig zueinander, bevorzugt ist einer aber paraständig zu -NH-

Im allgemeinen sind von den im Molekül als Substituenten an aromatischen Carbocyclen vorkommenden Alkyl- und

Alkoxygruppen die niedrigeren Vertreter bevorzugt, vor allem

Äthyl und Methyl bzw. Äthoxy und Methoxy.

Cycloalkyl steht vorzugsweise für Cyclohexyl, das gegebenenfalls alkylsubstituiert ist, vorteilhaft für Cyclohexyl, das

gegebenenfalls eine bis drei Methylgruppen als Substituenten trägt, insbesondere für unsubstituiertes Cyclohexyl.

Das Symbol  $R_{10}$  steht vorzugsweise für einen Rest der Formel (b<sub>1</sub>).

Das Symbol  $W_1$  steht vorzugsweise für Wasserstoff oder Sulfo.

Das Symbol  $W_2$  steht vorzugsweise für Wasserstoff.

Die Symbole  $W_3$  und  $W_4$  stehen, unabhängig voneinander, vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl.

Das Symbol  $R_{11}$  steht vorzugsweise für Methyl oder Carboxy, insbesondere für Methyl.

Das Symbol  $R_{12}$  steht vorzugsweise für Hydroxy.

Das Symbol  $R_{13}$  steht vorzugsweise für Wasserstoff,  $C_{1-4}$ -Alkyl, Cyclohexyl oder einen Rest der Formel (b<sub>1</sub>), insbesondere für Wasserstoff oder Butyl.

Das Symbol  $R_{14}$  steht vorzugsweise für Methyl.

Das Symbol  $R_{15}$  steht vorzugsweise für Nitril.

Das Symbol  $R_{16}$  steht vorzugsweise für Hydroxy.

Das Symbol  $R_{17}$  steht vorzugsweise für Wasserstoff.

Das Symbol  $R_{18}$  steht vorzugsweise für Wasserstoff.

Das Symbol  $R_{19}$  steht vorzugsweise für Methyl oder Sulfo.

Die Symbole  $R_{20}$  und  $R_{21}$  haben vorzugsweise untereinander die gleiche Bedeutung und stehen bevorzugt für Carboxymethyl, Carboxyäthyl oder Hydroxyäthyl.

Das Symbol  $R_{22}$  steht vorzugsweise für Hydroxy.

Das Symbol  $R_{23}$  steht vorzugsweise für Wasserstoff.

Das Symbol  $R_{24}$  steht vorzugsweise für Wasserstoff.

Das Symbol  $R_{25}$  steht vorzugsweise für einen Rest der Formel (b<sub>1</sub>).

Das Symbol  $R_{26}$  steht vorzugsweise für Wasserstoff und Hydroxy.

Das Symbol  $R_{27}$  steht vorzugsweise für Wasserstoff, Nitro oder Sulfo.

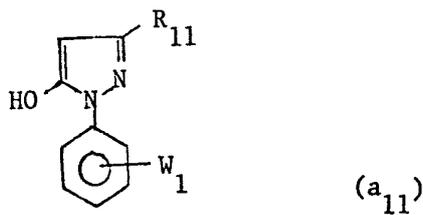
Das Symbol  $R_{28}$  steht vorzugsweise für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Carboxy oder Nitro.

Das Symbol  $R_{29}$  steht vorzugsweise für Wasserstoff, Methyl oder Sulfo.

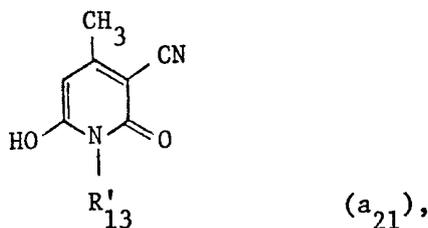
Die Symbole  $R_{30}$  und  $R_{31}$  haben vorzugsweise eine von  $R_{29}$  verschiedene Bedeutung.

Das Symbol  $R_{32}$  steht vorzugsweise für Nitro.

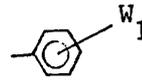
Unter den Kupplungskomponenten sind allgemein diejenigen bevorzugt, die mindestens eine zur Kupplungsstelle ortho-ständige Hydroxygruppe enthalten; bevorzugte Verbindungen der Formel (a<sub>1</sub>) entsprechen der Formel



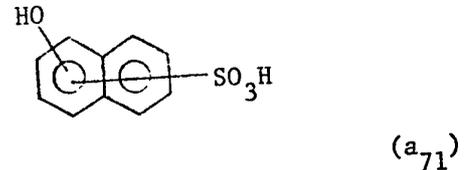
wovon insbesondere diejenigen bevorzugt sind, worin  $W_1$  Wasserstoff oder die Sulfogruppe bedeutet und  $R_{11}$  für Carboxy oder vorzugsweise Methyl steht. Bevorzugte Verbindungen der Formel (a<sub>2</sub>) entsprechen der Formel



worin  $R_{13}'$  Wasserstoff,  $C_{1-4}$ -Alkyl, Cyclohexyl oder einen Rest der Formel



bedeutet, wovon diejenigen besonders bevorzugt sind, worin  $R_{13}'$  Wasserstoff oder Butyl bedeutet. Bevorzugte Verbindungen der Formel (a<sub>7</sub>) entsprechen der Formel



worin die Sulfogruppe sich in einer beliebigen Stellung des Naphthalinkernes, vorzugsweise aber nicht in ortho-Stellung zur Hydroxygruppe befindet. Bevorzugte Verbindungen der Formel (a<sub>71</sub>) sind 1-Hydroxynaphthalin-3-, -4- oder -5-sulfonsäure und 2-Hydroxynaphthalin-4-, -6- oder -7-sulfonsäure, wovon 2-Hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure besonders bevorzugt ist.

Weiter bevorzugte Kupplungskomponenten -A und -B sind Reste von Verbindungen H-A und H-B der Formeln (a<sub>11</sub>), (a<sub>21</sub>), (a<sub>3</sub>), (a<sub>6</sub>), (a<sub>71</sub>) und (a<sub>8</sub>), wovon insbesondere (a<sub>11</sub>), (a<sub>21</sub>), und (a<sub>71</sub>), vor allem (a<sub>11</sub>), bevorzugt sind.

Das Symbol  $R_1$  steht vorteilhaft für Wasserstoff, Methyl oder Äthyl, vorzugsweise für Wasserstoff.

Das Symbol  $R_3$  steht vorteilhaft für Wasserstoff, Chlor,  $C_{1-4}$ -Alkyl oder die Sulfogruppe, vorzugsweise für Wasserstoff.

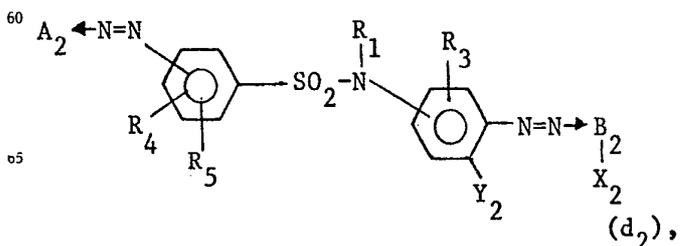
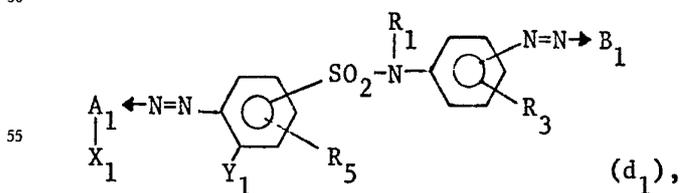
Das Symbol  $R_5$  steht vorzugsweise für Wasserstoff, Chlor oder  $C_{1-4}$ -Alkyl, vorzugsweise für Wasserstoff.

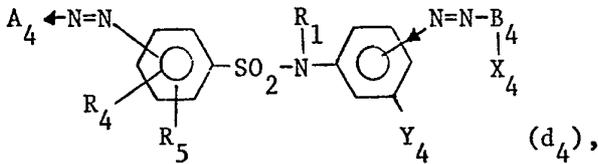
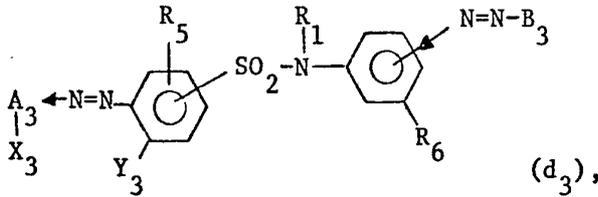
Von den Symbolen  $R_2$  und  $R_4$  steht vorzugsweise eines für Wasserstoff und das andere für Hydroxy; bevorzugt steht  $R_4$  für Hydroxy, während  $R_2$  Wasserstoff bedeutet.

Die Substituenten  $R_2$  bis  $R_5$  und die Kupplungs- und gegebenenfalls Diazokomponenten sind jeweils so zu wählen, dass die Metallisierung nur an einer der beiden Azogruppen bzw. selektiv nur an einer der beiden Azogruppen stattfinden kann.

Die Reste A-N=N- und B-N=N- befinden sich jeweils vorzugsweise in meta- bzw. para-Stellung zur Sulfonamidgruppe.

Bevorzugte Komplexbildner der Formel (I) entsprechen den Formeln





worin

- X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> und X<sub>3</sub> -OH oder -NH<sub>2</sub> in ortho-Stellung zur Kupplungsstellung, vorzugsweise -OH,
- X<sub>4</sub> -OH oder -COOH in ortho-Stellung zur metallisierbaren Azogruppe, vorzugsweise -OH,
- Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> und Y<sub>3</sub> -OH oder -COOH, vorzugsweise -OH,
- Y<sub>4</sub> OH oder -NH<sub>2</sub>, vorzugsweise -OH,
- R<sub>6</sub> -OH oder -NH<sub>2</sub>, vorzugsweise -OH,

A<sub>1</sub>-, A<sub>2</sub>-, A<sub>3</sub>-, A<sub>4</sub>-, B<sub>1</sub>- und B<sub>2</sub>-



Reste von Kupplungskomponenten, wie oben für A- und B-definiert und

B<sub>3</sub>- und B<sub>4</sub>-



Reste von Diazokomponenten, die den diazotierbaren Aminen B<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub> und B<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>

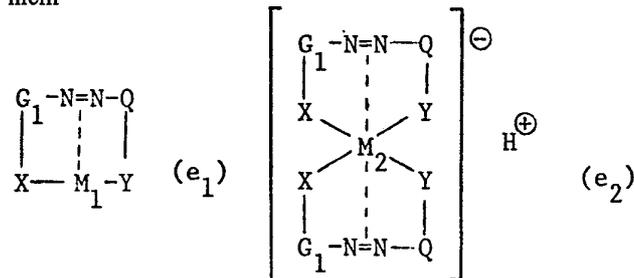


entsprechen und wie oben zu B- bzw. B-NH<sub>2</sub> definiert sind, bedeuten.

Von den Verbindungen der Formeln (d<sub>1</sub>) bis (d<sub>4</sub>) sind diejenigen der Formeln (d<sub>1</sub>) und (d<sub>2</sub>) und vor allem der Formel (d<sub>1</sub>) bevorzugt.

In diesen Formeln sind von den Symbolen R<sub>1</sub> bis R<sub>5</sub> und von den Diazo- bzw. Kupplungskomponenten diejenigen bevorzugt, wie oben beschrieben.

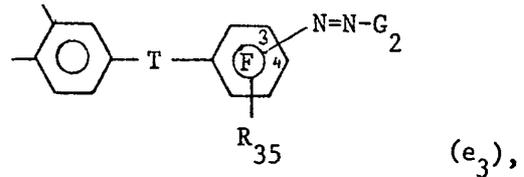
Als komplexbildende Metalle kommen beliebige Metalle in Frage, wie sie zur Komplexbildung in 1:1- und 1:2-Metallkomplexfarbstoffen, insbesondere anionischen Metallkomplexfarbstoffen üblich sind, vornehmlich Kupfer, Nickel, Chrom, Kobalt und Eisen, wovon Kupfer, Chrom und Kobalt, vor allem aber Kobalt bevorzugt sind. Bevorzugte erfindungsgemäße Metallkomplexe sind solche, worin beide Symbole A und B in Formel (I) für Reste von Kupplungskomponenten stehen, insbesondere solche, worin die Komplexbildung an der an den Ring D und an A gebundene Azogruppe stattfindet. In den erfindungsgemäßen 1:2-Metallkomplexverbindungen entspricht mindestens einer der Komplexbildner der Formel (I); vorzugsweise sind aber beide Komplexbildner solche, die der Formel (I) entsprechen. Bevorzugte erfindungsgemäße Metallkomplexe entsprechen den Formeln



worin

Q einen zweiwertigen Rest der Formel

5



10

T einen zweiwertigen Rest der Formel -SO<sub>2</sub>-NR<sub>1</sub>- (e<sub>4</sub>),

M<sub>1</sub> Nickel oder vorzugsweise Kupfer,

M<sub>2</sub> Eisen, Chrom oder Kobalt, vorzugsweise Chrom oder Kobalt, insbesondere Kobalt,

-G<sub>1</sub>-X- den Rest einer Kupplungskomponente HG<sub>1</sub>-XH und

15

G<sub>2</sub> den Rest einer Kupplungskomponente H-G<sub>2</sub>

bedeuten, HX- eine der Bedeutungen von X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> hat, HY

eine der Bedeutungen von Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> hat, HG<sub>1</sub>-XH der

20 Bedeutung von HA<sub>1</sub>-X<sub>1</sub> oder HB<sub>2</sub>-X<sub>2</sub> entspricht, H-G<sub>2</sub> der

Bedeutung von H-B<sub>1</sub> oder H-A<sub>2</sub> entspricht und R<sub>35</sub> eine der

Bedeutungen von R<sub>3</sub> hat, wenn das Brückenglied T durch den

Stickstoff an den Benzolring F gebunden ist, oder eine der

25 Bedeutungen von R<sub>5</sub> hat, wenn das Brückenglied T durch den

Schwefel an den Benzolring F gebunden ist und der Rest

-N=N-G<sub>2</sub> meta- oder para-ständig zu T ist.

30

Von den Metallkomplexen der Formeln (e<sub>1</sub>) und (e<sub>2</sub>) sind

besonders diejenigen bevorzugt, worin G<sub>1</sub>-X und G<sub>2</sub> Reste

von Kupplungskomponenten der Formeln (a<sub>1</sub>) bis (a<sub>9</sub>) sind,

35

insbesondere der Formeln (a<sub>11</sub>), (a<sub>21</sub>), (a<sub>3</sub>), (a<sub>6</sub>), (a<sub>71</sub>) und (a<sub>8</sub>);

im Rest der Formel (e<sub>3</sub>) steht R<sub>35</sub> vorzugsweise für Wasser-

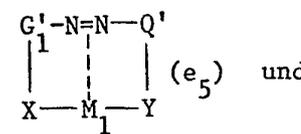
stoff und im Brückenglied der Formel (e<sub>4</sub>) steht R<sub>1</sub> vorzugs-

weise für Wasserstoff. Besonders bevorzugte Metallkomplexe

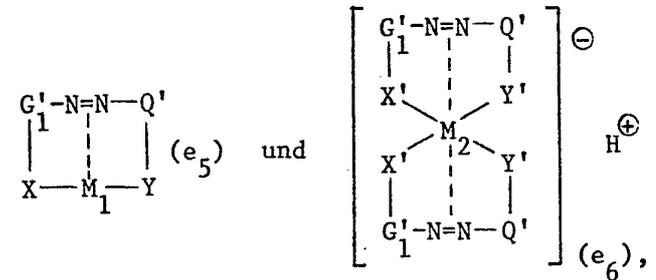
35

der Formeln (e<sub>1</sub>) und (e<sub>2</sub>) entsprechen den Formeln

40



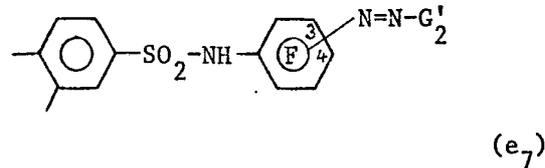
und



worin

Q' einen Rest der Formel

50



55

und

G<sub>1</sub>'-X' und G<sub>2</sub>' Reste von Kupplungskomponenten der

Formeln (a<sub>11</sub>), (a<sub>21</sub>), (a<sub>3</sub>), (a<sub>6</sub>), (a<sub>71</sub>) oder (a<sub>8</sub>) sind;

60

besonders bevorzugt entsprechen die Kupplungskomponenten der Formel (a<sub>11</sub>).

In den obigen Formeln (e<sub>2</sub>) und (e<sub>6</sub>) können die beiden

Komplexbildner untereinander gleich oder verschieden sein,

d.h. die beiden Symbole G<sub>1</sub>, die beiden Symbole X, die beiden

65

Symbole Q, die beiden Symbole Y, die beiden Symbole G<sub>1</sub>',

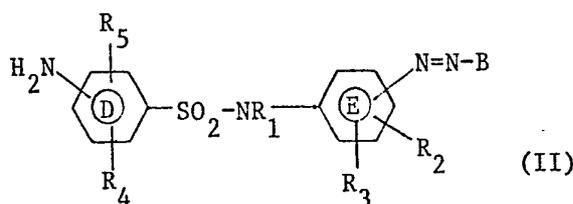
die beiden Symbole X', die beiden Symbole Q' und die

beiden Symbole Y' können jeweils untereinander gleich oder

verschieden sein.

Das Verfahren zur Herstellung der monometallisierbaren Verbindungen der Formel (I) ist dadurch gekennzeichnet, dass man

a) die Diazoverbindung aus einem Amin der Formel

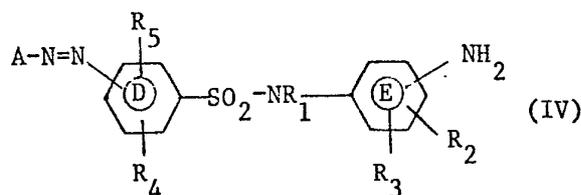


auf eine Kupplungskomponente der Formel



kuppelt oder

b) die Diazoverbindung aus einem Amin der Formel



auf eine Kupplungskomponente der Formel

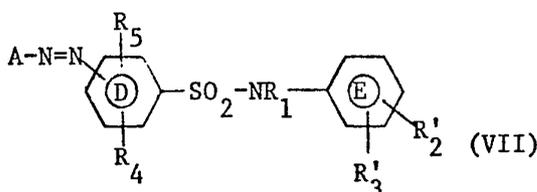


kuppelt oder

c) die Diazoverbindung aus einem Amin der Formel



auf eine Verbindung der Formel

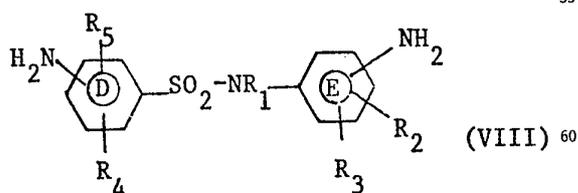


worin

R<sub>2</sub>' -OH oder -NH<sub>2</sub> und

R<sub>3</sub>' Wasserstoff, Chlor, C<sub>1-4</sub>-Alkyl oder Alkoxy bedeuten, kuppelt.

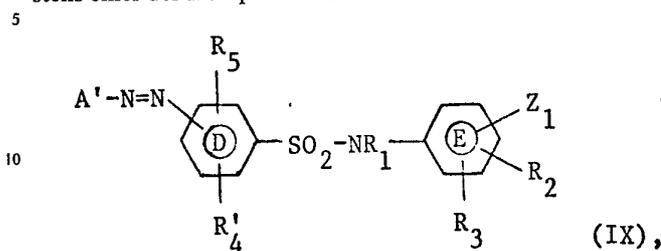
Eine besonders bevorzugte Verfahrensweise besteht darin, dass man die Bis-diazoverbindung aus einem Diamin der Formel



auf eine Kupplungskomponente der Formel (III) und auf eine Kupplungskomponente der Formel (V) kuppelt.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Metallkomplexe ist dadurch gekennzeichnet, dass man

α) eine Verbindung der Formel (I) oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel (I) metallisiert oder β) ausgehend von einem Metallkomplex, worin mindestens einer der Komplexbildner der Formel



entspricht, worin

Z<sub>1</sub> Wasserstoff, -NH<sub>2</sub>, -NH-Acyl oder -NO<sub>2</sub>,

Acyl den Acylrest einer aliphatischen C<sub>1-4</sub>-Carbonsäure und

R<sub>4</sub>' Hydroxy oder Carboxy

bedeuten und A' der Rest einer Kupplungskomponente ist, der einen metallisierbaren Substituenten in ortho-Stellung zur

-N=N-Gruppe enthält, wobei der Rest A'-N=N- ortho-

ständig zu R<sub>4</sub>' ist, oder von einem Gemisch solcher Metall-

komplexe, die Diazoverbindung aus einem Amin der Formel

(VI) oder aus einem Gemisch solcher Diazoverbindungen auf

solche der obigen Metallkomplexe kuppelt, worin Z<sub>1</sub> Wasser-

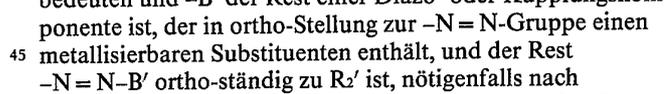
stoff bedeutet, oder, wenn Z<sub>1</sub> nicht Wasserstoff bedeutet,

nötigenfalls nach Umwandlung in NH<sub>2</sub>, dieses diazotiert und

auf eine Kupplungskomponente der Formel (V) oder auf ein

Gemisch solcher Kupplungskomponenten kuppelt oder

γ) den Metallkomplex aus einer Verbindung der Formel



worin

Z<sub>2</sub> -NH<sub>2</sub>, -NH-Acyl oder -NO<sub>2</sub>

bedeuten und -B' der Rest einer Diazo- oder Kupplungskom-

ponente ist, der in ortho-Stellung zur -N=N-Gruppe einen

metallisierbaren Substituenten enthält, und der Rest

-N=N-B' ortho-ständig zu R<sub>2</sub>' ist, nötigenfalls nach

Umwandlung von Z<sub>2</sub> ≠ NH<sub>2</sub> in NH<sub>2</sub> diazotiert und auf eine

Kupplungskomponente der Formel (III) kuppelt.

Wenn in der Formel (IX) nicht Wasserstoff bedeutet,

dann steht es vorzugsweise für -NH<sub>2</sub>. In der Formel (X) steht

Z<sub>2</sub> vorzugsweise für -NH<sub>2</sub>.

Die Verbindungen der Formeln (II), (IV) und (VII) bzw. (IX) und (X) können auf an sich bekannte Weise hergestellt

werden, indem man eine Verbindung der Formel



worin eines von Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> eine Aminogruppe bedeutet, diazo-

(XI), worin  $Z_1$  Wasserstoff bedeutet und  $R_2$  Hydroxy oder Amino bedeutet, kuppelt; wenn das andere der beiden Symbole  $Z_1$  bzw.  $Z_2$  nicht für Amino steht, kann es auf an sich bekannte Weise, wenn es die Nitrogruppe bedeutet, zur Aminogruppe reduziert werden oder, wenn es die Acylaminogruppe bedeutet, zur Aminogruppe hydrolysiert werden. Ausgehend von den Bis-diazoverbindungen aus Diaminen der Formel (VIII) kann auch die Kupplung einseitig durchgeführt werden, insbesondere wenn in ortho-Stellung zu einer der beiden diazotierbaren Aminogruppen sich eine Hydroxygruppe befindet (als  $R_2$  oder  $R_4$ ), während in ortho-Stellung zu anderen Aminogruppe sich keine Hydroxygruppe befindet.

Die verschiedenen Umsetzungen, d.h. Metallisieren, Diazotieren, Kuppeln, Verseifen einer Acylaminogruppe und Reduzieren einer Nitrogruppe erfolgen auf an sich bekannte Weise.

Die Herstellung der Metallkomplexverbindungen erfolgt auf an sich bekannte Weise unter Verwendung der für die Herstellung der 1:1- und 1:2-Metallkomplexverbindungen notwendigen Menge von Metallverbindungen. Die eingesetzte Menge der Metallverbindung ist vorteilhaft im Bereich zwischen der stöchiometrischen Menge und einem bis zu 10%igen Überschuss über die stöchiometrischen Menge, entspricht aber vorzugsweise der stöchiometrischen Menge. Geeignete Kupferverbindungen sind z.B. Kupfer-II-chlorid, -acetat, -formiat oder vorzugsweise -sulfat. Geeignete Nickelverbindungen sind z.B. Nickelformiat, Nickelacetat und Nikkelsulfat. Geeignete Kobaltverbindungen sind z.B. Kobalt-II-formiat, -acetat, -sulfat und -chlorid, vorzugsweise in Gegenwart eines Oxydationsmittels wie z.B. Nitrobenzolsulfonsäure oder Wasserstoffperoxid oder Sauerstoff (Luft), um das komplexgebundene  $Co^{2+}$  zu  $Co^{3+}$  zu oxydieren. Geeignete Chromverbindungen sind z.B. Chromtrioxyd, Chrom-III-fluorid, Chrom-III-sulfat, Chrom-III-formiat, Chrom-III-acetat, Kaliumchrom-III-sulfat und Ammoniumchrom-III-sulfat; auch die Chromate, z.B. Natrium- oder Kaliumchromat bzw. -bichromat, eignen sich in Gegenwart von Reduktionsmitteln für die Metallisierung. Als Eisenverbindungen verwendet man z.B. Eisen-II- oder -III-sulfat oder -nitrat oder Eisentrichlorid.

Die Kupferung erfolgt z.B. in wässrigem Medium unter sauren bis alkalischen Bedingungen, vorteilhaft bei pH-Werten von 4 bis 10, z.B. in Gegenwart von Ammoniak und/oder Natriumacetat bei Temperaturen von Raum- bis Rückflusstemperatur (für die einfache Kupferung vorzugsweise bei 60 bis 100°C, bei der oxydativen Kupferung vorzugsweise bei 30 bis 70°C). Die Metallisierung mit Nickelverbindungen erfolgt z.B. in wässrigem Medium unter sauren bis nahezu neutralen Bedingungen, vorteilhaft bei pH-Werten von 3,5 bis 6, vorzugsweise im Temperaturbereich von 60 bis 100°C.

Die Umsetzung mit einer Eisenverbindung erfolgt zweckmässig in wässrigem Medium, vorteilhaft bei pH-Werten von 3,5 bis 6, vorzugsweise 4 bis 4,5 in der Wärme, vorzugsweise bei Temperaturen von 95°C bis Rückflusstemperatur oder auch bei höheren Temperaturen, z.B. bis 130°C, wenn man unter Druck arbeitet. Für die Herstellung der 1:2-Kobaltkomplexe verfährt man analog, allerdings vorteilhaft bei 30 bis 100°C und bei pH-Werten von 4 bis 14, vorzugsweise 9 bis 13. Für die Herstellung der 1:2-Chromkomplexe kann man analog wie für die Herstellung der Eisenkomplexe verfahren, allerdings vorzugsweise bei pH-Werten zwischen 2 und 6. Verwendet man für die Chromkomplexbildung Chromate oder Bichromate, dann arbeitet man zweckmässig in Gegenwart eines Reduktionsmittels, wie z.B. Glukose.

Die Reduktion einer Nitrogruppe zur Aminogruppe erfolgt auf an sich bekannte Weise, vorteilhaft mit einem Alkalimetallsulfid oder -sulfhydrat unter alkalischen Bedingungen. Auch auf an sich bekannte Weise erfolgt die Versei-

fung einer Acylaminogruppe zur Aminogruppe unter alkalischen Bedingungen in der Wärme.

Auch Diazotieren und Kuppeln erfolgen auf an sich bekannte Weise, so wird vorteilhaft bei niedrigen Temperaturen (z.B. 0 bis 15°C) unter sauren Bedingungen diazotiert; die Kupplung kann z.B. im pH-Bereich von 2 bis 11 und bei Temperaturen von 0 bis 60°C in wässrigem Medium durchgeführt werden, wobei, wenn die Bis-diazoverbindung aus einem Diamin der Formel (VIII) selektiv gekuppelt wird, die erste Kupplung vorzugsweise unter mildereren Bedingungen erfolgt, während die zweite Kupplung unter energischeren Bedingungen durchgeführt werden kann; gegebenenfalls bzw. nötigenfalls kann in Gegenwart eines Kupplungsbeschleunigers gekuppelt werden.

Die Verbindungen der Formel (XI) können auf an sich bekannte Weise durch Acylieren der entsprechenden Aminobenzole mit einem entsprechenden Benzolsulfonsäurederivat, insbesondere mit einem entsprechenden Sulfochlorid hergestellt werden.

Die erhaltenen Verbindungen, insbesondere die Azoverbindungen und die Metallkomplexe, können auf übliche Weise vom Reaktionsgemisch isoliert werden und gewünschtenfalls bzw. nötigenfalls gereinigt werden.

Sind von den 1:2-Chromkomplexen reine asymmetrische Komplexe gewünscht, so können zuerst auf an sich bekannte Weise 1:1-Chromkomplexe hergestellt werden, die anschließend mit einem zweiten Komplexbildner zu einem asymmetrischen 1:2-Chromkomplex umgesetzt werden können. Vorzugsweise werden aber bei verschiedenen Komplexbildnern Mischkomplexe hergestellt, indem zwei oder mehr verschiedene Komplexbildner gleichzeitig mit der entsprechenden 1:2-metallkomplexbildenden Metallverbindung umgesetzt werden. Gewünschtenfalls können auch Mischmetallkomplexe hergestellt werden, indem ein oder mehrere Komplexbildner mit Verbindungen von zwei verschiedenen komplexbildenden Metallen, insbesondere 1:2-komplexbildenden Metallen umgesetzt werden; besonders erwähnenswert sind Mischmetallkomplexe, die Chrom und Kobalt enthalten.

Die erfindungsgemässen Metallkomplexverbindungen enthalten mindestens einen wasserlöslich machenden Substituenten, welcher vorzugsweise eine Carboxy- oder insbesondere eine Sulfogruppe ist; solche säuregruppenhaltige Metallkomplexverbindungen haben in Form der entsprechenden Natriumsalze eine Wasserlöslichkeit von vorzugsweise mindestens 3 g/l bei 60°C.

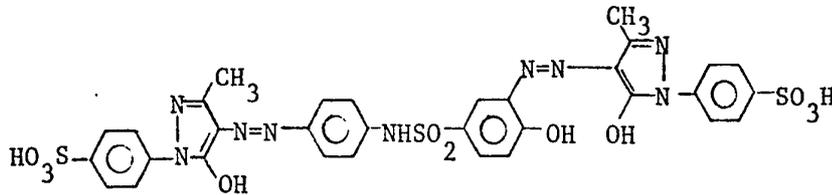
Die erfindungsgemässen Metallkomplexverbindungen haben Farbstoffcharakter und dienen zum Färben von textilen oder nicht-textilen hydrophilen Substraten, insbesondere von mit anionischen Farbstoffen anfärbaren Substraten. Sie können in Form von Präparaten eingesetzt werden, die durch einen Gehalt an erfindungsgemässen Metallkomplexverbindungen, gegebenenfalls neben üblichen Zusätzen wie z.B. Coupagemittel, gekennzeichnet sind.

Als hydrophile Substrate, die mit den erfindungsgemässen Farbstoffen gefärbt werden können, kommen insbesondere mit anionischen Farbstoffen anfärbare Substrate in Betracht, vornehmlich natürlich oder regenerierte Cellulose, natürliches oder synthetisches Polyamid, basisch modifiziertes Polypropylen, Polyurethane und anodisiertes Aluminium. Faserhaltige Substrate können in einer beliebigen Bearbeitungsform vorliegen, z.B. als lose Fasern, Filamente, Fäden, Vliese, Filze, Gewebe, Gewirke, Teppiche, Halbfertig- und Fertigware; besonders erwähnenswert sind Nylon, Wolle, Seide, Leder, geleimtes Papier und anodisiertes Aluminium, wovon Wolle, Seide, anodisiertes Aluminium und vor allem Leder hervorzuheben sind. Das Leder kann in einer beliebig gegerbten Form vorliegen, z.B. vegetabil, synthetisch, chrom- oder kombiniert gegerbt.

Je nach Art und Beschaffenheit des Substrates und gewünschtem Effekt kann nach beliebigen Färbemethoden (Ausziehverfahren, Klotzverfahren oder Druckverfahren) gefärbt werden, wobei der Farbstoff in beliebigen Konzentrationen bis zur Sättigungsgrenze des Substrates eingesetzt werden kann. Die erfindungsgemässen Farbstoffe können als einheitliche Farbstoffe oder als Farbstoffgemische verschiedener erfindungsgemässer Farbstoffe eingesetzt werden oder auch als Gemische von erfindungsgemässen Farbstoffen mit anderen Farbstoffen.

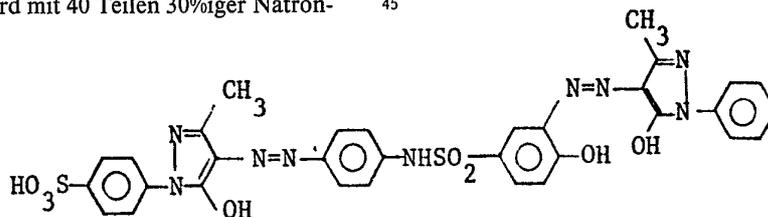
Die erfindungsgemässen Farbstoffe, vor allem die 1:2-Metallkomplexe, worin beide Komplexbildner der Formel (I) entsprechen, insbesondere diejenigen, die 1 bis 2 Sulfogruppen pro Molekül der Formel (I) enthalten, haben ein gutes Aufbauvermögen, vor allem auf Leder, und die erhaltenen Färbungen, insbesondere Lederfärbungen, haben allgemein gute Nassechtheiten, eine gute Diffusionsechtheit in PVC und vor allem eine gute Lichtechtheit. In der Lichtechtheit sind besonders die Kobaltkomplexe hervorzuheben, worin die Kupplungskomponenten den Formeln (a<sub>1</sub>) bis (a<sub>4</sub>), insbesondere (a<sub>1</sub>), (a<sub>2</sub>) und (a<sub>3</sub>) entsprechen.

In den Nassechtheiten sind vor allem die 1:2-Kobalt- und -Chromkomplexe hervorzuheben.



#### Beispiel A2

Eine Lösung von 27,9 Teilen 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure-4'-aminophenylamid in 150 Teilen 10%iger Salzsäure wird mit 200 Teilen Eis versetzt und mit 13,8 Teilen Natriumnitrit gelöst in 50 Teilen Wasser bisdiazotiert. Die erhaltene Bisdiazosuspension wird bei 0–5°C mit 25,4 Teilen 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure gelöst in 120 Teilen 5%iger Natronlauge versetzt und durch Zugabe von 5%iger Natronlauge bei pH 4 einseitig gekuppelt. Dann werden 17,4 Teile 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon gelöst in 120 Teilen 5%iger Natronlauge zugegeben und durch Zugabe von 5%iger Natronlauge bei pH 10 ausgekuppelt. Die rotbraune Disazofarbstofflösung wird mit 40 Teilen 30%iger Natron-



2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure-4'-aminophenylamid wird durch Kondensation von 2-Nitro-1-chlorbenzol-4-sulfonsäurechlorid mit 4-Aminoacetanilid, Austausch von Chlor und gleichzeitiger Hydrolyse der Acetaminogruppe durch Kochen mit Natronlauge und anschließender Reduktion der Nitrogruppe mit Natriumsulfidlösung hergestellt.

2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure-3'-aminophenylamid-4'-sulfonsäure wird durch Kondensation von 2-Nitro-1-chlorbenzol-4-sulfonsäurechlorid mit 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure, Austausch von Chlor durch Kochen mit Natronlauge und anschließender Reduktion der Nitrogruppe mit Natriumsulfid hergestellt.

2-Amino-1-hydroxybenzol-5-sulfonsäure-4'-aminophenylamid wird durch Kondensation von 2-Hydroxybenzoxazol-

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

#### 5 Beispiel A1

27,9 Teile 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure-4'-aminophenylamid gelöst in 150 Teilen 10%iger Salzsäure werden bei 0–5°C mit 13,8 Teilen Natriumnitrit bisdiazotiert. Zur gelbbraunen Suspension der Bisdiazoverbindung werden bei 10–10°C 50,8 Teile 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure gelöst in 300 Teilen 5%iger Natronlauge zugegeben und durch Zugabe von 30%iger Natronlauge bei pH 10 ausgekuppelt. Dann werden bei 30°C 14,1 Teile Kobaltosulfatheptahydrat gelöst in 100 Teilen Wasser zugegeben, wobei der pH-Wert mit 30%iger Natronlauge bei 10 gehalten wird. Anschliessend werden 9 Teile 10%ige Wasserstoffperoxidlösung zugetropft. Nach beendeter Metallisierung wird der Farbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid und Neutralisieren mit 30%iger Salzsäure abgeschieden und nach dem Filtrieren bei 100°C im Vakuum getrocknet. Der in Form des Natriumsalzes erhaltene 1:2-Kobaltkomplex der Farbsäure der nachstehenden Formel färbt Leder in gelben Farbtönen, welche sich besonders durch gute Lichtechtheit und gute Diffusionsechtheit auszeichnen.

lauge versetzt und bei 50°C durch Zugabe von 14,1 Teilen Kobaltosulfatheptahydrat gelöst in 50 Teilen Wasser kobaltiert. Anschliessend wird der gebildete Co(II)-Komplex durch Zugabe von 9 Teilen 10%iger Wasserstoffperoxidlösung zum Co(III)-Komplex oxidiert. Nach beendeter Metallisierung wird der Farbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid und Neutralisieren mit 30%iger Salzsäure abgeschieden und nach dem Filtrieren bei 100°C im Vakuum getrocknet. Der in Form des Natriumsalzes erhaltene 1:2-Kobaltkomplex der Farbsäure der nachstehenden Konstitution färbt Leder in gelben Farbtönen, welche sich besonders durch gute Lichtechtheit und gutes Deckungsvermögen auszeichnen.

6-sulfonsäurechlorid mit 4-Aminoacetanilid und anschließender Hydrolyse durch Kochen mit Natronlauge hergestellt.

1-Aminobenzol-4-sulfonsäure-3'-amino-2'-hydroxyphenylamid-5'-sulfonsäure wird durch Kondensation von 1-Acetaminobenzol-4-sulfonsäurechlorid mit 2-Amino-1-hydroxy-6-nitrobenzol-4-sulfonsäure, Hydrolyse der Acetaminogruppe durch Kochen mit Natronlauge und anschließender Reduktion der Nitrogruppe mit Natriumsulfid hergestellt.

Tabelle A enthält weitere erfindungsgemässe Farbstoffe, die analog wie in den Beispielen A1 und A2 beschrieben hergestellt werden können und die durch die Kupplungskomponente H-A, die Bisdiazokomponente der Formel (VIII), die kupplungskomponente H-B, das komplexbildende Metall und die Nuance der Färbung auf Leder gekennzeichnet sind.

Tabelle A

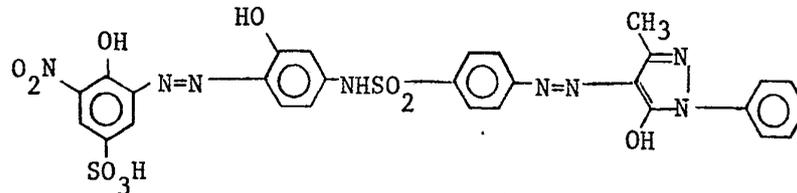
Bsp.	H-A	Bisdiazokomponente der Formel (VIII)	H-B	Komplex Metall	Nuance auf Leder
A3	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure	2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure-4'-aminophenylamid	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure	Cr 1:2	orange
A4	do.	do.	do.	Cu 1:1	gelb
A5	Barbitursäure	do.	do.	Co 1:2	gelb
A6	do.	do.	do.	Cr 1:2	orange
A7	do.	do.	do.	Cu 1:1	gelb
A8	3-Cyan-6-hydroxy-4-methylpyridon-2	do.	do.	Co 1:2	orange
A9	do.	do.	do.	Cr 1:2	orange
A10	do.	do.	do.	Cu 1:1	orange
A11	3-Carboxy-1-phenyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure	do.	3-Carboxy-1-phenyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure	Co 1:2	gelbbraun
A12	do.	do.	3-Carboxy-1-phenyl-5-pyrazolon	Co 1:2	gelbbraun
A13	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure	2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure-3'-aminophenylamid-4'-sulfonsäure	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon	Co 1:2	gelb
A14	do.	do.	do.	Cr 1:2	orange
A15	do.	do.	do.	Cu 1:1	gelb
A16	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon	do.	do.	Co 1:2	gelb
A17	Acetoacetylaminobenzol	2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure-3'-aminophenylamid-4'-sulfonsäure	Acetoacetylaminobenzol	Co 1:2	gelb
A18	5-Amino-3,4'-dimethyl-1-phenylpyrazol	do.	5-Amino-3,4'-dimethyl-1-phenylpyrazol	Co 1:2	braun
A19	3-[N,N-Bis-(β-carboxy-äthyl)-amino]-phenol	do.	1-[N,N-Bis-(β-carboxy-äthyl)-amino]-phenol	Co 1:2	braun
A20	do.	do.	do.	Cu 1:1	braun
A21	2-Hydroxynaphthalin	do.	2-Hydroxynaphthalin	Co 1:2	bordeaux
A22	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure	2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure-4'-aminophenylamid	Acetoacetylaminobenzol	Co 1:2	gelb
A23	do.	do.	3-[N,N-Bis-(β-carboxy-äthyl)-amino]-phenol	Co 1:2	scharlach
A24	do.	do.	do.	Cr 1:2	bordeaux
A25	1-Hydroxynaphthalin-3-sulfonsäure	do.	do.	Co 1:2	rot
A26	do.	do.	do.	Cr 1:2	violett
A27	do.	do.	do.	Cu 1:1	rot
A28	2-Hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure	do.	2-Hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure	Co 1:2	rot
A29	do.	do.	do.	Cr 1:2	vraun
A30	do.	do.	do.	Cu 1:1	rot
A31	2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure	2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure-4'-aminophenylamid	2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure	Co 1:2	dunkelbraun
A32	1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure	do.	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon	Co 1:2	braun
A33	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure	do.	3-Methyl-5-pyrazolon	Co 1:2	gelb
A34	do.	do.	3-Carboxy-1-phenyl-5-pyrazolon	Co 1:2	gelbbraun
A35	do.	do.	1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäuredimethylamid	Co 1:2	orange
A36	do.	do.	3'-Chlor-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon	Co 1:2	gelb
A37	do.	do.	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-3'-sulfonsäureamid	Co 1:2	gelb

Bsp.	H-A	Bisdiazokomponente der Formel (VIII)	H-B	Komplex Metall	Nuance auf Leder
A38	do.	do.	3'-Cyano-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon	Co 1:2	gelb
A39	do.	do.	3-Methyl-3'-nitro-1-phenyl-5-pyrazolon	Co 1:2	gelb
A40	do.	do.	3'-Carboxy-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon	Co 1:2	gelb
A41	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-3'-sulfonsäure	do.	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon	Co 1:2	gelb
A42	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-2'-sulfonsäure	2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure-4'-aminophenylamid	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon	Co 1:2	gelb
A43	2'-Chlor-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-5'-sulfonsäure	do.	do.	Co 1:2	gelb
A44	2',5'-Dichlor-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure	do.	do.	Co 1:2	gelb
A45	3-Methyl-1-β-naphthyl-5-pyrazolon-6'-sulfonsäure	do.	3-Methyl-1-β-naphthyl-5-pyrazolon-6'-sulfonsäure	Co 1:2	gelbbraun
A46	1,3-Diphenyl-5-pyrazolon-2'-sulfonsäure	do.	1,3-Diphenyl-5-pyrazolon-2'-sulfonsäure	Co 1:2	gelb
A47	1-n-Butyl-3-cyan-6-hydroxy-4-methylpyridon-2	do.	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure	Co 1:2	orange
A48	3-Cyan-6-hydroxy-4-methyl-1-γ-methoxypropylpyridon-2	do.	do.	Co 1:2	orange
A49	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure	2-Amino-1-hydroxybenzol-5-sulfonsäure-4'-aminophenylamid	do.	Co 1:2	orange
A50	do.	do.	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon	Co 1:2	orange
A51	do.	do.	3-Carboxy-1-phenyl-5-pyrazolon	Co 1:2	orange
A52	3-Carboxy-1-phenyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure	2-Amino-1-hydroxybenzol-5-sulfonsäure-4'-aminophenylamid	3-Carboxy-1-phenyl-5-pyrazolon	Co 1:2	orange
A53	Barbitursäure	do.	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure	Co 1:2	gelbbraun
A54	1-n-Butyl-3-cyan-6-hydroxy-4-methylpyridon-2	do.	do.	Co 1:2	orange
A55	3-Cyan-6-hydroxy-1-γ-methoxypropyl-4-methylpyridon-2	do.	do.	Co 1:2	orange
A56	3-Cyan-6-hydroxy-4-methylpyridon-2	do.	do.	Co 1:2	orange
A57	2-Hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure	do.	2-Hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure	Co 1:2	bordeaux
A58	1-Hydroxynaphthalin-3-sulfonsäure	do.	1-Hydroxynaphthalin-3-sulfonsäure	Co 1:2	bordeaux
A59	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure	1-Aminobenzol-4-sulfonsäure-3'-amino-2'-hydroxyphenylamid-5'-sulfonsäure	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon	Co 1:2	gelb
A60	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon	do.	do.	Co 1:2	gelb
A61	3-Carboxy-1-phenyl-5-pyrazolon	do.	3-Carboxy-1-phenyl-5-pyrazolon	Co 1:2	gelbbraun
A62	2-Hydroxynaphthalin	do.	2-Hydroxynaphthalin	Co 1:2	scharlach
A63	Acetoacetylaminobenzol	1-Aminobenzol-4-sulfonsäure-3'-amino-2'-hydroxyphenylamid-5'-sulfonsäure	Acetoacetylaminobenzol	Co 1:2	gelb
A64	3-[N,N-Bis-(β-carboxy-äthyl)-amino]-phenol	do.	3-[N,N-Bis-(β-carboxy-äthyl)-amino]-phenol	Co 1:2	scharlach

## Beispiel B1

23,4 Teile 2-Amino-1-hydroxy-6-nitrobenzol-4-sulfonsäure werden wie üblich diazotiert und bei pH 11 auf 26,4 Teile 1-Aminobenzol-4-sulfonsäure-3'-hydroxyphenylamid suspendiert in 400 Teilen Wasser gekuppelt. Nach beendeter Kupplung wird die Aminomonoazofarbstoff suspension auf 50°C erwärmt und bei pH 11 14,1 Teile Kobaltsulfat heptahydrat gelöst in 50 Teilen Wasser zugetropft. Nach beendeter Kobaltierung werden bei 0-5°C 35 Teile 30%ige Salzsäure zugegeben und dann wird mit 6,9 Teilen Natriumnitrit diazo-

tiert. Nach beendeter Diazotierung werden 17,4 Teile 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon gelöst in 120 Teilen 5%iger Natronlauge zugegeben und durch Zugabe von 5%iger Natronlauge bei pH 10 ausgekuppelt. Die Farbstofflösung wird mit 30%iger Salzsäure neutralisiert und zerstäubungsgetrocknet. Der in Form des Natriumsalzes erhaltene 1:2-Kobaltkomplex der Farbsäure nachstehender Formel färbt Leder in rotbraunen Farbtönen, welche sich durch gute Lichtechtheit und gute Diffusionsechtheit auszeichnen.



Der gleiche Farbstoff kann auch erhalten werden, indem der Aminomonoazofarbstoff vor der Kobaltierung diazotiert und gekuppelt wird und anschliessend der entstandene Disazofarbstoff kobaltiert wird.

1-Aminobenzol-4-sulfonsäure-3'-hydroxyphenylamid wird durch Kondensation von 1-Acetaminobenzol-4-sulfonsäurechlorid mit 3-Amino-1-hydroxybenzol und anschliessen-

der Hydrolyse der Acetaminogruppe durch Kochen mit Natronlauge erhalten.

Tabelle B enthält weitere erfindungsgemässe Farbstoffe, die analog wie im Beispiel B1 beschrieben hergestellt werden können und die durch die Diazokomponente A-NH<sub>2</sub>, die Mittelkomponente der Formel (XI), die Kupplungskomponente H-B, das komplexbildende Metall und die Nuance der Färbung auf Leder gekennzeichnet sind.

Tabelle B

Bsp.	A-NH <sub>2</sub>	Mittelkomponente	H-B	Komplex Metall	Nuance auf Leder
B2	2-Amino-1-hydroxy-4-nitrobenzol-6-sulfonsäure	1-Aminobenzol-4-sulfonsäure-3'-hydroxyphenylamid	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon	Co 1:2	braun
B3	do.	do.	do.	Cr 1:2	baun
B4	do.	do.	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure	Co 1:2	braun
B5	2-Amino-1-hydroxy-6-nitrobenzol-4-sulfonsäure	do.	do.	Co 1:2	braun
B6	2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure	do.	do.	Co 1:2	scharlach
B7	do.	do.	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon	Co 1:2	scharlach
B8	2-Amino-1-hydroxy-4-nitrobenzol	do.	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure	Co 1:2	braun
B9	2-Amino-4,6-dinitro-1-hydroxybenzol	do.	do.	Co 1:2	braun

## Beispiel C1

27,9 Teile 2-Amino-1-hydroxybenzol-4-sulfonsäure-4'-aminophenylamid gelöst in 150 Teilen 10%iger Salzsäure werden mit 200 Teilen Eis versetzt und mit 13,8 Teilen Natriumnitrit gelöst in 50 Teilen Wasser bisdiazotiert. Zur erhaltenen Bisdiazosuspension werden bei 0-5°C 38,1 Teile 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4'-sulfonsäure gelöst in 220 Teilen 5%iger Natronlauge gegeben und dann 40 Teile 40%ige Natriumacetatlösung zugetropft. Dann werden 8,7 Teile 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon gelöst in 120 Teilen 5%iger Natronlauge zugegeben und durch Zugabe von 5%iger Natronlauge bei pH 10 ausgekuppelt. Nach der Zugabe von 40 Teilen 30%iger Natronlauge wird auf 50°C erwärmt und 14,1 Teile Kobaltsulfat heptahydrat gelöst in 50 Teilen Wasser zugegeben. Anschliessend werden 9 Teile 10%ige Wasserstoffperoxidlösung zugetropft. Nach beendigter Metallisierung wird

der Farbstoff durch Zugabe von Natriumchlorid und Neutralisieren mit 30%iger Salzsäure abgeschieden und nach dem Filtrieren bei 100°C im Vakuum getrocknet. Der in Form des Natriumsalzes erhaltene 1:2-Kobaltmischkomplex der in Beispiel 1 und 2 aufgeführten Farbsäuren färbt Leder in gelben Farbtönen, welche sich besonders durch gute Lichtechtheit, gute Diffusionsechtheit und gute Deckungsvermögen auszeichnen.

## Beispiel C2

36,5 Teile des metallfreien Disazofarbstoffes A49 und 40,5 Teile des metallfreien Disazofarbstoffes A50 aus Tabelle A werden in 1000 Teilen Wasser und 30%iger Natronlauge bei pH 11 angerührt und dann wie in Beispiel C1 beschrieben zum 1:2-Kobaltmischkomplex umgesetzt und isoliert. Der in Form des Natriumsalzes erhaltene 1:2-Kobaltmischkomplex

färbt Leder in orangen Farbtönen, welche sich besonders durch gute Lichtechtheit, gute Diffusionsechtheit und gutes Deckungsvermögen auszeichnen.

Tabelle C enthält weitere erfindungsgemässe Farbstoffe, die analog wie in den Beispielen C1 und C2 beschrieben hergestellt werden können und die durch die metallfreien Disazofarbstoffe sowie durch das komplexbildende Metall und die Nuance der Färbung auf Leder gekennzeichnet sind.

Tabelle C

Bsp.	metallfreie Disazofarbstoffe der Beispiel	Komplex Metall	Nuance auf Leder
C3	A1 + A5	Co 1:2	gelb
C4	A1 + A5	Cr 1:2	orange
C5	A1 + A8	Co 1:2	orange
C6	A1 + A8	Cr 1:2	orange
C7	A2 + A5	Co 1:2	gelb
C8	A2 + A12	Co 1:2	gelbbraun
C9	A1 + A22	Co 1:2	gelb
C10	A2 + A23	Co 1:2	braun
C11	A1 + A25	Co 1:2	braun
C12	A2 + A25	Co 1:2	braun
C13	A1 + A28	Co 1:2	braun
C14	A2 + A28	Co 1:2	braun
C15	A1 + A33	Co 1:2	gelb
C16	A1 + A34	Co 1:2	gelb
C17	A8 + A47	Co 1:2	orange
C18	A2 + A50	Co 1:2	orange
C19	A49 + A54	Co 1:2	orange
C20	A49 + A56	Co 1:2	orange
C21	A49 + A57	Co 1:2	braun
C22	A50 + A57	Co 1:2	braun
C23	A1 + B1	Co 1:2	braun

## Färbebeispiel 1

100 Teile frisch gegerbtes und neutralisiertes Chromnarbenleder werden in einer Flotte aus 250 Teilen Wasser von 55° und 0,5 Teilen des nach Beispiel A1 hergestellten Farbstoffes während 30 Minuten im Färbefass gewalkt, im gleichen Bade mit 2 Teilen eines anionischen Fettlickers auf sul-

fionierter Tranbasis während weiteren 30 Minuten behandelt und die Leder in der üblichen Art getrocknet und zugerichtet. Man erhält ein egal gefärbtes Leder in einer gelben Nuance.

## 5 Färbebeispiel 2

100 Teile Kalbsveloursleder werden mit 1000 Teilen Wasser und 2 Teilen Ammoniak im Färbefass während 4 Stunden aufgewalkt und anschliessend in einem frischen Bade folgender Zusammensetzung: 500 Teile Wasser von 55°, 2 Teile Ammoniak, 5 Teile des gelösten, im Beispiel A1 beschriebenen Farbstoffes, während 1 Stunde und 30 Minuten gefärbt. Zur Erschöpfung des Färbebades werden langsam 4 Teile Ameisensäure (85%ig) zugesetzt und bis zur vollständigen Fixierung des Farbstoffes weiter gefärbt. Die in üblicher Weise gespülten, getrockneten und zugerichteten Veloursleder ergeben nach dem Schleifen der Veloursseite ein gelb gefärbtes, egales Veloursleder.

## Färbebeispiel 3

100 Teile Lammlleder, chrom-vegetabil gegerbt, und 5 Teile des im Beispiel A1 erhaltenen Farbstoffes werden im Färbefass in einer Flotte von 1000 Teilen Wasser von 55° und 1,5 Teilen einer anionischen Spermacetölemulsion 45 Minuten lang gewalkt und der Farbstoff durch langsamen Zusatz von 5 Teilen Ameisensäure (85%ig) während 30 Minuten auf dem Leder fixiert. Nach der üblichen Trocknung und Zurichtung erhält man ein Leder in gelbem Farbton von guter Egalität.

## 30 Färbebeispiel 4

Eine Lösung von 20 Teilen des nach Beispiel A1 hergestellten Farbstoffes in 847 Teilen Wasser, 150 Teilen Äthylglykol und 3 Teilen Ameisensäure (85%ig) wird durch Aufspritzen, Plütschen und Giessen auf die Narbenseite eines geschliffenen, kombiniert gegerbten Rindboxleders aufgebracht.

Das Leder wird unter milden Bedingungen getrocknet und zugerichtet. Man erhält ein Leder in gelbem Farbton und von guten Echtheiten.

Auf analoge Weise lassen sich die Farbstoffe der Beispiele A2-A64, B1-B9 und C1-C23 einsetzen, wodurch ebenfalls egale Lederfärbungen der in den einzelnen Beispielen angegebenen Nuancen erhalten werden.