



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 664 762 A5

⑤ Int. Cl.4: C 09 B 29/033

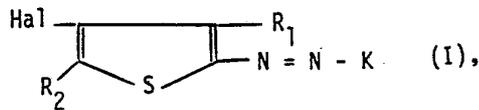
Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

<p>⑲ Gesuchsnummer: 3557/85</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 19.08.1985</p> <p>㉓ Priorität(en): 30.08.1984 DE 3431846</p> <p>㉔ Patent erteilt: 31.03.1988</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 31.03.1988</p>	<p>⑦③ Inhaber: Sandoz AG, Basel</p> <p>⑦② Erfinder: Egli, Robert, Dr., Therwil Henzi, Beat, Dr., Basel</p>
---	--

⑤④ **Thiophen-Azofarbstoffe.**

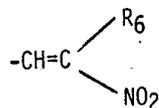
⑤⑦ Die Azofarbstoffe der Formel I



worin Hal ein Halogenatom,

R₁ Cyan, gegebenenfalls bis zu zwei Substituenten tragendes Alkoxy-carbonyl, Alkenyloxycarbonyl, Phenoxyalkylcarbonyl, Alkyl- oder Phenyl-carbonyl, Aminocarbonyl, Phenyl-Alkyl- oder Dialkyl-aminocarbonyl, Alkyl- oder Phenylsulfonyl,

R₂ Formyl, Cyan oder eine Gruppe der Formel -CH=CR₃R₄, -CH=CH-R₅, -CH=N-OH oder



R₃ und R₄ unabhängig voneinander Cyan, gegebenenfalls bis zu zweimal substituiertes Alkoxy-carbonyl, Alkenyloxycarbonyl oder Alkinylloxycarbonyl, oder das eine Cyan und das andere Alkylsulfonyl, gegebenenfalls bis zu zweimal substituiertes Phenyl, Benzoyl, Phenylsulfonyl oder Aminocarbonyl,

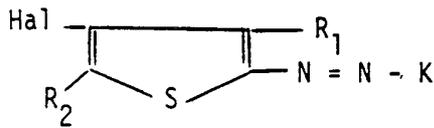
R₅ Alkylcarbonyl, Alkenylcarbonyl oder gegebenenfalls bis zu zwei Substituenten tragendes Benzoyl,

R₆ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und

K den Rest einer Kupplungskomponente bedeuten, eignen sich, als Dispersionsfarbstoffe ausgezeichnet zum Färben von voll- oder halbsynthetischer, hydrophober Fasermaterialien.

PATENTANSPRÜCHE

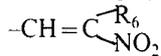
1. Die Azofarbstoffe der Formel I



worin Hal ein Halogenatom,

R₁ Cyan, gegebenenfalls bis zu zwei Substituenten tragendes Alkoxy-carbonyl, Alkenyloxy-carbonyl, Alkyl- oder Phenyl-carbonyl, Aminocarbonyl, Phenyl-, Alkyl- oder Dialkylaminocarbonyl, Alkyl- oder Phenylsulfonyl,

R₂ Formyl, Cyan oder eine Gruppe der Formel -CH = CR₃R₄ (b), -CH = CH-R₅, -CH = N-OH oder



R₃ und R₄ unabhängig voneinander Cyan, gegebenenfalls bis zu zweimal substituiertes Alkoxy-carbonyl, C₃₋₆-Alkenyloxy-carbonyl oder Alkinyloxy-carbonyl, oder das eine Cyan und das andere Alkylsulfonyl, gegebenenfalls bis zu zweimal substituiertes Phenyl, Benzoyl, Phenylsulfonyl oder Aminocarbonyl.

R₅ Alkyl-carbonyl, Alkenyl-carbonyl oder gegebenenfalls bis zu zwei Substituenten tragendes Benzoyl,

R₆ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und

K den Rest einer Kupplungskomponente bedeuten.

2. Die Azofarbstoffe der Formel 1, gemäss Anspruch 1, worin Hal Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor bedeutet.

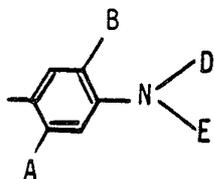
3. Die Azofarbstoffe der Formel 1, gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, worin R₁ eine Cyan-, Alkoxy-carbonyl-, C₃₋₅-Alkenyloxy-carbonyl, Alkoxy-C_{2,4}-alkoxy-carbonyl, Benzoyloxy-carbonyl-, Mono-C_{1,4}-alkylamino-carbonyl-, C_{1,4}-Alkylsulfonyl- oder Phenylsulfonylgruppe, insbesondere eine Cyan-, C_{1,2}-Alkoxy-carbonyl-, Mono-C_{1,2}-alkyl-aminocarbonyl-, C_{1,2}-Alkylsulfonyl- oder Phenylsulfonylgruppe, vor allem eine Cyan- oder C_{1,2}-Alkoxy-carbonylgruppe, insbesondere eine Cyangruppe bedeutet.

4. Die Azofarbstoffe der Formel 1, gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, worin R₂ eine Formyl- oder Cyangruppe oder eine Gruppe der Formel -CH = CR₃R₄ oder -CH = C(H)NO₂, insbesondere eine Formyl- oder Cyangruppe, vor allem eine Formylgruppe bedeutet.

5. Die Azofarbstoffe der Formel 1, gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, worin R₃ und R₄ unabhängig voneinander eine Cyan-, C_{1,6}-Alkoxy-carbonyl-, C_{1,4}-Alkoxy-C_{2,4}-alkoxy-carbonyl- oder C_{3,6}-Alkenyloxy-carbonylgruppe, insbesondere eine Cyan- oder Alkoxy-carbonylgruppe bedeuten.

6. Die Azofarbstoffe der Formel 1, gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, worin K den Rest einer Kupplungskomponente der Anilin-, α -Naphthylamino-, Pyrazol-, Aminopyrazol-, Indol-, Tetrahydrochinolin-, Thiazol-, Phenol-, Naphthol-, Benzomorpholin- oder Pyridinreihe, insbesondere der Anilinreihe bedeutet.

7. Die Azofarbstoffe der Formel 1, gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, worin K eine Gruppe der Formel a



worin

A Wasserstoff, C_{1,2}-Alkyl, C_{1,2}-Alkoxy, Formylamino, Alkyl-carbonylamino, worin der Alkylrest durch Hydroxyl, Chlor, Brom, Alkoxy, Phenyl, Phenoxy, Benzoyloxy oder C_{1,2}-Alkoxy-carbonyl substituiert sein kann, Benzoylamino, Acryloylamino, Aminocarbonylamino, Alkylaminocarbonylamino, Alkoxy-carbonylamino, worin der Alkoxyrest durch C_{1,2}-Alkoxy oder Phenyl substituiert sein kann, Alkyl- oder Phenylsulfonylamino, Di-(C_{1,2}-alkyl)-aminosulfonyl-amino oder, wenn B nicht die gleiche Bedeutung hat, auch Chlor oder Brom,

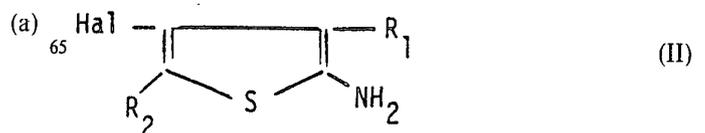
B Wasserstoff, Chlor, Brom, C_{1,2}-Alkyl, Alkoxy oder C_{1,2}-Alkoxy-äthoxy,

D Wasserstoff, C₁₋₁₀-Alkyl, Chlor, Brom, Hydroxyl, Cyclohexyl, Rhodan, Cyan, Alkyl-carbonyl, Alkoxy-carbonyl, Formyloxy, C₁₋₁₀-Alkyl-carbonyloxy, Chlor- oder Brom-C_{1,3}-alkyl-carbonyloxy, C₁₋₁₀-Alkoxy-carbonyloxy, C_{1,2}-Alkoxyäthoxy-carbonyloxy, Alkenyloxy-carbonyl, Chlor- oder Bromallyloxy-carbonyl, Alkenyloxy, Chlor- oder Bromallyloxy, Propinyloxy, Benzoyloxy, Alkoxy, Phenyl, Phenoxy oder Phenylalkoxy als Substituenten tragendes Alkyl, Alkoxyalkyl, worin das Alkoxy durch Chlor, Brom, Cyan, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Alkoxy-carbonyloxy oder Alkyl-carbonyloxy substituiert ist, β -(Alkoxy-carbonyl-methoxy-carbonyl)-äthyl, Alkenyl, das durch Phenyl, Chlor oder Brom substituiert sein kann, Propinyl, C_{5,7}-Cycloalkyl, 1,2 oder 3 Methylgruppen tragendes Cyclohexyl oder Phenyl, das Chlor, Brom, Nitro, Methyl oder C_{1,2}-Alkoxy als Substituenten tragen kann, oder zusammen mit E einen Piperidin- oder Morpholinrest und

E Wasserstoff, C₁₋₁₀-Alkyl, Hydroxyl, Chlor, Brom, Cyan, Rhodan, Alkyl-carbonyl, Alkoxy-carbonyl, Formyloxy, Alkyl-carbonyloxy, Chlor- oder Bromalkyl-carbonyloxy, Alkoxy-carbonyloxy, C_{1,2}-Alkoxyäthoxy-carbonyloxy, Alkenyloxy-carbonyl, Chlor- oder Bromallyloxy-carbonyl, Alkenyloxy, Chlor- oder Bromallyloxy, Propinyloxy, Benzoyloxy, Alkoxy, Phenyl, Phenoxy, Phenylalkoxy, Aminocarbonyl, Alkyl oder Dialkylaminocarbonyl, Alkyl- oder Dialkylaminocarbonyloxy, Phenylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyloxy, Phthalimidyl-2, Succinimidyl-2, Saccharinyl-2, Pyridyl oder Benzthiazolyl-2-mercapto als Substituenten tragendes Alkyl, Alkoxyalkyl, worin das Alkoxy durch Chlor, Brom, Cyan, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Alkoxy-carbonyloxy oder Alkyl-carbonyloxy substituiert ist, Alkenyl, das durch Phenyl, Chlor oder Brom substituiert sein kann, oder zusammen mit D einen Piperidin- oder Morpholinrest bedeuten, wobei alle Alkyl- und Alkoxygruppen, falls nicht anders präzisiert, 1-4 und die Alkenyl- und Alkylgruppen 3 oder 4 Kohlenstoffatome enthalten und leicht hydrolysierbare Gruppen ausgeschlossen sind.

8. Die Azofarbstoffe der Formel 1, gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, worin K eine Gruppe der Formel a ist und A Wasserstoff, C_{1,2}-Alkyl, insbesondere Methyl, oder C_{1,2}-Alkyl-carbonylamino, insbesondere Acetyl-amino, B Wasserstoff oder C_{1,2}-Alkoxy, D C_{1,4}-Alkyl, Acetoxyäthyl, C_{1,4}-Alkoxy-carbonyläthyl oder C_{1,2}-Alkoxy-carbonyloxyäthyl, insbesondere C_{2,4}-Alkyl und E Wasserstoff, C_{2,4}-Alkyl, Hydroxy-C_{2,4}-alkyl oder Acetoxyalkyl, insbesondere Wasserstoff, C_{2,4}-Alkyl oder β -Hydroxybutyl bedeuten.

9. Verfahren zur Herstellung der Azoverbindungen der Formel I, gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein diazotiertes Amin der Formel II

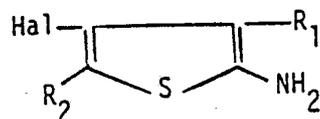


mit einer Verbindung der Formel III

H-K

kuppelt.

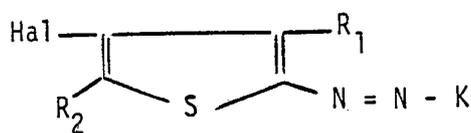
10. Die Verbindungen der Formel II



worin R₁, R₂ und Hal die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen, als Mittel zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 9.

BESCHREIBUNG

Es wurde gefunden, dass sich die Azoverbindungen der Formel I,

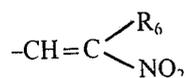


worin Hal ein Halogenatom,

R₁ Cyan oder gegebenenfalls bis zu zwei Substituenten tragendes Alkoxy-carbonyl, Alkenyloxycarbonyl, Alkyl- oder Phenyl-carbonyl, Aminocarbonyl, Phenyl-, Alkyl- oder Dialkyl-aminocarbonyl, Alkyl- oder Phenylsulfonyl,

R₂ Formyl, Cyan oder eine Gruppe der Formel

$-\text{CH}=\text{CR}_3\text{R}_4$ (b), $-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_5$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$ oder



R₃ und R₄ unabhängig voneinander Cyan, gegebenenfalls bis zu zweimal substituiertes Alkoxy-carbonyl, Alkenyloxycarbonyl oder Alkinyloxycarbonyl, oder das eine Cyan und das andere Alkylsulfonyl, gegebenenfalls bis zu zweimal substituiertes Phenyl, Benzoyl, Phenylsulfonyl oder Aminocarbonyl.

R₅ Alkylcarbonyl, Alkenylcarbonyl oder gegebenenfalls bis zu zwei Substituenten tragendes Benzoyl,

R₆ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl und

K den Rest einer Kupplungskomponente bedeuten, ausgezeichnet als Farbstoffe, die von wasserlöslich machenden Gruppen freien Verbindungen als Dispersionsfarbstoffe, zum Färben, Klotzfärben oder Bedrucken von Fasern oder Fäden oder daraus hergestellten Materialien aus voll- oder halbsynthetischen, hydrophoben, hochmolekularen organischen Stoffen eignen.

Als Substituenten kommen alle in der Chemie der Farbstoffe üblichen Substituenten, insbesondere Chlor- oder Bromatome, niedrigmolekulare aliphatische Reste, Hydroxyl-, Alkoxy-, Cyan- oder Acylgruppen, in Betracht.

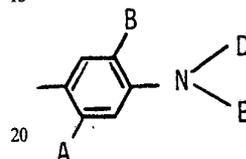
In bevorzugten Verbindungen der Formel I bedeuten, unabhängig voneinander Hal, Chlor oder Brom, insbesondere Chlor, R₁ eine Cyan-, Alkoxy-carbonyl-, C₃₋₅-Alkenyloxycarbonyl, Alkoxy-C₂₋₄-alkoxy-carbonyl-, Benzoyloxycarbonyl-, Mono-C₁₋₄-alkylamino-carbonyl-, C₁₋₄-Alkylsulfonyl- oder Phenylsulfonylgruppe, insbesondere eine Cyan-, C₁₋₂-Alkoxy-carbonyl-, Mono-C₁₋₂-alkyl-aminocarbonyl-, C₁₋₂-

(III)

Alkylsulfonyl- oder Phenylsulfonylgruppe, vor allem eine Cyan- oder C₁₋₂-Alkoxy-carbonylgruppe, R₂ eine Formyl- oder Cyangruppe oder eine Gruppe der Formel

$-\text{CH}=\text{CR}_3\text{R}_4$ oder $-\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{NO}_2$, insbesondere eine Formyl- oder Cyangruppe, vor allem eine Formylgruppe, R₃ und R₄ unabhängig voneinander eine Cyan-, C₁₋₆-Alkoxy-carbonyl-, C₁₋₄-Alkoxy-C₂₋₄-alkoxy-carbonyl- oder C₃₋₆-Alkenyloxycarbonylgruppe, insbesondere eine Cyan- oder Alkoxy-carbonylgruppe und K den Rest einer Kupplungskomponente der Anilin-, α-Naphthylamino-, Pyrazol-, Aminopyrazol-, Indol-, Tetrahydrochinolin-, Thiazol-, Phenol-, Naphthol-, Benzomorpholin- oder Pyridinreihe, insbesondere der Anilinreihe, insbesondere ist K eine Gruppe der Formel a

15



(a)

worin

A Wasserstoff, C₁₋₂-Alkyl, C₁₋₂-Alkoxy, Formylamino, Alkylcarbonylamino, worin der Alkylrest durch Hydroxyl, Chlor, Brom, Alkoxy, Phenyl, Phenoxy, Benzoyloxy oder C₁₋₂-Alkoxy-carbonyl substituiert sein kann, Benzoylamino, Acryloylamino, Aminocarbonylamino, Alkylaminocarbonylamino, Alkoxy-carbonylamino, worin der Alkoxyrest durch C₁₋₂-Alkoxy oder Phenyl substituiert sein kann, Alkyl- oder Phenylsulfonylamino, Di-(C₁₋₂-alkyl)-aminosulfonylamino oder, wenn B nicht die gleiche Bedeutung hat, auch Chlor oder Brom

B Wasserstoff, Chlor, Brom C₁₋₂-Alkyl, Alkoxy oder

C₁₋₂-Alkoxy-äthoxy,

D Wasserstoff, C₁₋₁₀-Alkyl; Chlor, Brom, Hydroxyl, Cyclohexyl, Rhodan, Cyan, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Formyloxy, C₁₋₁₀-Alkyl-carbonyloxy, Chlor- oder Brom-C₁₋₃-alkyl-carbonyloxy, C₁₋₁₀-Alkoxy-carbonyloxy,

C₁₋₂-Alkoxyäthoxy-carbonyloxy, Alkenyloxycarbonyl, Chlor- oder Bromallyloxycarbonyl, Alkenyloxy, Chlor- oder Bromallyloxy, Propinyloxy, Benzoyloxy, Alkoxy, Phenyl, Phenoxy oder Phenylalkoxy als Substituenten tragendes Alkyl; Alkoxyalkyl, worin das Alkoxy durch Chlor, Brom,

Cyan, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Alkoxy-carbonyloxy oder Alkylcarbonyloxy substituiert ist, β-(Alkoxy-carbonyl-methoxy-carbonyl)-äthyl; Alkenyl, das durch Phenyl, Chlor oder Brom substituiert sein kann; Propinyl; C₅₋₇-Cycloalkyl; 1, 2 oder 3 Methylgruppen tragendes Cyclohexyl; oder Phenyl,

das Chlor, Brom, Nitro, Methyl oder C₁₋₂-Alkoxy als Substituenten tragen kann, oder zusammen mit E einen Piperidin- oder Morpholinrest und

E Wasserstoff, C₁₋₁₀-Alkyl; Hydroxyl, Chlor, Brom, Cyan, Rhodan, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Formyl-

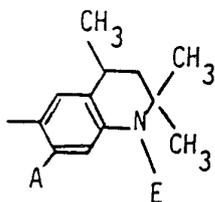
oxy, Alkylcarbonyloxy, Chlor- oder Bromalkylcarbonyloxy, Alkoxy-carbonyloxy, C₁₋₂-Alkoxyäthoxy-carbonyloxy, Alkenyloxy-carbonyl, Chlor- oder Bromallyloxycarbonyl, Alkenyloxy, Chlor- oder Bromallyloxy, Propinyloxy, Benzoyloxy, Alkoxy, Phenyl, Phenoxy, Phenylalkoxy, Aminocarbonyl, Alkyl oder Dialkylaminocarbonyl, Alkyl- oder Dialkylaminocarbonyloxy, Phenylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyloxy, Phthalimidyl-2, Succinimidyl-2, Saccharinyl-2,

Pyridyl oder Benzthiazolyl-2-mercapto als Substituenten tragendes Alkyl, Alkoxyalkyl, worin das Alkoxy durch Chlor, Brom, Cyan, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Alkoxy-carbonyloxy oder Alkylcarbonyloxy substituiert ist, Alkenyl, das durch Phenyl, Chlor oder Brom substituiert sein kann; oder zusammen mit D einen Piperidin- oder Morpholinrest bedeuten,

65

wobei alle Alkyl- und Alkoxygruppen, falls nicht anders präzisiert, 1-4 und die Alkenyl- und Alkinylgruppen 3 oder 4 Kohlenstoffatome enthalten und leicht hydrolysierbare Gruppen ausgeschlossen sind.

Unter den Kupplungskomponenten der Tetrahydrochinolinreihe sind diejenigen der Formel

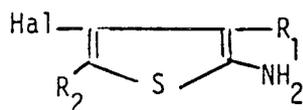


worin A und E die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, bevorzugt.

In besonders bevorzugten Verbindungen der Formel I bedeuten, unabhängig voneinander, Hal Chlor, R₁ Cyan oder C₁₋₂-Alkoxy-carbonyl, vorzugsweise Cyan, R₂ Cyan oder Formyl, insbesondere Formyl, und K eine Gruppe der Formel a, worin A Wasserstoff, C₁₋₂-Alkyl oder C₁₋₂-Alkoxy, insbesondere Methyl, oder C₁₋₂-Alkyl-carbonylamino, insbesondere Acetyl-amino, B Wasserstoff oder C₁₋₂-Alkoxy, D C₁₋₄-Alkyl, Acetoxyäthyl, C₁₋₄-Alkoxy-carbonyläthyl oder C₁₋₂-Alkoxy-carbonyloxyäthyl, insbesondere C₂₋₄-Alkyl und E Wasserstoff, C₂₋₄-Alkyl, Hydroxy-C₂₋₄-alkyl oder Acetoxyalkyl, insbesondere Wasserstoff, C₂₋₄-Alkyl oder β-Hydroxybutyl.

Als Diazokomponente, insbesondere bevorzugt ist 3-Cyan-4-chlor-5-formyl-thienyl-2, insbesondere bevorzugte Kupplungskomponente, K sind 4-Diäthylaminophenyl, 2-Methyl-4-diäthylaminophenyl und 2-Acetyl-amino-4-diäthylamino-5-methoxyphenyl, 2-Acetyl-amino-4-diäthylaminophenyl. Von Bedeutung sind auch Farbstoffe die mit Gemischen von Kupplungskomponenten, z.B. Di-(C₂₋₄-alkyl)-aminophenyl hergestellt wurden.

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

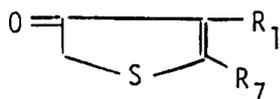


mit einer Verbindung der Formel III

H-K

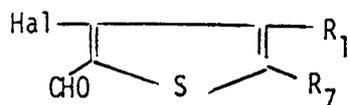
kuppelt.

Die ebenfalls neuen Verbindungen der Formel II werden hergestellt, indem man eine Verbindung der Formel IV



(die auch in der Enolform vorliegen kann und offenbar in dieser Form reagiert).

worin R₇ eine primäre, gegebenenfalls geschützte Aminogruppe ist, mit einem Vilsmeier-Reagens zu einer Verbindung der Formel V



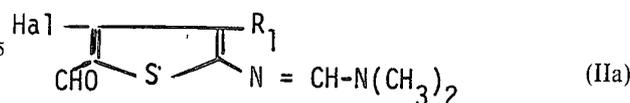
umsetzt, die Formylgruppe gegebenenfalls, nach bekannten Methoden, in eine Gruppe entsprechend den Bedeutungen von R₂ umwandelt und R₇ zur freien Aminogruppe verseift.

Bei der Umsetzung einer Verbindung der Formel IV,

5 worin R₁ Aminocarbonyl ist, resultiert eine Verbindung der Formel V, worin R₁ Cyan ist; die Behandlung mit dem Vilsmeier-Reagens bewirkt eine Wasserabspaltung.

Die Verbindungen der Formel III sind bekannt; die Verbindungen der Formel IV sind zum Teil bekannt, sie lassen sich analog zu bekannten Methoden, z.B. J.org.Chem. 38, (20), 3615 ff. (1973), oder analog zu den Angaben im Beispiel 2, herstellen.

Bei der Umsetzung eines Mol einer Verbindung der Formel IV werden vorzugsweise 2-3 Mol eines Vilsmeier-Reagens eingesetzt. Bei dieser Umsetzung wird in 5-Stellung eine Formylgruppe eingeführt, die Hydroxylgruppe (in 4-Stellung) durch ein Chloratom ersetzt und die NH₂-Gruppe in eine, wieder leicht zur Aminogruppe hydrolysierbare Formamidinogruppe umgewandelt. Als Vilsmeier-Reagens wird vorzugsweise das bekannte Reaktionsprodukt aus Phosphorochlorid und Dimethylformamid verwendet, wobei die Verbindung der Formel



entsteht, die auf bekannte Weise in saurem oder basischem Medium zu 2-Amino-3-(R₁)-4-chlor-5-formylthiophen hydrolysiert wird. In den Verbindungen der Formel I oder II, worin R₂ eine Formylgruppe ist, kann diese auf allgemein bekannte Weise weiter umgesetzt werden. In Betracht kommen hier z.B. Kondensation mit Hydroxylamin und gegebenenfalls Acylierung am Sauerstoff unter Nitribildung; Umsetzung nach Knoevenagel oder Perkin etc.. So entstehen die Verbindungen, in denen R₂ die obengenannten Bedeutungen besitzt.

Von besonderer Bedeutung sind unter den Azoverbindungen der Formel I die von wasserlöslich machenden Gruppen freien Verbindungen. Sie sind ausgezeichnete Dispersionsfarbstoffe. Die Verarbeitung dieser Farbstoffe zu Färbepreparaten erfolgt auf allgemein bekannte Weise, z.B. durch Mahlen in Gegenwart von Dispergier- und/oder Füllmitteln. Mit den gegebenenfalls im Vakuum oder durch Zerstäuben getrockneten Präparaten kann man, nach Zugabe von mehr oder weniger Wasser, in sogenannter langer oder kurzer Flotte färben, klotzen oder bedrucken. Diese von wasserlöslich machenden Gruppen freien Farbstoffe ziehen aus wässriger Suspension ausgezeichnet auf Textilmaterial aus vollsynthetischen oder halbsynthetischen, hydrophoben, hochmolekularen organischen Stoffen auf. Besonders geeignet sind sie zum Färben oder Bedrucken von Textilmaterial aus linearen, aromatischen Polyestern sowie aus Cellulose-2 1/2-acetat, Cellulose-triacetat und synthetischen Polyamiden. Man färbt oder bedruckt nach an sich bekannten, z.B. den in der franz. Patentschrift Nr. 1 445 371 beschriebenen Verfahren.

Die erhaltenen Färbungen besitzen gute Allgemeinechtheiten; hervorzuheben sind die Lichtechtheit, die Thermofixier-, Sublimier- und Plissierechtheit.

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

Beispiel 1

37,5 Teile 2-Amino-3-äthoxycarbonyl-4-oxo-4,5-dihydrothiophen [J.org.Chem. 38, (20), 3615 ff (1973), J.L. Isidor et

al] werden in 152 Teilen Dimethylformamid gelöst, auf -10° gekühlt, unter gutem Rühren langsam mit 90 Teilen Phosphoroxchlorid versetzt, auf 70° erhitzt, wieder abkühlen gelassen und auf 500 Teile Eiswasser ausgeladen, wobei die Temperatur der Mischung auf ca. 40° ansteigt. Man rührt eine halbe Stunde und kühlt dabei auf etwa 5° , filtriert sodann den Niederschlag ab und wäscht ihn mit wenig Eiswasser. Die so erhaltene Verbindung entspricht der Formel 2-Dimethylaminomethylimino-3-äthoxycarbonyl-4-chlor-5-formylthiophen und weist einen Schmelzpunkt von 197° auf. Sie wird in 500 Teilen Wasser und 25 Teilen 85-%iger Phosphorsäure suspendiert, mit 395 Teilen thylalkohol und 60 Teilen 30-prozentiger Natronlauge versetzt. Es wird unter Rühren zwei Stunden auf 65 bis 70° erhitzt, wobei der pH-Wert durch Zugabe von Natriumcarbonat bei ca. 9 gehalten wird. Man verdünnt sodann mit 300 Teilen Eiswasser, fügt langsam soviel 30-prozentige Salzsäure zu (etwa 23 Teile), dass sich ein pH von 6,5 einstellt. Der Niederschlag, 2-Amino-3-äthoxycarbonyl-4-chlor-5-formylthiophen, mit einem Schmelzpunkt von $176-178^{\circ}$, wird abfiltriert und mit wenig Eiswasser nachgewaschen. Aus einem Äthanol/Wasser-Gemisch umkristallisiert, schmilzt die reine Verbindung bei 180° . Durch Umsetzung der 5-Formylgruppe mit methylenaktiven Verbindungen, analog zu bekannten Arbeitsvorschriften, werden Derivate dieser Thiophenverbindung erhalten.

Beispiel 2

a) 122 Teile 1,1-Dicyano-2-methoxy-propen werden zusammen mit 32 Teilen Schwefelpulver in ca. 300 Teilen N,N-Dimethylformamid gelöst (suspendiert), auf ca. 10° gekühlt, worauf unter Rühren innert ca. 30 Minuten 52 Teile Triäthylamin zugetropft werden. Man lässt die Temperatur des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur (25°) ansteigen und giesst die Lösung des gebildeten 2-Amino-3-cyano-4-methoxy-thiophens nach 3-4 Stunden Rührdauer auf ein Gemenge von ca. 500 Teilen Eis und ca. 150 Teilen konz. Salzsäure aus. Man verrührt während 1-2 Stunden, filtriert das Hydrolysenprodukt, 2-Amino-3-cyano-thienin-4-on, 2-Amino-3-cyan-ortho-4,5-dihydro-thiophen-4-on ab und wäscht es mit wenig Eiswasser nach. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

70 Teile des so erhaltenen Zwischenproduktes werden in 400 Teilen N,N-Dimethylformamid gelöst, bei ca. 5° werden innert ca. 15 Min. 230 Teile Phosphoroxchlorid zugetropft. Unter Rühren lässt man die Reaktionstemperatur sodann ansteigen, erwärmt auf 70° und giesst nach 3-4 Stunden auf ca. 1000 Teile Eis. Anschliessend wird mit ca. 450 Teilen 25-%igem Ammoniak auf ca. pH 6 neutralisiert und das Produkt 2-(N,N-Dimethylformamidino)-3-cyano-4-chlor-5-formylthiophen mit einem Schmelzpunkt von $183-88^{\circ}$ abfiltriert. Die aus Acetonitril umkristallisierte Verbindung schmilzt bei $191,5-93^{\circ}$.

b) 24,15 Teile 2-(N,N-Dimethylformamidino)-3-cyano-4-chlor-5-formylthiophen werden in 100 Teilen 50%iger Ameisensäure suspendiert, 1 Teil Ammoniumsulfat zugegeben, und unter Rühren während ca. 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Man lässt erkalten und filtriert das Hydrolysenprodukt, 2-Amino-3-cyano-4-chlor-5-formylthiophen, ab. Das Amin kann ohne weitere Reinigung gemäss Beispiel 16 diazotiert und gekuppelt werden. Die reine Verbindung – aus Äthanol/Wasser umkristallisiert – schmilzt bei $267-9^{\circ}\text{C}$.

Durch Kondensation an der 5-Formylgruppe, analog zu bekannten Arbeitsvorschriften (z.B. nach Knoevenagel, Oximbildung/Dehydratisierung etc.) erhält man Derivate dieser Verbindung. Diese Derivatisierungen können aber auch an den entsprechenden Azofarbstoffen – Herstellung gemäss Beispiel 17 – vorgenommen werden.

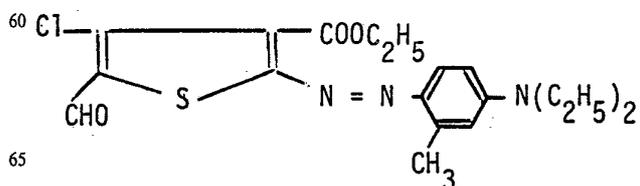
In der folgenden Tabelle 1 sind weitere erfindungsgemäss herstellbare 2-Amino-4-halogenothiophene der Formel II angegeben, worin Hal immer Chlor bedeutet.

Tabelle 1

Bsp. No.	R ₂	R ₁	
10	3	-CHO	-COOCH ₃
	4	do.	-COOC ₄ H ₉
	5	do.	-COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃
	6	do.	-COOCH ₂ C ₆ H ₅
	7	do.	-SO ₂ C ₆ H ₅
15			
8			-CN
20			
9			do.
10	-CHO		-CONH-n-C ₄ H ₉
25	11	-CN	-CN
	12	do.	-COOC ₂ H ₅
30			
13			-CN
35			
14			do.
40			
15			do.

Beispiel 16

23,5 Teile 2-Amino-3-äthoxycarbonyl-4-chlor-5-formylthiophen werden in einem Gemisch aus 400 Teilen Eisessig, 100 Teilen Propionsäure und 85 Teilen Phosphorsäure bei 30° gelöst, anschliessend auf -5° gekühlt und bei dieser Temperatur mit 7,0 Teilen Natriumnitrit, in Form einer 4n-Lösung, versetzt, wobei eine braune Lösung resultiert, die ca. 2 Stunden gerührt wird. Diese Diazoniumsalzlösung fügt man bei $0-5^{\circ}$, sehr langsam, unter Rühren, zu einem Gemisch aus 18 Teilen N,N-Diäthyl-meta-toluidin, 6 Teilen Aminosulfonsäure, 10 Teilen Eisessig und 50 Teilen Wasser, während man den pH-Wert der resultierenden Mischung durch Zugabe 30%iger Natronlauge zwischen 3,5 und 4 hält. Die entstandene blau-graue Farbstoffsuspension wird noch 2 Stunden gerührt, filtriert, der Rückstand mit 100 Teilen 10-prozentiger Essigsäure und danach mit 100 Teilen Wasser gewaschen und im Vakuum bei 50° getrocknet. Der resultierende Farbstoff der Formel



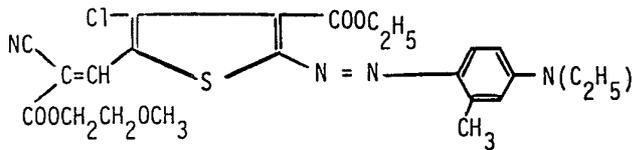
färbt, nach Verarbeitung zu einem Dispersionsfarbstoff-Fär-

bepreparat, Polyesterfasermaterial in bläulich-violetten Tönen. λ max. dieses Farbstoffs (DMF): 591 nm, molare Extinktion ϵ mol: 45 500.

Beispiel 17

21,3 Teile des Farbstoffs aus dem vorhergehenden Beispiel (mit einem Titer von 96%) werden in 150 Teilen Dioxan bei Raumtemperatur gelöst, mit 28 Teilen Cyanessigsäure-methoxyäthylester und danach mit einer Mischung aus 2 Teilen Piperidin und 2 Teilen Eisessig versetzt. Nach 20-stündigem Rühren bei 25–30° lässt sich dünnstichtchromatographisch kein Edukt mehr nachweisen.

Durch Verdünnen mit Wasser wird der neue Farbstoff ausgefällt, abfiltriert, mit 100 Teilen Wasser gewaschen und im Vakuum bei 50° getrocknet. Der an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigte Farbstoff der Formel

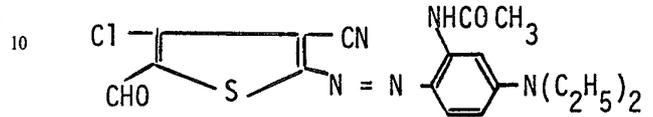


weist einen Schmelzpunkt von 135–6° auf; λ max. (DMF) ist 651 nm, spez. Extinktion ϵ * 102 l/g.cm, mol Extinktion ϵ mol = 54 200. Er färbt Polyesterfasermaterial in blauen Tönen mit ausgezeichneten Echtheiten.

Beispiel 18

a) 18,6 Teile 2-Amino-3-cyano-4-chlor-5-formylthiophen werden in 200 Teilen 85-prozentiger Phosphorsäure gelöst. Unter Rühren tropft man 33 Teile 40% Nitrosylschwefelsäure zu und rührt während ca. 3 Stunden bei ca. 0°. Die resultierende braune Diazoniumsalzlösung dosiert man unter gutem Rühren zu einer Lösung von 20,6 Teilen 3-(N,N-Di-

äthylamino)-1-acetanilid und 2 Teilen Aminosulfonsäure in 30 Teilen 5-prozentiger Schwefelsäure; die Kupplungstemperatur von 0–3° wird durch Aussenkühlung und Einstreuen von ca. 200 Teilen Eis gehalten. Man rührt die entstandene Farbstoff suspension während 1–2 Stunden nach, filtriert, wäscht mit ca. 300 Teilen Wasser und trocknet das Pigment im Vakuum bei ca. 50°. Der Farbstoff der Formel



färbt Polyesterfasermaterial in blauen Tönen mit sehr guten Echtheiten. λ max. (DMF) = 608 nm/ ϵ mol.: 61 000.

b) Ersetzt man in Beispiel 18 a) die Kupplungskomponente 3-(N,N-Diäthylamino)-1-acetanilid durch ein Gemisch homologer Kupplungskomponenten, z.B. 3-(N,N-Di-C₂₋₄-Alkylamino)-acetaniliden (hergestellt durch Mischalkylierung von 3-Amino-acetanilid), so erhält man entsprechende Farbstoffgemische mit vergleichsweise (zur Verbindung des Beispiels 18a) besserem Ziehvermögen. λ max. eines solchen Gemisches ist 610 nm.

In den folgenden Tabellen sind weitere erfindungsgemäße Farbstoffe, die analog zu den obigen Beispielen hergestellt werden, angegeben. Die Farbstoffe der Tabelle 2 entsprechen der Formel

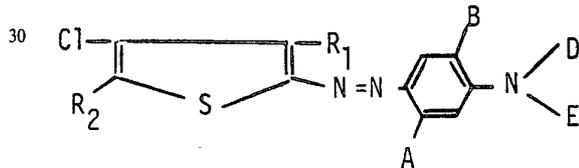


Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp. No.	R ₁	R ₂	A	B	D	E	Nuance auf Polyesterfasermaterial
43	CN	-CHO	-CH ₃	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	blau
44	do.	do.	do.	H	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	do.
45	do.	do.	do.	H	-C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	do.
46	do.	do.	H	H	do.	n-C ₆ H ₁₃	do.
47	do.	do.	-NHCOOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	H	do.	-C ₂ H ₅	do.
48	do.	do.	-NHCOCH ₃	H	n-C ₃ H ₇	-C ₃ H ₇	do.
49	do.	do.	do.	H	do.	do.	do.
50	do.	do.	-NHCOOC ₂ H ₅	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	do.
51	do.	do.	do.	H	do.	do.	do.
52	do.	do.	-NHCOCH ₂ CH ₂ Cl	H	do.	do.	do.
53	do.	do.	-NHC ₂ H ₄ OCH ₃	H	do.	do.	do.
54	do.	do.	-NHCOOC ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	H	do.	do.	do.
55	do.	do.	-NHCOCH ₂ COOCH ₃	H	do.	do.	do.
56	do.	do.	-NHCOCH=CH ₂	H	do.	do.	do.
57	do.	do.	-NHCOCH ₃	-OCH ₃	do.	do.	do.
58	do.	do.	do.	do.	-CH ₂ -CH=CH ₂	do.	grünstichig blau
59	do.	do.	do.	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH=CH ₂	do.
60	do.	do.	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-C ₂ H ₅	do.
61	do.	-CN	-CH ₃	H	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	do.
62	CN	CN	-CH ₃	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	blau
63	do.	do.	do.	H	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	blau
64	do.	do.	do.	H	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	do.
65	do.	do.	do.	H	-C ₂ H ₅	do.	do.
66	do.	do.	do.	H	do.	-C ₃ H ₆ O-C ₆ H ₅	do.
67	do.	CHO	do.	H	do.	do.	do.
68	do.	CN	-NHCOCH ₃	-OCH ₃	-C ₂ H ₄ COO(CH ₂) ₃ CH ₃	H	do.
69	do.	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ COOC ₂ H ₅	H	grünstichig blau
70	do.	do.	do.	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	blau
71	do.	do.	NHCOC ₂ H ₅	H	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	do.
72	do.	do.	-NHCOCH ₃	OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ COOCH ₃	H	do.
73	do.	do.	-NHCOOC ₂ H ₅	OCH ₃	CH(CH ₃)C ₃ H ₅	H	do.
74	do.	do.	-NHCOCH ₃	do.	-C ₂ H ₅	H	do.
75	do.	do.	NHCOCH ₃	do.	-CH ₂ -CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	grünstichig blau
76	do.	do.	do.	-OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH=CH ₂	do.
77	do.	CHO	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-C ₂ H ₅	do.
78	do.	do.	do.	-OCH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	do.
79	do.	do.	do.	OC ₂ H ₅	do.	-CH ₂ CH=CHCl	do.
80	do.	do.	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	do.
81	do.	do.	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	H	do.
82	do.	do.	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	H	do.
83	-CN	-CHO	-NHCOCH ₃	do.	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	do.
84	do.	-CN	do.	-OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	grünstichig blau
85	do.	do.	do.	do.	do.	do.	do.
86	do.	-CHO	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ CN	do.	do.

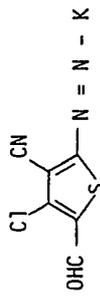
Bsp. No.		A		B		D		E		Nuance auf Polyesterfa- sermaterial
		R ₁	R ₂							
87	-CN	-CHO	-NHCOCH ₃	-OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	grünstichig blau	
88	do.	Z ₁ *	-CH ₃	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OCH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	do.	
89	do.	do.	do.	H	do.	do.	do.	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	do.	
90	do.	Z ₂ **	do.	H	do.	do.	do.	do.	do.	
91	do.	do.	do.	H	do.	do.	do.	-C ₂ H ₅	do.	
92	do.	do.	-NHCOCH ₃	H	do.	do.	do.	do.	do.	
	Z ₁ *	$= -\text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$								
	Z ₂ **	$= -\text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{COOC}_4\text{H}_9 \end{array}$								
93	-CN	-CHO	-NHCOCH ₃	-OCH ₃	-C ₂ H ₄ CN	-C ₂ H ₄ CN	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	grünst. blau	
94	do.	do.	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ OCH ₂ CH=CH ₂	=D	=D	do.	
95	do.	do.	do.	do.	do.	n-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₅	=D	do.	
96	do.	do.	do.	do.	do.	do.	=D	=D	do.	
97	do.	do.	do.	do.	do.	n-C ₃ H ₇	H	H	do.	
98	do.	do.	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ OCH ₃	=D	=D	do.	
99	do.	do.	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ COOCH ₃	=D	=D	do.	
100	do.	do.	-NHCOCH ₃	do.	do.	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃	do.	
101	do.	do.	-NHCOCH ₃	do.	do.	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OCH ₃	=D	do.	
102	do.	do.	-NHCOCH ₃	do.	do.	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OCH ₃	=D	do.	
103	do.	do.	-NHCOCH ₃	do.	do.	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OCH ₃	H	do.	
104	do.	do.	-NHCOCH ₃	do.	do.	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OCH ₃	H	do.	
105	do.	do.	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ COOCH ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ COOCH ₂ H ₅	H	do.	
106	do.	do.	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ COOCH ₂ CH=CH ₂	-C ₂ H ₄ COOCH ₂ CH=CH ₂	H	do.	
107	do.	do.	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ COOCH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂	-C ₂ H ₄ COOCH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂	H	do.	
108	do.	do.	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ COOCH ₂ COOCH ₃	-C ₂ H ₄ COOCH ₂ COOCH ₃	H	do.	
109	do.	do.	do.	do.	do.	do.	do.	H	do.	
110	do.	do.	do.	do.	do.	do.	do.	n-C ₄ H ₉	do.	
111	-CN	-CHO	-NHCOCH ₃	do.	do.	do.	do.	do.	do.	
112	do.	do.	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₅	blau	
113	do.	do.	do.	do.	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ OCH ₃	do.	
114	do.	do.	do.	do.	do.	(CH ₂) ₃ -OC ₆ H ₅	(CH ₂) ₃ -OC ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	do.	
115	do.	do.	do.	do.	do.	(CH ₂) ₃ COOC ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ COOC ₂ H ₅	do.	do.	
116	do.	do.	do.	do.	do.	(CH ₂) ₄ OCOCH ₃	(CH ₂) ₄ OCOCH ₃	do.	do.	
117	do.	do.	do.	do.	do.	do.	do.	=D	do.	
118	do.	do.	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	-C ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	do.	
119	do.	do.	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ OCH ₂ -C ₆ H ₅	-C ₂ H ₄ OCH ₂ -C ₆ H ₅	do.	do.	
120	do.	do.	do.	do.	do.	(CH ₂) ₃ COOC ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ COOC ₂ H ₅	do.	do.	
121	do.	do.	do.	do.	do.	(CH ₂) ₃ OC ₆ H ₄ -4'-CH ₃	(CH ₂) ₃ OC ₆ H ₄ -4'-CH ₃	do.	do.	
						-CH ₂ CHOHC ₂ H ₅	-CH ₂ CHOHC ₂ H ₅	do.	do.	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Bsp. No.	R ₁	R ₂	A	B	D	E	Nuance auf Polyesterfa-sermaterial blau
122	-CN	-CHO	CH ₃	H	-CH ₂ CHOHCH ₂ Cl	C ₂ H ₅	
123	do.	do.	do.	H	-CH ₂ CHOHCH ₂ OCOCH ₃	do.	do.
124	do.	do.	do.	-OCH ₃	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃	=D	do.
125	do.	do.	do.	do.	-CH ₂ CHOHCH ₂ OC ₆ H ₅	-CH ₃	do.
126	do.	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ COOCH ₂ CH=CHCl	H	do.
127	do.	do.	do.	do.	-C ₂ H ₄ COOCH ₂ C ₆ H ₅	H	do.
128	do.	do.	do.	do.	-(CH ₂) ₃ OC ₆ H ₅	H	do.
129	do.	do.	-OCH ₃	do.	-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₂ -CH=CH ₂	do.
130	do.	do.	do.	do.	do.	-C ₂ H ₅	do.

Tabelle 3

Allg. Formel



Bsp. No.	K	Nuance	Bsp. No.	K	Nuance
131		grünst. blau	136		grünst. blau
132		do.	137		do.
133		do.	138		do.
134		do.	139		do.
135		do.	140		do.

Färbebeispiel

7 Teile des nach Beispiel 17 hergestellten Farbstoffs werden mit 4 Teilen dinaphthylmethandisulfonsaurem Natrium, 4 Teilen Natriumcetylsulfat und 5 Teilen wasserfreiem Natriumsulfat in einer Kugelmühle 48 Stunden zu einem feinen Pulver gemahlen.

1 Teil des so erhaltenen Färbpräparates wird mit wenig Wasser angeteigt und die erhaltene Suspension durch ein

Sieb einem 3 Teile Natriumlaurylsulfat in 4000 Teilen Wasser enthaltenden Färbebad zugesetzt. Das Flottenverhältnis beträgt 1:40. Man gibt nun 100 Teile gereinigtes Polyesterfasermaterial bei 40–50° in das Bad, gibt 20 Teile eines chlorierten Benzols in Wasser emulgiert zu, erwärmt das Bad langsam auf 100° und färbt 1–2 Stunden bei 95–100°. Die blau gefärbten Fasern werden gewaschen, geseift, erneut gewaschen und getrocknet. Die egale Färbung besitzt ausgezeichnete Echtheitseigenschaften.