



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: C 09 B 29/42  
C 09 B 67/46

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



12 PATENTSCHRIFT A5

11

617 714

21 Gesuchsnummer: 16253/74

73 Inhaber:  
CIBA-GEIGY AG, Basel

22 Anmeldungsdatum: 06.12.1974

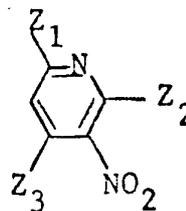
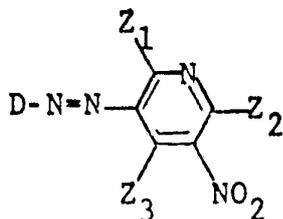
24 Patent erteilt: 13.06.1980

45 Patentschrift  
veröffentlicht: 13.06.1980

72 Erfinder:  
Dr. Visvanathan Ramanathan, Basel  
Dr. René de Montmollin, Riehen  
Dr. Ulrich Schlesinger, Weil a.Rh. (DE)

54 Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen.

57 Neue Azofarbstoffe der Formel

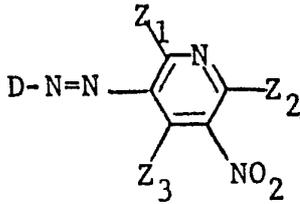


worin zwei Reste Z Gruppen der Formel  $-NR'R''$  und ein Rest Z eine Gruppe der Formel  $-NR'R''$ ,  $-OR'''$  oder  $-SR'''$  bedeuten, wobei  $R'$ ,  $R''$  und  $R'''$  je Wasserstoff, Aryl, Alkyl, Cycloalkyl oder einen aliphatischen Rest bedeuten und  $R'$  und  $R''$  einen den Aminstickstoff enthaltenden Ring bilden können und die Reste  $-NR'R''$  gleich oder verschieden voneinander sein können,  $Z_3$  auch ein Wasserstoffatom, ein Chlor- oder Bromatom oder ein gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest ist und D der Rest einer aromatischen oder heterocyclischen Diazokomponente ist, werden erhalten, indem man die Diazoniumverbindung eines Amins der Formel  $D-NH_2$  mit einer Kupplungskomponente der Formel

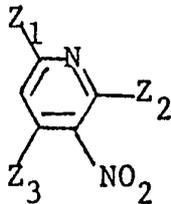
kuppelt. Die erhaltenen Azofarbstoffe können unter Zusatz eines Dispergators und eines organischen Lösungsmittels in Farbstoffpräparate übergeführt werden. Die neuen Azofarbstoffe kann man verwenden zum Färben und Bedrucken von Leder, Wolle, Seide und vor allem von synthetischen Fasern, insbesondere Fasern aus Cellulosetriacetat, Cellulose-2 1/2-acetat und aus aromatischen Polyestern.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen, die der Formel

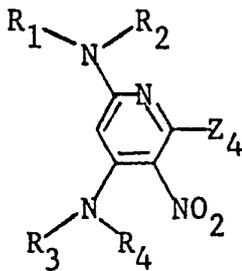


entsprechen, worin zwei Reste Z Gruppen der Formel  $-NR'R''$  bedeuten und ein Rest Z eine Gruppe der Formeln  $-NR'R''$ ,  $-OR''$  oder  $-S-R''$  bedeuten, wobei  $R'$ ,  $R''$  und  $R'''$  je Wasserstoff, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl oder einen aliphatischen Rest bedeuten und  $R'$  und  $R''$  einen den Aminstickstoff enthaltenden Ring bilden können und die Reste  $-NR'R''$  gleich oder verschieden voneinander sein können,  $Z_3$  auch ein Wasserstoffatom, ein Chlor- oder Bromatom oder ein gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest ist und D der Rest einer aromatischen oder heterocyclischen Diazokomponente ist, dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazoniumverbindung eines Amins der Formel  $D-NH_2$  mit einer Kupplungskomponente der Formel

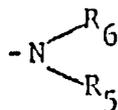


kuppelt.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man von einer Kupplungskomponente der Formel



ausgeht, worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  je Wasserstoff, einen Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkylrest oder einen aliphatischen Rest bedeuten, wobei  $R_1$  mit  $R_2$  und  $R_3$  mit  $R_4$  einen den Aminstickstoff enthaltenden Ring bilden können, und worin  $Z_4$  ein Rest der Formel



oder  $-O-R_5$  oder  $-S-R_5$  ist, worin  $R_5$  und  $R_6$  je Wasserstoff, Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkylreste oder einen aliphatischen Rest bedeuten, wobei  $R_5$  und  $R_6$  zu einem den Aminstickstoff enthaltenden Heterocyclus verknüpft sein können.

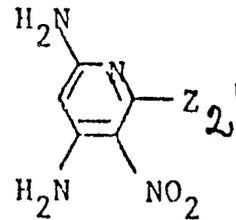
3. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man von einer Kupplungskomponente ausgeht, in welcher  $Z_3$  Methyl ist.

4. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man von diazotierten Aminen der Benzolreihe oder von schwefel- und/oder stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen ausgeht.

5. Verfahren gemäss Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man von Kupplungskomponenten ausgeht, in denen  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  Wasserstoff bedeuten.

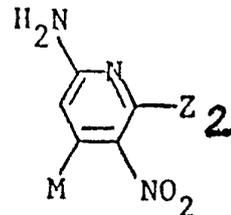
6. Verfahren gemäss Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man von Kupplungskomponenten ausgeht, in denen  $R_5$  und  $R_6$  je Wasserstoff, Reste der Benzolreihe, Benzyl-, Phenäthyl-, Cycloalkyl- oder Alkylreste mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen sind, wobei letztere gegebenenfalls durch Sauerstoff-, Schwefelatome oder Iminogruppen unterbrochen und direkt oder über ein Sauerstoff- oder Schwefelatom zu einem Ring verknüpft sein können.

7. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man von Kupplungskomponenten der Formel



ausgeht, worin  $Z_2'$  der Rest eines Anilins, Cyclohexylamins, Benzylamins, Phenäthylamins oder eines aliphatischen Amins mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen oder einen über das Ringstickstoffatom gebundenen Morpholin-, Pyrrolidin- oder Piperidinrest bedeutet.

8. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man von Kupplungskomponenten der Formel



ausgeht, worin M Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Phenyl, vorzugsweise Methyl ist.

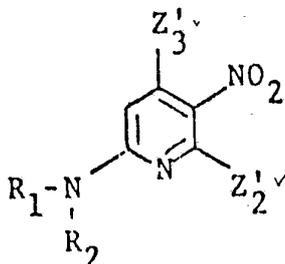
9. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man von diazotierten Aminen der Thiazol-, Thiophen-, Imidazol-, Pyridin-, Indazol-, Pyrazol-, Triazol-, Benzotriazol-, Benzthiazol-, Thiadiazol-, Isothiazol- oder Benzisothiazolreihe ausgeht.

10. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man von diazotierten Aminen der Benzolreihe ausgeht, worin der Benzolring unsubstituiert ist oder ein oder mehrere Halogenatome, Nitro-, Cyano-, Thiocyno-, Trifluormethyl-, Alkyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylmercapto-, Arylmercapto-, Alkoxy-carbonyl-Hydroxycarbonyl-, Aryloxy-carbonyl-, Alkoxy-carbonyloxy-, Alkylsulfonyl-, Aryloxy-carbonyloxy-, Alkoxysulfonyl-, Aminosulfonyloxy-, Sulfonamid-, Carbonsäureamid-, Acyl- und Acylaminoreste sowie Phenylazogruppen tragen kann, wobei der Phenylkern mit Cyan-, Chlor-, Nitro-, Alkoxy-carbonyl-, Sulfonamid-, Alkyl- und Alkoxygruppen substituiert sein kann.



Arylmercapto-, Alkoxy-carbonyl-, Hydroxycarbonyl-, Aryloxy-carbonyl-, Alkoxy-carbonyloxy-, Alkylsulfonyl-, Aminosulfonyloxy-, Sulfonamid-, Carbonsäureamid-, Acyl-, Acylaminoreste und Phenylazogruppen, in denen der Phenylkern Chloratome und Cyan-, Nitro-, Alkyl-, Alkoxy-, Alkylcarbonyl- und Sulfonamidgruppen tragen kann, substituiert ist.

25. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Kupplungskomponente der Formel



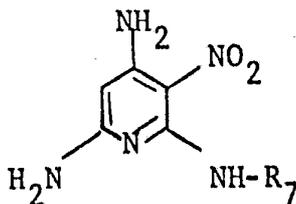
verwendet, worin  $Z_2$  eine Amino-, Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylmercapto-, Arylmercapto- oder Aralkyloxygruppe ist,  $Z_3$  Wasserstoff, ein gegebenenfalls substituierter Alkyl- oder Phenylrest oder ein Rest der Formel  $-NR_3R_4$  ist, wobei  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  je Wasserstoff, einen Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkylrest oder einen aliphatischen Rest bedeuten, wobei  $R_1$  mit  $R_2$  und  $R_3$  mit  $R_4$  einen den Aminstickstoff enthaltenden Ring bilden können und  $Z_3$  auch ein Rest der Formel



ist, worin  $R_5$  je Wasserstoff, Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkylreste oder einen aliphatischen Rest bedeuten.

26. Verfahren gemäss Patentanspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass  $Z_3$  ein Wasserstoffatom, ein Chlor- oder Bromatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Phenylgruppe, vorzugsweise aber eine Methylgruppe ist.

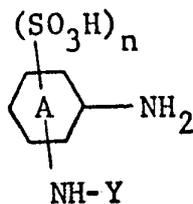
27. Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Diazokomponente  $D-NH_2$ , worin  $D$  ein Benzol- oder Naphthalinrest ist, der eine oder zwei Sulfonsäuregruppen und gegebenenfalls als weitere Substituenten niedrigmolekulare Alkyl- oder Alkoxygruppen, Halogenatome, Hydroxy-, Nitro-, Amino-, Carboxy-, Acyl-, Acyloxy-, Acylamino-, Alkylsulfonyl-, Arylsulfonyl-, Aminosulfonyl-, Cyan- oder Alkoxy-carbonylgruppen enthält, und eine Kupplungskomponente der Formel



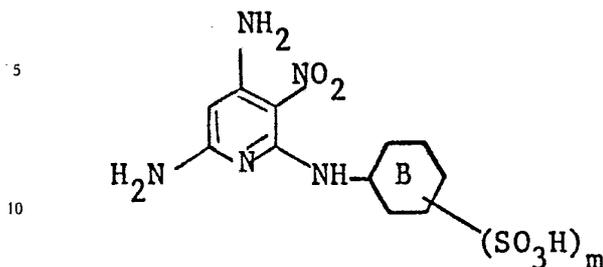
verwendet, worin  $R_7$  ein Sulfoarylrest ist.

28. Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 25 oder 26, welche im Rest der Diazokomponente und/oder im Rest der Kupplungskomponente einen Faserreaktivrest enthalten.

29. Verfahren gemäss Patentanspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der Formel



und eine Kupplungskomponente der Formel



verwendet, worin  $Y$  ein aliphatischer faserreaktiver Acylrest  $n$  1 oder 2,  $m$  0, 1 oder 2 ist, der Benzolring  $A$  durch Halogen, niedrigmolekulares Alkyl oder Alkoxy, Nitro oder Carboxy und der Benzolring  $B$  durch niedrigmolekulares Alkyl oder Alkoxy, Nitro, Carboxy oder Acylamino weitersubstituiert sein kann.

30. Verfahren gemäss Patentanspruch 29, worin  $Y$  ein  $\alpha, \beta$ -Dibrompropionylrest oder ein  $\alpha$ -Bromacryloylrest ist und der Benzolring  $B$  gegebenenfalls eine weitere  $\alpha, \beta$ -Dibrompropionylaminogruppe oder  $\alpha$ -Bromacryloylaminogruppe enthält.

31. Verfahren gemäss Patentanspruch 28, worin  $Y$  ein heterocyclischer Faserreaktivrest,  $n$  1 oder 2,  $m$  0, 1 oder 2 ist, der Benzolring  $A$  durch Halogen, niedrigmolekulares Alkyl oder Alkoxy, Nitro oder Carboxy und der Benzolring  $B$  durch niedrigmolekulares Alkyl oder Alkoxy, Nitro, Carboxy oder Acylamino weitersubstituiert sein kann.

32. Verfahren gemäss Patentanspruch 31, worin  $Y$  ein 4,6-Dihalogen-s-triazinyl-(2)-rest oder ein 4-Halogen-6-amino (alkoxy-, phenoxy-, alkylmercapto- oder arylmercapto)-s-triazinyl-(2)-rest ist und der Benzolring  $B$  gegebenenfalls einen weiteren 4,6-Dihydrogen-s-triazinyl-(2)-rest oder 4-Halogen-6-amino-(alkoxy-, phenoxy-, alkylmercapto- oder arylmercapto)-s-triazinyl-(2)-rest enthält.

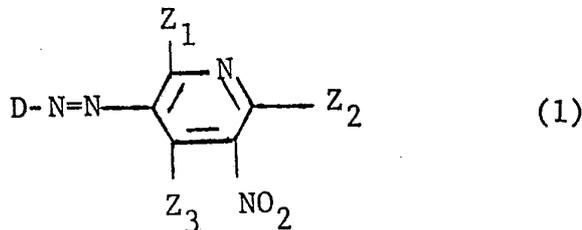
33. Die gemäss dem Verfahren des Patentanspruchs 1 erhaltenen Azofarbstoffe.

34. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 1 erhaltenen Azofarbstoffe unter Zusatz eines Dispergators und eines organischen Lösungsmittels zur Herstellung von Farbstoffpräparaten.

45

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen wertvollen Azofarbstoffen, die der allgemeinen Formel

50



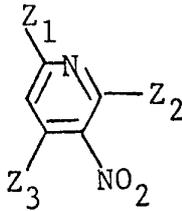
entsprechen, worin zwei Reste  $Z$  Gruppen der Formel  $-NR'R''$  bedeuten und ein Rest  $Z$  eine Gruppe der Formel  $-NR'''$ ,  $-OR'''$  oder  $-S-R'''$  bedeutet, wobei  $R'$ ,  $R''$  und  $R'''$  je Wasserstoff, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl oder einen aliphatischen Rest bedeuten und  $R'$  und  $R''$  einen den Aminstickstoff enthaltenden Ring bilden können und die Reste  $-NR'R''$  gleich oder verschieden voneinander sein können,  $Z_3$  auch ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom oder ein gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest, insbesondere ein Alkylrest, ist, und  $D$  der Rest

55

60

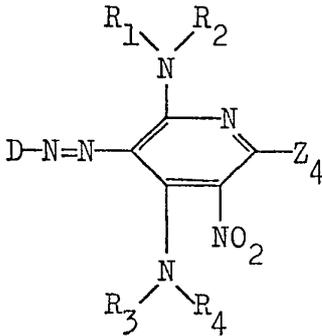
65

einer aromatischen oder heterocyclischen Diazokomponente ist, indem man die Diazoniumverbindung einesamins der Formel D-NH<sub>2</sub> mit einer Kupplungskomponente der Formel

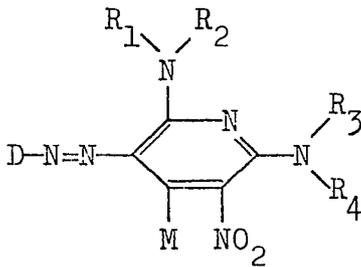


kuppelt.

Bevorzugte Ausführungsformen stellen die von Sulfonsäuregruppen freien Farbstoffe der Formel

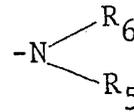


und



dar, worin M Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> je Wasserstoff, einen Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkylrest oder einen aliphatischen Rest bedeuten, wobei R<sub>1</sub> mit R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> mit R<sub>4</sub> einen den Aminstickstoff enthaltenden Ring bilden können,

und worin Z<sub>4</sub> ein Rest der Formel



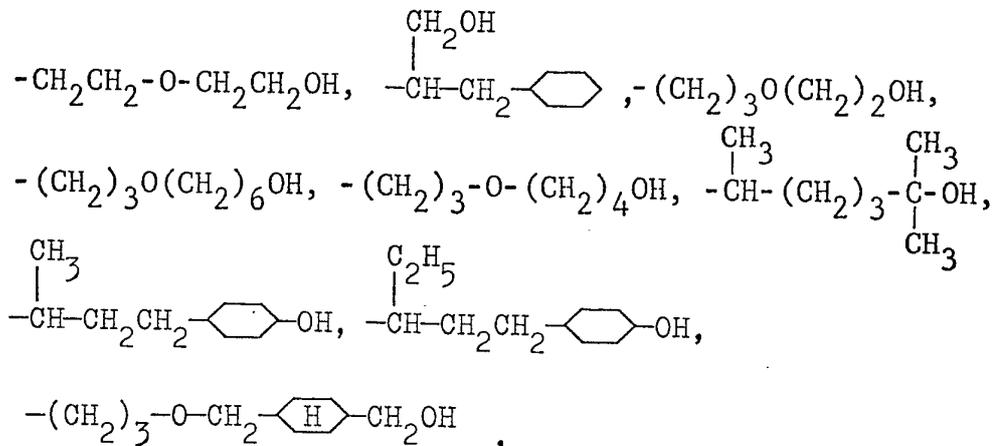
oder -O-R<sub>5</sub> oder -S-R<sub>5</sub> ist, worin R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> je Wasserstoff, Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkylreste oder einen aliphatischen Rest bedeuten, wobei R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> zu einem den Aminstickstoff enthaltenden Heterocyclus verknüpft sein können, und insbesondere Farbstoffe, in denen M eine Methylgruppe ist.

Unter Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkylresten und aliphatischen Resten werden vorzugsweise Reste der Benzolreihe, Benzyl-, Phenäthyl-, Cyclohexyl- oder Alkylreste mit höchstens 12 C-Atomen verstanden, wobei die letzteren durch Sauerstoff-, Schwefelatome oder Iminogruppen unterbrochen sein können. Die am gleichen Stickstoffatom sitzenden Reste R können direkt oder über Heteroatome, insbesondere Sauerstoff und Schwefel, miteinander verknüpft sein, also R' mit R'', R<sub>1</sub> mit R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> mit R<sub>4</sub> und insbesondere R<sub>5</sub> mit R<sub>6</sub>. Der Rest Z<sub>4</sub> kann also z. B. ein Piperidin-, Pyrrolidin- oder Morpholinrest sein.

Der Rest M ist ein Wasserstoffatom, eine Äthyl-, n- oder iso-Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Phenyl- oder Methylgruppe und vorzugsweise eine Methylgruppe.

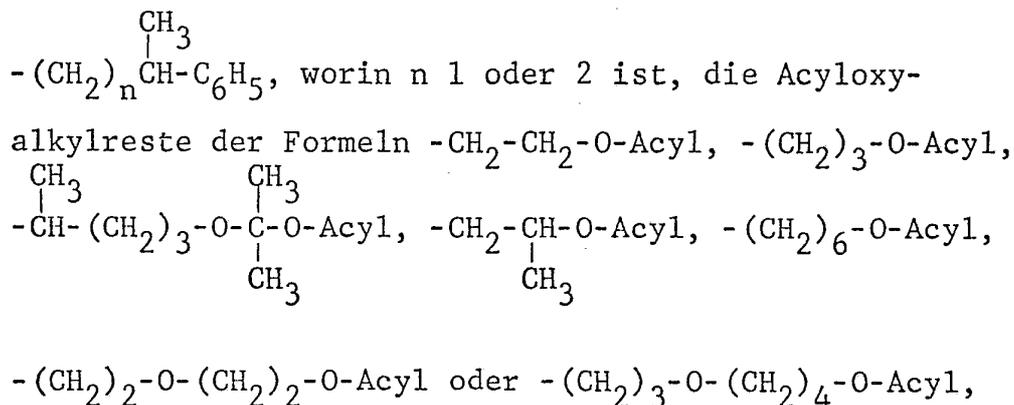
Als Beispiele für die Reste R', R'', R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> kommen Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, wie z. B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, sek.-Butyl-, n-Pentyl-, Hexyl-, Allyl-, β-Äthylhexyl- und Oktylreste, in Frage, welche durch Sauerstoffatome unterbrochen und durch Hydroxy-, Carboxyl-, Carbalkoxy- (mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen), Alkoxy- (mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen), Phenoxy-, Pyrrolidonyl-, Acyloxy- (mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen), gegebenenfalls mit Halogenatomen (vorzugsweise Chlor oder Brom), Niederalkyl- oder Niederalkoxy-, β-Hydroxyäthyl-, Cyan-, Alkanoylamino- (1-5 C) oder Niedercarboalkoxygruppen substituierte Phenylgruppen oder Benzyl- oder Phenäthyl- oder Cycloalkylgruppen substituiert sein können oder zusammen zu einem Piperidin-, Pyrrolidin-, Morpholin-, Piperazin- oder Methylpiperazinring verknüpft sind.

Geeignete hydroxylgruppenhaltige Gruppen sind z. B. β-Hydroxyäthyl, oder -propyl, γ-Hydroxypropyl, β, γ-Dihydroxypropyl, ω-Hydroxyhexyl sowie die Reste der Formeln

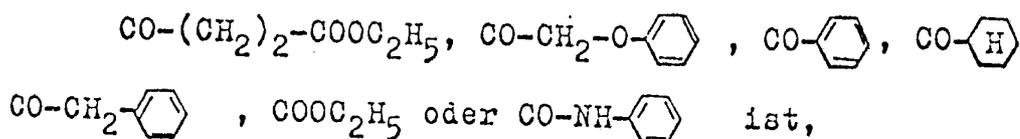
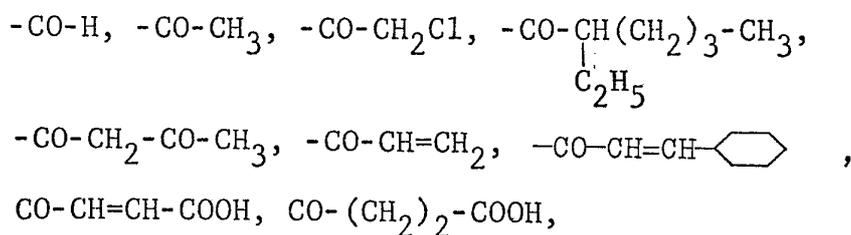


die Alkoxyalkylreste, β-Methoxyäthyl, γ-Methoxypropyl, γ-iso-Propoxypropyl, γ-Butoxypropyl, β-Äthoxyäthyl, γ-Äthoxypropyl, sowie die Reste der Formeln

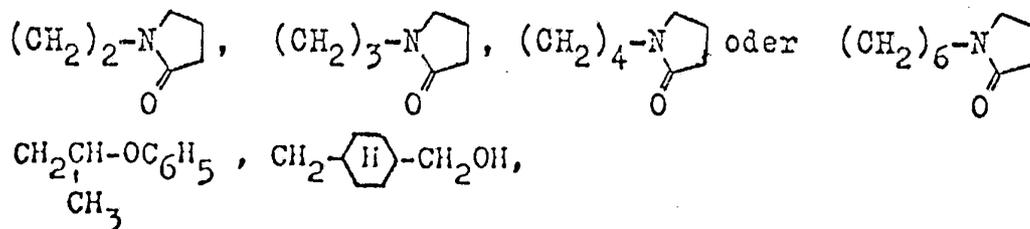




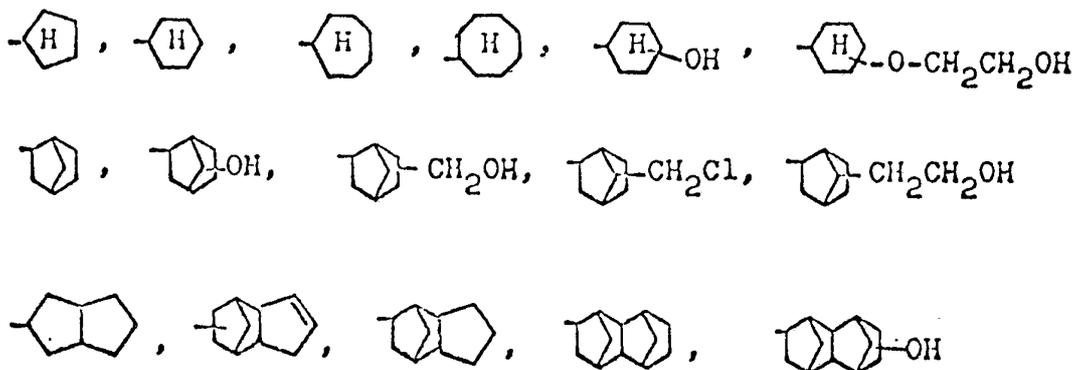
wobei «Acyl» für eine der nachstehend aufgeführten Acylgruppen steht, insbesondere aber für einen Rest der Formeln



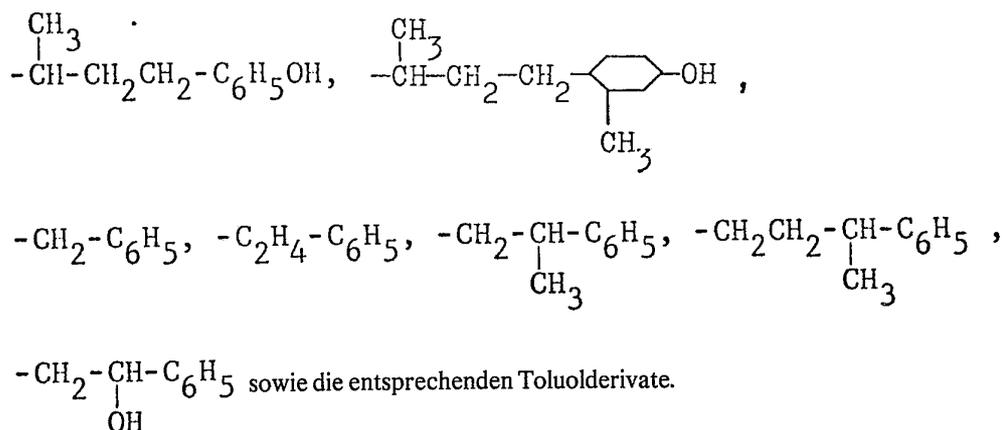
die Pyrrolidonylalkylreste der Formeln:



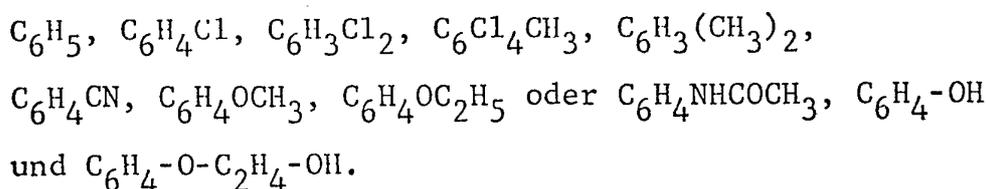
(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CN, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CN, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CN oder (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CN gegebenenfalls substituierte Cyclo- und Polycycloalkylreste:



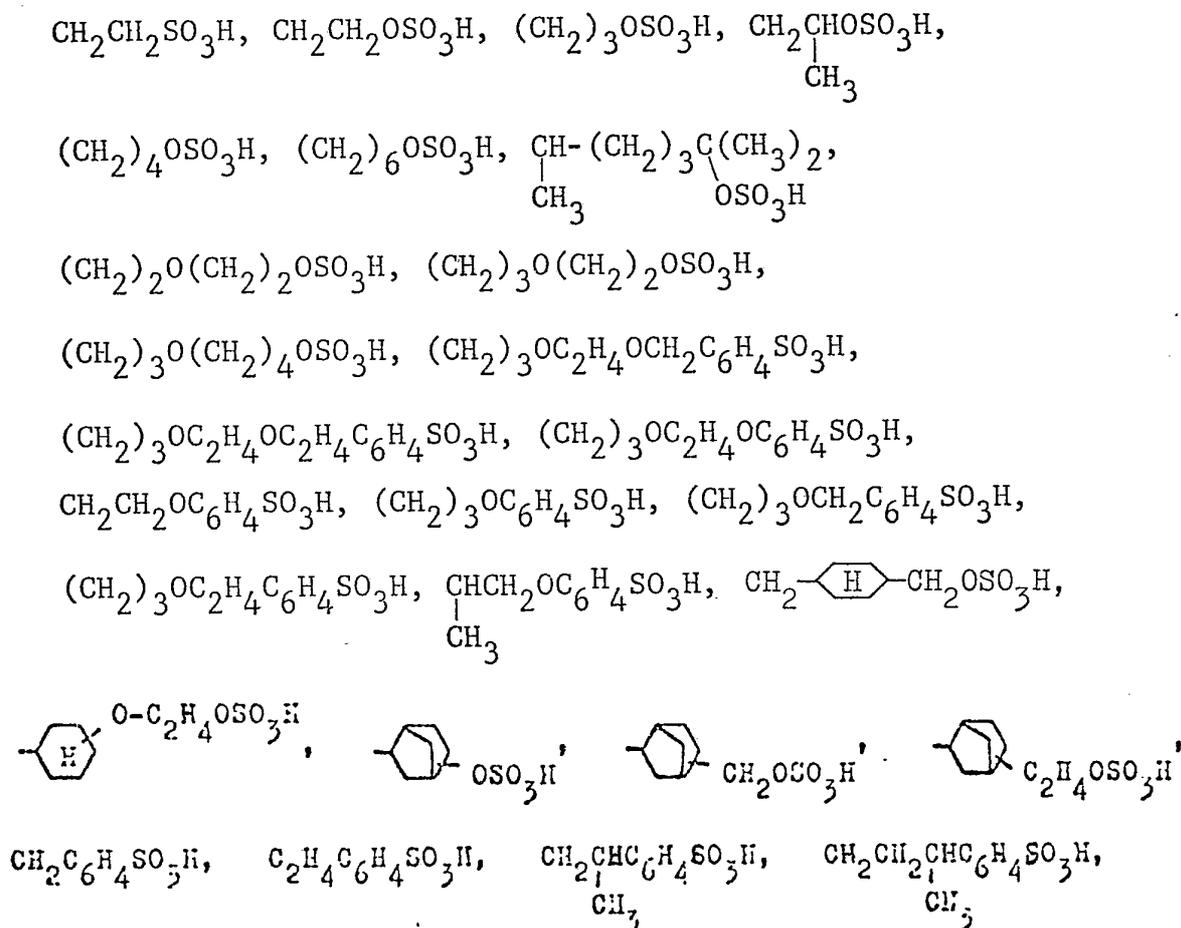
Aralkylreste der Formeln:

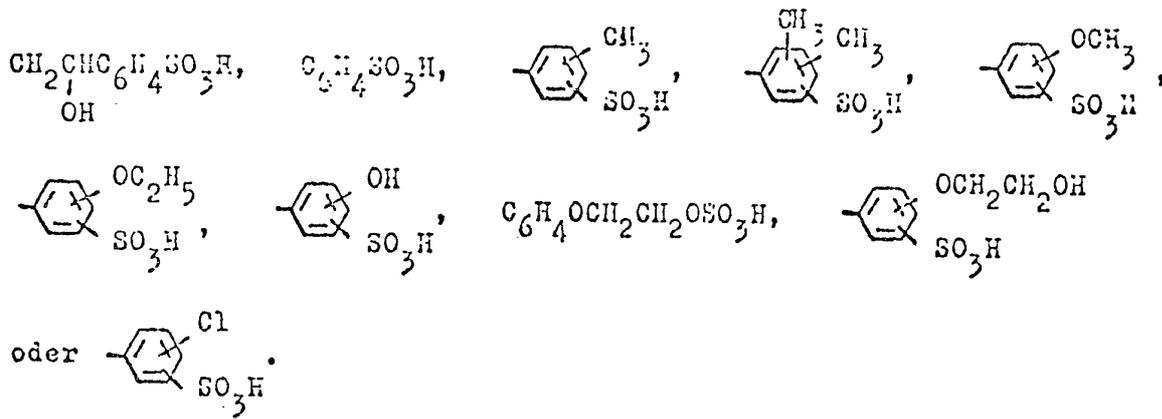


Gegebenenfalls substituierte Phenylreste der Formeln:



Sulfonsäuregruppenhaltige Reste R', R'', R''', R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> sind beispielsweise:





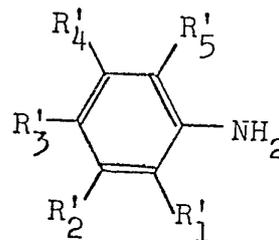
Als Acylreste kommen z. B. Fettsäurereste mit bis 5 Kohlenstoffatomen wie Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Butylreste; Alkylcarbonylreste mit bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Methylaminocarbonyl-, Äthylaminocarbonyl-, Propylaminocarbonyl- oder Butylaminocarbonylreste; Alkylalkoxy-carbonylreste mit bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Methoxycarbonyl-, Äthoxycarbonyl-, Propoxycarbonyl- oder Butoxycarbonylreste; Phenylcarbonyl- oder Phenoxy-carbonylreste, Benzoyl-, Phenoxyacetyl-, Chloracetyl- oder Phenylacetylreste in Frage.

Bevorzugt sind solche Farbstoffe der angegebenen Formel, in denen D ein Rest der Benzolreihe oder ein Schwefel- und/oder stickstoffhaltiger heterocyclischer Rest ist, sowie Farbstoffe, in denen R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff bedeuten.

Vorzugsweise stellt D einen gegebenenfalls durch Halogenatome, Hydroxyl-, Cyan-, Rhodan-, Nitro-, niedere Alkyl-, Trifluormethyl-, niedere Alkoxy-, Formyl-, niedere Alkylcarbonyl-, Benzoyl-, Methylbenzoyl-, niedere Alkoxy-carbonyl-, Benzoyloxy-, Cyclohexyloxy-carbonyl-, Phenoxy-carbonyl-, niedere Alkoxy-carbonyloxy-, Benzoyloxy-carbonyloxy-, niedere Alkyl-carbonyloxy-, Benzoyloxy-, niedere Alkyl-carbonylamino-, Benzoyl-amino-, niedere Alkylsulfonyl-, Chloräthylsulfonyl-, Hydroxy-äthylsulfonyl-, unsubstituierte oder durch niedere Alkylgruppen, mono- oder disubstituierte Aminosulfonyl-, Di(hydroxyäthyl)-aminosulfonyl-, Phenylaminosulfonyl-, (Chlor- oder Methoxy)-phenylaminosulfonyl-, Benzylaminosulfonyl-, N-Piperidylsulfonyl-, N-Morpholinosulfonyl-, niedere Alkylsulfonyloxy-, Cyclohexylsulfonyloxy-, Chlormethylsulfonyloxy-, Cyanäthylsulfonyloxy-, Phenylsulfonyloxy-, Aminosulfonyloxy-, (Chlor- oder Methoxy)phenylsulfonyloxy-, N-Morpholinosulfonyloxy-, Äthylenaminosulfonyloxy-, niedere Monoalkyl- oder Dialkylaminosulfonyloxy-, Phenylaminosulfonyloxy-, N-Phenyl-N-(nieder-Alkyl)aminosulfonyloxy-, N-(Methoxy- oder Chlor)phenylaminosulfonyloxy-, Phenylamino-, Nitrophenylamino-, Dinitrophenylamino-, Phenyl-, Phenoxy- und/oder Acetylaminophenylgruppen substituierten Phenylrest, einen gegebenenfalls durch Chlor- oder Bromatome, Hydroxyl-, Cyan-, Nitro-, niederen Alkyl-, Trifluormethyl-, niederen Alkoxy- oder Phenoxygruppen substituierten Phenylazophenylrest, einen gegebenenfalls durch Methoxy-, Äthoxy-, Phenylazo- oder Dimethylaminosulfonylgruppen substituierten Naphthylrest, einen gegebenenfalls durch Chlor- oder Bromatome, Nitro-, Cyan-, Rhodan-, niedere Alkyl-, niedere Alkoxy-, niedere Alkylmercapto-, Phenyl-, Benzyl-, Phenäthyl-, niederes Alkoxy-carbonyl-, Trifluormethyl-, niedere Alkylcarbonyl- und niedere Alkylsulfonylgruppen substituierten Thiazolylrest, einen gegebenenfalls durch Chlor oder Bromatome, Cyan-, Rhodan-, Nitro-, niedere Alkyl-, niedere Alkoxy-, Benzyl-, Phenyläthyl-, niedere Alkylsulfonyl-, Phenyl-, niedere Alkylmercapto-, niedere Alkoxy-carbonyl-, niedere Alkyl-carbonyl-, Trifluormethyl-, Cyanäthylsulfonyl-, Aminosulfonyl- oder einen mit gegebenenfalls durch niedere mono- oder Dialkylaminosulfonylgruppen substituierten Benzthiazolylrest,

einen gegebenenfalls durch Cyan-, niedere Alkyl-, niedere Alkoxy-, niedere Alkoxy-carbonyl- oder Phenylgruppen substituierten Pyrazolylrest, einen gegebenenfalls durch niedere Alkoxy-, niedere Alkyl-, Phenyl-, niedere Alkylsulfonyl- oder niedere Alkylmercaptogruppen substituierten Thiadiazolylrest, einen gegebenenfalls durch Nitro- oder niedere Alkylgruppen substituierten Imidazolylrest, einen gegebenenfalls durch Nitro-, niedere Alkyl-, niedere Alkylsulfonyl-, niedere Alkoxy-carbonyl- oder Acetylgruppen substituierten Thienylrest, einen gegebenenfalls durch niedere Alkyl-, Nitro-, niedere Alkylsulfonyl-, niedere Alkoxy-carbonyl-, Cyan- oder Phenylgruppen substituierten Isothiazolylrest, und einen gegebenenfalls durch niedere Alkylgruppen, Nitrogruppen oder Halogenatome substituierten Benzisothiazolylrest. Niedere Alkylgruppen sind z. B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutylreste; Alkoxyreste sind analog auf 1 bis 4 Kohlenstoffatome begrenzt.

Bevorzugt leitet sich der Diazorest D ab von Aminen, die einen heterocyclischen Fünfring mit 2 oder 3 Heteroatomen, vor allem ein Stickstoff- und ein oder zwei Schwefel-, Sauerstoff- oder Stickstoffatome als Heteroatome aufweisen, und Aminobenzolen, vor allem negativ substituierten Aminobenzolen, in denen die Substituenten positive Sigmawerte nach der Hammettgleichung haben, insbesondere solchen der Formel



R'<sub>1</sub> ist Wasserstoff, Brom, eine Thiocyan-, Alkylsulfonyl-, Alkoxy-carbonyl-, Hydroxy-, Alkylmerkapto-, Arylmerkapto-, Alkoxy-carbonyloxy-, Aminosulfonyloxy-, Acylaminogruppe oder vorzugsweise Chlor, eine Nitro-, Cyano-, Acyl-, Sulfonamid-, Carbonsäureamid-, Alkoxy- oder Aryloxygruppe.

R'<sub>2</sub> ist Wasserstoff, Brom, eine Carbonsäureamid-, oder vorzugsweise eine Alkoxy-carbonyl- oder Aminosulfonyloxygruppe.

R'<sub>3</sub> ist Wasserstoff, Brom, eine Thiocyan-, Alkoxy-carbonyl-, Alkoxy-, Aryloxy- oder Acylaminogruppe oder vorzugsweise Chlor oder eine Nitro-, Cyano-, Acyl-, Sulfonamid-, Carbonsäureamid-, Trifluormethyl- oder Phenylazogruppe, wobei deren Phenylkern seinerseits mit Alkyl-, Alkoxy-, Nitrogruppen und Chlor substituiert sein kann.

R'<sub>4</sub> ist Wasserstoff, Brom, eine Nitro-, Cyano-, Thiocyan-, Acyl-, Carbonsäureamid-, Alkoxy-, Aryloxy- oder Acylamino-

gruppe oder vorzugsweise Chlor, eine Sulfonamid-, Alkoxy-carbonyl-, Trifluormethyl- oder Alkylgruppe.

R<sub>5</sub> ist insbesondere Wasserstoff, Chlor oder Brom, eine Nitro-, Cyano-, Thiocyan-, Acyl-, Alkoxy-carbonyl-, Trifluormethyl- oder Alkylgruppe.

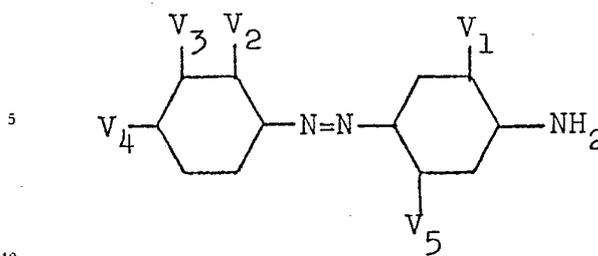
Beispiele solcher Acylreste sind:

Benzoyl, 4-Chlorbenzoyl-, 4-Methylbenzoyl-, Benzolsulfonyl-, Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Chloracetyl-, Methylsulfonyl-, oder (Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy-, Butoxyoxy)carbonylreste.

Aus der Reihe der brauchbaren Diazokomponenten der Benzolreihe seien beispielsweise die folgenden genannt:  
Anilin,

- 1-Amino-3- oder -4-chlorbenzol,
- 1-Amino-4-brombenzol,
- 1-Amino-2-, -3- oder -4-methylbenzol,
- 1-Amino-2-, -3- oder -4-nitrobenzol,
- 1-Amino-4-cyanbenzol,
- 1-Aminobenzol-3- oder -4-methylsulfon,
- 1-Amino-2-chlorbenzol-4-methylsulfon,
- 1-Amino-2,5-dicyanbenzol,
- 1-Amino-4-carbäthoxybenzol,
- 1-Amino-2,4- oder -2,5-dichlorbenzol,
- 1-Amino-2,4-dibrombenzol,
- 1-Amino-2-methyl-4- oder -6-chlorbenzol,
- 4-Aminodiphenyl,
- 2- oder 4-Aminodiphenyläther,
- 3- oder 4-Aminophthalimid,
- 1-Amino-2-trifluormethyl-4-chlorbenzol,
- 1-Amino-2-cyan-4-chlorbenzol,
- 1-Amino-2-carbomethoxy-4-chlorbenzol,
- 1-Amino-2-methylsulfonyl-4-chlorbenzol,
- 1-Amino-2-carbomethoxy-4-nitrobenzol,
- 1-Amino-2-phenoxy-4-nitrobenzol,
- 1-Amino-2-chlor-4-cyanbenzol,
- 1-Amino-2-chlor-4-nitrobenzol,
- 1-Amino-2-methoxy-4-nitrobenzol
- 1-Amino-2-chlor-4-carbäthoxybenzol,
- 1-Amino-2-brom-4-carbohexoxybenzol,
- 1-Amino-2,4-dinitrobenzol,
- 1-Amino-2,4-dicyanbenzol,
- 1-Amino-2,6-dichlor-4-cyanbenzol,
- 1-Amino-2,6-dichlor-4-nitrobenzol,
- 1-Amino-2,5-dichlor-4-nitrobenzol,
- 1-Amino-2,5- oder 2,6-Dichlorbenzol-4-sulfonsäuredimethylamid,
- 1-Aminobenzol-4-sulfonsäure-β-chloräthylamid,
- 1-Amino-2-chlorbenzol-4-sulfonsäuredimethylamid,
- 1-Amino-2,6-dibrombenzol-4-sulfonsäureamid,
- 1-Amino-2,4-dinitro-6-chlor- oder -6-brombenzol,
- 1-Amino-2,4-dicyan-6-chlorbenzol,
- 1-Amino-5-chlor-4-cyan-2-nitrobenzol,
- 1-Amino-2,4,6-trichlor- oder -tribrombenzol,
- 1-Aminobenzol-3- oder -4-sulfonsäureamid,
- 1-Aminobenzol-3- oder -4-sulfonsäure-N-methyl- oder -diäthylamid,
- 1-Amino-2-nitrobenzol-4-sulfonsäuredimethylamid,
- 1-Amino-2-nitrobenzol-4-äthylsulfon,
- 1-Amino-4-nitrobenzol-2-methylsulfon,
- 1-Aminobenzol-4-carbonsäure-methoxyäthylester,
- 1-Amino-2-nitrobenzol-4-carbonsäureäthoxyäthylester,
- 1-Amino-2-cyan-4-nitrobenzol,
- 1-Amino-2-cyan-4-nitro-6-brombenzol,
- 1-Amino-2,6-dicyan-4-nitrobenzol,
- 1-Amino-2-cyan-4,6-dinitrobenzol,
- 1-Amino-2,4,5-trichlorbenzol.

Als Aminoazobenzole kommen die Verbindungen der Formel



worin V<sub>1</sub> ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Methyl-, eine Methoxy- oder Äthoxy- oder Nitrogruppe, V<sub>2</sub> ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe, V<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, oder eine Nitrogruppe, V<sub>4</sub> ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Methoxy-, eine Äthoxy-, ein Alkoxy-carbonyl-, ein Cyan-, oder Nitrogruppe und V<sub>5</sub> ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein Methyl oder eine Methoxygruppe ist.

Geeignete Diazokomponenten der Azobenzolreihe sind z. B.

- 4-Amino-azobenzol,
- 4-Amino-2'-chlor-azobenzol,
- 4-Amino-2',4'-dichlor-azobenzol,
- 4-Amino-3'-chlor-azobenzol,
- 4-Amino-2'-nitro-azobenzol,
- 4-Amino-3-nitro-azobenzol,
- 4-Amino-3-nitro-azobenzol,
- 4-Amino-2-methyl-azobenzol,
- 4-Amino-4'-methoxy-azobenzol,
- 4-Amino-3-nitro-2'-chlor-azobenzol,
- 4-Amino-3-nitro-4'-chlor-azobenzol,
- 4-Amino-3-nitro-2',4'-dichlor-azobenzol,
- 4-Amino-3-nitro-4'-methoxy-azobenzol,
- 4-Aminoazobenzol-4'-sulfonsäuredimethylamid und
- 4-Amino-2-methylazobenzol-4'-carbonsäureäthylester.

Es kommen als Diazokomponenten aber auch beliebige diazotierbare heterocyclische Amine in Betracht, die keine sauren, wasserlöslichmachenden Substituenten enthalten. Diese Amine stammen beispielsweise aus der Thiazol-, Benzthiazol-, Naphthothiazol-, Isothiazol-, Benzthiazol-, Thiophen-, Imidazol-, Benzimidazol-, Thiadiazol-, Pyridin-, Chinolin-, Indazol-, Selenazol-, Oxazol-, Oxidazol-, Benzoxazol-, Pyrazol- oder Triazolreihe.

Als Substituenten dieser Amine kommen in Betracht:

Phenyl- und Phenylazogruppen, wobei die Phenylringe noch weitere Substituenten, wie Chlor, Nitro-, Alkyl-, Alkoxy- und Alkylmercaptoreste mit je 1 bis 4 C-Atomen, tragen können, Halogen, insbesondere Brom und Chlor, Sulfamoyl-, Trifluormethyl-, Cyano-, Thiocyan-, Nitro-, Aralkyl, insbesondere Benzyl-, Cycloalkyl, insbesondere Cyclohexylreste, sowie Alkyl-, Alkoxy-, Alkylmercapto-, Alkylsulfonyl-, Alkoxy-carbonyl-, Alkanoyl- und N,N-Dialkylsulfonamidgruppen, insbesondere solche Reste mit 1-4 C-Atomen.

Bevorzugt werden die Amine, die einen heterocyclischen Fünfring mit 2 oder 3 Heteroatomen, vor allem einem Stickstoff- und einem oder zwei Schwefel-, Sauerstoff- oder Stickstoffatomen als Heteroatome aufweisen, insbesondere also die Amine der Thiazol-, Benzthiazol-, Isothiazol-, Benzisothiazol- und Thiadiazolreihe.

Bevorzugte Substituenten dieser Amine sind: Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, Nitro-, Cyano-, Trifluormethyl-, Alkyl- und Alkoxy-carbonylreste mit je 1 bis 4 C-Atomen, Phenyl- und die oben genannten substituierten Phenylreste. Beispiele solcher heterocyclischen Diazokomponenten sind:

2-Aminothiazol,  
 2-Amino-5-nitrothiazol,  
 2-Amino-5-methylsulfonylthiazol,  
 2-Amino-5-cyanthiazol,  
 2-Amino-4-methyl-5-nitrothiazol,  
 2-Amino-4-methylthiazol,  
 2-Amino-4-phenylthiazol,  
 2-Amino-4-(4'-chlor)-phenylthiazol,  
 2-Amino-4-(4'-nitro)-phenylthiazol,  
 3-Aminopyridin,  
 3-Aminochinolin,  
 3-Aminopyrazol,  
 5-Amino-1-phenylpyrazol,  
 3-Aminoindazol,  
 3-Amino-2-methyl-5,7-dinitroindazol,  
 3-Amino-1,2,4-triazol,  
 3-Amino-1-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol,  
 5-(Methyl-, Äthyl-, Phenyl- oder Benzyl)-1,2,4-triazol,  
 2-Aminobenzthiazol,  
 2-Amino-6-methylbenzthiazol,  
 2-Amino-6-methoxybenzthiazol,  
 2-Amino-6-chlorbenzthiazol,  
 2-Amino-6-cyanbenzthiazol,  
 2-Amino-6-nitrobenzthiazol,  
 2-Amino-6-carboäthoxybenzthiazol,  
 2-Amino-6-methylsulfonylbenzthiazol,  
 2-Amino-1,3,4-thiadiazol,  
 2-Amino-1,3,5-thiadiazol,  
 2-Amino-4-phenyl- oder -4-methyl-1,3,5-thiadiazol,  
 2-Amino-4-methylthio-1,3,5-thiadiazol,  
 2-Amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol,  
 2-Amino-3-nitro-5-methylsulfonylthiophen,  
 2-Amino-3-nitro-5-acetylthiophen,  
 2-Amino-3,5-bis(methylsulfonyl)-thiophen,  
 5-Amino-3-methyl-4-nitroisothiazol,  
 3-Amino-5-nitro-2,1-benzisothiazol,  
 3-Amino-7-brom-5-nitro-2,1-benzisothiazol,  
 5-Amino-4-nitro-1-methylimidazol,  
 4-Amino-5-brom-7-nitrobenzisothiazol,  
 4-Amino-7-nitrobenztriazol.

Die Kupplungskomponente ist ein 3-Nitro-2,6-diaminopyridin. Diese Verbindungen können durch Umsetzung von 3-Nitro-2,6-dichlorpyridinen mit einem primären oder sekundären Amin, einer Hydroxy- oder Mercaptoverbindung hergestellt werden.

Als Amine seien beispielsweise genannt: Naphthylamin, Anilin und dessen Derivate, wie 1-Amino-3-chlorbenzol, 1-Amino-4-carbäthoxybenzol, 1-Amino-2,4-dicyanbenzol, 1-Amino-2-methoxy-4-nitrobenzol, 1-Amino-2-methansulfonyl-4-chlorbenzol, Methylaminobenzol, Äthylaminobenzol, 1-Methyl-

amino-3-chlorbenzol. Primäre und sekundäre aliphatische Amine, wie Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Methoxyäthyl-, Isopropoxypropyl-, Dimethyl-, Diäthyl-, Chloräthyl-, Äthanol-, Diäthanol-, Propanol-, Benzyl- oder Cyclohexylamin, Morpholin, Pyrrolidin und Piperidin.

Als Alkohole seien z. B. genannt: Äthanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, 2-Äthoxyäthanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Phenol und dessen substituierte Derivate.

Beispiele von Mercaptoverbindungen sind: Äthylmercaptan, Thiophenol.

Bevorzugte Kupplungskomponenten sind diejenigen 3-Nitro-2,6-diaminopyridine, welche in 2-Stellung eine Aminogruppe tragen, insbesondere eine Morpholino-, Pyrrolidino- oder Piperidinogruppe.

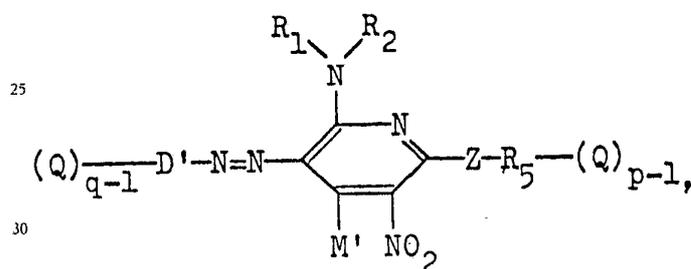
Die Ausgangsprodukte, insbesondere die 3-Nitrodiaminopyridine, sind z. B. im britischen Patent Nr. 1 184 848 beschrieben.

Anstelle einer Diazokomponente kann man auch ein Gemisch zweier oder mehrerer der genannten Diazokomponenten und anstelle einer Azokomponente ein Gemisch zweier oder mehrerer Azokomponenten verwenden.

Die Diazotierung der erwähnten Diazokomponenten kann nach an sich bekannten Methoden, z. B. mit Hilfe von Mineralsäure, insbesondere Salzsäure, und Natriumnitrit oder z. B. mit einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in konzentrierter Schwefelsäure, erfolgen.

Die Kupplung kann ebenfalls in an sich bekannter Weise, z. B. in neutralem bis saurem Mittel, gegebenenfalls in Gegenwart von Natriumacetat oder ähnlichen, die Kupplungsgeschwindigkeit beeinflussenden Puffersubstanzen oder Katalysatoren, wie z. B. Pyridin resp. dessen Salzen, vorgenommen werden.

Eine besondere Ausführungsform der Erfindung sind erfindungsgemäss erhältliche Farbstoffe, die von sauren Gruppen frei sind und worin mindestens ein Rest Z und/oder D eine oder mehrere basische, gegebenenfalls kationische Gruppen enthält, und zwar besonders diejenigen der Formel



worin D' der Rest einer aromatischen oder heterocyclischen Diazokomponente, M' der Rest  $-NR_3R_4$  oder das gleiche wie M ist und  $R_1, R_2, R_3, R_4$  und  $R_5$  je Wasserstoff oder einen Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkylrest oder einen aliphatischen Rest bedeuten, wobei  $R_1$  mit  $R_2$  und  $R_3$  mit  $R_4$  einen den Aminstickstoff enthaltenden Ring bilden können und Q je eine direkt oder über eine Brücke gebundene, gegebenenfalls quaternisierte Amino-, Hydrazino-, verätherte Hydroxylamino- oder Pyridingruppierung und p und q je 1 oder 2 bedeuten, wobei wenn p und q beide 1 sind, D' ein Heterocyclus mit einem quaternisierten Ringstickstoffatom ist, und worin Z ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Iminogruppe der Formel



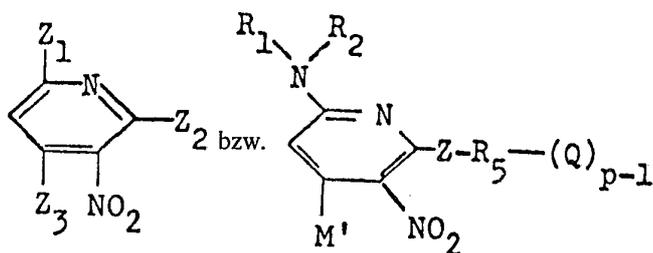
ist, worin  $R_6$  Wasserstoff, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl oder ein aliphatischer Rest ist, welcher mit  $R_5$  oder mit Q verknüpft sein kann. Der basische Rest Q kann auch direkt an den aromatischen oder heterocyclischen Kern der Diazokomponente gebunden sein. Er kann aber auch an einem Substituenten, z. B. einer Alkyl- oder Alkoxygruppe der Diazokomponente sitzen oder über eine Alkylencarbonyl-, Carbonyloxy-, Carbonylamino-, Alkylencarbonyloxy-, Alkylencarbonylamino-, Alkylensulfonylamino- oder Alkylensulfonylbrücke mit dem Farbstoffmolekül verknüpft sein. Die basische Gruppe Q kann auch mit  $R_5$  und Z zusammen einen Ring, beispielsweise einen Piperazinrest, bilden.

Bevorzugt sind solche erfindungsgemäss erhältlichen Farbstoffe der angegebenen Formel, in denen D ein Rest der Benzolreihe oder ein schwefel- und/oder stickstoffhaltiger heterocyclischer Rest ist, sowie Farbstoffe, in denen  $R_1, R_2, R_3$  und  $R_4$  Wasserstoff bedeuten.

Die Herstellung der basischen Farbstoffe geschieht erfindungsgemäss durch Kupplung.

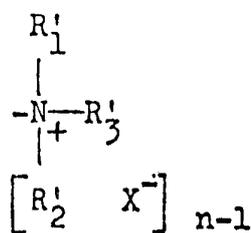
Bei der Herstellung durch Kupplung geht man von Diazokomponenten aus, von welchen mindestens die eine Komponente bereits eine basische Gruppe enthält. Diese basischen Gruppen werden vor der Kupplung eingeführt, indem man eine entsprechende Kupplungs- oder Diazokomponente, die anstelle der basischen Gruppe ein reaktionsfähiges Atom oder eine reaktionsfähige Gruppe besitzt, mit Aminen, verätherten Hydroxylaminen, Hydrazinen, Pyridincarbonsäurechloriden oder Aminocarbonsäurechloriden umsetzt.

Als reaktive Gruppen kommen z. B. in Frage: Halogenatome, insbesondere Chlor oder Brom, Benzolsulfonsäureestergruppen, wie p-Toluolsulfonate und Benzolsulfonate, niedermolekulare, d. h. 1 bis 4 C-Atome enthaltende Alkylsulfonsäureester- und Alkylschwefelsäurehalbesterguppen wie Methylsulfat und Methansulfonat, Hydroxyl- und Aminogruppen. Man koppelt somit diazotierte Amine der Formel  $D-NH_2$  bzw.  $(Q)_{q-1}D'-NH_2$  mit Kupplungskomponenten der Formel



wobei D, Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>, D', R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, Z, q, p und Q die erwähnten Bedeutungen haben.

Als basische Gruppen Q kommen z. B. solche der Formel

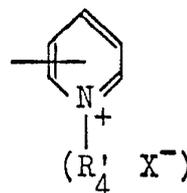


in Frage, worin R'<sub>1</sub> und R'<sub>2</sub> Wasserstoff oder einen Alkyl-, insbesondere mit 1-4 C-Atomen, Aralkyl-, insbesondere Benzyl- oder Cycloalkyl-, insbesondere Cyclohexylrest, R'<sub>3</sub> Wasserstoff oder einen Alkyl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxyrest oder eine Aminogruppe bedeuten und worin das Stickstoffatom mit R'<sub>1</sub> und oder R'<sub>2</sub> und oder R'<sub>3</sub> Teil eines heterocyclischen Ringes bilden kann. X ist ein Anion und n 1 oder 2. Diese Reste können sich beispielsweise von den weiter unten genannten Aminen, Hydroxylaminen und Hydrazinen ableiten. Die Anionen können solche starker anorganischer Säuren sein, z. B. Chlorid, Bromid, Iodid, Nitrat, Sulfat, insbesondere Hydrogensulfat und Phosphat, insbesondere Dihydrogenphosphat. Es kommen aber auch Anionen organischer Säuren in Frage, worunter Aryl- und Alkylsulfonate und -carbonate verstanden werden, insbesondere Benzolsulfonat und dessen mit Nitro, Chlor, Brom, C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl- und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen substituierte Derivate, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonate, Anionen aliphatischer Carbonsäuren mit 1 bis 4 C-Atomen und Benzoate, wobei der Benzolring dieselben Substituenten tragen kann wie im Fall der Benzolsulfonate. Von besonderer Wichtigkeit sind die Anionen der niedermolekularen, d. h. 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkylschwefelsäurehalbesterg. Ferner können die Farbstoffe als Doppelsalze mit Schwermetallhalogeniden vorliegen, insbesondere mit Zink- und Cadmiumhalogeniden.

Beispiele solcher Anionen sind: Benzolsulfonat, p-Toluolsulfonat, p-Methoxybenzolsulfonat, Methansulfonat, Äthansulfonat, Formiat, Acetat, Chloracetat, Propionat, Lactat, Tartrat, Benzoat, Methylbenzoat, Methylsulfat, Äthylsulfat, ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, CdCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, Carbonat und Bicarbonat.

Bevorzugt sind solche basischen Reste der angegebenen Formel, in denen R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub> und R'<sub>3</sub> niedermolekulare Alkylreste sind, insbesondere Methylreste.

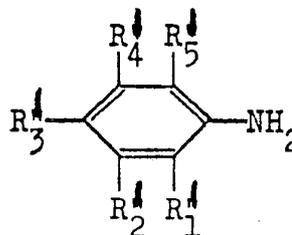
Weiter können die basischen Gruppen Pyridinreste



sein, wobei R'<sub>4</sub> ein Alkylrest, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, Cycloalkyl-, insbesondere Cyclohexyl- oder Aralkyl-, insbesondere Benzylrest ist und X dasselbe wie oben bedeutet.

Die Diazokomponenten der Formel  $D-NH_2$  bzw.  $(Q)_{q-1}D'-NH_2$  leiten sich beispielsweise von Aminen der Naphthalin- und insbesondere von Aminen der Benzolreihe ab, wie sie für die Herstellung von Dispersionsfarbstoffen bereits oben vorgeschlagen wurden. Der Benzolkern kann hierbei ausser den genannten basischen Gruppen die bei der Beschreibung der erfindungsgemäss erhältlichen Dispersionsfarbstoffe genannten Substituenten tragen.

Bevorzugt leitet sich der Diazorest D ab von Aminen, die einen heterocyclischen Fünfring mit 2 oder 3 Heteroatomen, vor allem ein Stickstoff- und ein oder zwei Schwefel-, Sauerstoff- oder Stickstoffatome als Heteroatome aufweisen, und Aminobenzolen, vor allem negativ substituierten Aminobenzolen, in denen die Substituenten positive Sigmawerte nach der Hammettgleichung haben, insbesondere solchen der Formel



worin R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> und R'<sub>5</sub> die oben angegebene Bedeutung haben.

Neben den oben einzeln aufgeführten Diazokomponenten der Benzol- und der Azobenzolreihe seien Äthyläther von Aminophenolen genannt, die in β-Stellung des Äthoxyrestes eine der genannten basischen Gruppen Q enthalten, und sich z. B. ableiten von

4-Nitro-2-aminophenol,  
4,6-Dinitro-2-aminophenol,  
6-Nitro-4-chlor-3-aminophenol,  
4-Nitro-3-aminophenol,  
5-Methansulfonyl-2-aminophenol,  
5-Nitro-2-aminothiophenol,  
4-Chlor-2-aminophenol-5-sulfonsäure-N-methylamid,  
wobei als Gruppe Q insbesondere Trimethylammoniumchlorid, Triäthylammoniumchlorid, Pyridiniumchlorid, N-Methylpiperidiniumchlorid und N-Methylmorpholiniumchlorid vorkommen, sowie die Reste der weiter unten genannten Amine, Hydrazine

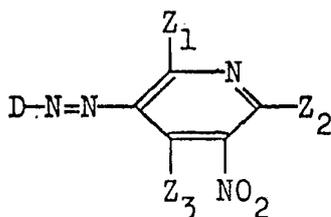
und Hydroxylamine, Kondensationsprodukte des Phenacylchlorids oder -bromids mit denselben Aminen, Hydrazinen und Hydroxylaminen, wie Phenacyltrimethylammoniumchlorid, Phenacyltriäthylammoniumchlorid.

Die Diazokomponenten können sich aber auch von beliebigen diazotierbaren heterocyclischen Aminen ohne saure, wasserlöslichmachende Gruppen ableiten. Diese Amine stammen beispielsweise aus der Thiazol-, Benzthiazol-, Naphthothiazol-, Isothiazol-, Benzisothiazol-, Imidazol-, Benzimidazol-, Thiadiazol-, Pyridin-, Chinolin-, Indazol-, Thiophen-, Selenazol-, Oxazol-, Oxidazol-, Benzoxazol-, Pyrazol- oder Triazolreihe. Die stickstoffhaltigen Heterocyclen können quaternisiert sein, wobei als Anionen die bei der Beschreibung der basischen Reste genannten Vertreter in Frage kommen.

Als Substituenten dieser Amine kommen ausser den basischen Gruppen Q in Betracht:

Phenyl- und Phenylazogruppen, wobei die Phenylringe noch weitere Substituenten, wie Chlor, Nitro-, Alkyl-, Alkoxy- und Alkylmercaptoreste mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen tragen können, Halogen, insbesondere Brom und Chlor, Sulfamoyl-, Trifluormethyl-, Cyano-, Thiocycano-, Nitro-, Aralkyl-, insbesondere Benzyl-, Cycloalkyl-, insbesondere Cyclohexylreste, sowie Alkyl-, Alkoxy-, Alkylmercapto-, Alkylsulfonyl-, Alkoxy-carbonyl-, Alkanoyl- und N,N-Dialkylsulfonamidgruppen, insbesondere solche Reste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform können die Farbstoffe der Formel



wenn sie von basischen Gruppen frei sind, in den Gruppen  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  und/oder D, die im übrigen das gleiche wie oben bedeuten, auch wasserlöslichmachende saure Substituenten, insbesondere Sulfonsäuregruppen, enthalten.

Diese wasserlöslichen Azofarbstoffe können im Molekül einen oder mehr als einen faserreaktiven Rest, wie z. B. einen Halogentriazinrest, enthalten. Ausser durch wasserlöslichmachende Gruppen, wie z. B. Sulfonsäure-, Carboxy- oder quaternisierte Aminogruppen, können die Azofarbstoffe, und zwar sowohl im Rest der Diazokomponente als auch im Rest der Kupplungskomponente, wie üblich noch durch andere Atome oder Atomgruppen substituiert sein, z. B. durch Halogenatome, Hydroxy-, Amino-, Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acylamino-, Cyan-, Acyl-, Carboalkoxy-, Acyloxy-, Nitrogruppen usw. Enthält der Rest der Diazokomponente in ortho-Stellung zur Azobrücke eine komplexbildende Gruppe, wie eine Hydroxy-, Amino- oder Carboxygruppe oder eine Alkoxygruppe, wie z. B. eine Methoxygruppe, so können die Azofarbstoffe der Formel (1) gegebenenfalls vor der Einführung von Faserreaktivräten oder nachher in ihre Schwermetallkomplexe umgewandelt werden.

Als komplexbildende Metalle können z. B. Eisen, Mangan, Nickel, Kupfer, Kobalt und Chrom in Betracht kommen. Die Schwermetallkomplexe können ein oder zwei Moleküle von Azofarbstoffen der Formel (1) an ein Metallatom gebunden enthalten (1 : 1- bzw. 1 : 2-Komplexe). In 1 : 2-Komplexen kann aber auch eines der beiden Ligandenmoleküle ein Azofarbstoff sein, der nicht der Formel (1) entspricht, also z. B. eine Verbindung vom Typus des Azobenzols, die entsprechende komplexbildende Gruppen enthält.

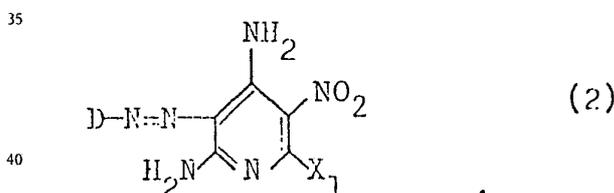
Als Reaktivreste kommen zur Reaktion mit den Hydroxylgruppen der Cellulose oder den Aminogruppen von Polyamiden unter Bildung einer kovalenten chemischen Bindung befähigte Gruppierungen in Betracht.

Eine solche Gruppierung stellt insbesondere einen niedrigmolekularen, durch ein abspaltbares Atom oder eine abspaltbare Gruppe substituierten Alkanoyl- oder Alkylsulfonylrest, einen niedrigmolekularen, gegebenenfalls durch ein abspaltbares Atom oder eine abspaltbare Gruppe substituierten Alkenoyl- oder Alkylsulfonylrest, einen über eine Carbonyl- oder Sulfonylgruppe, durch ein abspaltbares Atom oder eine abspaltbare Gruppe substituierten carbo- oder heterocyclischen 4-, 5- oder 6-Ringe enthaltenden Rest oder einen direkt über ein Kohlenstoffatom gebundenen, durch ein abspaltbares Atom oder eine abspaltbare Gruppe substituierten Triazin- oder Pyrimidinrest dar, oder enthält einen solchen.

Vorzugsweise ist der Reaktivrest ein über eine Aminogruppe gebundener, Halogenatome enthaltender sechsgliedriger heterocyclischer Rest, wie ein Halogentriazin- oder Halogenpyrimidinrest oder ein aliphatischer Acylrest.

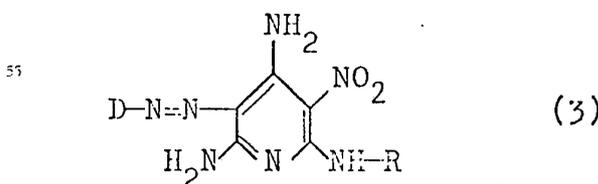
Im besonderen ist der Faserreaktivrest ein Rest der Formel  $-N(R_1)-Z$ , worin  $R_1$  ein niedrigmolekularer Alkylrest oder vorzugsweise ein Wasserstoffatom und Z ein 4,6-Dihalogen-s-triazinyl-(2)-rest, ein 4-Halogen-6-amino(alkoxy, phenoxy, alkylmercapto oder arylmercapto)-s-triazinyl-(2)-rest oder ein  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionylrest oder ein  $\alpha$ -Bromacryloylrest ist. Unter niedrigmolekularen Alkylresten sind in diesem Zusammenhang Alkylreste mit bis zu vier Kohlenstoffatomen zu verstehen, wie der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- oder Butylrest.

Erfindungsgemäss erhältlich sind insbesondere wasserlösliche Azofarbstoffe der Formel



worin D der Rest einer Diazokomponente,  $X_1$  eine Amino-, Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylmercapto-, Arylmercapto- oder Aralkyloxygruppe oder ein heterocyclischer Rest ist, wobei D und/oder  $X_1$  mindestens eine Sulfonsäuregruppe enthält.

Eine spezielle Gruppe der wasserlöslichen Azofarbstoffe der Formel (2) sind diejenigen der Formel



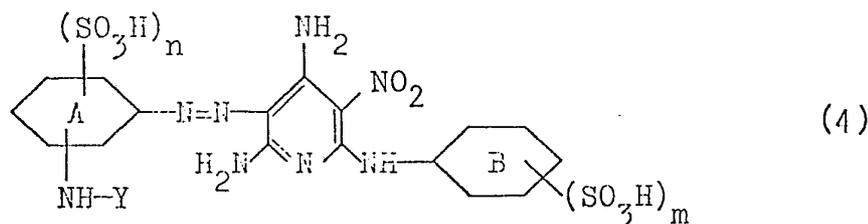
worin D ein Benzol- oder Naphthalinrest ist, der eine oder zwei Sulfonsäuregruppen und gegebenenfalls als weitere Substituenten niedrigmolekulare Alkyl- oder Alkoxygruppen, Halogenatome, Hydroxy-, Nitro-, Amino-, Carboxy-, Acyl-, Acyloxy-, Acylamino-, Alkylsulfonyl-, Arylsulfonyl-, Aminosulfonyl-, Cyan- oder Alkoxy-carbonylgruppen enthält, und worin R ein Sulfo-arylrest ist.

Von besonderem Interesse sind wasserlösliche Azofarbstoffe der Formel (1) sowie deren Schwermetallkomplexe, welche im Rest der Diazokomponente und/oder im Rest der

Kupplungskomponente einen Faserreaktivrest enthalten.

Als solche Farbstoffe seien vor allem genannt:

1. Wasserlösliche Azofarbstoffe der Formel

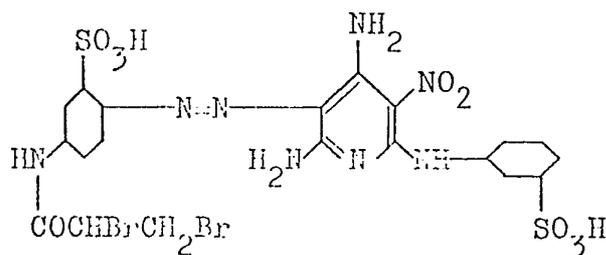


worin Y ein aliphatischer faserreaktiver Acylrest, n 1 oder 2, m 0, 1 oder 2 ist, der Benzolring A durch Halogen, niedrigmolekulares Alkyl oder Alkoxy, Nitro oder Carboxy und der Benzolring B durch niedrigmolekulares Alkyl oder Alkoxy, Nitro, Carboxy oder Acylamino weitersubstituiert sein kann, insbesondere wasserlösliche Azofarbstoffe der Formel (4), worin Y ein  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionylrest oder ein  $\alpha$ -Bromacryloylrest ist und der Benzolring B gegebenenfalls eine weitere  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionylaminogruppe oder  $\alpha$ -Bromacryloylaminogruppe enthält.

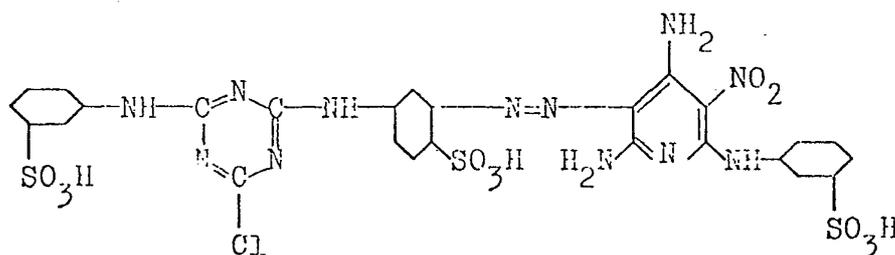
2. Wasserlösliche Azofarbstoffe der Formel (4), worin Y ein heterocyclischer Faserreaktivrest, n 1 oder 2, m 0, 1 oder 2 ist, der Benzolring A durch Halogen, niedrigmolekulares Alkyl

oder Alkoxy, Nitro oder Carboxy und der Benzolring B durch niedrigmolekulares Alkyl oder Alkoxy, Nitro, Carboxy oder Acylamino weitersubstituiert sein kann, insbesondere wasserlösliche Azofarbstoffe der Formel (4), worin Y ein 4,6-Dihalogen-s-triazinyl-(2)-rest oder ein 4-Halogen-6-amino(alkoxy-, phenoxy-, alkylmercapto-)s-triazinyl-(2)-rest ist und der Benzolring B gegebenenfalls einen weiteren 4,6-Dihalogen-s-triazinyl-(2)-rest oder 4-Halogen-6-amino(alkoxy-, phenoxy-, alkylmercapto- oder arylmercapto-)s-triazinyl-(2)-rest enthält.

Beispiele für wasserlösliche Azofarbstoffe der genannten Art sind die Farbstoffe der Formeln

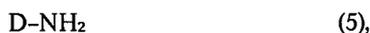


und



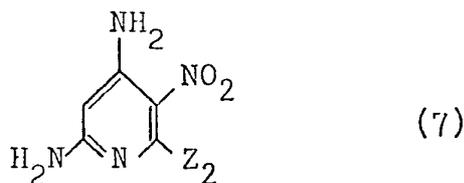
Von Bedeutung sind ferner wasserlösliche Azoverbindungen der Formel (1), die in der Diazo- und Kupplungskomponente je einen Faserreaktivrest aufweisen, wie z. B. Verbindungen der Formel (4), die ausser dem Reaktivrest Y einen weiteren Reaktivrest im Benzolrest B enthalten.

Bevorzugt ist ein Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Diazokomponente der Formel



worin D die angegebene Bedeutung hat, mit einer Kupplungs-

komponente der Formel

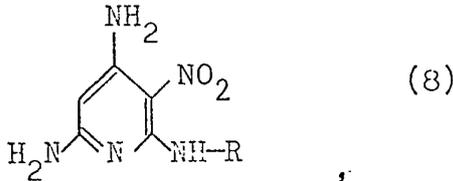


worin Z<sub>2</sub> eine Amino-, Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylmercapto-,

Arylmercapto- oder Aralkyloxygruppe oder ein heterocyclischer Rest ist, kuppelt, wobei D und/oder Z<sub>2</sub> mindestens eine Sulfonsäuregruppe enthält.

Der Rest der Diazokomponente D in Formel (5) ist vorzugsweise ein Benzol- oder Naphthalinrest, der eine oder zwei Sulfonsäuregruppen und gegebenenfalls als weitere Substituenten niedrigmolekulare Alkyl- oder Alkoxygruppen, Halogenatome, Hydroxy-, Nitro-, Amino-, Carboxy-, Acyl-, Acyloxy-, Acylamino-, Alkylsulfonyl-, Arylsulfonyl-, Aminosulfonyl-, Cyan- oder Alkoxy-carbonylgruppen enthält.

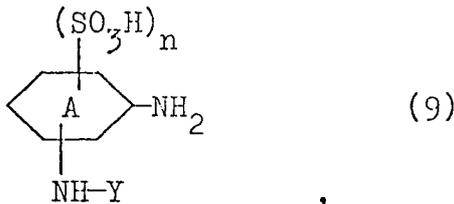
Als Kupplungskomponenten bevorzugt sind Kupplungskomponenten der Formel



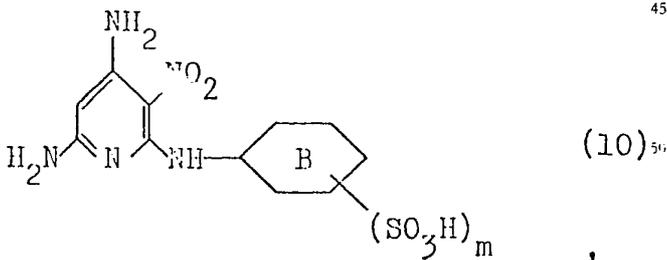
worin R ein Sulfoarylrest ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform geht man von Diazokomponenten und/oder Kupplungskomponenten aus, die Faserreaktivreste enthalten.

Die speziellen wasserlöslichen Azofarbstoffe der Formel (1) werden hergestellt, indem man eine Diazokomponente der Formel



worin Y ein aliphatischer faserreaktiver Acylrest, n 1 oder 2 ist und der Benzolring A durch Halogen, niedrigmolekulares Alkyl oder Alkoxy, Nitro oder Carboxy weitersubstituiert sein kann, mit einer Kupplungskomponente der Formel

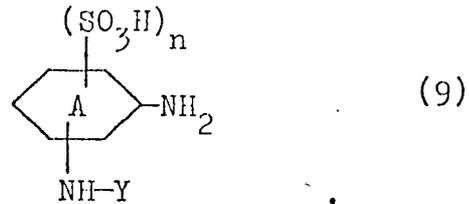


worin m 0, 1 oder 2 ist und der Benzolring B durch niedrigmolekulares Alkyl oder Alkoxy, Nitro, Carboxy oder Acylamino weitersubstituiert sein kann, kuppelt.

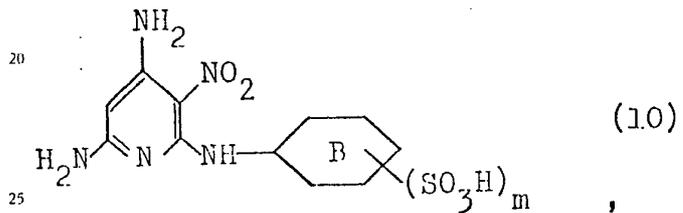
Von Bedeutung ist ferner eine Verfahrensvariante, wonach man eine Diazokomponente der Formel (9), worin Y ein  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionylrest oder ein  $\alpha$ -Bromacryloylrest ist und n und A die angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Kupplungskomponente der Formel (10), worin n und B die oben angegebenen Bedeutungen haben und der Benzolring B gegebenenfalls eine weitere  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionylaminogruppe oder  $\alpha$ -Bromacryloylaminogruppe enthält, kuppelt.

Um zu den gleichfalls wichtigen wasserlöslichen Azofarbstoffen der Formel (4), die einen heterocyclischen Faserreaktiv-

rest enthalten, zu gelangen, geht man so vor, dass man eine Diazokomponente der Formel



worin Y ein heterocyclischer Faserreaktivrest, n 1 oder 2 ist und der Benzolring A durch Halogen, niedrigmolekulares Alkyl oder Alkoxy, Nitro oder Carboxy weitersubstituiert sein kann, mit einer Kupplungskomponente der Formel



worin m 0, 1 oder 2 ist und der Benzolring B durch niedrigmolekulares Alkyl oder Alkoxy, Nitro, Carboxy oder Acylamino weitersubstituiert sein kann, kuppelt.

Zu weiteren wichtigen faserreaktiven Azofarbstoffen gelangt man, indem man eine Diazokomponente der Formel (9), worin Y ein 4,6-Dihalogen-s-triazinyl-(2)- oder ein 4-Halogen-6-amino (alkoxy-, phenoxy-, alkylmercapto- oder arylmercapto-)s-triazinyl-(2)-rest ist und n und A die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Kupplungskomponente der Formel (10), worin m und B die oben angegebenen Bedeutungen haben und der Benzolring B gegebenenfalls eine weitere 4,6-Dihalogen-s-triazinyl-(2)-aminogruppe oder 4-Halogen-6-amino(alkoxy-, phenoxy-, alkylmercapto- oder Arylmercapto-)s-triazinyl-(2)-aminogruppe enthält, kuppelt.

Je nach den gewählten Ausgangsstoffen ist es nach den oben beschriebenen Verfahrensweisen auch möglich, bisreaktive Farbstoffe der Formel (1) herzustellen, welche zwei verschiedenartige Faserreaktivreste, z. B. einen  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionylrest und einen 4,6-Dichlor-s-triazinyl-(2)-rest, enthalten.

Die Diazotierung erfolgt nach an sich bekannten Methoden, z. B. mit Hilfe von Salzsäure und Natriumnitrit. Die Kupplung mit dem Aminopyridin erfolgt ebenfalls nach an sich bekannten Methoden in saurem bis schwach alkalischem Medium.

Die Umsetzung mit dem schwermetallabgebenden Mittel erfolgt nach üblichen Verfahren, je nach der Löslichkeit der Komponenten in verschiedenen Lösungsmitteln, wie z. B. Wasser, Äthanol, Formamid, Glycoläther, Pyridin u. a., gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, in schwach saurem bis alkalischem Medium.

Als Diazokomponenten, die für die Herstellung der wasserlöslichen Azoverbindungen der Formel (1) bzw. der entsprechenden Schwermetallkomplexe verwendet werden können, seien die Diazoverbindungen der folgenden Amine genannt:

- Aminobenzol,
- 1-Amino-4-chlorbenzol,
- 1-Amino-4-brombenzol,
- 1-Amino-4-methylbenzol,
- 1-Amino-2-nitrobenzol,
- 1-Amino-4-nitrobenzol,

1-Amino-4-cyanbenzol,  
 1-Amino-2,5-dicyanbenzol,  
 1-Amino-4-methylsulfonylbenzol,  
 1-Amino-4-carbalkoxybenzol,  
 1-Amino-2,4-dichlorbenzol,  
 1-Amino-2,4-dibrombenzol,  
 1-Amino-2-methyl-4-chlorbenzol,  
 1-Amino-2-trifluormethyl-4-chlorbenzol,  
 1-Amino-2-cyan-4-chlorbenzol,  
 1-Amino-2-carbomethoxy-4-chlorbenzol,  
 1-Amino-2-carbomethoxy-4-nitrobenzol,  
 1-Amino-2-chlor-4-cyanbenzol,  
 1-Amino-2-chlor-4-nitrobenzol,  
 1-Amino-2-brom-4-nitrobenzol,  
 1-Amino-2-chlor-4-carbäthoxybenzol,  
 1-Amino-2-chlor-4-methylsulfonylbenzol,  
 1-Amino-2-hydroxybenzol,  
 1-Amino-4-nitrobenzol-2-sulfonsäure,  
 1-Aminobenzol-2,5-disulfonsäure,  
 1-Aminobenzol-2,4-disulfonsäure,  
 1-Amino-4-carboxybenzol-2-sulfonsäure,  
 1-Aminobenzol-2-, -3- oder -4-sulfonsäure,  
 1-Amino-4-chlorbenzol-2-sulfonsäure,  
 1-Amino-3-chlor-4-nitrobenzol-6-sulfonsäure,  
 1-Amino-6-hydroxybenzol-3-sulfonsäure,  
 1-Amino-4-methylbenzol-6-sulfonsäure,  
 1-Amino-4-äthoxybenzol-6-sulfonsäure,  
 1-Amino-4-chloracetylaminobenzol-2-sulfonsäure,  
 1-Amino-4- $\alpha,\beta$ -dibrompropionylaminobenzol-2-sulfonsäure,  
 1-Amino-4-chloracetylaminobenzol-2,5-disulfonsäure,  
 1-Amino-5-( $\alpha$ -bromacryloylamino)-benzol-2-sulfonsäure,  
 1-Amino-4-( $\alpha,\beta$ -dibrompropionylamino)-5-methoxybenzol-2-sulfonsäure,  
 1-Amino-4-( $\alpha,\beta$ -dibrompropionylamino)-5-methylbenzol-2-sulfonsäure,  
 1-Amino-4-methyl-5-( $\alpha$ -bromacryloylamino)-benzol-2-sulfonsäure,  
 1-Amino-4-( $\alpha,\beta$ -dibrompropionylamino)-benzol-2,6-disulfonsäure,  
 1-Aminonaphthalin,  
 2-Aminonaphthalin,  
 1-Aminonaphthalin-4-sulfonsäure,  
 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure,  
 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure,  
 2-Aminonaphthalin-6,8-, -4,8- oder -5,7-disulfonsäure,  
 2-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure,  
 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure,  
 3-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure,  
 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6- oder -4,6-disulfonsäure,  
 3-, 5-, 6- oder 8-Amino-chinolin,  
 8-Aminochinolin-5-sulfonsäure,  
 2-Amino-benz-1,3-thiazol,  
 2-Amino-6-nitrobenz-1,3-thiazol,  
 2-Amino-6-methoxybenz-1,3-thiazol,  
 2-Aminothiophen,  
 3-Aminoindol,  
 3-Aminoindazol,  
 3-Aminopyridin,  
 2-Amino-1,3-thiazol,  
 3-Aminopyrazol,  
 4-Amino-3-methyl-1-phenyl-pyrazol,  
 5-Amino-3-phenyl-1,2,4-thiadiazol,  
 4- oder 5-Amino-imidazol.

Die neuen, von wasserlöslichmachenden Gruppen freien Farbstoffe gehören zur Gruppe der Dispersionsfarbstoffe, wie sie z. B. im Colour Index beschrieben sind. Sie eignen sich aus-

gezeichnet zum Färben und Bedrucken von Leder, Wolle, Seide und vor allem von synthetischen Fasern, wie beispielsweise Acryl- oder Acrylnitrilfasern, Polyacrylnitrilfasern und Mischpolymeren aus Acrylnitril und anderen Vinylverbindungen, wie Acrylestern, Acrylamiden, Vinylpyridin, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, Mischpolymeren aus Dicyanäthylen und Vinylacetat, sowie aus Acrylnitril-Blockmischpolymeren, Fasern aus Polyurethanen, Polyolefinen, wie basisch modifiziertem, mit Nickel modifiziertem oder unmodifiziertem Polypropylen, Polyamiden, wie Nylon-6, Nylon-6,6 oder Nylon 12 und insbesondere Fasern aus Cellulosetri- und 2½-acetat und aus aromatischen Polyestern wie solche aus Terephthalsäure und Äthylenglykol oder 1,4-Dimethylcyclohexan und Mischpolymeren aus Terephthal- und Isophthalsäure und Äthylenglykol.

Vorzugsweise erfolgt die Färbung der genannten Fasermaterialien mit den erfindungsgemässen, in Wasser schwerlöslichen Azofarbstoffen aus wässriger Dispersion. Wenn die erfindungsgemäss erhältlichen Farbstoffe in der Diazokomponente hydrophile Gruppen, wie z. B. eine oder mehrere Hydroxyalkyl-, Carbonamid- oder Sulfonamidgruppen, enthalten, werden sie am besten aus einer Lösungsmittelflotte appliziert. Es ist deshalb zweckmässig, die als Dispersionsfarbstoffe verwendbare Vertreter durch Vermahlen mit Textilhilfsmitteln, wie z. B. Dispergiermitteln und möglicherweise weiteren Mahlhilfsmitteln fein zu zerteilen. Durch anschliessende Trocknung erhält man aus dem Textilhilfsmittel und dem Farbstoff bestehende Farbstoffpräparate.

Beispielsweise seien als vorteilhaft verwendbare Dispergatoren der nicht-ionischen Gruppe genannt: Anlagerungsprodukte von 8 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol p-tert-Octylphenol, von 15 bzw. 6 Mol Äthylenoxyd an Rizinusöl, von 20 Mol Äthylenoxyd an den Alkohol  $C_{16}H_{33}OH$ , Äthylenoxyd-Anlagerungsprodukte an Di[ $\alpha$ -phenyläthyl]-phenole, Polyäthylenoxyd-tert-dodecylthioäther, Polyamin-Polyglykoläther oder Anlagerungsprodukte von 15 bzw. 30 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol Amin  $C_{12}H_{25}NH_2$  oder  $C_{18}H_{37}NH_2$ .

Als anionische Dispergatoren seien genannt: Schwefelsäureester von Alkoholen der Fettreihe mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, von den Äthylenoxydprodukten von den entsprechenden Fettsäureamiden, oder von alkylierten Phenolen mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest; Sulfonsäureester mit Alkylresten mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen; Sulfatierungsprodukte von ungesättigten Fetten und Ölen; Phosphorsäureester mit Alkylresten mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen; Fettsäureseifen, ferner Alkylarylsulfonate, Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Naphthalinsulfonsäure und Ligninsulfonate.

Geeignete kationische Dispergatoren sind quaternäre Ammoniumverbindungen, welche Alkyl- oder Aralkylrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen enthalten.

Die Farbstoffpräparate können zusätzlich zu den Dispergatoren nach organische Lösungsmittel, insbesondere über 100 °C siedende Lösungsmittel, welche vorzugsweise mit Wasser mischbar sind, wie Mono- und Dialkylglykoläther, Dioxan, Dimethylformamid oder -acetamid, Tetramethylsulfon oder Dimethylsulfoxid enthalten. Man kann vorteilhaft Farbstoff, Dispergator und Lösungsmittel miteinander vermahlen.

Man kann die neuen wasserunlöslichen Farbstoffe auch zur Spinnfärbung von Polyamiden, Polyestern und Polyolefinen verwenden. Das zu färbende Polymere wird zweckmässig in Form von Pulver, Körnern oder Schnitzeln, als fertige Spinnlösung oder im geschmolzenen Zustand mit dem Farbstoff gemischt, welcher im trockenen Zustand oder in Form einer Dispersion oder Lösung in einem gegebenenfalls flüchtigen Lösungsmittel eingebracht wird. Nach homogener Verteilung des Farbstoffes in der Lösung oder Schmelze des Polymeren wird das Gemisch in bekannter Weise durch Giessen, Verpressen oder Extrudieren zu Fasern, Garnen, Monofäden, Filmen usw. verarbeitet.

Die erfindungsgemäss erhaltenen basischen Farbstoffe bzw. Farbstoffsalze mit einer gegebenenfalls quaternisierten Amino-, Hydrazino-, verätherten Hydroxylaminogruppe oder stickstoffhaltigen heterocyclischen Gruppen eignen sich zum Färben und Bedrucken der verschiedensten vollsynthetischen Fasern, wie z. B. von Polyvinylchlorid, Polyamid-, Polyurethanfasern, ferner von Fasern aus Polyester aromatischer Dicarbonsäuren, wie z. B. von Polyäthylenterephthalatfasern sowie anionisch modifizierte Polyester- und Polyamidfasern, insbesondere aber von Polyacrylnitrilfaserstoffen oder von Polyvinylidencyanidfasern (Darvan). Unter Polyacrylnitrilfasern versteht man vor allem Polymere, die mehr als 80%, z. B. 80 bis 95% Acrylnitril enthalten; daneben enthalten sie 5 bis 20% Vinylacetat, Vinylpyridin, Vinylchlorid, Vinylidencyanid, Acrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäure, Methacrylsäureester usw. Diese Produkte werden z. B. unter den folgenden Markennamen verkauft: «Acrilan 1656» (The Chemstrand Corporation, Decatur, Alabama, USA), «Acrilan 41» (The Chemstrand Corporation), «Creslan» (American Cynamid Company) «Orlon 44» (Du Pont), «Crylor HH» (Soc. Rhodiacéta SA, France), Leacril N» (Applicazioni Chimice Società per Azioni, Italien), «Dynel» (Union Carbide Chem. Corp.), «Exlan» (Japan Exlan Industry Co., Japan), «Vonnel» (Mitsubishi, Japan), «Vereb» (Tennessee Eastman, USA), «Zefran» (Dow Chemical, USA), «Wolcrylon» (Filmfabrik Agfa, Wolfen), «Ssaniv» (UdSSR) und auch «Orlon 42», «Dralon», «Courtelle» usw.

Auf diesen Fasern, die auch in Mischung miteinander gefärbt werden können, erhält man mit den neuen Farbstoffen intensive und egale Färbungen mit guter Lichtechtheit und guten Allgemeinechtheiten, insbesondere guter Wasch-, Schweiss-, Sublimier-, Knitterfest-, Dekatur-, Bügel-, Reib-, Carbonisier-, Wasser-, Chlorwasser-, Meerwasser-, Trockenreinigung-, Überfärbe- und Lösungsmittellechtheit. Die neuen Farbstoffe haben u. a. auch eine gute Stabilität in einem grösseren pH-Bereich, eine gute Affinität z. B. in wässrigen Lösungen von verschiedenen pH-Werten und eine gute Beuchechtheit. Ein weiterer Vorteil ist die gute Reserve auf Wolle und anderen natürlichen Polyamidfasern sowie auf Baumwolle. Die Färbungen zeichnen sich durch leuchtende Nuancen aus.

Die quaternären wasserlöslichen Farbstoffe sind im allgemeinen wenig elektrolyt-empfindlich und zeigen z. T. eine ausgesprochen gute Löslichkeit in Wasser oder polaren Lösungsmitteln. Die Färbung mit den quaternären, wasserlöslichen Farbstoffen geschieht im allgemeinen in wässrigem, neutralem oder saurem Medium, bei Siedetemperatur unter Atmosphärendruck oder in geschlossenem Gefäss unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck.

Sie können auch durch Bedrucken auf die Faserstoffe aufgebracht werden. Zu diesem Zweck verwendet man beispielsweise eine Druckpaste, welche den Farbstoff nebst den in der Druckerei üblichen Hilfsmitteln enthält. Sie eignen sich ferner auch für die Massenfärbung von Polymerisationsprodukten von Acrylnitril, wie auch von anderen plastischen, gegebenenfalls gelösten Massen, in licht- und waschechten Nuancen, ferner für die Färbung von Ölfarben oder Lacken, oder schliesslich auch für die Färbung von Papier und von gebeizter Baumwolle.

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen wasserlöslichen Azoverbindungen sowie deren Schwermetallkomplexe eignen sich zum Färben und Bedrucken verschiedenster Materialien, wie z. B. Seide, Leder, Wolle, synthetischer Fasern aus Superpolyamiden, Superpolyurethanen, polyhydroxylierter Materialien, wie z. B. cellulosehaltiger Materialien faseriger Struktur, wie Leinen, Zellstoff, regenerierte Cellulose, Baumwolle und dergleichen.

Eine besondere Bedeutung als Farbstoffe haben die nicht-metallisierten wasserlöslichen Azoverbindungen.

Am wichtigsten sind die Azoverbindungen, die einen Faser-

reaktivrest und eine Sulfonsäuregruppe enthalten. Diese Farbstoffe werden vorzugsweise für das Färben von stickstoffhaltigen Fasern, wie z. B. von Superpolyamiden, Superpolyurethanen, Seide, Leder und insbesondere Wolle, z. B. aus schwach saurem, neutralem oder schwach alkalischem Bade, gegebenenfalls unter Zusatz der üblichen Hilfsmittel, z. B. von Äthylenoxydkondensationsprodukten hochmolekularer Amine, und vor allem von Cellulosematerialien, insbesondere Baumwolle, z. B. nach dem Ausziehverfahren aus langer Flotte, aus alkalischem, gegebenenfalls stark salzhaltigem wässrigem Bade und insbesondere nach dem Foulardfärbverfahren, wonach die Ware mit wässrigen und gegebenenfalls auch salzhaltigen Farbstofflösungen imprägniert wird, und die Farbstoffe nach einer Alkalibehandlung oder in Gegenwart von Alkali, gegebenenfalls unter Wärmeeinwirkung fixiert werden, verwendet.

Die wasserlöslichen Faserreaktivfarbstoffe eignen sich auch zum Druck, insbesondere auf Baumwolle, ebenso aber auch zum Bedrucken von stickstoffhaltigen Fasern, z. B. von Wolle, Seide oder Wolle enthaltenden Mischgeweben.

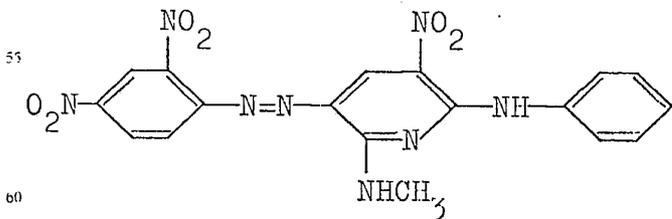
Die Färbungen und Drucke zeichnen sich durch interessante und wertvolle, sehr reine und brillante Nuancen aus. Die Färbungen und Drucke zeigen eine gute Säure- und Alkalibeständigkeit sowie eine gute Beständigkeit gegenüber Kunstharzausrüstungsmitteln, eine gute Lichtechtheit und, insbesondere auf Baumwolle, eine hervorragende Nassechtheit. Erwähnenswert ist ferner der hohe Fixierungsgrad und die gute Entfernbarkeit nicht fixierter Farbstoffanteile.

Zwecks Verbesserung der Nassechtheiten empfiehlt es sich, die erhaltenen Färbungen und Drucke einem gründlichen Spülen mit kaltem und heissem Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz eines dispergierend wirkenden und die Diffusion der nicht fixierten Anteile fördernden Mittels zu unterwerfen.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten die Teile, sofern nichts anderes angegeben wird, Gewichtsteile, die Prozente Gewichtsprozente, und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Zwischen Gewichts- und Volumteilen besteht das gleiche Verhältnis wie zwischen Gramm und Kubikzentimeter.

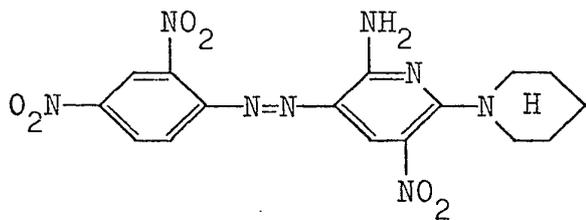
#### 40 Beispiel 1

1,84 Teile 2,4-Dinitroanilin werden in 5,5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird bei 20° durch Zugabe von 3,19 Teilen 42%iger Nitrosylschwefelsäure diazotiert und 2 Stunden nachgerührt. Die Diazolösung wird bei 0 bis 5° zu einer Lösung von 2,44 Teilen 2-Anilino-6-methylamino-3-nitropyridin in 40 Teilen Dimethylformamid zugegeben. Nach beendeter Kupplung wird das Kupplungsgemisch mit Eiswasser verdünnt. Der Farbstoff wird abfiltriert, mit Alkohol angeeignet, wieder filtriert und mit Alkohol gewaschen. Der erhaltene Farbstoff der Formel



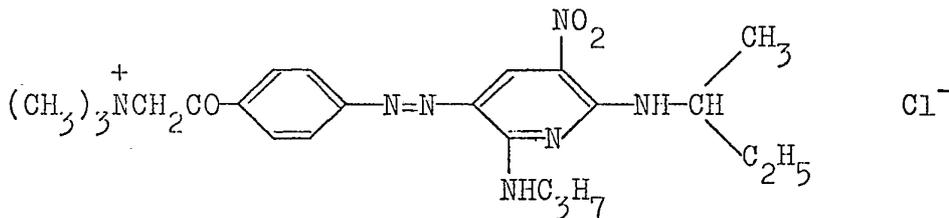
färbt Polyesterfasern in roten Tönen von sehr guten Echtheiten.

Auf analoge Weise erhält man durch Kuppeln von 1,84 Teilen 2,4-Dinitroanilin und 2,22 Teilen 6-Amino-2-piperidino-3-nitropyridin den Farbstoff der Formel



welcher Polyesterfasern in roten Tönen färbt.

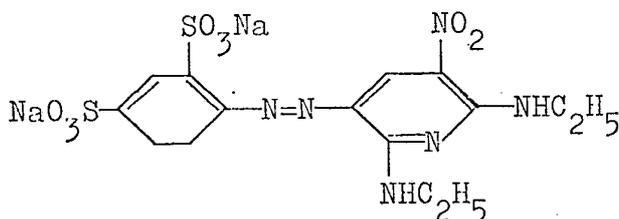
Die Kupplungskomponente wird wie folgt erhalten:  
3-Nitro-2,6-dichlor-pyridin wird zuerst mit Piperidin (1 molares Äquivalent) und dann mit Ammoniak in Alkohol (1 molares Äquivalent) umgesetzt.



wird abfiltriert und getrocknet. Er färbt Polyacrylnitrilfasern in orangenen Tönen von sehr guten Echtheiten.

#### Beispiel 3

2,53 Teile Anilin-2,4-disulfonsäure werden in 4 Vol.-Teilen konzentrierter Salzsäure und 40 Teilen Eiswasser gelöst. Die Lösung wird bei 0 bis 5° durch Zugabe von 2,5 Vol.-Teilen 4n-Natriumnitritlösung diazotiert. Die Diazolösung wird bei 0 bis 5° zu einer Lösung von 2,1 Teilen 2,6-Bisäthylamino-3-nitropyridin in 20 Teilen Aceton zugegeben. Das Kupplungsgemisch wird durch Zugabe von Natriumacetatlösung kongeneutral gestellt. Nach beendeter Kupplung wird das Aceton unter vermindertem Druck abdestilliert und der restliche Teil mit 10%iger Natriumchloridlösung verdünnt. Der Farbstoff wird abfiltriert, in heissem Wasser gelöst und nach dem Filtrieren der Lösung aus dem Filtrat ausgesalzen. Der ausgefallene Farbstoff der Formel



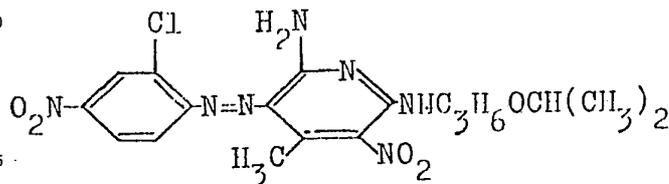
wird abfiltriert und getrocknet. Er färbt Wolle und Polyamidfasern in orangenen Tönen von sehr guten Echtheiten.

#### Beispiel 4

17,2 Teile 2-Chlor-4-nitroanilin werden mit 39 Vol.-Teilen konz. Salzsäure angeteigt und in ein Gemisch von 400 Teilen Eis und Wasser eingerührt. Die Suspension wird mit 25 Vol.-Teilen 4n-Natriumnitritlösung bei 0 bis 5° diazotiert. Die Diazolösung wird zu einer Lösung von 26,8 Teilen 6-Amino-2-isopropoxypropylamino-4-methyl-3-nitropyridins in 400 Teilen Aceton gegeben. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff der Formel

#### Beispiel 2

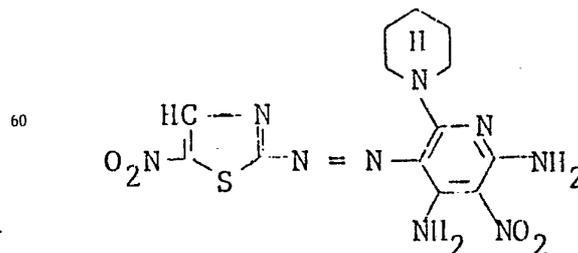
4,57 Teile 4-Aminophenacyltrimethylammoniumchlorid werden in 20 Teilen Wasser gelöst, und die Lösung wird mit 8 Vol.-Teilen konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Lösung wird bei 0 bis 5° durch Zugabe von 5 Vol.-Teilen 4n-Natriumnitritlösung diazotiert. Die Diazolösung wird bei 0 bis 5° zu einer Lösung von 5,04 Teilen 2-sec.-Butylamino-6-n-propylamino-3-nitropyridin in 50 Teilen Aceton zugegeben. Das Kupplungsgemisch wird durch Zugabe von Natriumacetatlösung kongeneutral gestellt. Nach beendeter Kupplung wird das Aceton unter vermindertem Druck abdestilliert und der restliche Teil mit 5%iger Natriumchloridlösung verdünnt. Der Farbstoff wird abfiltriert, in heissem Wasser gelöst und nach dem Filtrieren der Lösung aus dem Filtrat ausgesalzen. Der ausgefallene Farbstoff der Formel



isoliert. Er färbt Polyesterfasern in brillanten orangenen Tönen von vorzüglichen Echtheiten.

#### Beispiel 5

1,5 Teile Natriumnitrit werden bei 0 bis 10° in 18 Teile konz. Schwefelsäure eingestreut, bis alles gelöst ist, dann auf 0° abgekühlt und tropfenweise mit 20 Vol.-Teilen einer Mischung von 4 Teilen Eisessig und 1 Teil Propionsäure versetzt. In die erhaltene Lösung wird eine Lösung von 2,9 Teilen 2-Amino-5-nitrothiazol in 20 Vol.-Teilen einer Mischung von Eisessig und Propionsäure (4 : 1) zugetropft und das Reaktionsgemisch während 3 Stunden bei 0 bis 5° weitergerührt. 1,5 Teile Harnstoff werden portionenweise zu dieser Diazolösung gegeben. Die so erhaltene Diazolösung wird zu einer Lösung von 4,8 Teilen 2,4-Diamino-6-piperidino-3-nitropyridin in 200 Teilen Aceton zugegeben. Das Gemisch wird während 15 Stunden weitergerührt und dann mit Eiswasser verdünnt. Der ausgefallene Farbstoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Farbstoff entspricht der Formel



und färbt Polyesterfasern in roten Tönen.

Bei analogem Vorgehen erhält man die in der nachstehenden Tabelle I angegebenen Farbstoffe:

TABELLE I

Bsp.	D	A	B	C	Farbe auf Polysulfidfasern		
1	2,6-Dichlor-4-nitrophenyl	NH <sub>2</sub>	H	NHC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	orange		
2	2-Cyan-4-nitrophenyl	NH <sub>2</sub>	H	NHC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> CCH(OH) <sub>3</sub> 2	scharlach		
3	2-Chlor-4,6-dinitrophenyl	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COCC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	NHC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	rot		
4	4-(4'-Nitrophenyl)-azophenyl	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CH	H	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl (p)	orange		
5	2-Methylsulfonyl-4-nitrophenyl	NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OCH <sub>3</sub>	H	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	scharlach		
6	5-Acetyl-3-nitrothienyl-2	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH	H	NH-Cyclohexyl	rubin		
7	6-Nitrobenzthiazolyl-2	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	scharlach		
8	3-Phenyl-1,2,4-thiadiazolyl-5	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	goldgelb		
9	2-Cyan-4,6-dinitrophenyl	NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> CC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (m)	rubin		
10	3-Methyl-4-nitro-1,2-isothiazolyl-5	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CH	CH <sub>3</sub>	NH-Cyclopentyl	rubin		
11	4-(4'-Chlorphenyl)-azo-2-methoxy-5-methylphenyl	NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	rot		
12	6-Methylsulfonylbenzthiazolyl-2	NH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	scharlach		
13	4-Butylsulfonylphenyl	NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	goldselb		
14	2-Chlor-4-nitrophenyl	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	NHC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	scharlach		
15	4-Benzoyloxycarbonylphenyl	NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCH <sub>3</sub> (p)	orange		

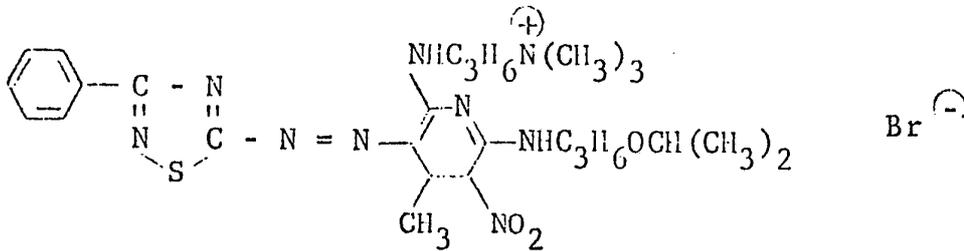
Fortsetzung Tabelle I

Bsp.	D	A	B	C	Farbton auf Polyesterfasern
16	2,6-Dicyan-4-nitrophenyl	NHC H <sub>2</sub> 5	NH <sub>2</sub>	NHC H <sub>2</sub> OC H <sub>6</sub> 5	rubin
17	2,6-Dibrom-4-nitrophenyl	NHC H <sub>2</sub> 5	NH <sub>2</sub>	NHC H <sub>4</sub> OH <sub>6</sub>	scharlach
18	5,6-Dichlorbenzthiazolyl-2	NHC H <sub>2</sub> 5	NH <sub>2</sub>	NHC H <sub>5</sub> 11	scharlach
19	5-Nitro-2,1-benzisothiazolyl-3	NHC H <sub>2</sub> 5	NH <sub>2</sub>	NHC H <sub>3</sub> CCH <sub>6</sub> -CH-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	violett
20	2-Brom-6-cyan-4-nitrophenyl	NHC H <sub>2</sub> 5	NH <sub>2</sub>	NHC H <sub>4</sub> 9	rubin
21	2-Brom-4,6-dinitrophenyl	NHC H <sub>6</sub> 13	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	rot
22	4-Nitro-2-trifluormethylphenyl	NHC H <sub>8</sub> 17	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	orange
23	4-Nitrophenyl		NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	goldgelb
24	5-Nitroimidazolyl-3		NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	orange
25	2,2-Dichlor-4-dimethylamino-sulfonylphenyl	NECH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	orange
26	2-Brom-6-methoxy-4-nitrophenyl	N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	scharlach
27	4-Phenylazophenyl	NH-Cyclohexyl	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	goldgelb
28	3-Methyl-1-phenylpyrazolyl-5	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NHC H <sub>2</sub> 5	goldgelb
29	4-Hexoxycarbonylphenyl	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	NHC H <sub>3</sub> 7	goldgelb
30	2-Methyl-4-nitrophenyl	NH-Cyclopentyl	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	goldgelb

## Beispiel 6

3,54 Teile 5-Amino-3-phenyl-1,2,4-thiadiazol werden in 20 Vol.-Teilen Ameisensäure gelöst. Bei 0 bis 5° werden 1,4 Teile Natriumnitrit eingetragen und 30 Minuten nachgerührt. Dann werden 0,05 Teile Sulfaminsäure zugegeben. Anschliessen werden 9,58 Teile 3-(2'-Isopropoxypropylamino-4'-methyl-3'-nitro-

pyridin-6')-aminopropyl-1-trimethylammoniummethosulfat ein-  
getragen und mit 10 Vol.-Teilen Ameisensäure nachgespült. Das Gemisch wird langsam auf 60° erhitzt und bei dieser Temperatur während 2 Stunden gerührt. Die Paste wird mit Wasser verdünnt, heiss gelöst und nach dem Filtrieren der Lösung aus dem Filtrat mit Natriumbromid ausgesalzen. Der ausgefallene Farbstoff der Formel



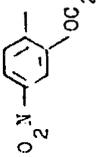
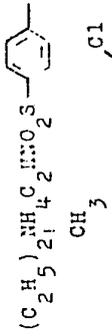
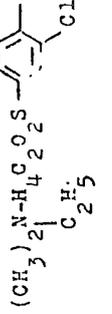
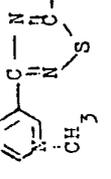
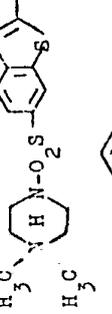
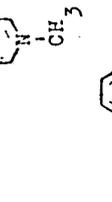
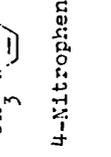
wird abfiltriert und getrocknet. Er färbt Polyacrylnitrilfasern in orangen Tönen von sehr guten Echtheiten.

Auf die gleiche Weise wurden die in der nachstehenden Tabelle II angeführten Farbstoffe erhalten.

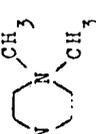
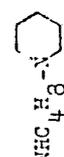
TABELLE II

$\left[ \begin{array}{c} \text{A} \\ \text{D} - \text{N} = \text{N} - \text{C} \\ \text{B} \quad \text{NO}_2 \end{array} \right]^{\oplus} \text{X}^{\ominus}$						
Bsp.	D	A	B	C	X	Farbton auf Polyacrylnitril
1	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CO}$ -	$\text{NH}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Br	goldgelb
2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CO}$ - $\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9$	NH-Cyclopentyl	Cl	goldgelb
3	- $\text{CH}_2\text{CO}$ -  - $\text{N}=\text{N}$ -	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{NHC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{COO}$	orange
4	$\text{O}_2\text{N}$ - $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CCC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{NHC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3$	H		$\frac{1}{2} \text{SO}_4$	orange
5	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCH}_2\text{CO}$ -	$\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{NH}_2$	$\text{NH}_2$	I	goldgelb
6	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO}$ -	$\text{NH}_2$	$\text{NH}_2$	$\text{NHC}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_3\text{SO}_4$	goldgelb
7	$\text{O}_2\text{N}$ - $\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}$ -	$\text{NH}_2$	H	$\text{NHC}_3\text{H}_7$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3$	orange

Fortsetzung Tabelle II

Bsp.	D	A	B	C	X	Farbton auf Polyacrylnitril
8		NHCH <sub>3</sub>	H	NH-Cyclohexyl	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	orange
9		NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	soligelb
10		NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (m)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub>	orange
11		NHCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> (p)	CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>	orange
12		NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl (p)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub>	scharlach
13		NH <sub>2</sub>	H	NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> SC <sub>4</sub>	orange
14		NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH <sub>2</sub>	NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	ZnCl <sub>3</sub>	orange
15		NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	ZnCl <sub>3</sub>	orange
16		NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Cl	violett

Fortsetzung Tabelle II

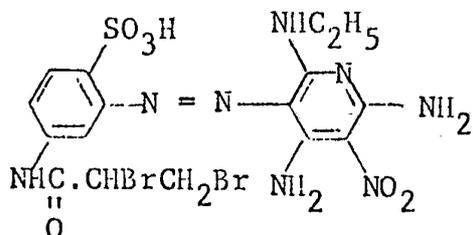
Bsp.	D	A	B	C	X	Farbton auf Polyacrylnitril
17	4-(4'-Nitrophenyl)-azophenyl-	$\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_2)_2$ $\text{C}_2\text{H}_4\text{CONH}_2$ 	$\text{NH}_2$	$\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{COO}$	orange
18	2-Chlor-4-nitrophenyl-		$\text{NH}_2$	$\text{NH}_2$	$1/3 \text{PO}_4$	orange
19	2,5-Dichlor-4-dimethylamino-sulfonylphenyl-	$\text{NH}_2$	H	$\text{NHC}_4\text{H}_8\text{N}$ 	$\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3$	orange
20	4-Phenylazophenyl-	$\text{NHC}_2\text{H}_5$	H	$\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{SO}_3$	orange
21	5-Nitro-2,1-benzisothiazolyl-3-	$\text{NHCH}_3$	H	$\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{SO}_4$	violett
22	2,6-Dibrom-4-nitrophenyl-	$\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$	H	$\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{SO}_3$	scharlach
23	5-Acetyl-3-nitrothienyl-2-	$\text{NHC}_3\text{H}_7$	H	$\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Br	rubin
24	6-Methylsulfonylbenzthiazolyl-2-	$\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$	scharlach
25	2-Methoxy-4-nitrophenyl-	$\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{SO}_4$	orange
26	6-Brom-2-cyan-4-nitrophenyl-	$\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3$	$\text{NHC}_6\text{H}_5$	$1/3 \text{PO}_4$	rubin

Fortsetzung Tabelle II

Bsp.	D	A	B	C	X	Farbton auf Polyacrylnitril
27	5,6-Dichlorbenzthiazolyl-2-	$\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	NH-Cyclohexyl	$\text{CH}_3\text{COO}$	scharlach
28	3-Methyl-4-nitro-1,2-iso-thiazolyl-5-	$\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3$	$\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{HSC}_4$	rotviolett
29	4-Dimethylaminocarbonyl-phenyl-	$\text{NHCH}_3$	$\text{NH}_2$	$\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{SO}_4$	goldgelb
30	3-Phenyl-1,2,4-thiadiazolyl-5-	$\text{NHC}_2\text{H}_5$	$\text{NH}_2$	$\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3$	orange
31	2-Cyan-4-nitrophenyl-	$\text{NHC}_2\text{H}_5$	$\text{NH}_2$	$\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{SO}_4$	scharlach
32	5-Nitroindazolyl-3-	$\text{NHC}_2\text{H}_5$	$\text{NH}_2$	$\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Cl}$	orange

Beispiel 7

5,42 Teile Dibrompropionyl-m-phenylendiaminsulfonsäure werden in 50 Teilen Wasser suspendiert, 20 Vol-Teile 4n-Naphthalinsulfonsäurelösung zugesetzt und anschliessend mit 10 Vol-Teilen 1n-Natriumnitritlösung diazotiert. Die Diazolösung wird zu einer Suspension von 2,95 Teilen 6-Äthylamino-2,4-diamino-3-nitropyridin in 20 Teilen 2n-Essigsäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird mit Natriumacetalösung auf pH 7 gestellt. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff in Wasser gelöst, klar filtriert und mit Natriumchlorid ausgesalzen. Der ausgefallene Farbstoff der Formel



wird abfiltriert und getrocknet. Er färbt Wolle und Polyamidfasern in rotgelben Tönen von sehr guten Echtheiten.

Bei ähnlicher Arbeitsweise mit 2-Amino-5-dibrompropionyl-amino-4'-methyl-1,1'-diphenylsulfon-3'-sulfonsäure als Diazokomponente erhält man einen Farbstoff, der Wolle sowie Polyamid in echten goldgelben Tönen färbt und mit 2-Chlor-4-(3'-sulfophenyl)-amino-6-(3"-amino-4"-sulfophenyl)-aminotriazin einen Farbstoff, der Baumwolle in echten gelben Tönen färbt.

Färbevorschrift I

1 Teil des gemäss Beispiel 1 erhaltenen Farbstoffes wird mit 2 Teilen einer 50%igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes der Dinaphthylmethandisulfonsäure nass vermahlen und getrocknet.

Dieses Farbstoffpräparat wird mit 40 Teilen einer 10%igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes der N-Benzyl-μ-heptadecyl-benzimidazoldisulfonsäure verrührt und 4 Teile einer 40%igen Essigsäurelösung zugegeben. Durch Verdünnen mit Wasser wird daraus ein Färbebad von 4000 Teilen bereitet.

In dieses Bad geht man bei 50° mit 100 Teilen eines gereinigten Polyesterfaserstoffes ein, steigert die Temperatur innert einer halben Stunde auf 120 bis 130° und färbt eine Stunde in geschlossenem Gefäss bei dieser Temperatur. Anschliessend wird gut gespült. Man erhält eine kräftige rote Färbung von vorzüglicher Licht- und Sublimierechtheit.

35 Färbevorschrift II

1 Teil des gemäss Beispiel 2 erhaltenen Farbstoffes wird in 2000 Teilen Wasser unter Zusatz von 4 Teilen 40%iger Essigsäure, 1 Teil kristallisiertem Natriumacetat und 10 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat gelöst. In dieses Färbebad geht man bei 60° mit 100 Teilen abgetrocknetem Garn aus Polyacrylnitrilstapel Fasern ein, erhöht die Temperatur innert einer halben Stunde auf 100° und färbt eine Stunde bei Kochtemperatur. Dann wird die orange Färbung gut gespült und getrocknet.

45 Färbevorschrift III

In ein Bad, welches in 500 Teilen Wasser 0,5 Teile Glaubersalz, 0,4 Vol-Teile Essigsäure und 0,2 Teile Farbstoff gemäss Beispiel 3 enthält, geht man bei 40° mit 10 Teilen Wollflanell ein. Man steigert die Temperatur innerhalb von 30 Minuten gleichmässig bis zum Sieden und färbt den Wollflanell noch eine Stunde bei Siedetemperatur. Das gefärbte Gut wird hierauf gespült und wie üblich fertiggestellt. Man erhält eine sehr gleichmässige orange Färbung.

Verwendet man anstelle von Essigsäure die gleiche Menge Schwefelsäure und färbt wie oben angegeben, so erhält man eine gelbe Färbung mit denselben Eigenschaften.

Färbevorschrift IV

Man geht bei 40° mit 10 Teilen eines synthetischen Polyamid-Gewebes in ein Färbebad ein, welches in 500 Teilen Wasser 0,40 Teile 40%ige Essigsäure, 0,25 Teile Sulfonat des Riznolsäure-butylesters und 0,20 Teile Farbstoff des Beispiels 3 enthält. Man steigert die Temperatur gleichmässig innerhalb von 30 Minuten bis zum Siedepunkt und färbt noch eine Stunde bei schwachem Sieden. Das Gewebe wird hierauf gespült und getrocknet. Man erhält eine gleichmässige orange Färbung, welche eine gute Wasch- und Lichtechtheit aufweist.