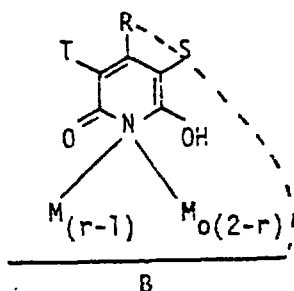


Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind basische Verbindungen bzw. Azoverbindungen, die in einer der möglichen tautomeren Form der Formel

5

10



15 entsprechen, worin

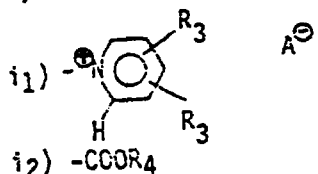
R unabhängig voneinander Wasserstoff, einen (1-4C)-Alkyl-, (5-6C)-Cycloalkyl- oder Phenylrest, Benzyl oder Phenyläthyl,

T unabhängig voneinander Wasserstoff,

20

i) -CN

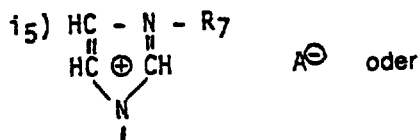
25

i2) -COOR₄

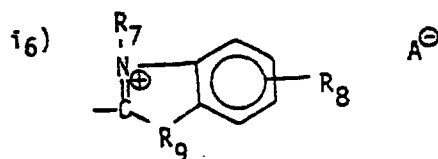
30

i3) -CONR₅R₆i4) -SO₂NR₅R₆

35



40



45

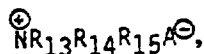
r 1 oder 2,

50

M unabhängig voneinander einen Rest $-R_1-NH-R_0$,

M₀ unabhängig voneinander einen Rest $-R_1-NH-R_0$, Wasserstoff, $-NR_{11}R_{12}$, (1-4C)-Alkyl, Hydroxy-(2-4C)-alkyl, (1-4C)-Alkoxy-(1-4C)-alkyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (1-4C)-Alkyl substituiertes (5-6C)-Cycloalkyl, Phenyl-(1-3C)-alkyl, $-V_1-NR_{13}R_{14}$ oder $-V_2-$

55



A[⊖] ein Anion, bedeuten,

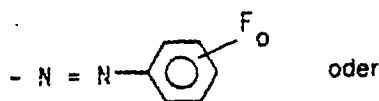
S falls r für 2 steht,

60

a) Wasserstoff,

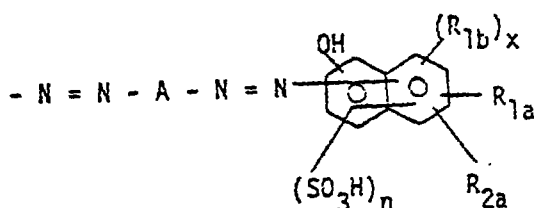
b) einen Rest der Formel

0 092 520



und F_o einen in der Azochemie üblichen Substituenten, vorzugsweise Halogen, NO_2 , NH_2 , Alkyl, Alkoxy, CN, Trifluoralkyl, Phenyl, Anilin, Benzoyl, Carbamoyl, Phenoxy, Halogenphenoxy, Dihalogenphenoxy, Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Alkylsulfonylamine, Di-N-alkylaminosulfonyl oder Alkylsulfonyl, bedeuten

d) einen Rest der Formel



bedeutet, worin

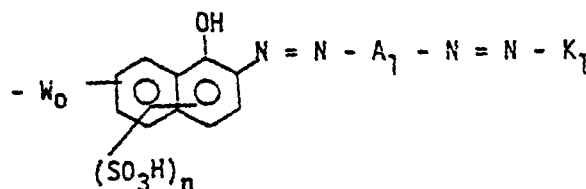
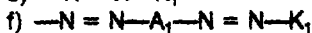
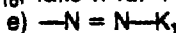
n 0, 1 oder 2,

x 0 oder 1,

A unabhängig voneinander den Rest einer Tetrazokomponente,

K den Rest einer beliebigen, vorzugsweise sulfonsäuregruppenfreien Diazo- oder Kupplungskomponente aus der Reihe Pyrazolon-5, 5-Aminopyrazol, Anilin, Phenol, Acetoacetylalkyl- oder -arylamid, Barbitursäure, Dimedon, Dimedoncarbonsäureester, Pyridon (z. B. des Restes B, worin r 1 oder 2 ist) oder 2,6-Diaminopyridin,

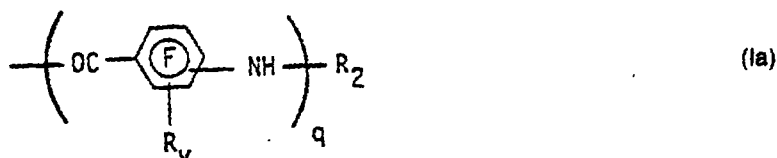
R_{1b} , falls x für 1 steht, einen Rest der Formel



K_1 einen Rest K oder ein α - oder β -Naphthol, ein α - oder β -Aminonaphthalin oder ein Aminonaphthol,

R_1 unabhängig voneinander einen gegebenenfalls durch ein oder 2 Heteroatome unterbrochenen Alkyl- oder Alkenylrest, einen Phenylen- oder Cyclohexylenrest,

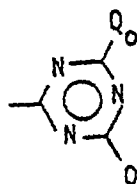
R_o oder einen Rest der Formel



q 0 oder 1 und

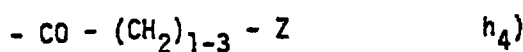
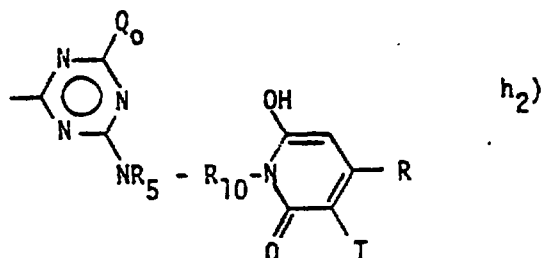
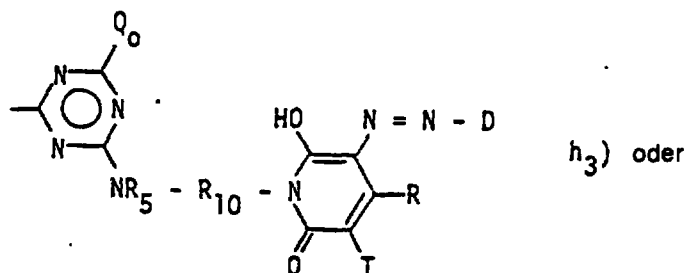
R_v Wasserstoff, Halogen, Nitro, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy, bedeuten,

R_2 steht für einen Rest der Formel



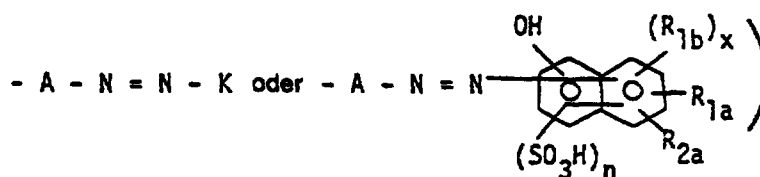
$h_1)$

0 092 520



oder auch für Wasserstoff, worin

25 D unabhängig voneinander den Rest einer Diazokomponente, die durch in der Azochemie übliche Substituenten substituiert sein kann, vorzugsweise einen Rest



R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, einen (1-4C)-Alkylrest, -NR₅R₆ oder -CONR₅R₆,

R₄ unabhängig voneinander (1-6C)-Alkyl oder Phenyl-(1-3C)-alkyl,

40 R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl,

R₇ unabhängig voneinander (1-4C)-Alkyl,

R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl,

R₉ unabhängig voneinander -S-, -O- oder

45 R₁₀ unabhängig voneinander einen (2-6C)-Alkylrest oder



wobei das mit *bezeichnete Atom am -NR₅- Rest gebunden ist,

55 Q₀ einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Aminrest, in welchen das N-Atom an das C-Atom des Triazinylrestes gebunden ist,

Q Halogen, OH, NH₂, (1-4C)-Alkoxy, Phenyl oder Q₀,

Z unabhängig voneinander einen Rest der Formel -NR₁₁R₁₂ oder



R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes (1-6C)-Alkyl, durch OH, CN oder Halogen substituiertes (2-6C)-Alkyl, Phenyl-(1-3C)-Alkyl, dessen Phenylrest durch 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Chlor, (1-4C)-Alkyl und (1-4C)-Alkoxy substituiert sein kann, unsubstituiertes oder durch 1 bis 3 (1-4C)-Alkylgruppen substituiertes (5-6C)-Cycloalkyl,

0 092 520

R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R_{11} und R_{12} , wobei einer der Reste R_{13} und R_{14} und vorzugsweise beide Reste von Wasserstoff verschieden sind,

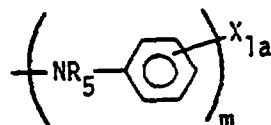
R_{15} unabhängig voneinander einen gegebenenfalls durch Phenyl substituierten (1-4C)-Alkylrest,

V_1 unabhängig voneinander (1-6C)-Alkylen oder (2-6C)-Alkenylen,

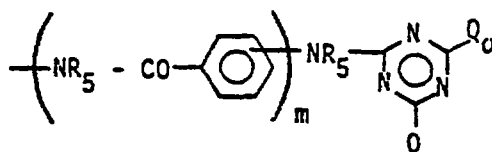
5 V_2 unabhängig voneinander (2-6C)-Alkylen oder (2-6C)-Alkenylen bedeuten,

die Reste R_5 und R_6 bzw. R_{11} und R_{12} , bzw. R_{13} und R_{14} zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen gesättigten heterocyclischen Ring und R_{13} , R_{14} und R_{15} zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einem Pyridinring oder einen gesättigten heterocyclischen Ring bilden können und der Pyridin- und der heterocyclische Ring durch eine, zwei oder drei (1-4C)-Alkylgruppen substituiert sein können,

10 R_{1a} Wasserstoff,



oder



25 wobei für $x = 1$, R_{1a} Wasserstoff bedeutet,

30 $\text{X}_{1a} - \text{NR}_5 - \text{Q}_{10} - \text{NR}_{11}\text{R}_{12}, - \text{COCH}_2 - \text{NR}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15} \text{A}^{\ominus},$
 $- \text{NR}_5 - \text{COCH}_2 - \text{NR}_{11}\text{R}_{12}, - \text{CO} - \text{Q}_{10} - \text{NR}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15} \text{A}^{\ominus},$
 $- \text{NR}_5 - \text{Q}_{10} - \text{NR}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15} \text{A}^{\ominus}, - \text{NR}_5 - \text{COCH}_2 - \text{NR}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15} \text{A}^{\ominus}$
 oder $\text{CO} - \text{Q}_{10} - \text{N}(\text{CH}_3)_2 - (\text{CH}_2)_4 - \text{Z} \text{A}^{\ominus}.)$

35 m 0 oder 1,
 Q_{10}



40

oder lineares oder verzweigtes (2-6C)-Alkylen,

R_{2a} Wasserstoff oder, wenn R_{1a} für Wasserstoff und R_{1b} für einen Rest der Formel e) oder f) steht, auch OH, NH_2 , (1-4C)-Alkylcarbonylamino, Benzoylamino oder Phenylamino, deren Phenylrest durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Halogen, NO_2 , NH_2 (1-4C)-Alkyl und (1-4C)-Alkoxy substituiert sein kann,

A_1 unabhängig voneinander den Rest einer Tetrazokomponente oder den Rest einer Diazo-/Kupplungskomponente und

W_0 ein zweiwertiges Brückenglied bedeuten,

50 Gemische der Verbindungen der Formel I, deren Säureadditionssalze oder Salze von Säuren sowie Metallkomplexe, wie 1 : 1- oder 1 : 2-Metallkomplexe davon, mit der Massgabe, dass sie,

α) falls die Monoazoverbindungen b) der Formel I sulfogruppenfrei sind, eine und vorzugsweise zwei und, falls die Dis- und Polyazoverbindungen der Formel I sulfogruppenfrei sind, mindestens zwei wasserlöslich machende kationische oder mindestens zwei wasserlöslichmachende protonierbare basische Gruppen oder mindestens eine kationische und mindestens eine protonierbare basische Gruppen enthalten und, falls die Verbindungen der Formel I Sulfogruppen enthalten, die Anzahl der kationischen und/oder protonierbaren basischen Gruppen die Anzahl der Sulfogruppen und der eventuell zusätzlich vorhandenen anionischen Gruppen um mindestens 1 übersteigt, und

β) falls r für 2, S für Wasserstoff und R_0 für Wasserstoff stehen, R_1 verschieden ist von Alkylen, T verschieden von CN und der Rest M von Sulfonsäuregruppen frei.

60 Bevorzugte basische Verbindungen entsprechen in einer der möglichen tautomeren Form der Formel

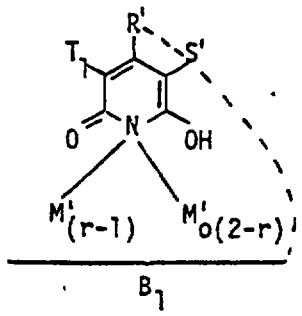
(Siehe Formel Seite 6 f.)

65

0 092 520

5

10



(II)

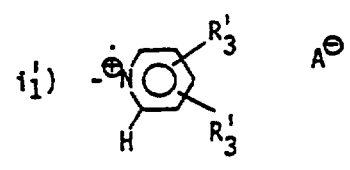
worin

R' unabhängig voneinander Methyl, Aethyl, Phenyl, Benzyl, oder Cyclohexyl,
T1 unabhängig voneinander Wasserstoff,

15

i) - CN

20



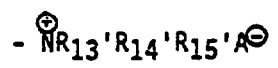
oder

25

i3) - CONR5'R6',

M' unabhängig voneinander einen Rest -R1'-NH-R0',
M0' unabhängig voneinander einen Rest -R1'-NHR0', Wasserstoff, -CH3, -C2H5, -C2H4OH,
Cyclohexyl, Benzyl, -(CH2)1,3-NR13'R14' oder -(CH2)2,3

30



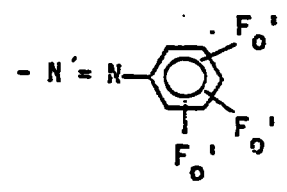
S' falls r für 2 steht,

35

a) Wasserstoff,

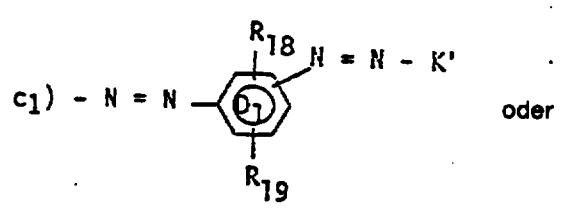
b') einen Rest der Formel

40



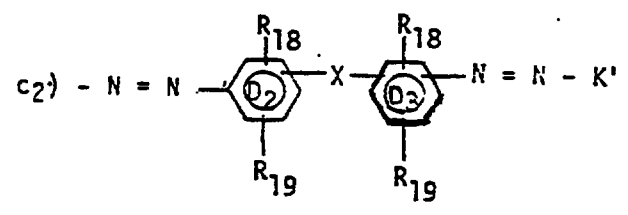
45

50



55

60

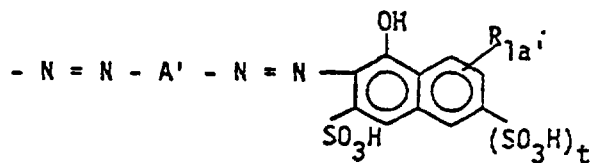


bedeutet,

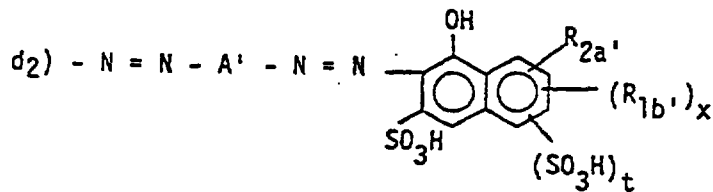
65 oder S' falls r für 1 steht,

d₁) einen Rest der Formel

5

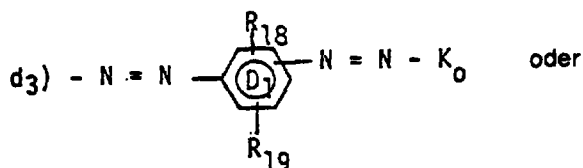


10

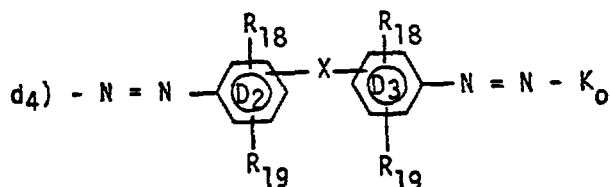


15

20



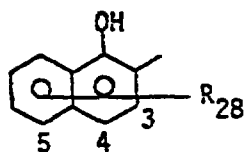
25



30

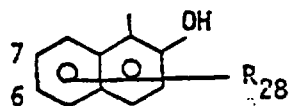
bedeutet, worin
K₀ einen Rest der Formel

35



40

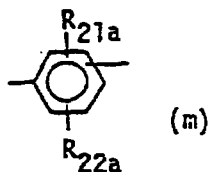
aa),



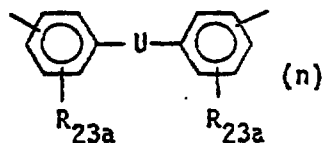
aa₁),

A' unabhängig voneinander einen Rest der Formel

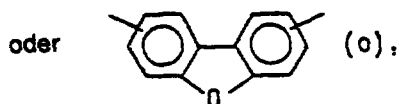
45



50

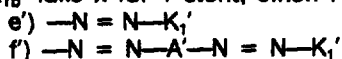


55



R_{1b}' falls x für 1 steht, einen Rest der Formel

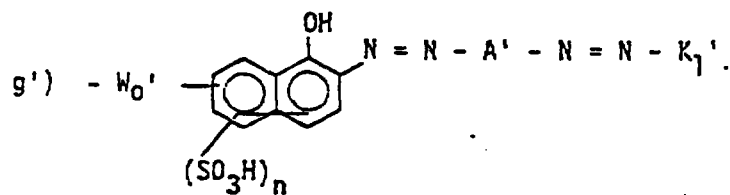
60



(Siehe Formel Seite 8 f.)

65

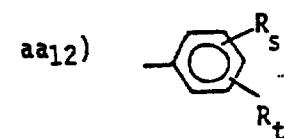
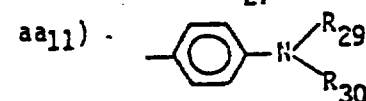
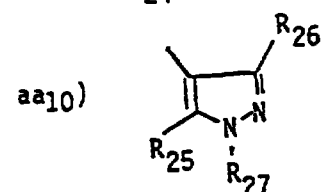
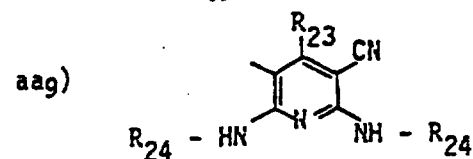
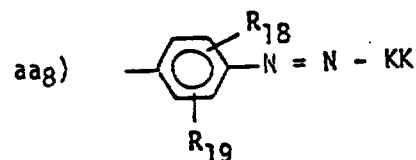
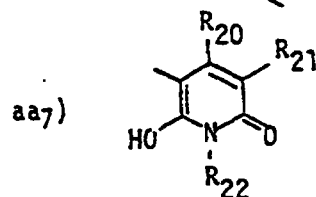
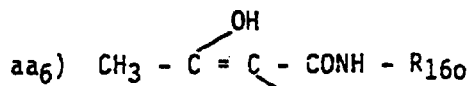
0 092 520



10 K' einen Rest der Formel

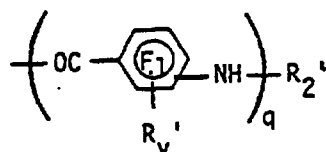
aa₄) B₁, worin r sowohl 1 als auch 2 sein kann,

aa₅) ein Phenol,



50 R₁' unabhängig voneinander einen geradkettigen oder verzweigten (2-8C)-Alkylen oder meta- oder para-Phenylenrest,

55 R₀' einen Rest der Formel

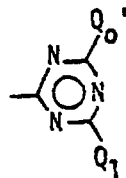
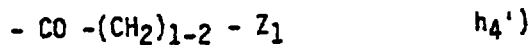


(1b)

60 R_v' unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Nitro, Methyl oder Methoxy bedeuten,

65 R₂' steht für einen Rest der Formel

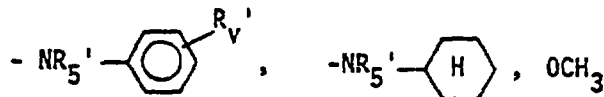
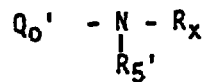
0 092 520

 h_1' oder

10 oder auch für Wasserstoff,

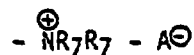
 R_3' unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Äthyl, $-NH_2$ oder $-N(CH_3)_2$, R_5' und R_6' unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Äthyl, Q_1 Chlor, OH, NH_2 ,

15

20 Mono-(1-4C)-alkylamino, Di-(1-2C)-alkylamino, Monohydroxy-(2-4C)-alkylamino, Bis [hydroxy-(2-4C)-alkyl]-amino oder Q_0' und

25

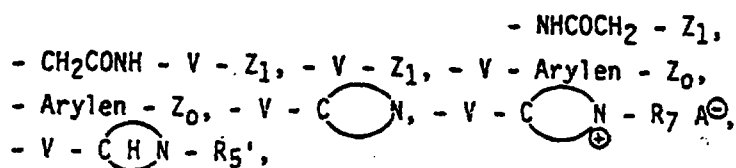
bedeuten, worin

 R_x einen durch eine und/oder mehrere Gruppen der Formel $-NR_5'$ — oder

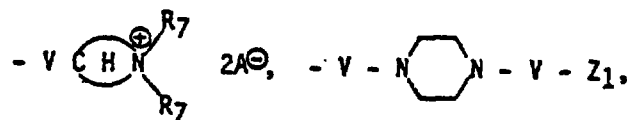
30

unterbrochenen, gegebenenfalls durch OH substituierten (1-12C)-Alkylrest,

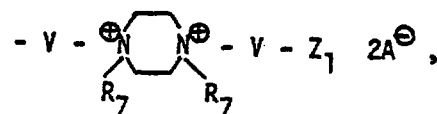
35



40



45



50

oder R_x und R_5' zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Rest

55

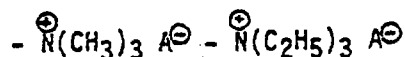


bilden können,

V unabhängig voneinander einen (1-8C)-Alkylrest oder einen (3-8)-Alkylrest,

 $Z_0 - N(CH_3)_2$, $-N(C_2H_5)_2$,

60



65

oder einen Rest $-CONH-V_0-Z_1$, $-NHCO-V_0-Z_1$, $-CO-V_0-Z_1$, $-SO_2-NH-V_0-Z_1$, $-V_0-Z_1$,
oder $-NHNHCOCH_2-Z_1$.

und der Arylenrest durch Halogen, OH, NO₂, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy substituiert sein kann, V₀ für einen (1-8C)-Alkylenrest steht und die Gruppe der Formel

5



für einen ungesättigten Heterocyclus und die Gruppe der Formel

10



für einen gesättigten Heterocyclus stehen,

15

Z₁ unabhängig voneinander einen Rest der Formel —NR₁₁'R₁₂' oder



20

R₁₁' und R₁₂' unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes (1-6C)-Alkyl, unverzweigtes Hydroxy (2-3C)-alkyl, Benzyl, 2-Cyanoäthyl oder 2-Chloräthyl,

R₁₃' und R₁₄' unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes (1-6C)-Alkyl, unverzweigtes Hydroxy (2-3C)-alkyl, Benzyl, 2-Cyanoäthyl oder 2-Chloräthyl,

25

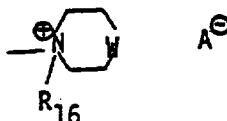
R₁₅' Methyl, Äthyl, Propyl oder Benzyl

bedeuten,

die Reste R₅' und R₆' bzw. R₁₁' und R₁₂' zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Morpholin-, Piperidin-, Pyrrolidin-, Piperazin- oder N-Methylpiperazinring, oder die Reste R₁₃', R₁₄' und R₁₅' zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Pyridin, Picolin- oder Lutidinring oder einen

30

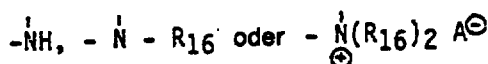
Ring der Formel



35

worin R₁₆ Methyl oder Äthyl und W—CH₂, —O—, —S—, —SO₂—, —SO—,

40



bedeuten, bilden können, worin

45

F₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, —NO₂, —NH₂, (1-4C)-Alkyl, (1-4C)-Alkoxy, CN, Trifluormethyl, Phenyl, Anilino, Benzoyl, Carbamoyl, Phenoxy, Halogenphenoxy, Dihalogenphenoxy, (1-4C)-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (1-4C)-Alkylsulfonylamino, Di-N(1-4C)-alkylaminosulfonyl oder (1-4C)-Alkylsulfonyl bedeuten,

X, falls die Ringe D₂ und D₃ unsubstituiert sind, für X₁ die direkte Bindung,

50

X₂ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

(Siehe Formeln Seite 11 ff.)

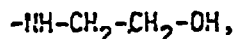
R₄₂ unabhängig voneinander Halogen, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy,

55

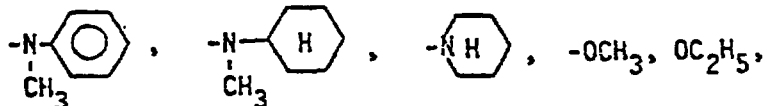
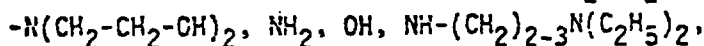
R₄₃ unabhängig voneinander einen geradkettigen oder verzweigten (1-4C)-Alkylenrest,

R₄₄ unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl,

R₄₅ unabhängig voneinander Halogen,

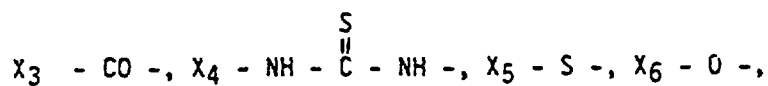


60



65

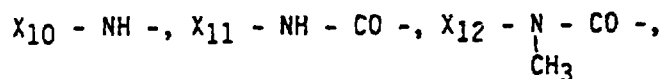
kann,



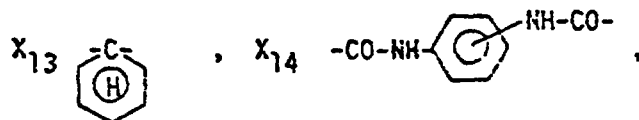
5



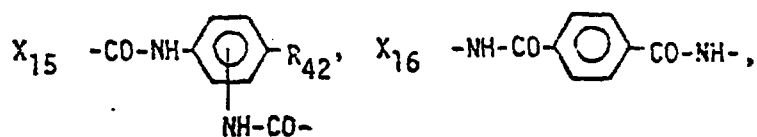
10



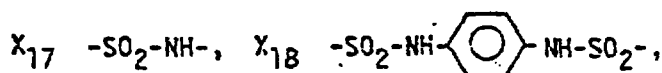
15



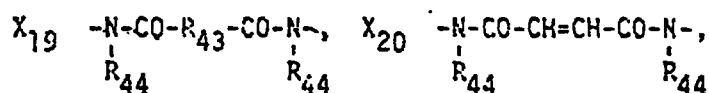
20



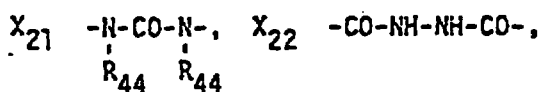
25



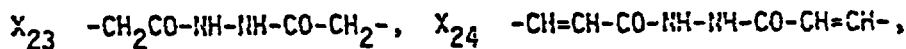
30



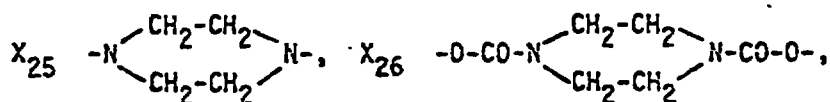
35



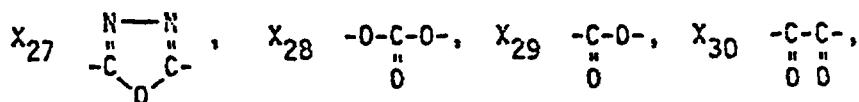
40



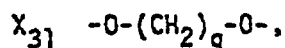
45



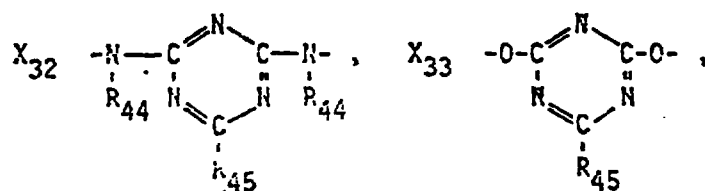
50



55



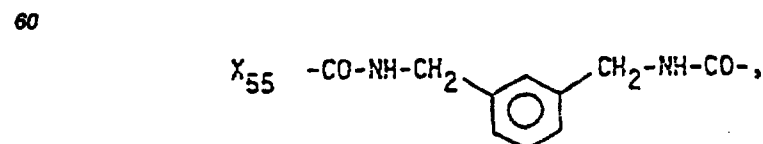
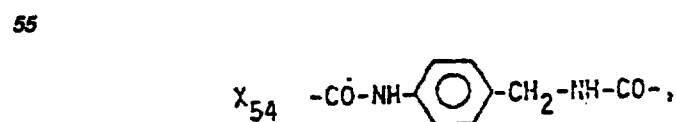
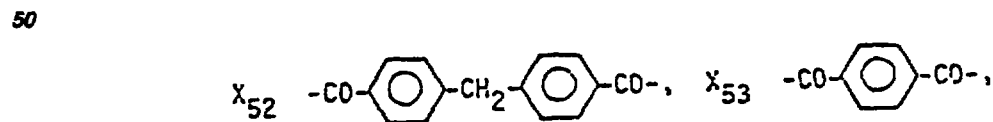
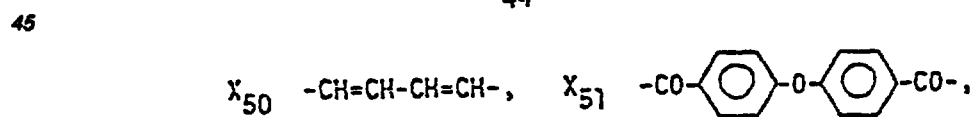
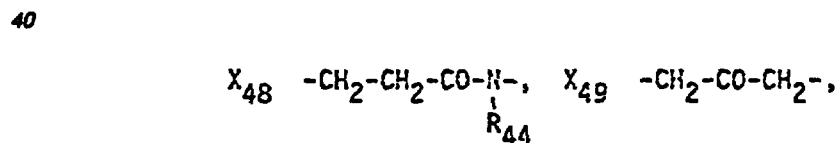
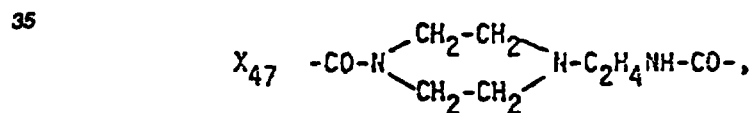
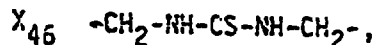
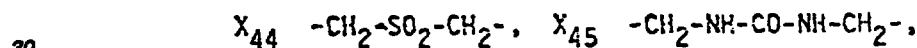
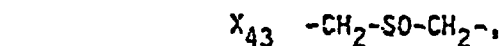
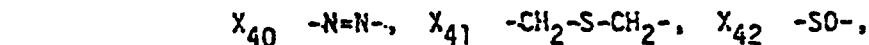
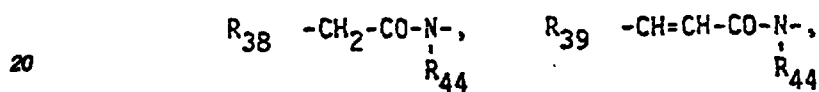
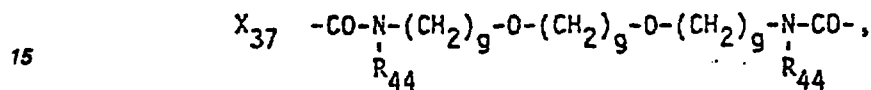
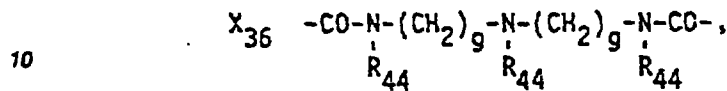
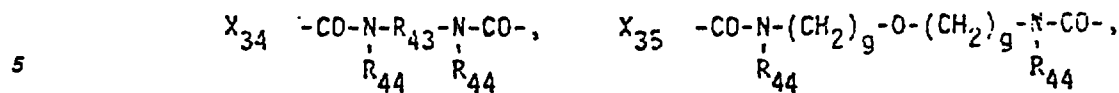
60



65

0 092 520

(Fortsetzung)

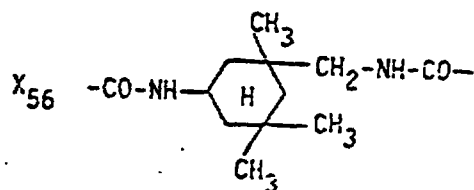


65

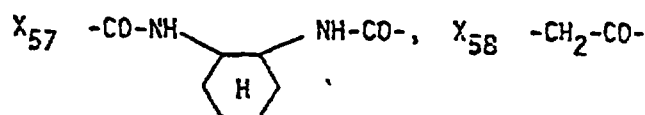
0 092 520

(Fortsetzung)

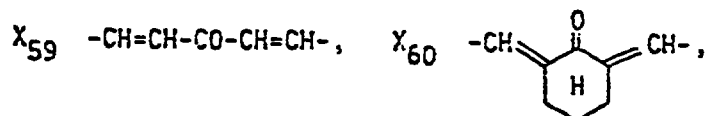
5



10

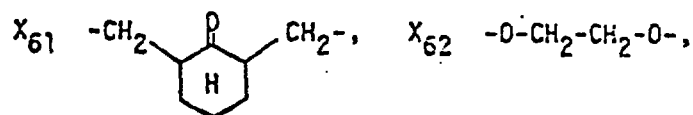


15

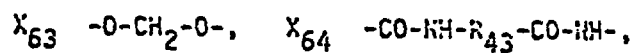


20

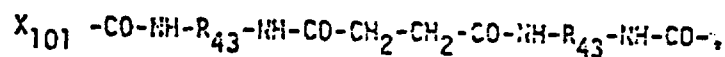
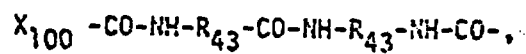
25



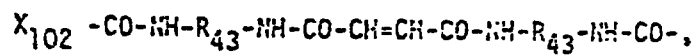
30



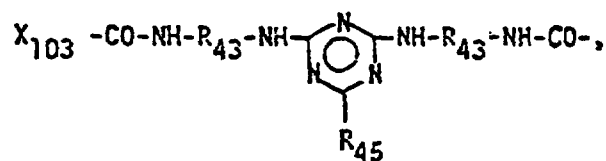
35



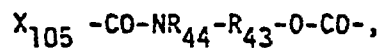
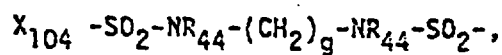
40



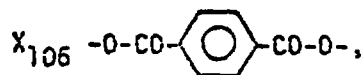
45



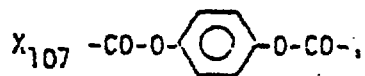
50



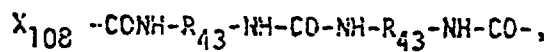
55



60



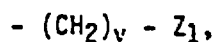
65



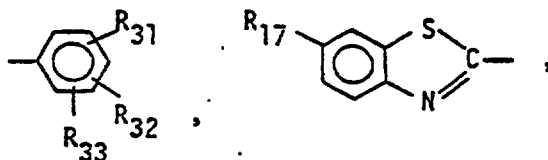
0 092 520

g unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4,
 X falls die Ringe D₂ und/oder D₃ substituiert sind, insbesondere in ortho-Stellung zu den beiden
 Azobrücken, für die direkte Bindung X₁ oder für X₂, X₁₄, X₂₁, X₃₂, X₃₄ oder X₄₀ steht,
 R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy,
 R₁₈₀ einen Rest

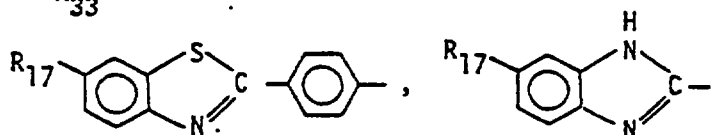
5



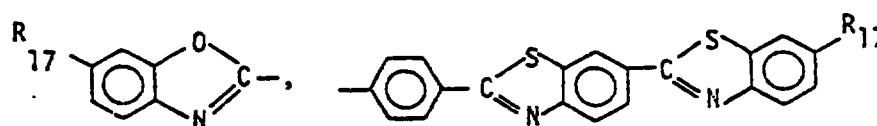
10



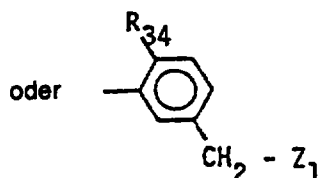
15



20



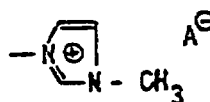
25



30

R₁₇ unabhängig voneinander H oder Methyl,
 R₁₈ und R₁₉ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy,
 R₂₀ H, Methyl, Äthyl, Phenyl, Benzyl oder Cyclohexyl,
 R₂₁ einen der Reste T₁ oder

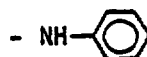
35



40

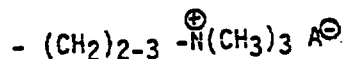
R₂₂ einen Rest der Formel -R₁'-NH-R₀', Wasserstoff, einen gegebenenfalls durch Phenyl
 substituierten (1-4C)-Alkylrest, -(CH₂)_v-Z₁, -(CH₂)₂-OH, -(CH₂)₂OCH₃ oder

45



R₂₃ (1-4C)-Alkyl oder Phenyl,
 R₂₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, (1-4C)-Alkyl, -(CH₂)₂₋₃OCH₃, -(CH₂)₂-OH,
 -(CH₂)₂₋₃N(CH₃)₂ oder

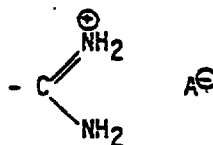
50



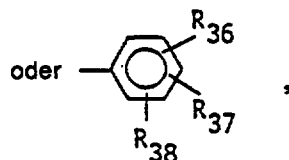
55

R₂₅ OH oder NH₂,
 R₂₆ (1-4C)-Alkyl oder -COR₃₅,
 R₂₇ Wasserstoff,

60



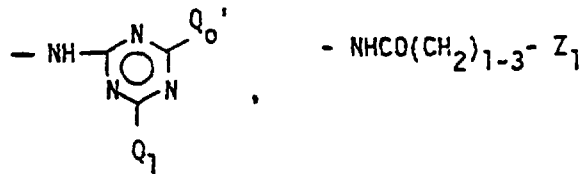
65



0 092 520

R_{28} in einer der Stellungen 3, 4, 5, 6 oder 7 unabhängig voneinander Wasserstoff,

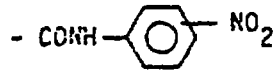
5



10

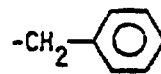
$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{V}_0-\text{Z}_1$, $-\text{CONH}-\text{V}_0-\text{Z}_1$, $-\text{CONHNH}_2$, $-\text{NH}-\text{V}_0-\text{Z}_1$, $-\text{CH}_2-\text{Z}_1$, $-\text{NHNHCOCH}_2-\text{Z}_1$,
oder

15



R_{29} (1-4C)-Alkyl,

20



oder $-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$,

25

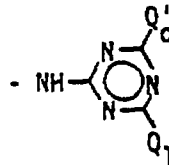
R_{30} (1-4C)-Alkyl oder $-(\text{CH}_2)_v-\text{Z}_1$,

v unabhängig voneinander 1, 2, 3, 4, 5 oder 6,

R_{31} und R_{32} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (1-4C)-Alkyl, (1-4C)-Alkoxy, NO_2 oder
CN,

R_{33} Wasserstoff,

30



35

$-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{Z}_1$, $-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{Z}_1$ oder $-\text{CONH}-\text{V}_0-\text{Z}_1$,

40

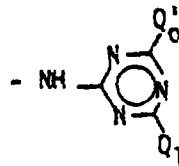
R_{34} (1-4C)-Alkoxy,

$R_{35} -\text{O}-R_{36}$, $-\text{NR}_{40}R_{41}$ oder $-\text{NH}-\text{V}_0-\text{Z}_1$,

R_{36} und R_{37} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (1-4C)-Alkyl, (1-4C)-Alkoxy, $-\text{NO}_2$ oder
 $-\text{NH}_2$,

R_{38} Wasserstoff, $-\text{CONH}-\text{V}_0-\text{Z}_1$, $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{V}_0-\text{Z}_1$, $-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{Z}_1$ oder

45



50

R_{39} (1-4C)-Alkyl,

R_{40} und R_{41} unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl,

55

R_{21a} H, OH, Halogen, (1-4C)-Alkyl, (1-4C)-Alkoxy, CN, $-\text{CONH}_2$, $-\text{NHCO}(\text{1-4C})\text{-Alkyl}$, $-\text{NHCONH}_2$,
 COOH oder $-\text{SO}_3\text{H}$,

R_{22a} H, Halogen, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy und die Reste R_{21a} und R_{22a} paraständig
zueinander stehen,

R_{23a} unabhängig voneinander H, OH, Halogen, CN, (1-4C)-Alkyl, (1-4C)-Alkoxy, $-\text{COOH}$ oder
 $-\text{SO}_3\text{H}$,

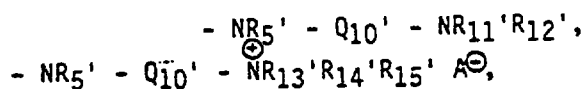
60

U die direkte Bindung, $-(\text{CH}_2)_{1-3}$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{NHCONH}-$, $-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{2-3}$,
 $-\text{CONH}-$, $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{NHCO}-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{O}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$,
t 0 oder 1,

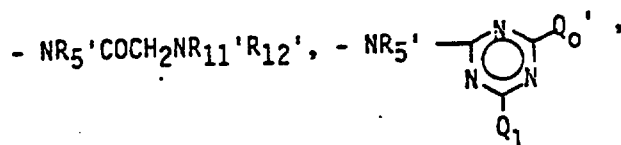
$R_{2a'}$ H, OH oder NH_2 ,

65

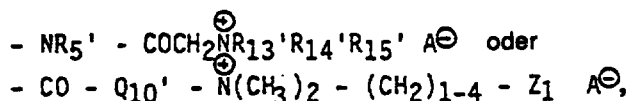
$R_{1a'}$ Wasserstoff,



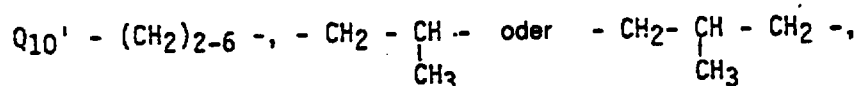
5



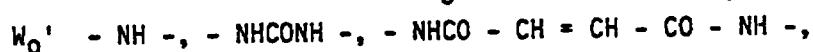
10



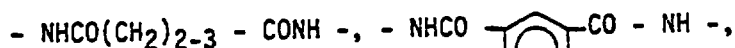
15



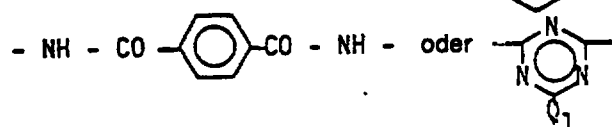
20



25

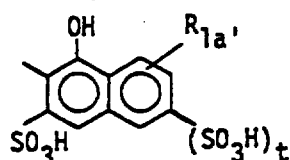


30



K_1' einen Rest der Formel aa), aa₁), aa₂), aa₃), aa₄), aa₅), aa₆), aa₇), aa₈), aa₉), aa₁₀), aa₁₁), aa₁₂) oder

35

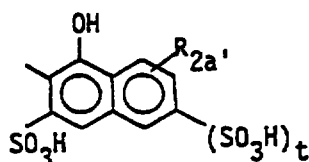


40

aa₁₃)

oder

45



50

aa₁₄)

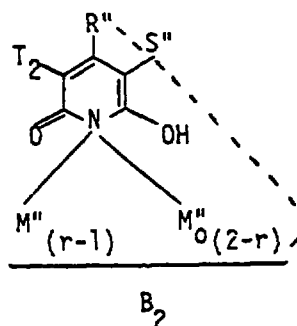
und KK einen Rest der Formel aa₁), aa₂), aa₃), aa₄), aa₅), aa₆), aa₇), aa₈), aa₉), aa₁₀), aa₁₁), aa₁₂), aa₁₃) oder aa₁₄) bedeuten,

55 Gemische der Verbindungen der Formel II, deren Säureadditionssalze oder Salze von Säuren sowie 1 : 1- oder 1 : 2-Metallkomplexe davon, mit der Massgabe, dass

α.) die Monoazoverbindungen b' der Formel II eine und vorzugsweise zwei und, falls die Dis- und Polyazoverbindungen der Formel II von sulfonsäuregruppenfrei sind [Formeln c₁), c₂), d₃), d₄)], sie mindestens zwei wasserlöslich machende kationische oder mindestens zwei protonierbare basische Gruppen oder mindestens eine kationische und mindestens eine protonierbare Gruppe enthalten und, falls die Verbindungen der Formel II Sulfogruppen enthalten, die Anzahl der kationischen und/oder protonierbaren basischen Gruppen die Anzahl der Sulfogruppen und die eventuell zusätzlich vorhandenen —COOH-Gruppen um mindestens 1 übersteigt und

65 β.) falls r für 2, S' für Wasserstoff, R₀' für Wasserstoff stehen, R₁' verschieden ist von Alkylen, T₁ verschieden von CN und der Rest M' von Sulfonsäuregruppen frei.

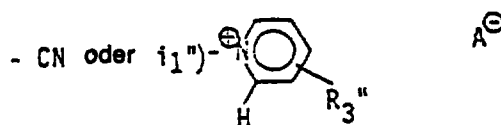
Besonders bevorzugte basische Verbindungen entsprechen in einer der möglichen tautomeren Form der Formel



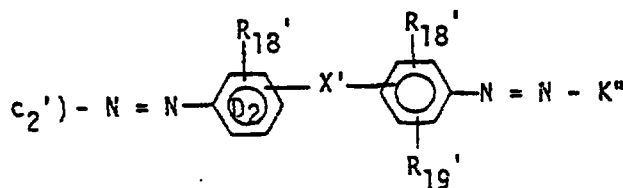
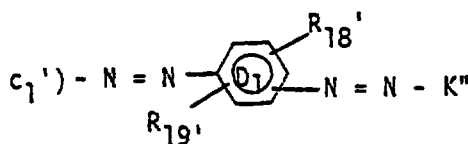
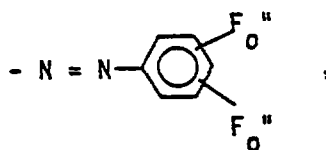
(III)

worin

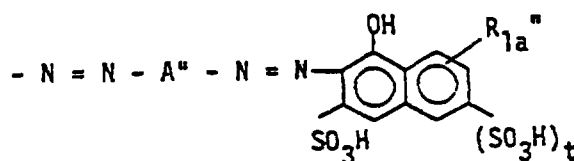
R'' Methyl oder Phenyl,
T₂ unabhängig voneinander

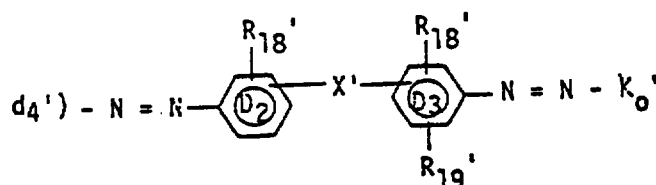
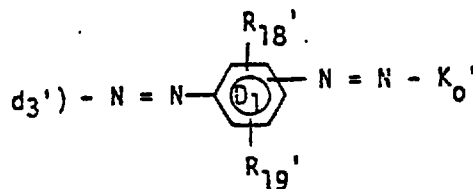
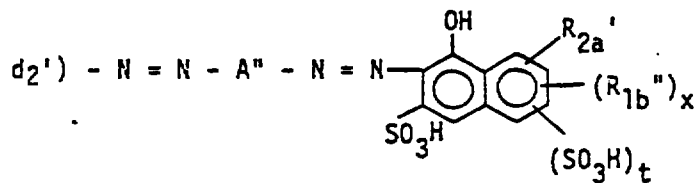


M'' unabhängig voneinander —R₁''—NH—R₀'',
M₀'' unabhängig voneinander —R₁''—NH—R₀'', Wasserstoff, CH₃, —C₂H₅, Benzyl, —(CH₂)₂₋₃
—NR₁₃''R₁₄'' oder —(CH₂)₂₋₃—NR₁₃''R₁₄''R₁₅'' A[⊖],
S'' falls r für 2 steht,
a) Wasserstoff,
b) einen Rest der Formel

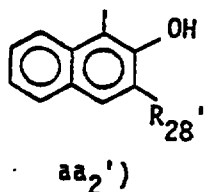
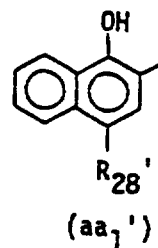
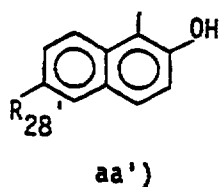


bedeutet,
oder S'' falls r für 1 steht,
d₁' einen Rest der Formel

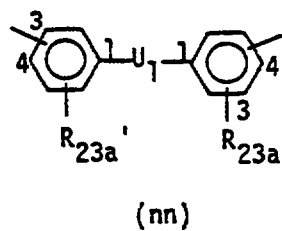
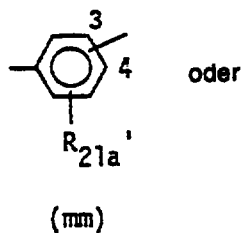




bedeutet, worin
K₀' einen Rest der Formel

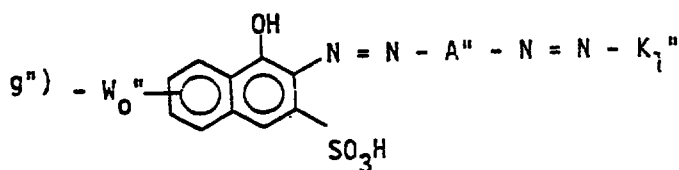
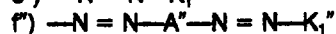
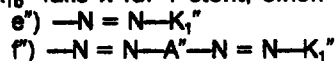


A' unabhängig voneinander einen Rest der Formel



wobei der Rest (mm) über die Positionen 1,3 oder 1,4 verknüpft ist und der Rest (nm) über die Positionen 3,3 ; 3,4 ; oder 4,4 gebunden ist,

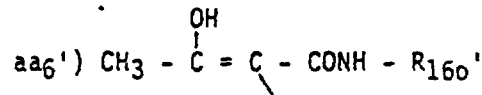
R_{1b}'' falls x für 1 steht, einen Rest der Formel



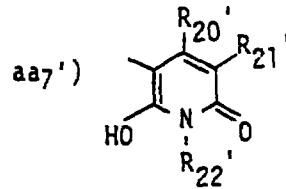
0 092 520

K' einen Rest der Formel
aa₄') B₂, worin r 1 oder 2 ist,
aa₅') ein Phenol,

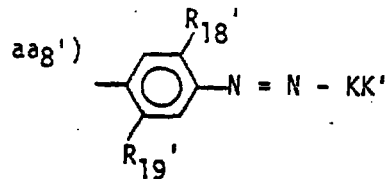
5



10

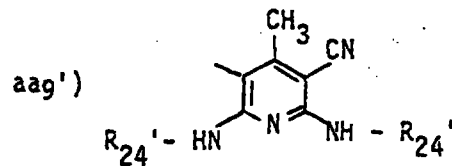


15



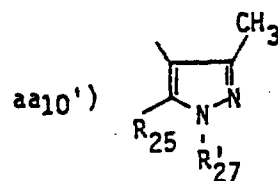
20

25

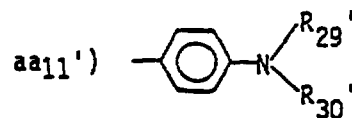


30

35

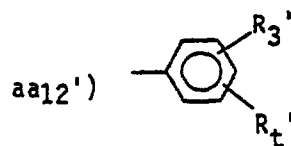


40



45

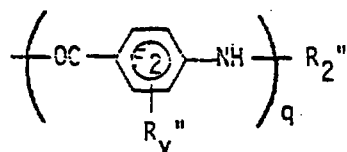
50



55

R₁' 1,2-Aethylen, 1,3-Propylen oder meta- oder para-Phenylen,
R₀' einen Rest der Formel

60

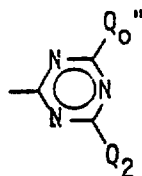


(Ic)

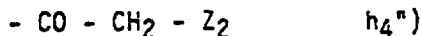
65

R_v' Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten,
R₂' unabhängig voneinander steht für einen Rest der Formel

5



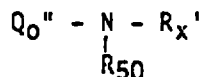
h_1'' oder



10 oder auch für Wasserstoff,
worin

R₃'' Wasserstoff oder Methyl,
Q₂ Chlor, OH, -NH₂, Mono(1-2C)-alkylamino, OCH₃, Monohydroxy(2-4C)-alkylamino, Bis [hydro-
xy(2-4C)-alkyl] amino oder Q₀'' und

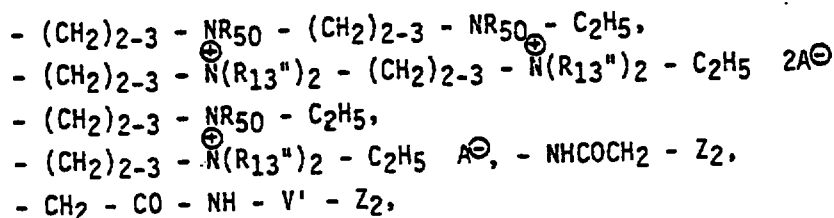
15



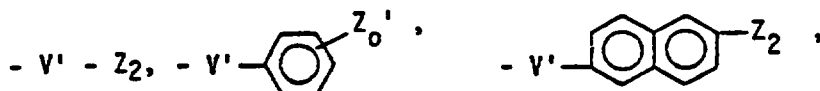
bedeuten, worin

20

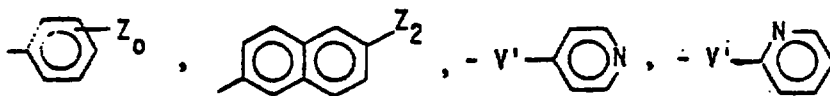
R_{x'} einen der Reste der Formeln



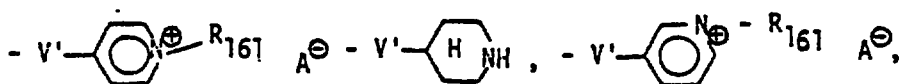
25



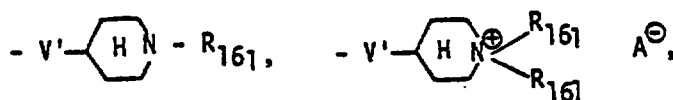
30



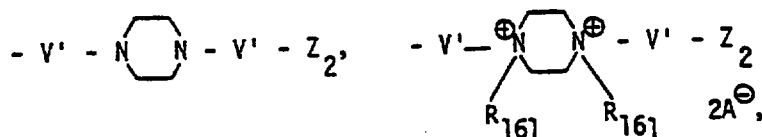
35



40



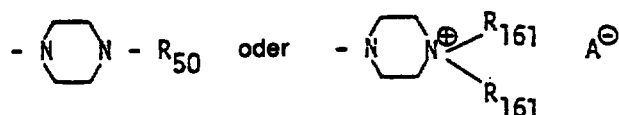
45



50

oder R_{x'} und R₅₀ zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Rest

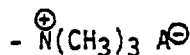
55



60 bilden können,

R₁₆₁ Methyl oder Äthyl,
V' unabhängig voneinander einen (1-4C)-Alkylrest,
Z₀ -N(CH₃)₂,

65



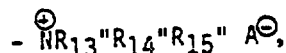
0 092 520

oder einen Rest $-\text{CONH}-V_0'-Z_2$, $-\text{NH}-\text{CO}-V_0'-Z_2$, $-\text{CO}-V_0'-Z_2$, $-\text{SO}_2\text{NH}-V_0'-Z_2$, $-V_0'-Z_2$
 oder $-\text{NHNHCOCH}_2-Z_2$ und

V_0' für einen (1-4C)-Alkylrest steht,

5 R_{50} Wasserstoff oder Methyl,

Z_2 unabhängig voneinander einen Rest $-\text{NR}_{11}''R_{12}''$ oder



10

R_{11}'' und R_{12}'' unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,

R_{13}'' und R_{14}'' unabhängig voneinander Methyl oder Äthyl,

R_{15}'' Methyl, Äthyl oder Benzyl bedeuten,

die Reste R_{11}'' und R_{12}'' zusammen mit dem an sie gebundenen

15 N-Atom einen Morpholin-, Piperazin- oder

N-Methylpiperazinring, die Reste R_{13}'' , R_{14}'' und R_{15}'' zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom

einen Pyridin- oder α - oder

β -Picolinring oder einen N-Methylmorpholin-,

N-Methylpiperidin-, N-Methylpiperazin oder

20 N,N'-Dimethylpiperazinring bilden können,

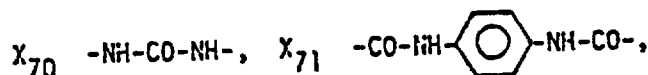
worin

F_0'' unabhängig voneinander Wasserstoff, NO_2 , Chlor, Methyl, Methoxy oder Chlorphenoxy,

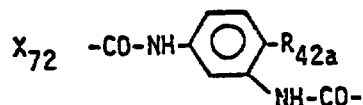
X' falls die Ringe D_2 und D_3 unsubstituiert sind, für X_1 , X_5 , X_6 , X_7 , X_{10} , X_{11} , X_{12} , X_{16} , X_{17} , X_{22} , X_{25} ,
 X_{26} , X_{27} , X_{30} , X_{31} , X_{49} , X_{50} , X_{51} , X_{52} , X_{53} , X_{54} , X_{58} , X_{59} , X_{62} , X_{63} , X_{64} , X_{101} ($R_{43} = -(\text{CH}_2)_{1-2}$),

25 X_{103} ($R_{43} = -(\text{CH}_2)_{1-2}$ und $R_{45} = -\text{NH}-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, X_{104} ($R_{44} = \text{H}$, $g = 2$ oder 3), X_{106}
 ($R_{45} = -(\text{CH}_2)_{1-3}$).

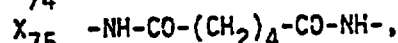
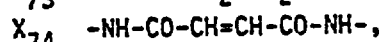
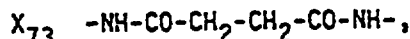
30



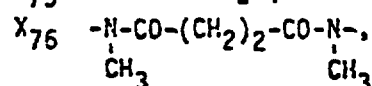
35



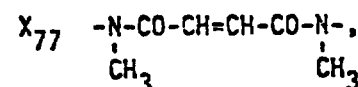
40



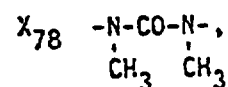
45



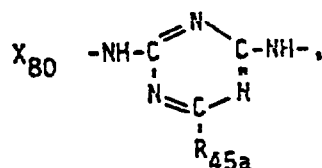
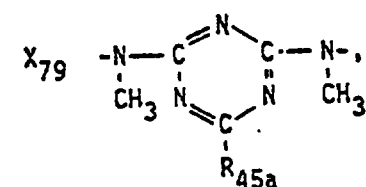
50



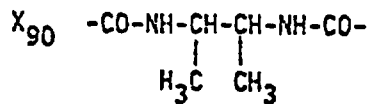
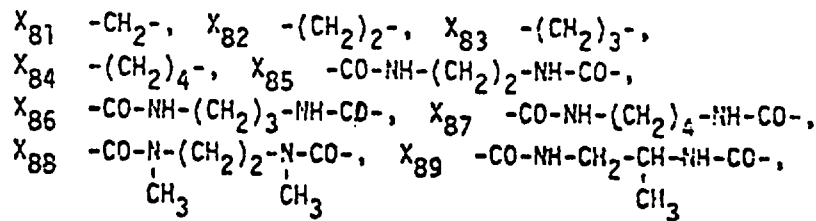
55



60

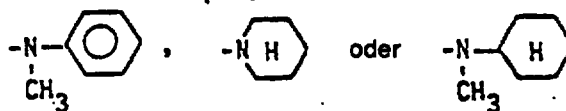
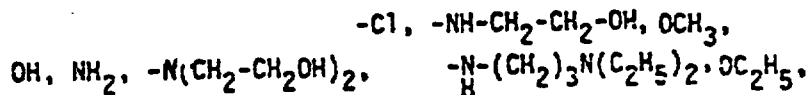


65



steht,

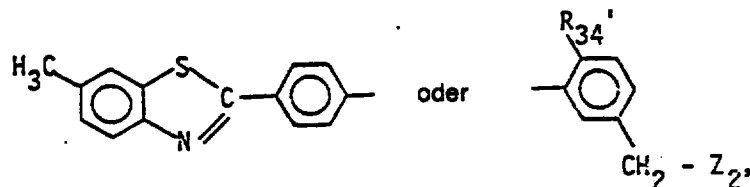
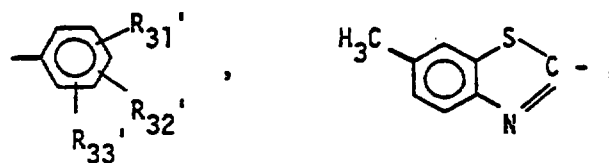
R_{42a} unabhängig voneinander Wasserstoff, $-\text{Cl}$, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{OCH}_3$ und
 R_{45a} unabhängig voneinander



bedeuten, oder

X, falls die Ringe D_2 und D_3 substituiert sind, insbesondere in ortho-Stellung zu den beiden Azobrücken durch Chlor, Methyl oder Methoxy X für die direkte Bindung X_1 , X_{40} , X_{70} , X_{71} , X_{80} , X_{81} , X_{82} oder X_{85} steht,

R_{18}' und R_{19}' unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Aethyl, Aethoxy oder Butyl,
 R_{100}' einen Rest $-(\text{CH}_2)_v-\text{Z}_2$,



v 2, 3 oder 4,

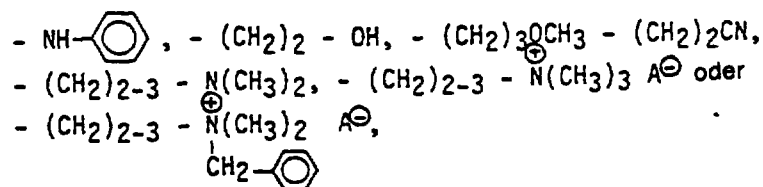
R_{18}' und R_{19}' unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 oder OC_2H_5 ,

R_{20}' Methyl oder Phenyl,

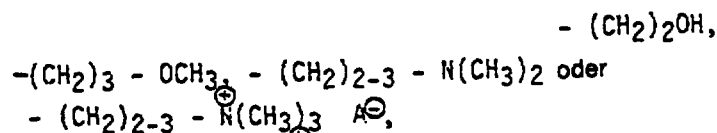
R_{21}' einen der Reste von T_2 ,

R_{22}' einen Rest $-\text{R}_1'-\text{NH}-\text{R}_0''$, Wasserstoff, Methyl, Aethyl, Benzyl, Phenyläthyl,

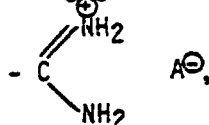
0 092 520



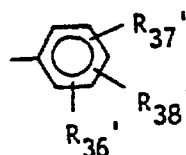
10 R_{24}' unabhängig voneinander Wasserstoff,



20 R_{27}' Wasserstoff,



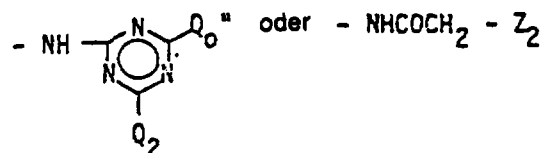
25



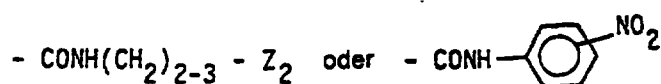
30

R_{28}' unabhängig voneinander

35



40



45

R_{29}' CH_3 , C_2H_5 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$ oder Benzyl,

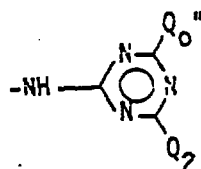
R_{30}' CH_3 , C_2H_5 oder $-(\text{CH}_2)_v-\text{Z}_2$,

50

R_{31}' und R_{32}' unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, NO_2 oder CN ,

R_{33}' Wasserstoff,

55



60

$-\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{Z}_2$ oder $-\text{SO}_2-\text{NH}(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{Z}_2$,

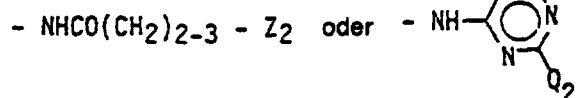
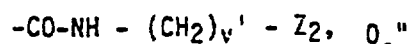
R_{34}' Methoxy oder Äthoxy,

R_{35}' und R_{37}' unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy,

65

R_{38}' Wasserstoff,

0 092 520

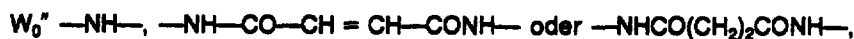
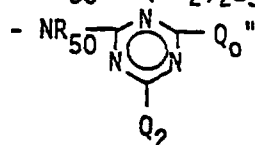
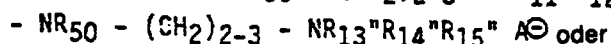
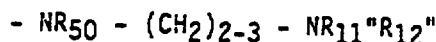


R_{21a}' H, Cl, CH_3 , OH, OCH_3 , C_2H_5 oder OC_2H_5 ,

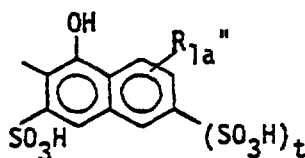
R_{22a}' unabhängig voneinander H, Cl, CH_3 , OH oder OCH_3 ,

U_1 die direkte Bindung, $-\text{NHCO}-$ oder $-\text{NHCONH}-$,

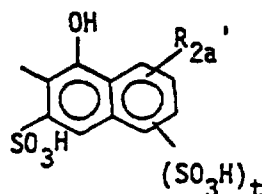
R_{1a}'' Wasserstoff,



K_1'' einen Rest der Formel aa_1' , aa_2' , aa_3' , aa_4' , aa_5' , aa_6' , aa_7' , aa_8' , aa_9' , aa_{10}' , aa_{11}' , aa_{12}') oder einen Rest der Formel



aa_{13}') oder



aa_{14}')

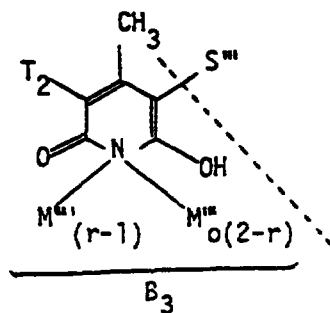
und KK' einen Rest der Formel aa_1' , aa_2' , aa_3' , aa_4' , aa_5' , aa_6' , aa_7' , aa_8' , aa_9' , aa_{10}' , aa_{11}' , aa_{12}' , aa_{13}' , aa_{14}') bedeuten,

Gemische der Verbindungen der Formel III, deren Säureadditionssalze oder Salze von Säuren sowie 1 : 1- oder 1 : 2-Metallkomplexe davon, mit den zuvor genannten Bedingungen und der Massgabe, dass

β_2) falls r für 2, S'' für Wasserstoff,

R_0'' für Wasserstoff stehen, R_1'' verschieden ist von 1,2-Aethylen, T_1 verschieden von CN und der Rest M'' von Sulfonsäuregruppen frei.

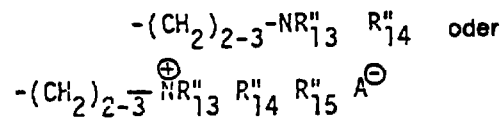
Ganz besonders bevorzugte basische Verbindungen entsprechen in einer der möglichen tautomeren Formen der Formel



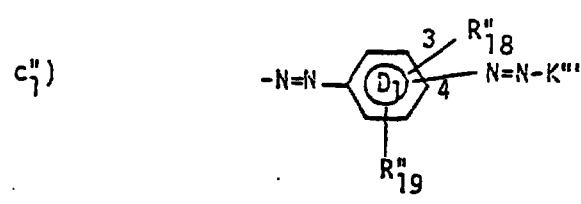
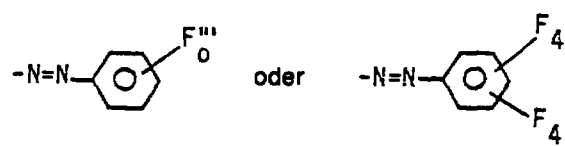
worin

M''' unabhängig voneinander $-\text{R}_1''-\text{NH}-\text{R}_0'''$,

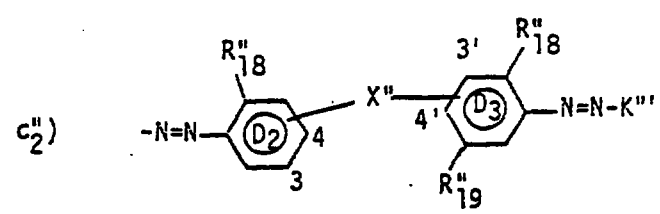
M_0''' unabhängig voneinander $-\text{R}_1''-\text{NH}-\text{R}_0'''$, H, CH_3 , C_2H_5 , Benzyl.



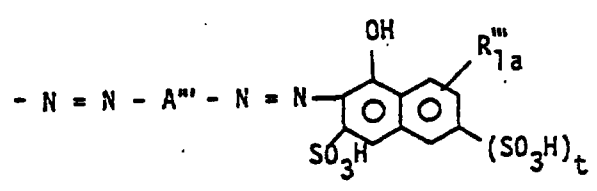
S''' falls r für 2 steht ;
a) Wasserstoff,
b'') einen Rest der Formel



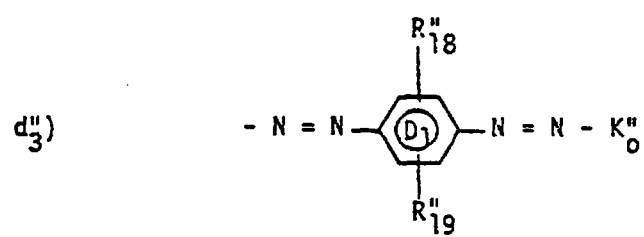
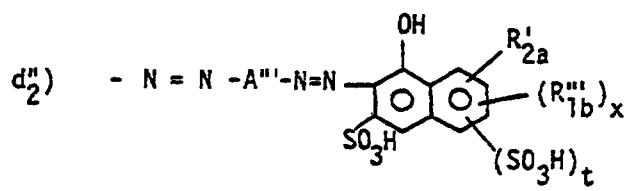
mit der Bindung von $-N=N-$ in 3- oder 4-Stellung,



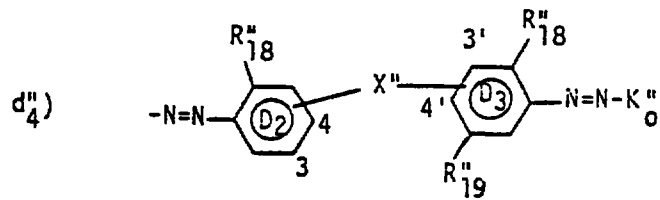
wobei der Rest X'' in 4,4'-, 3,4'- oder 3',4-Stellung gebunden ist,
bedeutet,
oder S''' falls r für 1 steht,
d₁'') einen Rest der Formel



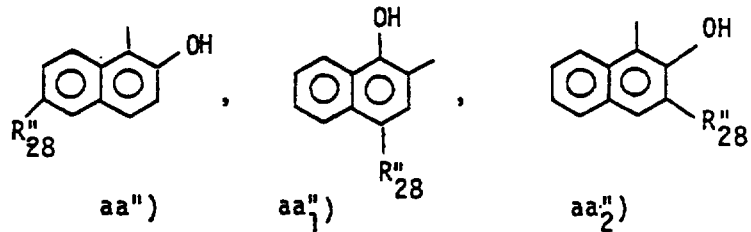
worin vorteilhaft $t = 0$ und R_{1a}''' in 6-Stellung steht,



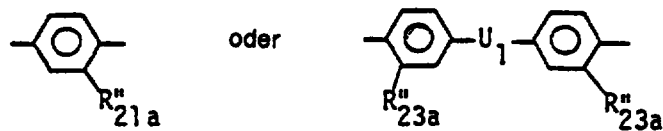
0 092 520



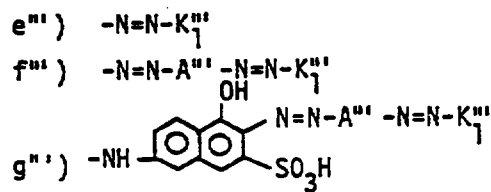
10 wobei der Rest X'' in 4,4'-, 3,4'- oder 3',4-Stellung gebunden ist, worin K₀^{''} einen Rest der Formel



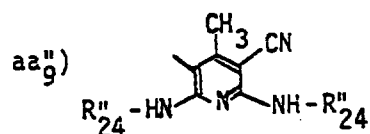
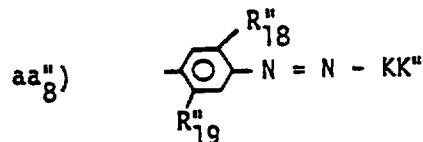
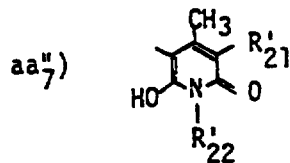
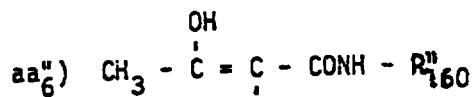
20 A'' unabhängig voneinander



30 R_{1b}^{'''} falls x für 1 steht, einen Rest der Formel



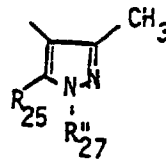
40 K^{'''} einen Rest der Formel
aa₄^{''}) B₃, worin r sowohl für 1 oder 2 stehen kann,
aa₅^{''}) ein Phenol,



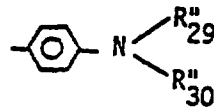
0 092 520

(Fortsetzung)

5

aa₁₀^{''})

10

aa₁₁^{''})

15

aa₁₂^{''}) R_0'' einen Rest der Formel

20



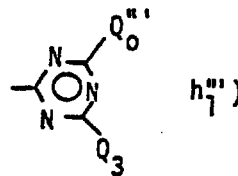
(ld)

bedeutet,

25

 R_2''' steht für einen Rest der Formel

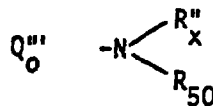
30



oder für $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{Z}_3$
 oder für Wasserstoff, worin

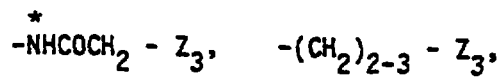
35 Q_3 Chlor, OH, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$, OCH_3 oder Q_0''' und

40

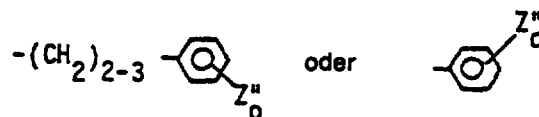


bedeuten, worin

45

 R_x'' 

50

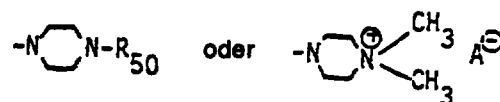


55

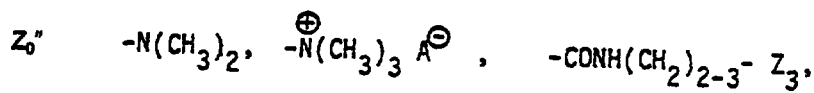
 R_x'' und R_{50} zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Rest

60

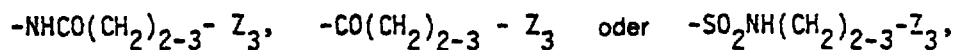
bilden können,



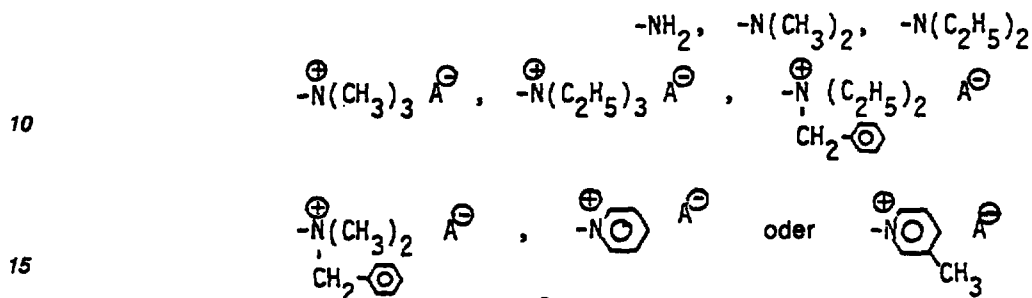
65



0 092 520



5 Z_3 unabhängig voneinander



F_0'' Wasserstoff, Chlor, Nitro, Methyl, Methoxy oder

20



ein F_4 Nitro, Chlor oder Methoxy und das andere F_4 Nitro, Chlor oder Methyl oder beide F_4 Methyl oder Methoxy bedeuten,

25 X'' , falls die Ringe D_2 und D_3 unsubstituiert sind, für $\text{X}_1, \text{X}_{11}, \text{X}_{17}, \text{X}_{27}, \text{X}_{51}, \text{X}_{52}, \text{X}_{54}, \text{X}_{64}, \text{X}_{70}, \text{X}_{71}, \text{X}_{72}, \text{X}_{73}, \text{X}_{77}, \text{X}_{79}, \text{X}_{80}, \text{X}_{82}, \text{X}_{85}, \text{X}_{90}$.

X'' falls die Ringe D_2 und D_3 substituiert sind oder falls D_2 unsubstituiert und D_3 substituiert sind durch Chlor, Methyl oder Methoxy, für die direkte Bindung X_1 oder X_{40} steht, worin

30 R_3'' Methyl, Butyl oder Methoxy,

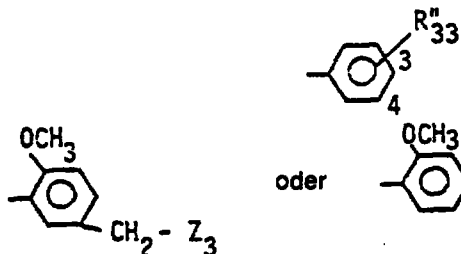
R_4'' Methyl,

R_5'' Methyl oder Methoxy,

R_{100}'' einen Rest der Formel

35

40



45 in 3- oder 4-Stellung.

R_{18}'' Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy,

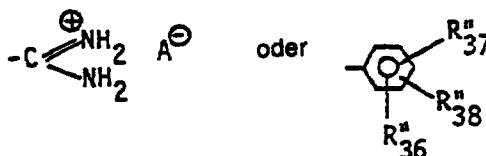
R_{19}'' Wasserstoff, Methyl oder Methoxy,

R_{24}'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder $-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$,

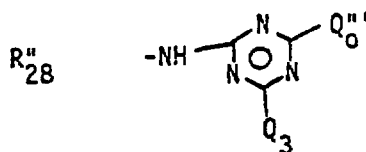
R_{27}'' Wasserstoff,

50

55



60

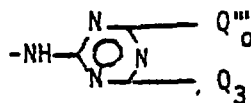


65 oder $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{Z}_3$.

0 092 520

R_{29}'' CH_3 oder C_2H_5 ,
 R_{30}'' $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Z}_3$,
 R_{33}'' Wasserstoff,

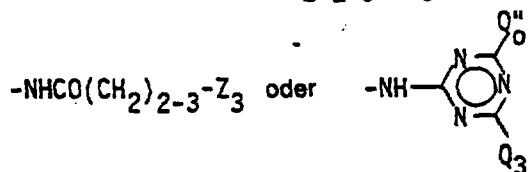
5



10 $-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{Z}_3$ oder $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{Z}_3$ jeweils in 3- oder 4-Stellung,
 R_{36}'' und R_{37}'' Wasserstoff oder Chlor,
 R_{38}'' Wasserstoff,

15

$\text{CONH}(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{Z}_3$,



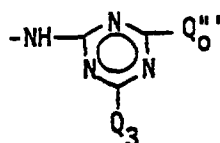
20

R_{21a}'' und R_{23a}'' unabhängig voneinander H, Cl, OH, Methyl oder Methoxy,
 R_{1a}'' Wasserstoff,

25

oder $-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{NR}_{11}''\text{R}_{12}''$ oder $-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{NR}_{13}''\text{R}_{14}''\text{R}_{15}'' \text{A}^\ominus$

30

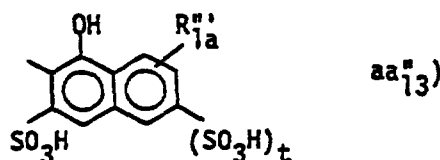


35

bedeuten,

K_1'' einen Rest der Formel aa_1'' , aa_2'' , aa_4'' , aa_5'' , aa_6'' , aa_7'' , aa_8'' , aa_9'' , aa_{10}'' , aa_{11}'' , oder einen Rest der Formel

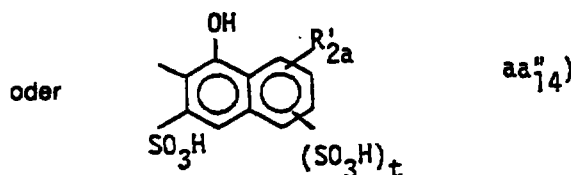
40



45

worin vorteilhaft $t = 0$ und R_{1a}'' in 6-Stellung steht,

50



55

KK'' einen Rest der Formel aa_1'' , aa_2'' , aa_4'' , aa_5'' , aa_6'' , aa_7'' , aa_8'' , aa_9'' , aa_{10}'' , aa_{11}'' , aa_{12}'' , aa_{13}'' , aa_{14}'')

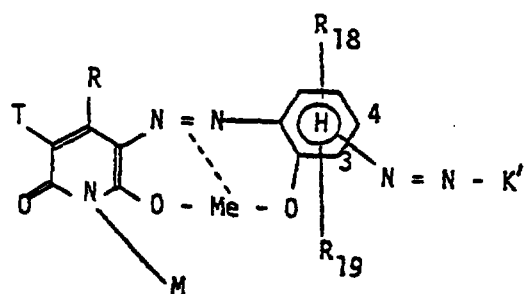
60 und K_0'' einen Rest der Formel aa_4'' , aa_5'' , aa_6'' , aa_7'' , aa_8'' , aa_9'' , aa_{10}'' , aa_{11}'') bedeuten,
 Gemische der Verbindungen der Formel IV, deren Säureadditionssalze oder Salze von Säuren, sowie 1 : 1- und 1 : 2-Metallkomplexe davon, mit den zuvor genannten Massgaben unter α) und β) falls r für 2, S'' und R_0'' für Wasserstoff stehen, ist T_2 verschieden von CN, R_1'' verschieden von 1,2-Aethylen und der Rest M'' von Sulfonsäuregruppen frei.

65 Besonders bevorzugte 1 : 1- und 1 : 2-Metallkomplexverbindungen entsprechen den Formeln

5

10

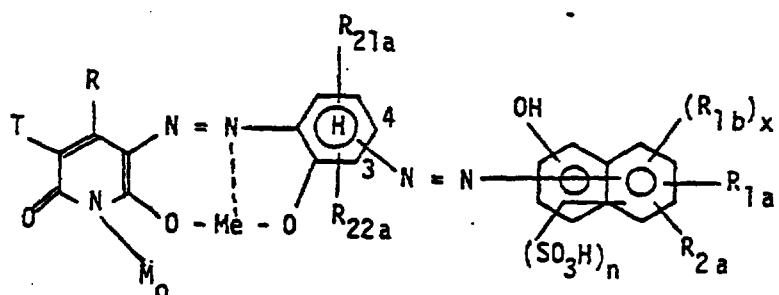
15



(V)

20

25

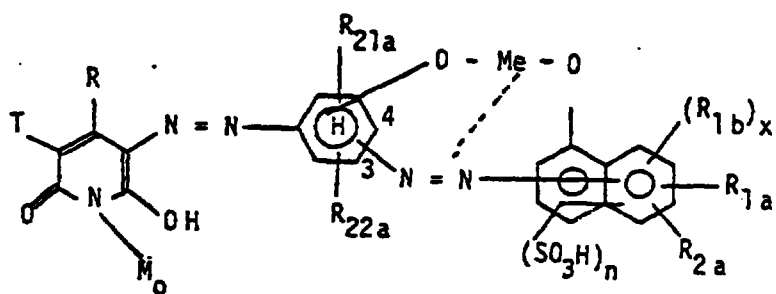


(VI)

30

35

40

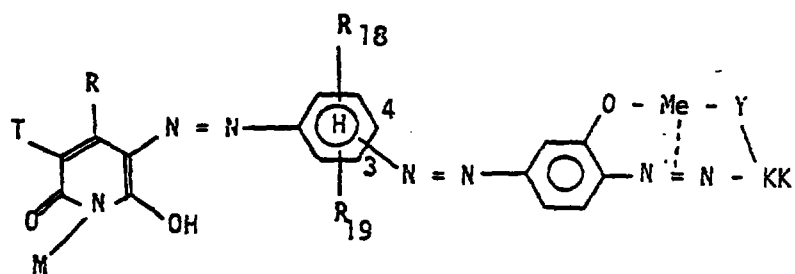


(VII)

45

50

55

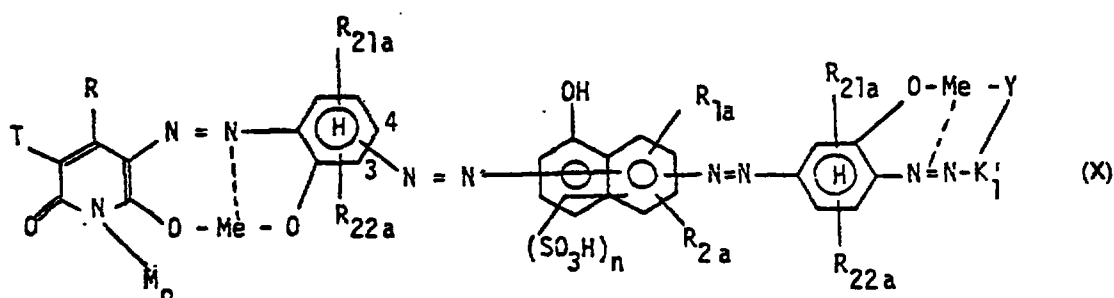
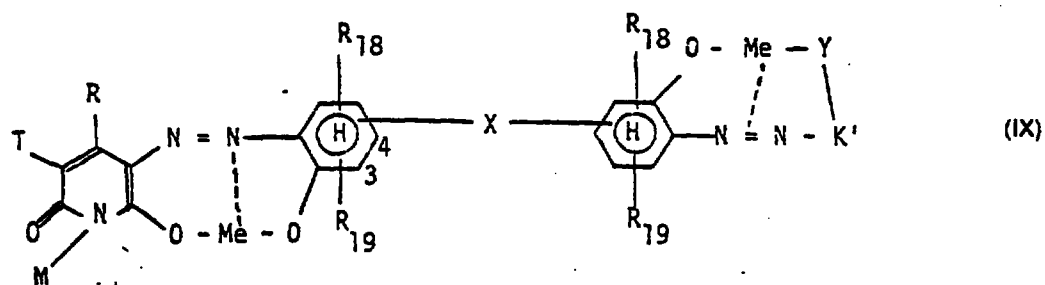


(VIII)

60

65

worin Y—O— oder —NH— bedeutet,



wobei die Azoreste in den Ringen H in 3- oder 4-Stellung gebunden sind, und

Me ein Kupfer-, Chrom-, Kobalt-, Nickel- oder Manganatom für die 1:1-Komplexe, vorteilhaft ein Kupferatom und

Me ein Chrom-, Kobalt- oder Eisenatom, vorteilhaft Eisenatom für die 1:2-Metallkomplexe bedeutet.

In den obigen Formeln steht B in zunehmender Bedeutung für B₁, besonders für B₂ und ganz besonders für B₃; S für S', bzw. für S'', bzw. für S'''; R für R', bzw. für R'', bzw. für R'''; T für T₁, bzw. für T₂; M für M', bzw. für M'', bzw. für M'''; M₀ für M₀', bzw. für M₀'', bzw. für M₀'''; R₁ für R₁', bzw. für R₁''; R₀ für R₀', bzw. für R₀'', bzw. für R₀'''; V₁ für —(CH₂)₁₋₃, bzw. für —(CH₂)₂₋₃; V₂ für —(CH₂)₂₋₃; R₃ für R₃' bzw. R₃''; R₅ und R₆ für R₅' und R₆' bzw. für R₅₀; F₀ für F₀' bzw. für F₀'' bzw. für F₀''' oder F₄; K für K', bzw. für K'' bzw. K''' oder K₀'''; K₁ für K₁', bzw. für K₁'', bzw. für K₁'''; K₀ für K₀' bzw. für K₀''; KK für KK' bzw. für KK''; A für A' bzw. A'' bzw. A'''; A₁ für A₁', bzw. A₁'', bzw. A₁'''; W₀ für W₀' bzw. W₀'' bzw. —NH—, R₁₁ und R₁₂ für R₁₁' und R₁₂' bzw. R₁₁'' und R₁₂''; R₁₃, R₁₄ und R₁₅ für R₁₃', R₁₄' und R₁₅' bzw. für R₁₃'', R₁₄'' und R₁₅''; R₁₆ für R₁₆' bzw. R₁₆'' bzw. R₁₆'''; R_{1a} für R_{1a}', bzw. R_{1a}'' bzw. R_{1a}'''; R_{2a} für R_{2a}' bzw. R_{2a}'' bzw. R_{2a}'''; Z für Z₁ bzw. Z₂ bzw. Z₃; Q für Q₁ bzw. Q₂ bzw. Q₃; Q₀ für Q₀' bzw. Q₀'' bzw. Q₀'''; R₄ für R₄' bzw. R₄'' bzw. Wasserstoff, Q₁₀ für Q₁₀' bzw. —(CH₂)₂₋₃; Z₀ für Z₀' bzw. Z₀''; R₁₈ und R₁₉ für R₁₈' und R₁₉' bzw. R₁₈'' und R₁₉''; R_{21a} für R_{21a}' bzw. R_{21a}''; R_{22a} für R_{22a}' bzw. R_{22a}''; U für U₁ bzw. U₂; X für X' bzw. X''; R₁₈₀ für R₁₈₀' bzw. R₁₈₀''; R₁₇ für CH₃; R₂₀ für R₂₀' bzw. CH₃; R₂₁ für R₂₁'; R₂₂ für R₂₂'; R₂₃ für CH₃; R₂₄ für R₂₄' bzw. R₂₄''; R₂₅ für CH₃; R₂₇ für R₂₇' bzw. R₂₇''; R₂₈ für R₂₈' bzw. R₂₈''; R₂₉ und R₃₀ für R₂₉' und R₃₀' bzw. für R₂₉'' und R₃₀''; R₃ und R₄ für R₃' und R₄' bzw. R₃'' und R₄'' bzw. R₃''' und R₄'''; V für V' bzw. —(CH₂)₂₋₃; V₀ für V₀' bzw. —(CH₂)₂₋₃; Arylen für Phenylen oder Naphthylen, R₁₆ für R₁₆' bzw. für CH₃; R₄₂ für R_{42a}; R₄₃ für —(CH₂)₁₋₄; R₄₄ für Wasserstoff oder CH₃; R₄₅ für R_{45a}; R₃₁ für R₃₁' bzw. H; R₃₂ für R₃₂' bzw. H; R₃₃ für R₃₃' bzw. R₃₃''; R₃₄ für R₃₄' bzw. für OCH₃; v für v'; R₃₆ und R₃₇ für R₃₆' und R₃₇' bzw. R₃₆'' und R₃₇''; R₃₈ für R₃₈' bzw. R₃₈'';

Alkyl steht, wo nicht spezielles erwähnt wird, hauptsächlich für (1-12C)-Alkyl, besonders für (1-6C)-Alkyl, ganz besonders für (1-4C)-Alkyl und insbesondere für Methyl oder Äthyl.

Alkoxy steht, wo nicht spezielles erwähnt wird, hauptsächlich für (1-4C)-Alkoxy, besonders für Methoxy oder Äthoxy. Halogen steht besonders für Chlor, Brom oder Fluor, besonders für Chlor.

Alkylen steht, wo nicht anders vermerkt, für (1-12C)- vorteilhaft (1-6C)- und hauptsächlich für (1-4C)-Alkylen.

Alkenylen steht hauptsächlich für 3-8C-, besonders für 3-6C-Alkenylen. Arylen steht besonders für Phenylen und Aryl für Phenyl.

Das Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I, worin S verschieden von Wasserstoff ist, ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazoverbindung aus einem Amin der Formel

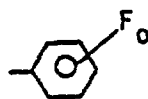
0 092 520



(XI)

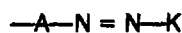
worin DD einen Rest

5



(XIa)

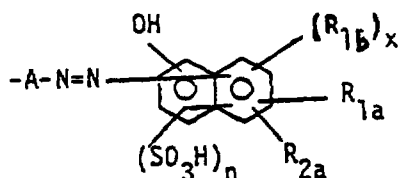
10



(XIb)

15

oder

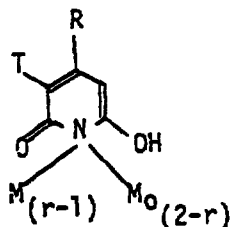


(XIc)

20

bedeutet, mit einer Verbindung der Formel

25



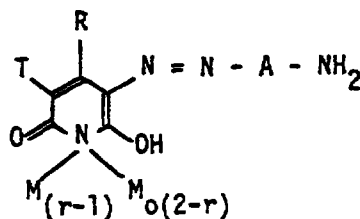
(XII)

30

35

kuppelt, und gewünschtenfalls die erhaltenen Verbindungen in die Metallkomplexe überführt.
Man kann aber auch die Diazoverbindung aus einer Aminoazoverbindung der Formel

40



(XIII)

45

mit einer Verbindung der Formel

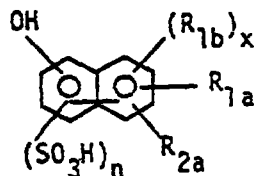
50



(XIV)

oder

55



(XV)

60

kuppeln und gewünschtenfalls die erhaltenen Verbindungen in die Metallkomplexe überführen.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin R₂ für einen Rest h₃ steht, ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

65

0 092 520

(Xla)
5

(Xlb)

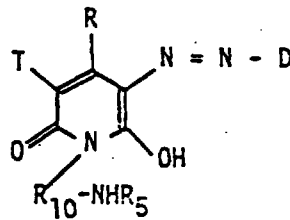
10

(Xlc)

15 worin Hal ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chlor-, Brom- oder Fluoratom bedeutet, mit einer Verbindung der Formel

20

25



(XIX)

(XII)

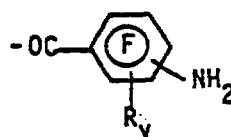
30 kondensiert und gewünschtenfalls die erhaltenen Verbindungen in die Metallkomplexe überführt.
Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin R₂ für einen Rest der Formel h₁) und h₂) steht, ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

35

40

worin R₀₀ Wasserstoff oder einen Rest

45



(XXa)

50

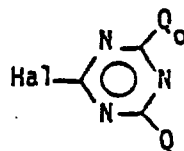
bedeutet, mit einer Verbindung der Formel

55

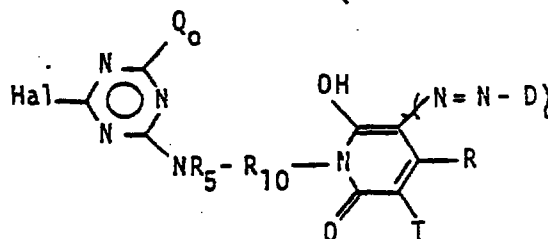
oder

60

65



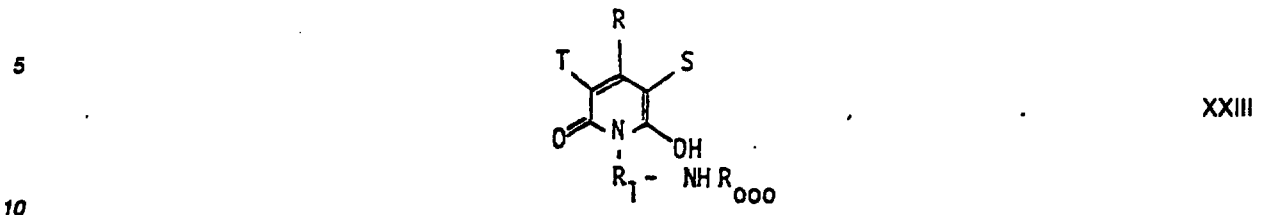
XXI



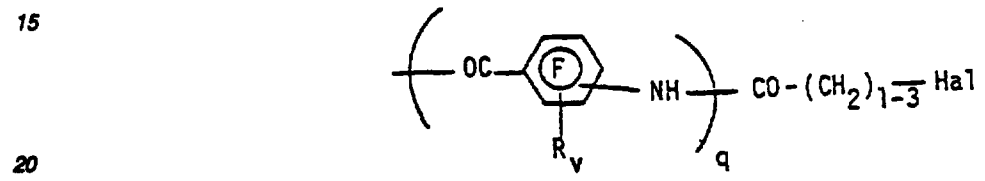
XXII

0 092 520

umsetzt, oder für den Fall, dass R₂ für den Rest h₄) steht, eine Verbindung der Formel



worin R₀₀₀ eine Verbindung der Formel



bedeutet, mit einer Verbindung der Formel

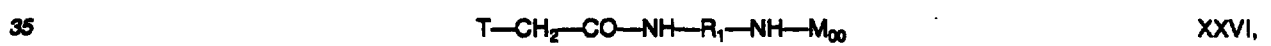


oder

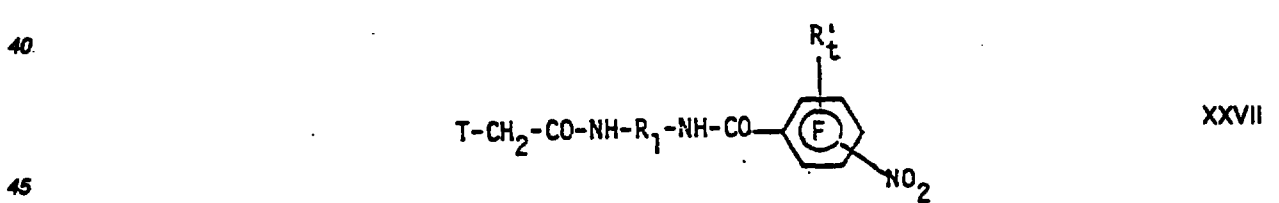


umsetzt, und gewünschtenfalls die erhaltenen Verbindungen in die Metallkomplexe überführt.

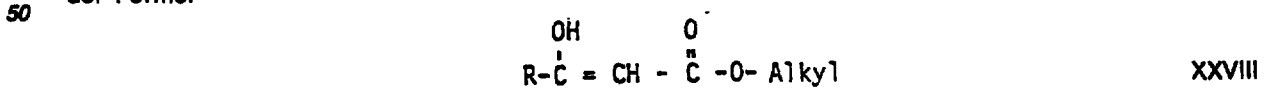
Das Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin S für Wasserstoff steht, ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



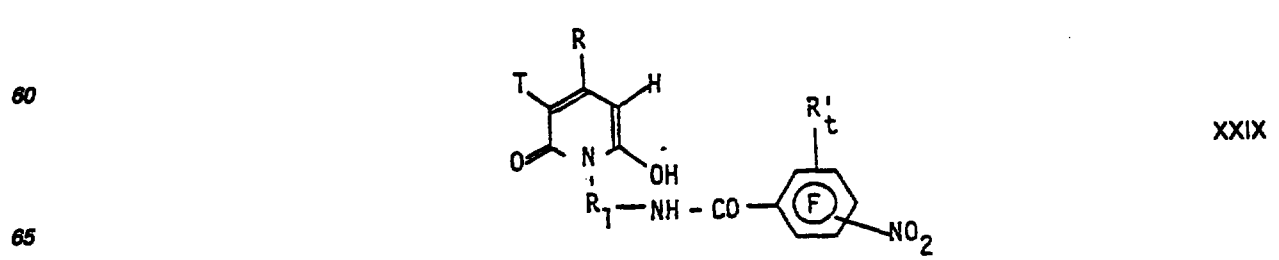
worin M₀₀ eine beliebige Schutzgruppe bedeutet, vorteilhaft, dass man eine Verbindung der Formel



worin R'_t Wasserstoff, Halogen, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy bedeutet, mit einem Essigsäurealkylester der Formel

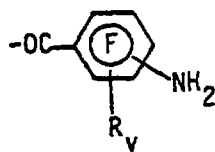


nach an sich bekannten Methoden zu einer Verbindung der Formel



cyclisiert, und für Verbindungen, worin R_0 Wasserstoff bedeutet, diese Verbindung verseift, oder für Verbindungen, worin R_{00} einen Rest der Formel

5



XXa

10

bedeutet, die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert.

Das Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin S von Wasserstoff verschieden ist, ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazoverbindung aus einem Amin der Formel XIII

15

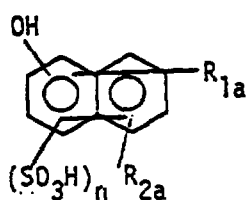
α) auf eine Verbindung der Formel



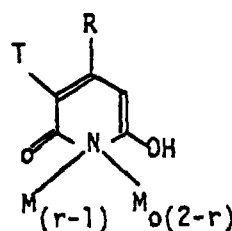
XXXI

worin K_x einen Rest der Formel

20



oder



25

30

XXXII

XXXIII

bedeutet,

35

kuppelt, gegebenenfalls in der so erhaltenen Verbindung der Formel I, worin R_{1a} für Wasserstoff steht, und die im Rest der Verbindung der Formel XXXII eine freie Aminogruppe enthalten, diese Aminogruppe diazotiert und die Diazoniumverbindung auf eine Verbindung der Formel



XXXV

40

kuppelt, oder gegebenenfalls die so erhaltene Verbindung der Formel I, worin R_{1a} für Wasserstoff steht, mit der Diazoniumverbindung der Aminoverbindung



XXXVI

45

oder



XXXVII

50

kuppelt, oder

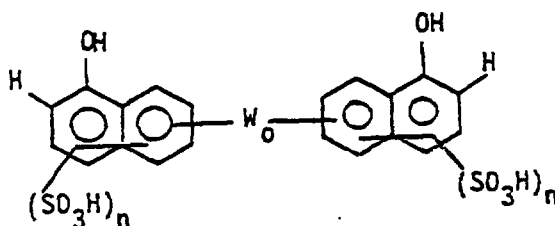
β) gegebenenfalls im Gemisch mit der Diazoverbindung des Amins der Formel



XXXVIII

55

auf die Verbindung der Formel



XXXIX

60

65

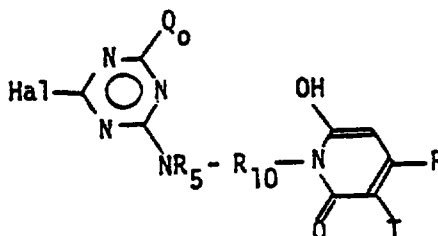
kuppelt und gewünschtenfalls die erhaltenen Verbindungen der Formel I in die 1:1- oder 1:2-Metallkomplexe überführt.

Das Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel XXII, worin $q = 1$ ist, ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazoverbindung aus einem Amin der Formel



XL

worin D eine beliebige Diazoverbindung bedeutet, mit einer Verbindung der Formel



XLI

kuppelt.

Es können solche Azoverbindungen in die Metallkomplexform übergeführt werden, die in ortho, ortho'-Stellung zu je einer $-N=N-$ Gruppe eine zur Metallkomplexbildung befähigende Gruppe tragen, beispielsweise eine OH, NH_2 oder Methoxygruppe, d. h. die OH-Gruppe des Pyridonrestes B und eine OH- oder Methoxygruppe in einem der Ringe D_1 , D_2 oder D_3 , oder eine OH- oder NH_2 -Gruppe in der Kupplungskomponente XII, XIV, XV, XVII, XXXI, XXXIV, XXXV, XXXIX, XLI und eine OH- oder Methoxygruppe in einem der Ringe D_1 , D_2 oder D_3 bilden zusammen eine Gruppe $-NH-Me-O-$ oder $-O-Me-O-$, worin Me für ein Metallatom steht, das entweder einen 1:1-Metallkomplex oder einen 1:2-Metallkomplex oder einen 1:1 und einen 1:2-Metallkomplex bilden kann. 1:1-Metallkomplexe bilden hauptsächlich Kupfer-, Chrom-, Kobalt-, Eisen-, Nickel- oder Mangansalze, hauptsächlich Kupfer-, Chrom- oder Kobalt- und insbesondere Kupfersalze. 1:2-Metallkomplexe bilden Chrom-, Kobalt-, Eisen- oder Nickelsalze, hauptsächlich, Chrom-, Kobalt- oder Eisen- und insbesondere Eisensalze. 1:1-Metallkomplexe werden durch Umsetzen von 1 Mol einer Verbindung der Formel I mit einer ein Äquivalent metallabgebender Verbindung nach bekannten Methoden erhalten. 1:2-Metallkomplexe werden durch Umsetzen von 2 Mol einer Verbindung der Formel I mit einer ein Äquivalent metallabgebender Verbindung nach bekannten Methoden erhalten oder durch Umsetzen von 1 Mol einer 1:1-Metallkomplexverbindung der Formel I mit 1 Mol einer metallfreien Verbindung der Formel I oder mit 1 Mol einer beliebigen anderen metallisierbaren Azoverbindung.

Man kann 1:2-Metallkomplexe auch durch Umsetzen von 1 Mol einer ein Äquivalent metallabgebender Verbindung mit 1 Mol einer metallfreien Verbindung der Formel I und 1 Mol einer beliebigen anderen metallisierbaren Azoverbindung erhalten.

Anstelle des Amins der Formel XIII (Erstkupplung auf Pyridon) kann auch das entsprechende Amin der Formel XIIIb eingesetzt werden, welches hergestellt wird durch Erstkupplung auf das Naphtholderivat XV; die Zweitkupplung erfolgt dann auf die Pyridonkomponente XII.

Diazotierungs- und Kupplungsreaktionen werden analog zu an sich bekannten Methoden durchgeführt. Auch Kondensations- und Cyclisierungsreaktionen werden nach an sich bekannten Methoden durchgeführt, z. B. kann eine Verbindung aus XXVII und XXVIII bei einer Temperatur von etwa 20-40° unter Verwendung einer Base (wie NaOH) und eines Acylessigsäurealkylester, zu einer neuen Verbindung XXIX cyclisiert werden. Auch die Verseifung kann nach an sich bekannten Methoden durchgeführt werden, z. B. bei erhöhten Temperaturen im sauren oder alkalischen Medium.

Verbindungen der Formel I, welche orthoständig zu einer Azogruppe metallisierbare Gruppen enthalten, können in die Metallkomplexe übergeführt werden, indem man die mindestens einem Äquivalent Metall entsprechende Menge einer metallabgebenden Verbindung (bezogen auf ein Äquivalent Azoverbindung) einwirken lässt.

Die dabei bevorzugte 1:1-Metallisierung wird nach an sich bekannten Methoden durchgeführt; für die bevorzugte Herstellung von Kupferkomplexen wendet man zweckmässig entweder die oxidative Kupferung vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 40-70 °C und bei pH 4-7 in Gegenwart von Cu(II)-Salzen oder mit Kupferpulver in Gegenwart von Wasserstoffperoxid oder einem anderen üblichen Oxidationsmittel an oder bevorzugt die entmethylierende Kupferung vorzugsweise in einem pH-Bereich von 3-4 bei erhöhter bis Kochtemperatur.

Die erhaltenen Verbindungen der Formel I werden auf an sich bekannte Weise aus dem Reaktionsgemisch isoliert.

Die basische Gruppen tragenden Verbindungen der Formel I können in Wasserlösliche Salze übergeführt werden, indem man sie mit mindestens stöchiometrischen Mengen einer anorganischen Mineralsäure, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, oder vorzugsweise einer

organischen Säure, beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Glykolsäure oder Methansulfonsäure, behandelt.

Die als Ausgangsmaterial verwendeten Verbindungen der Formel XIII oder XIIIb können, soweit sie bekannt bzw. nicht bekannt sind, hergestellt werden, indem man eine den Rest A enthaltende Tetrazokomponente einseitig kuppelt, wobei Voraussetzung ist, dass A so beschaffen ist, dass eine asymmetrische Kupplung erfolgen kann.

Andernfalls muss anstelle der Tetrazokomponente die entsprechende Nitro-amino- oder auch Acetyl-amino-Verbindung verwendet werden, in welcher nach erfolgter erster Kupplung die Nitrogruppe reduziert oder die Acetylaminogruppe verseift wird.

Verbindungen der Formel XXXII sind aus der DE-OS-2 915 323 bekannt oder können analog zu dem dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Verbindungen der Formel XXXIX sind bekannt oder sie können analog zu an sich bekannten Kondensationsreaktionen hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formeln XXXIV und XXXVI sind bekannt.

Die Verbindungen der Formel XXXV und XXXVII sind bekannt oder sie können analog zu an sich üblicher Diazotierungs- und Kupplungsreaktionen hergestellt werden.

In den Verbindungen lässt sich das Anion $A^{\ominus}$ durch andere Anionen austauschen, z. B. mit Hilfe eines Ionenaustauschers oder durch Umsetzen mit Salzen oder Säuren, gegebenenfalls in mehreren Stufen, z. B. über das Hydroxid oder über das Bicarbonat oder gemäss den deutschen Offenlegungsschriften 2 001 748 oder 2 001 816.

Als Anion $A^{\ominus}$ kommen die in der basischen Farbstoffchemie üblichen in Frage, hauptsächlich eignen sich farblose Anionen.

Unter Anion $A^{\ominus}$ sind sowohl organische wie anorganische Ionen zu verstehen, wie z. B. Halogen-, wie Chlorid-, oder Bromid-, ferner Sulfat-, Bisulfat-, Methylsulfat-, Aminosulfonat-, Perchlorat-, Benzolsulfonat-, Oxalat-, Maleinat-, Acetat-, Propionat-, Lactat-, Succinat-, Tartrat-, Malat-, Methansulfonat- oder Benzoationen oder komplexe Anionen, wie das von Chlorzinkdoppelsalzen, ferner die Anionen der folgenden Säuren: Borsäure, Citronensäure, Glykolsäure, Diglykolsäure oder Adipinsäure oder Additionsprodukte von ortho-Borsäure mit Polyalkoholen wie z. B. cis-Polyolen.

Die Verbindungen der Formel I, worin S für Wasserstoff steht, sind zum Teil neue Zwischenprodukte und können zur Herstellung von Farbstoffen, insbesondere Azofarbstoffen verwendet werden.

Die Verbindungen der Formel I in Form ihrer wasserlöslichen Säureadditionssalze oder als quaternäre Ammoniumsalze stellen Farbstoffe dar; sie dienen zum Färben oder Bedrucken von Fasern, Fäden oder daraus hergestellten Textilien, die aus Cellulosematerial, z. B. Baumwolle, bestehen oder diese enthalten, nach an sich bekannten Methoden; Baumwolle wird dabei vorzugsweise nach dem Ausziehverfahren gefärbt, beispielsweise aus langer oder kurzer Flotte und bei Raum- bis Kochtemperatur.

Das Bedrucken erfolgt durch Imprägnieren mit einer Druckpaste, welche nach an sich bekannter Methode zusammengestellt wird.

Insbesondere eignen sich die Verbindungen der Formel I (in Form ihrer wasserlöslichen Säureadditionssalze oder als quaternäre Ammoniumsalze) jedoch zum Färben oder Bedrucken von Papier, z. B. für die Herstellung von gebleichtem oder ungebleichtem, holzfreiem oder halzhaltigem Papier in der Masse wie in der Leimpressen. Sie können aber auch zum Färben von Papier nach dem Tauchverfahren verwendet werden. Das Färben und Bedrucken von Papier erfolgt nach bekannten Methoden.

Die neuen Farbstoffe können weiter auch zum Färben oder Bedrucken von Leder, insbesondere von niederraffinen Lederarten, die vegetabil nachgegerbt wurden, nach an sich bekannten Methoden verwendet werden. Die Verbindungen dienen auch zum Färben oder Bedrucken von Bastfasern, wie Hanf, Flachs, Sissal, Jute, Kokos oder Stroh.

Die dabei erhaltenen Färbungen und Drucke (insbesondere die auf Papier) zeigen gute Gebrauchseigenschaften.

Die Verbindungen der Formel I können auch in Form von Färbepreparaten eingesetzt werden. Die Verarbeitung in stabile flüssige, vorzugsweise wässrige Färbepreparate kann auf allgemein bekannte Weise erfolgen, vorteilhaft durch Lösen in geeigneten Lösungsmitteln, gegebenenfalls unter Zugabe eines Hilfsmittels, z. B. eines Stabilisators; beispielsweise können solche Präparationen wie in der französischen Patentschrift Nr. 1 572 030 beschrieben hergestellt werden.

Eine günstige Zusammensetzung solcher flüssigen Präparate ist beispielsweise die folgende (Teile bedeuten Gewichtsteile):

100 Teile einer Verbindung der Formel I als Säureadditionssalz oder als quaternäres Ammoniumsalz, 1-100, vorzugsweise 1-10 Teile eines anorganischen Salzes,

1-100 Teile einer organischen Säure wie Ameisen-, Essig-, Milch-, Citronensäure,

100-800 Teile Wasser,

0-500 Teile eines Lösungsvermittlers (z. B. Glykole wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Hexylenglykol; Glykoläther wie Methylcellosolve, Methylcarbitol, Butylpolyglykol; Harnstoff, Formamid, Dimethylformamid).

Ebenso können die Verbindungen der Formel I auf an sich bekannte Weise zu festen, bevorzugt granulierten Färbepreparaten verarbeitet werden, vorteilhaft durch Granulieren wie in der französischen Patentschrift Nr. 1 581 900 beschrieben.

Eine günstige Zusammensetzung für feste Präparate ist beispielsweise die folgende (Teile bedeuten Gewichtsteile):

100 Teile einer Verbindung der Formel I als Säureadditionssalz oder als quaternäres Ammoniumsalz,
1-100, vorzugsweise 1-10 Teile eines anorganischen Salzes,
0-800 Teile eines Stellmittels (vorzugsweise nichtionogen wie Dextrin, Zucker, Traubenzucker oder Harnstoff).

In der festen Präparation kann noch bis zu 10 % an Restfeuchtigkeit vorhanden sein.

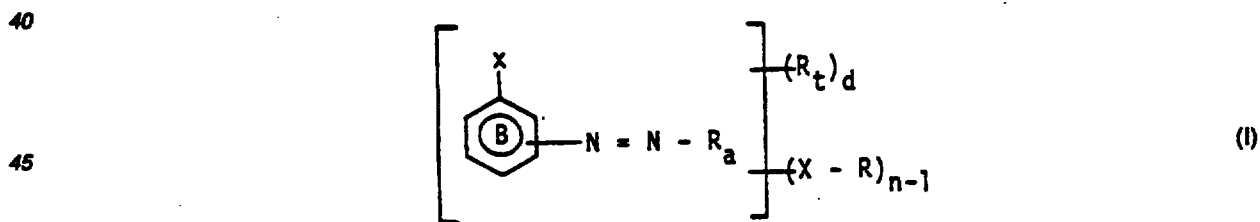
Die Farbstoffe der Formel I (als Säureadditionssalz oder quaternäres Ammoniumsalz) besitzen gute Löslichkeitseigenschaften, insbesondere zeichnen sie sich durch gute Kaltwasserlöslichkeit aus. Da die Farbstoffe hochsubstantiv sind, färben sie die Abwässer bei der Herstellung von gebleichtem wie auch ungebleichtem Papier praktisch gar nicht oder nur geringfügig an. Sie melieren auf Papier gefärbt nicht und sind weitgehend unempfindlich gegen Füllstoff und pH-Schwankungen. Die Färbungen auf Papier sind brillant und zeichnen sich durch bemerkenswerte Lichtechtheit aus; nach längerem Belichten ändert sich die Nuance Ton-in-Ton. Die gefärbten Papiere sind sehr gut nassecht nicht nur gegen Wasser, sondern auch gegen Milch, Fruchtsäfte, gesüßte Mineralwasser, Seifen- und Kochsalzlösung; zudem besitzen sie gute Alkoholechtheit.

Die Farbstoffe haben hohe Substantivität, d. h. sie ziehen praktisch quantitativ auf und zeigen dabei ein gutes Aufbauvermögen; sie können in der Papiermasse direkt, d. h. ohne bisheriges Auflösen, als Trockenpulver oder Granulat zugesetzt werden, ohne dass eine Minderung in der Brillanz oder Verminderung in der Farbstoffausbeute eintritt. Die gebleichte Papierfärbung zeigt gegenüber der ungebleichten keinen Stärkeabfall. Mit den erfindungsgemäßen Farbstoffen kann auch in Weichwasser mit voller Farbausbeute gefärbt werden.

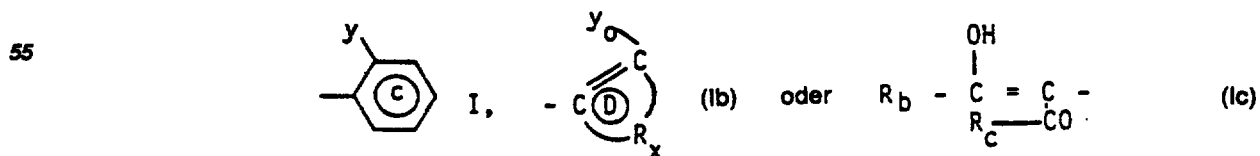
Faserstoffe, die Holzschiiff enthalten, werden mit den Farbstoffen der vorliegenden Erfindung in guter und equaler Qualität gefärbt.

Weiterhin können die Farbstoffe für die Herstellung von gestrichenem Papier Verwendung finden. Aufgrund ihrer Neigung zur Pigmentierung wird ein verwendbares Füllmittel, z. B. Kaolin, mit den erfindungsgemäßen Verbindungen angefärbt und mit dieser Masse dem Papier ein einseitiger Oberflächenanstrich gegeben. Die gefärbten Papiere sind sowohl oxidativ als auch reduktiv bleichbar, was für die Wiederverwendung von Ausschuss- und Altpapier von Wichtigkeit ist.

Die europäische Auslegeschrift 41040 beschreibt sulfonsäuregruppenfreie Azokomponenten in metallfreier, 1:1 und 1:2-Metallkomplexform, welche im Mittel mindestens 1,3 und vorteilhaft 2 wasserlöslichmachende basische Gruppen enthalten und der Formel



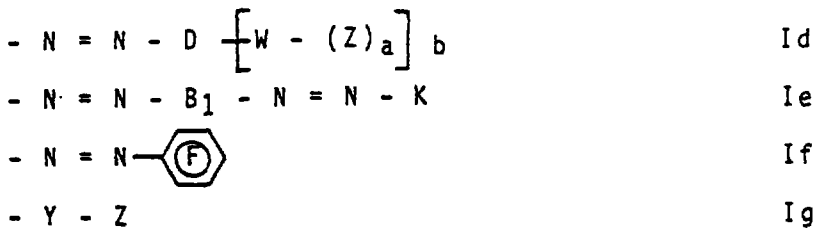
entsprechen, worin
 R_a einen Rest der Formel Ia-Ic



die Gruppe Ib) den Rest eines substituierten Pyrazolons-5, eines substituierten 5-Aminopyrazols, eines substituierten 4-Alkyl-2-pyridons oder eines substituierten β -Hydroxynaphthalins,
 y_0 OH oder NH_2 .

R_b eine (1-4C)-Alkylgruppe oder eine substituierte (1-3C)-Alkylgruppe.

Weise zu festen, behenylaminogruppe, eine unsubstituierte oder substituierte Naphthylaminogruppe, eine unsubstituierte
 n wie in der franzö, der substituierte Benzthiazolaminogruppe, eine unsubstituierte oder eine substituierte Benzoxazolami-
 folgende (Teile be, x und y unabhängig voneinander Wasserstoff OH, (1-4C)-Alkyl, —NH₂ oder —COOH oder
 ernäres Ammonium, a) x und y bilden zusammen eine Gruppe —NH—Me—O—, —NH—Me—OOC—, —O—Me—O—,
 r, Traubenzucker b) x und y₀ bilden zusammen eine Gruppe —NH—Me—O—, —NH—Me—NH— oder
 Me ein Metallatom, das entweder einen 1:1- oder 1:2-Metallkomplex oder einen 1:1 und einen
 1:2-Metallkomplex bilden kann,
 n 1 oder 2,
 d 0, 1 oder 2,
 R_t eine oder mehrere der Gruppen Id bis Ig



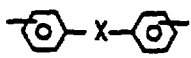
en sein.
 msalz) besitzen
 lichkeit aus. Da
 eleimtem wie a
 apier gefärbt n.
 bungen auf Pa
 ngerem Belich
 ur gegen Wass
 ielösung; zude
 nd zeigen dab
 s Auflösen, a:
 Brillanz oder
 ege er de
 Weichwasse

Erfindung in 30
 ung finden.
 in, mit den
 tiger Ober-
 ar, was für

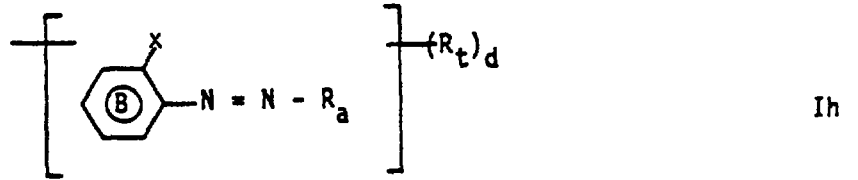
tenten in 35
 eilhaft 2

40
 (I) 45

D den Rest einer Diazokomponente,
 W die direkte Bindung oder ein Brückenglied,
 B₁ Phenylen, Naphthylen, Tetrahydronaphthylen oder eine Gruppe der Formel



Z eine basische Amino- oder eine quaternäre Ammoniumgruppe,
 a 1 oder 2,
 b eine Zahl zwischen 1 und 2,
 K eine Kupplungskomponente der 4-Alkyl-2-pyridon-,
 β-Hydroxynaphthyl-, Anilin-, Pyrazolon-5- oder Acetoacetylreihe,
 wobei die Kupplungskomponente durch wenigstens eine wasserlöslich machende basische Gruppe
 substituiert ist,
 Y die direkte Bindung oder ein Brückenglied,
 X die direkte Bindung oder ein Brückenglied,
 R eine Gruppe der Formel



50
 55

jeder der Ringe, B, C und D unabhängig voneinander durch bis zu zwei weitere Substituenten bis zu
 einem Total von 3 Substituenten substituiert sein kann, und der Ring F bis zu drei Substituenten
 substituiert sein kann, mit der Massgabe, dass
 1) wenn R_a die Gruppe Ic bedeutet, R_t die Gruppen Ig ist,
 2) wenn R_t die Gruppen Ig, R_a für die Gruppen Ia steht und wenn n = 2 ist, die Gruppe —X—R an die
 Gruppe R_a oder R_t gebunden ist,
 3) wenn n = 2 und R_a die Gruppe der Formel Ia ist, x und z nicht für Wasserstoff oder (1-4C)-Alkoxy
 stehen
 und A[⊖] ein nicht-chromophores Anion bedeuten.

Die französische Patentschrift 2 383 997, äquivalent mit der deutschen Offenlegungsschrift 2 809 601 beschreibt.

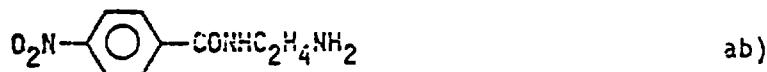
Salze von sulfonsäuregruppenfreien asymmetrischen Dis- und Tris-azoverbindungen, die eine, zwei oder drei Ammonium Gruppen, als eine Endkupplungskomponente T den Rest eines in 5-Stellung kuppelnden 4-Methyl-6-hydroxy-3-N-pyridinium- oder 4-Methyl-6-hydroxy-3-N-hydroxy-(1-4C)-alkylpyridinium- oder 4-Methyl-6-hydroxy-3-N-(1-4C)-alkoxy-pyridinium-pyridons-2, worin das Pyridon-N-atom Wasserstoff trägt oder durch einen gegebenenfalls durch eine OH-Gruppe substituierten (1-4C)-Alkylrest oder durch eine tertiäre Aminogruppe substituiert ist, oder über einen (1-4C)-Alkylrest an die Dimethylamino- oder an die Trimethylammonium- oder an die Dimethyl-2-hydroxyäthylammonium- oder an die Pyridiniumgruppe gebunden ist, und als andere Endkupplungskomponente T₁ den Rest eines Pyrazolon-5, eines 5-Amino-pyrazols, eines β-Naphthols, eines α-Naphthols, eines Anilins, eines Phenols, eines Acetoacetylphenylamids oder den Rest von Barbitursäure oder von Dimedon oder eines Dimedoncarbonsäureesters enthalten und als Mittelkomponente den Rest einer tetrazotierbaren Diaminoverbindung der Diphenylreihe aufweist, worin die Diphenylreste direkt oder über ein in der Bis- oder Trisazochemie, d. h. Direktfarbstoffchemie, übliches zweiwertiges Brückenglied Z miteinander verbunden sind und eine weitere Dimethylamino-, Trimethylammonium-, Dimethyl-2-hydroxyäthylammonium- oder Pyridiniumgruppe über ein zweiwertiges Brückenglied B an die Reste der Kupplungskomponenten T₁ gebunden sein kann, oder eine quaternäre Ammoniumgruppe über ein C-Atom allein an das 1-N-Atom von 3-Methylpyrazolon-5 als einen Rest der Kupplungskomponente T₁ gebunden ist, und das quaternäre N-Atom an ein C-Atom des zweiwertigen Brückengliedes B gebunden ist.

Die deutsche Offenlegungsschrift 2 752 282 betrifft Verbindungen der 3-Pyridinium- oder im wesentlichen 3-Cyan-Pyridonreihe, die eine mindestens 5C-Atome aufweisende Alkylkette tragen. Ein solcher Alkylrest kann in der Diazokomponente als Esterrest einer Carbonsäure oder als Alkylrest einer Alkyl-Sulfonsäureamidgruppe oder als Aetherrest oder Alkyl-Ketonrest, oder als Alkylrest eines Alkyl-Phenylätherrestes, Alkyl-Diphenylmethanrestes, Carbonylalkylphenylrestes, Alkylphenylcarbonsäurerestes, Alkylcarbonamidrestes, Alkylphenylsulfonsäureamidrestes, eines Alkylcarbonylaminorestes, Alkylacetylaminorestes, eines Alkylharnstoffrestes, Alkylsulfonylaminorestes sein oder auch in der Kupplungskomponente als Alkylrest am N-Pyridinium-Pyridon oder als Alkylrest einer quaternären Ammoniumgruppe, welche einerseits über ein Brückenglied am 3-Cyan-N-Pyridon gebunden ist oder über ein Brückenglied an einer Anilin-Diazokomponente gebunden ist.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichts- bzw. Volumenteile; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

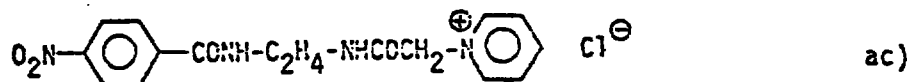
Beispiel 1

a) 390 Teile (2 Mol) para-Nitrobenzoesäureäthylester werden in 3 200 Teilen Aethanol mit 360 Teilen (6 Mol) Aethylendiamin auf 60-65° erwärmt. Es entsteht nach mehrstündigem Rühren ein feiner, kristalliner Niederschlag, der abfiltriert und verworfen wird. Das Filtrat wird unter Vakuum eingedampft. Man erhält etwa 360 Teile der Verbindung der Formel



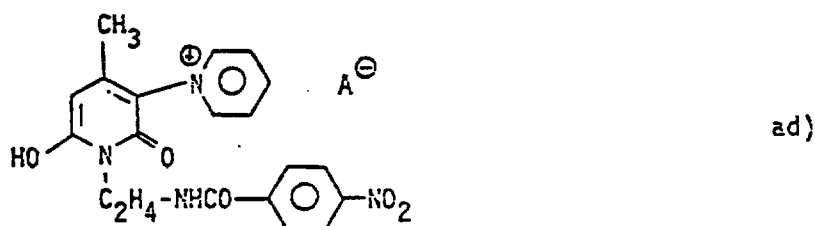
mit einem Rohschmelzpunkt von 132-134 °C.

b) Nach bekannten Methoden wird ein geringer Ueberschuss von Pyridin mit 1 Mol Chloressigsäuremethylester quaterniert und in Aethanol bei einer Temperatur von 55° zusammen mit der Verbindung ab) in die Verbindung der Formel



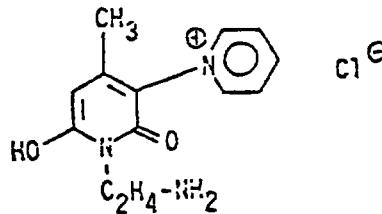
umgesetzt,

c) Ohne die Verbindung ac) zu isolieren wird Acetessigsäuremethylester zum Reaktionsgemisch gegeben und nach bekannten Methoden bei etwa 25° unter Zugabe von Lauge zum Pyridon der Formel



zyklisiert. Nach Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch fällt die Verbindung ad) aus und wird abfiltriert.

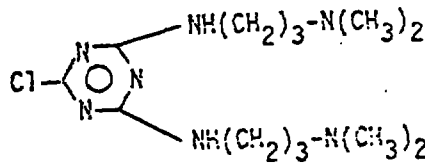
d) Die Verbindung ad) wird bei 95-98° in etwa 5-7 %iger Salzsäurelösung zum Amin der Formel



ae)

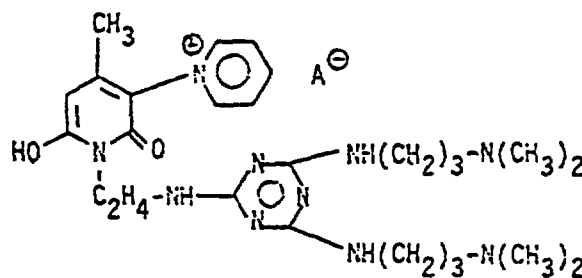
verseift.

e) Die Verbindung ae) wird nach bekannten Methoden in Wasser bei etwa 90° und einem pH-Wert von 9 mit einer Verbindung der Formel



af)

zu einer Verbindung der Formel

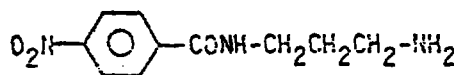


ag)

umgesetzt. Diese Verbindung ag) ist sehr gut wasserlöslich, insbesondere in saurem Medium und kann ohne Isolierung als Kupplungskomponente für die Herstellung von Azofarbstoffen eingesetzt werden.

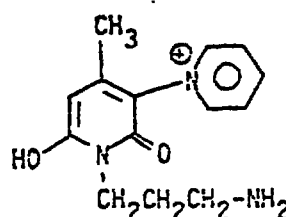
Beispiel 2

a) Verwendet man anstelle des im Beispiels 1a) genannten Äthylendiamins eine äquivalente Menge (6 Mol = 444 Teile) 1,3-Diaminopropan, so erhält man als Zwischenverbindung



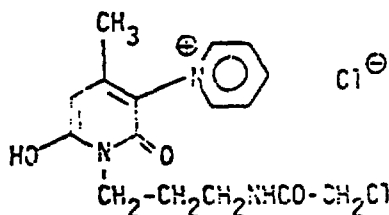
ah)

mit einem Rohschmelzpunkt von 130-132°. Nach den unter 1b) bis 1d) genannten Reaktionsverfahren unter Verwendung der dort genannten Verbindungen und ah) erhält man das Pyridon der Formel



ai)

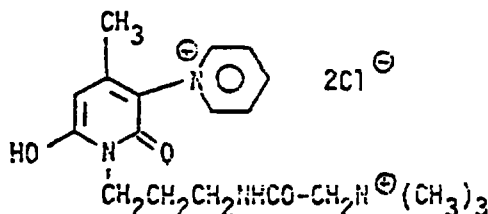
b) Nach bekannten Methoden setzt man die Verbindung ai) in Wasser bei 35-40° und einem pH-Wert von 9-10 mit Chloressigsäurechlorid zum Pyridon der Formel



ak)

um.

c) Nach bekannten Methoden setzt man die Verbindung ak) in Wasser bei 35° und einem pH-Wert von 9 mit dem Trimethylamin N(CH₃)₃ um und erhält das Pyridon

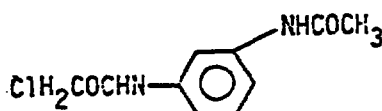


a1)

welche ohne Isolierung als Kupplungskomponente zur Herstellung von Azofarbstoffen verwendet werden kann.

Beispiel 3

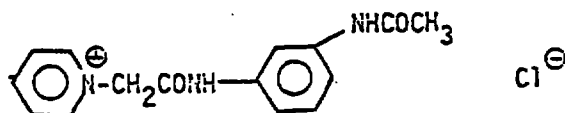
a) In einer mit Natriumacetat versetzten Mischung aus gleichen Volumenteilen Eisessig und Wasser werden 225 Teile meta-Amino-acetanilid in Form des sauren Salzes (1,5 Mol) vorgelegt und unter Aussenkühlung bei 0-5° in 2 Stunden mit 254 Teilen Chloracetylchlorid (2,25 Mol) versetzt. Das ausgeschiedene Produkt der Formel



am)

wird abfiltriert und weiter verarbeitet.

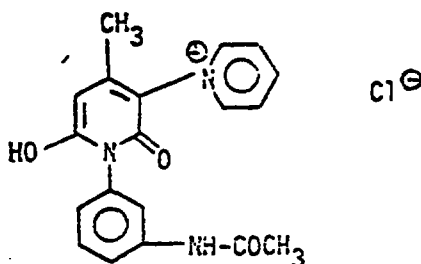
b) Die Verbindung am) wird nach bekannten Methoden mit Pyridin zur Verbindung der Formel



an)

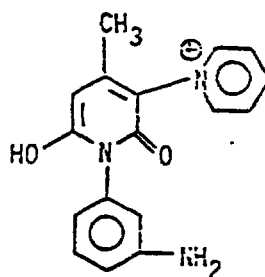
quaterniert.

c) Ohne Isolierung der Verbindung an) wird dem Reaktionsgemisch Acetessigsäuremethylester zugegeben und nach bekannten Methode bei Raumtemperatur mit Lauge zum Pyridon der Formel



ao)

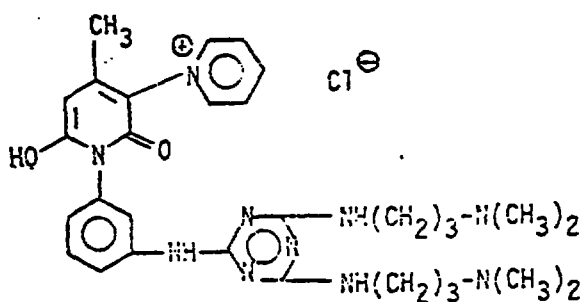
d) Bei 95-98° wird die Verbindung ao) mit ca. 5 %iger Salzsäure zur Verbindung



C. 3

29)

e) Die Verbindung aq) wird nach bekannten Methoden in Wasser bei etwa 90° und einem pH-Wert von 9 mit einer Verbindung af) zu einer Verbindung der Formel

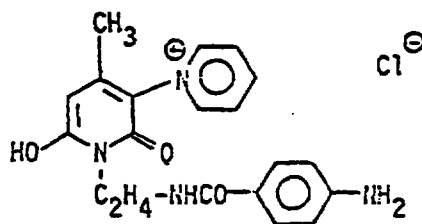


Cl[⊖]

ar)

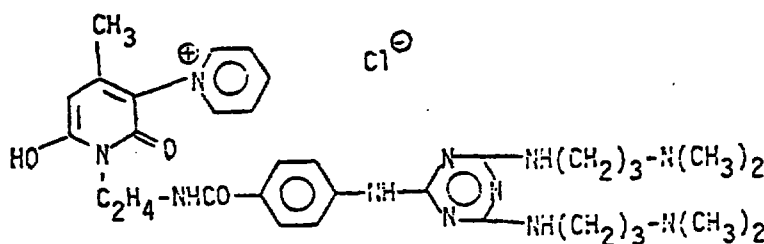
Beispiel 4

Reduziert man nach Béchamp die Nitroverbindung ad) zum Amin der Formel

 Cl^-

as)

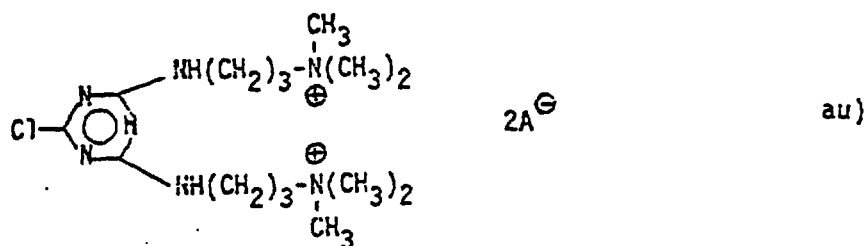
und kondensiert as) nach bekannten Methoden in Wasser bei 90° und einem pH-Wert von 9 mit einer Verbindung af) so erhält man die Verbindung der Formel

 $\text{Cl}^{\ominus}$

at)

Beispiel 5

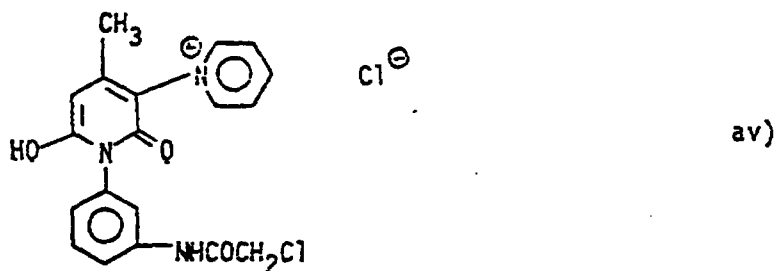
Verwendet man gemäss Beispiel 1c) und 4) die entsprechende quaternäre Verbindung der Formel (erhalten aus af) durch quaternieren mit Dimethylsulfat)



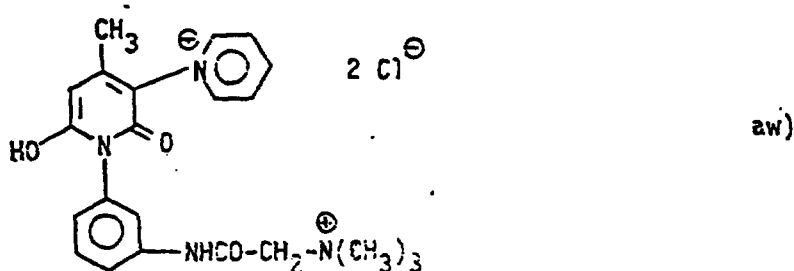
so erhält man die entsprechenden quaternären Verbindungen.

Beispiel 6

Setzt man das Amin gemäss Beispiel 3d) mit Chloressigsäurechlorid gemäss Beispiel 2d) um, so erhält man eine Verbindung der Formel



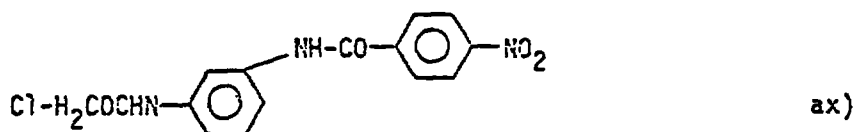
die gemäss Beispiel 2c) mit Trimethylamin zur Verbindung



quaterniert werden kann.

Beispiel 7

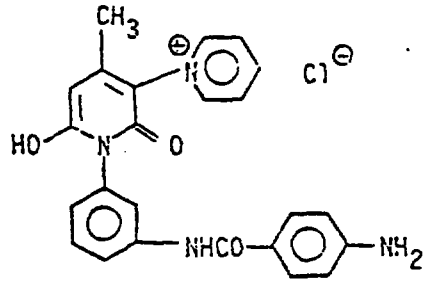
Verwendet man anstelle von Beispiel 3a) eine bekannte Verbindung der Formel



quaterniert, zyklisiert und reduziert ax) gemäss Beispiel 3b) und 3c) und 4) so erhält man das Amin der Formel

0 092 520

indung der F_t



zy),

15 welches durch Umsetzen mit af) oder au) zu den entsprechenden Triazinylgruppenhaltigen Verbindungen umgesetzt werden kann, d. h. mit den Halogen-, vorzugsweise Cyanurchloridverbindungen bzw. Benzoyl- oder Chloracetylchloridverbindungen der Reste aus der Tabelle A.

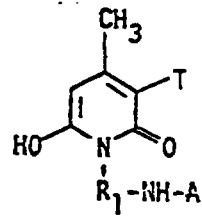
Beispiel 8

) um, so

20 Setzt man gemäss Beispiel 1a an Stelle von Aethylendiamin eine äquivalente Menge von Cyclohexylendiamin oder eine äquivalente Menge von 1,4-Diaminobuten-2 ein, so erhält man die entsprechende Cyclohexylen- bzw. Buten-2-Verbindung von ab), welche nach an sich bekannten Methoden gemäss den übrigen Beispielen 1b)-6) in die entsprechenden Pyridone übergeführt werden kann.

25 In der folgenden Tabelle I ist die Zusammensetzung von weiteren Kupplungskomponenten der Formel I angegeben. Sie können nach den Angaben in den Beispielen 1-8 hergestellt werden und entsprechen der Formel

av)

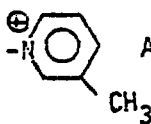
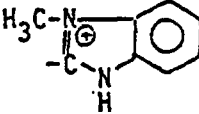
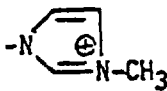


35

Als Anion A[⊖] kommen die in der Beschreibung aufgeführten in Frage.

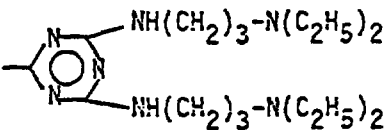
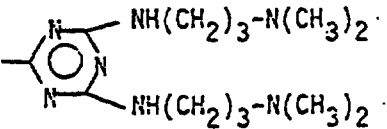
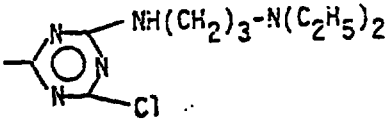
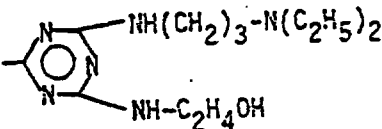
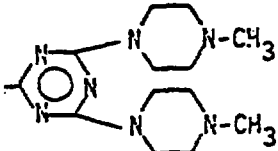
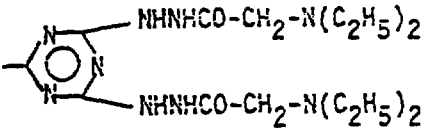
T Tabelle

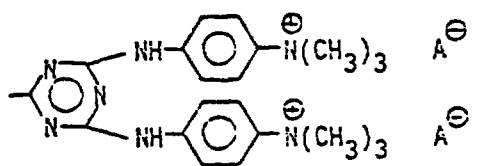
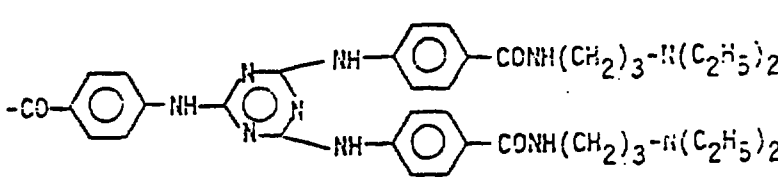
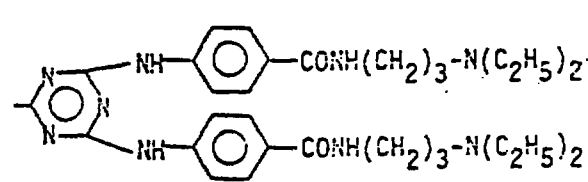
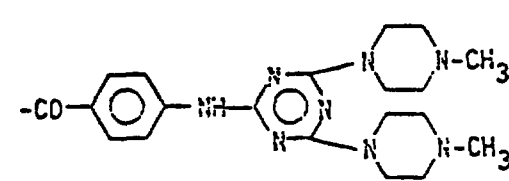
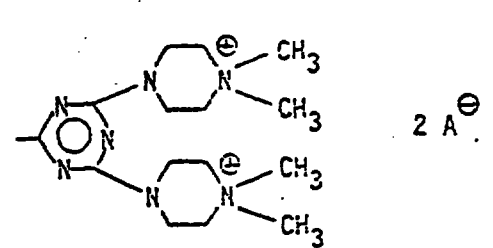
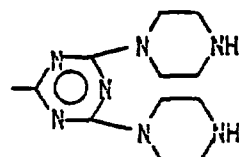
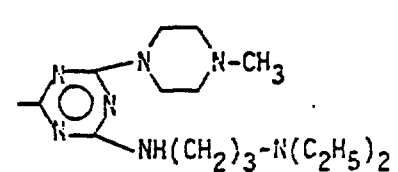
40

T ₁	bedeutet	H	
T ₂	do.	CN	
T ₃	do.	-CONH ₂	
T ₄	do.		A [⊖]
T ₅	do.		A [⊖]
T ₆	do.		A [⊖]
T ₇	do.		A [⊖]

65

Tabelle für den Rest A

5	A ₁	bedeutet	H
10	A ₂	do.	
15	A ₃	do.	
20	A ₄	do.	$-\text{COCH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \quad \text{A}^-$
25	A ₅	do.	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$
30	A ₆	do.	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{COCH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \quad \text{A}^-$
35	A ₇	do.	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2(\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$
40	A ₈	do.	
45	A ₉	do.	
55	A ₁₀	bedeutet	
60	A ₁₁	do.	

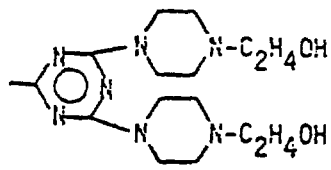
- 5
A₁₂ do.  $A^{\ominus}$
- 10
A₁₃ do. 
- 15
A₁₄ do. 
- 20
A₁₅ do. 
- 25
A₁₆ do.  $2 A^{\ominus}$
- 30
A₁₇ bedeutet 
- 35
A₁₈ do. 

(Fortsetzung)

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

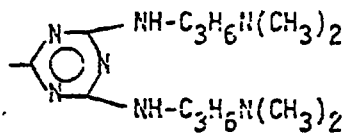
A₁₉

do.



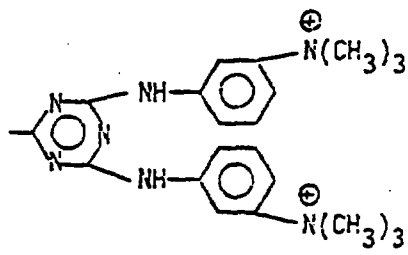
A₂₀

do.



A₂₁

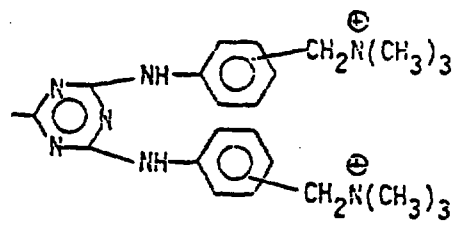
do.



2 A[⊖]

A₂₂

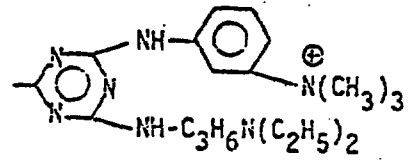
do.



2 A[⊖]

A₂₃

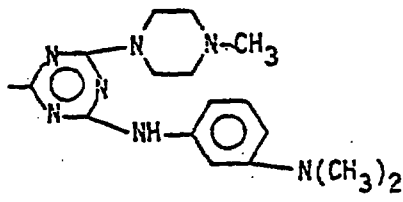
do.



A[⊖]

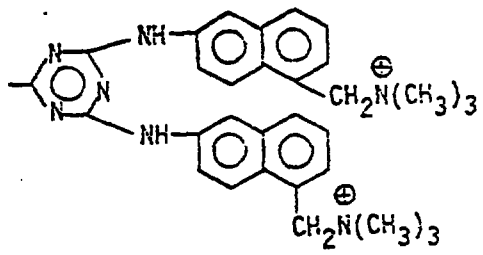
A₂₄

bedeutet



A₂₅

do.



2 A[⊖]

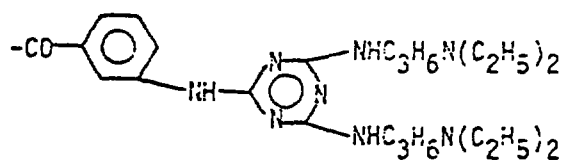
0 092 520

(Fortsetzung)

5

A₂₆

do.

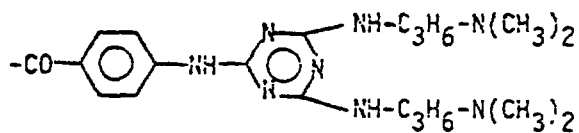


10

15

A₂₇

do.

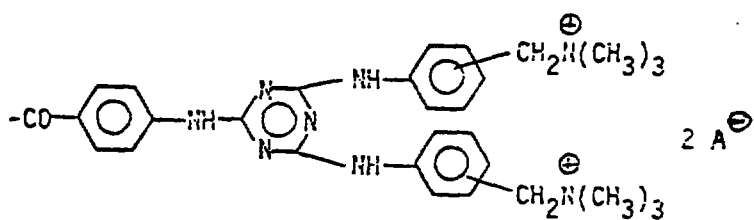


20

25

A₂₈

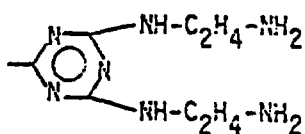
do.



30

A₂₉

do.

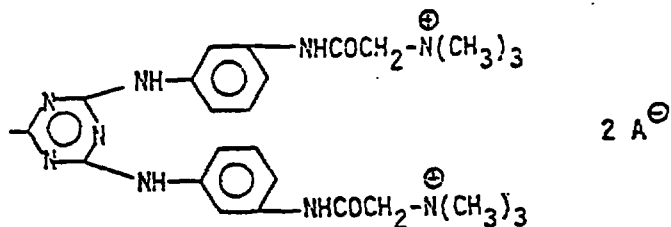


35

40

A₃₀

bedeutet

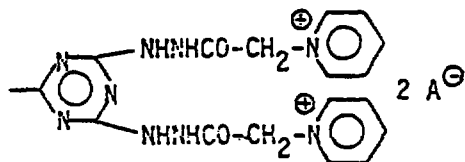


45

50

A₃₁

do.

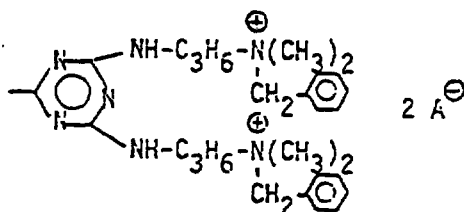


55

60

A₃₂

do.



65

5

Tabelle I

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

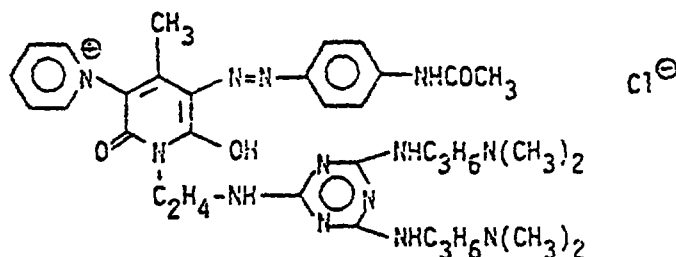
60

65

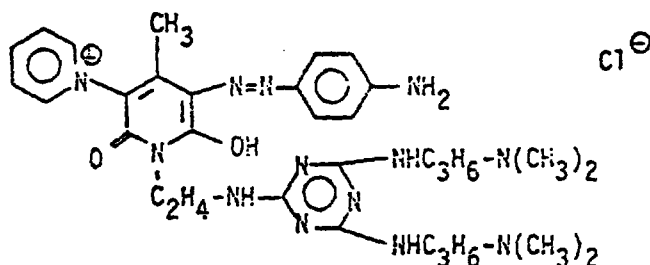
Kupplungs- Komponente No.	T	R ₁	A
1	H	-C ₂ H ₄ -	A ₁
2	T ₂	do.	A ₂
3	T ₃	do.	A ₃
4	T ₄	do.	A ₄
5	T ₆	do.	A ₅
6	T ₇	do.	A ₆
7	T ₄		A ₇
8	T ₄	do.	A ₈
9	T ₅	do.	A ₉
10	T ₄		A ₁₀
11	T ₄	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -	A ₁₁
12	T ₂	do.	A ₁₂
13	T ₄	-C ₂ H ₄ -	A ₁₃
14	T ₄	do.	A ₁₄
15	T ₄	do.	A ₁₅
16	T ₄	do.	A ₁₆
17	T ₄	do.	A ₁₇
18	T ₄	do.	A ₁₈₋₃₂

Beispiel 9

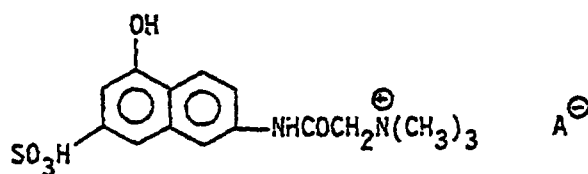
a) 15 Teile (1/10 Mol) 4-Aminoacetanilid werden nach bekannter Methode in salzsäurem wässrigem Medium bei 0-5° mit 6,9 Teilen (1/10 Mol) Natriumnitrit diazotiert. Mit Natriumacetat wird ein pH Wert von 2,0 bis 3,0 eingestellt. Hierzu tropft man 1/10 Mol der in Wasser gelösten Kupplungskomponente gemäss Beispiel 1e). Man erhält einen gelben Farbstoff der Formel



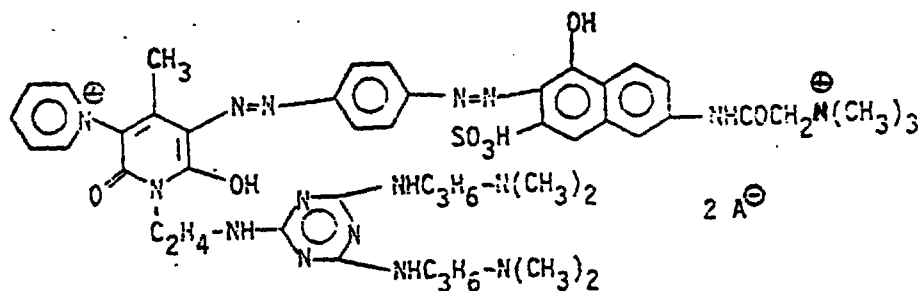
b) Durch Zugabe von 30%-iger salzsäure zur wässrigen Farbstofflösung wird eine 7%-ige salzsäure Reaktionslösung eingestellt und 10 Stunden unter Rückfluss gebracht. Man erhält den Acetylgruppenfreier Farbstoff der Formel



c) Zur salzsauren Verseifungslösung von 0-5° wird eine 4n Natriumnitritlösung getropft bis eine Probe auf Kaliumjodidpapier violett anzeigt. Zur erhaltenen Diazolösung gibt man eine äquivalente Menge einer Verbindung der Formel



und stellt durch Zutropfen von Natriumhydroxyd auf einen pH-Wert von 5. Man erhält einen Farbstoff der Formel

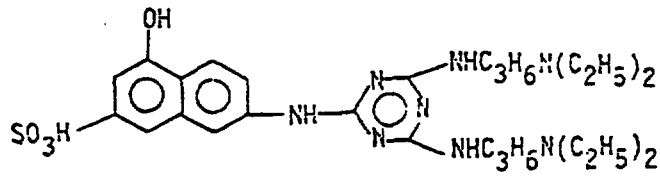


der Papier in blauvioletten Tönen anfärbt.

d) Ersetzt man die unter 9c) genannte Naphtholkupplungskomponente durch eine äquivalente Naphtholverbindung der Formel

0 092 520

5



10

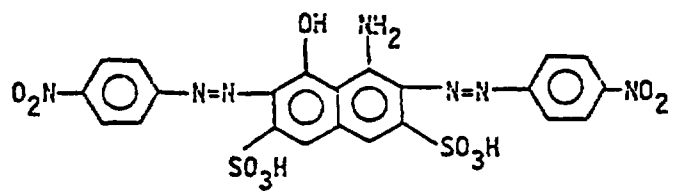
so erhält man einen ähnlichen Farbstoff von blauvioletter Nuance auf Papier.

Beispiel 10

15

Nach bekannten Methoden werden 6,9 Teile (1/20 Mol) 1-Amino-4-nitrobenzol in salzsaurer Lösung bei 0-5° mit 3,5 Teilen (1/20 Mol) Natriumnitrit diazotiert und zuerst 1/40 Mol Diazoniumlösung bei einen pH-Wert von 1 auf 8 Teile (1/40 Mol) 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure gekuppelt. Ein weiteres 1/40 Mol Diazoniumlösung wird bei einem pH-Wert von 9,5 auf den Monoazofarbstoff zum Disazofarbstoff der Formel

20



25

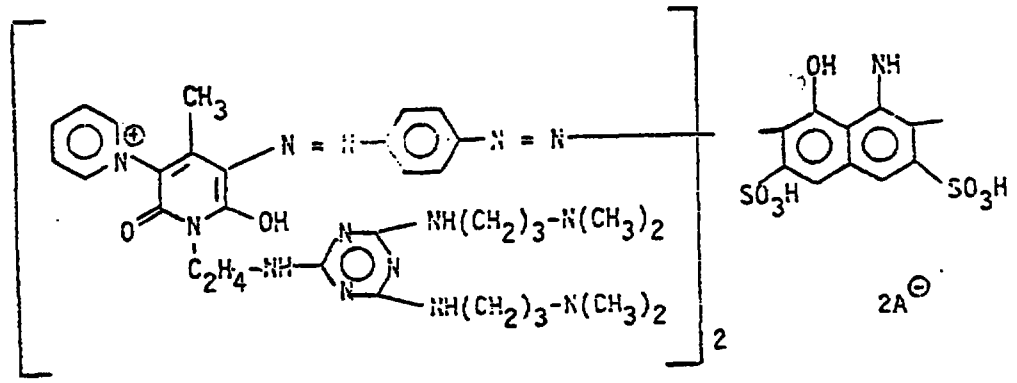
gekuppelt.

Die Nitrogruppen des Disazofarbstoffes werden nach bekannten Methoden mit Natriumsulfid bei 40-50° und einem pH-Wert von 11-12 zu Aminogruppen reduziert.

30

13,8 Teile (1/40 Mol) des Diaminodisazofarbstoffes werden salzsauer bei 0-5° mit 3,5 Teilen (1/20 Mol) Natriumnitrit tetrazotiert und bei einem pH-Wert von 1,5-3 auf 30,7 Teile (1/20 Mol) der Verbindung von Beispiel 1e) gekuppelt. Man erhält den Farbstoff der Formel

35



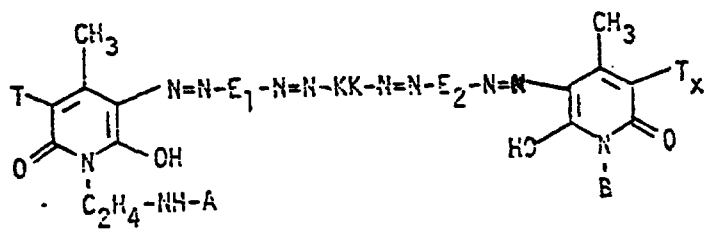
40

45

50 der Papier in schwarzen Tönen echt anfärbt.

In der folgenden Tabelle II ist der strukturelle Aufbau weiterer Farbstoffe angegeben, wie sie gemäss Beispiel 10 erhalten werden können. Sie entsprechen der Formel

55



60

worin die Symbole die in den einzelnen Kolonnen angegebenen Bedeutungen besitzen, die Farbstoffe färben Papier in schwarzer Nuance. Der Rest B ist in der nachstehenden B-Tabelle aufgeführt.

65

B-Tabelle

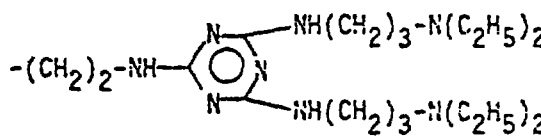
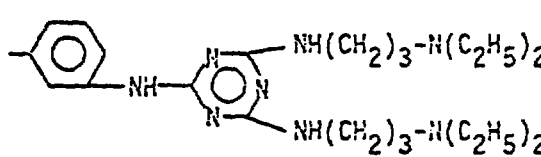
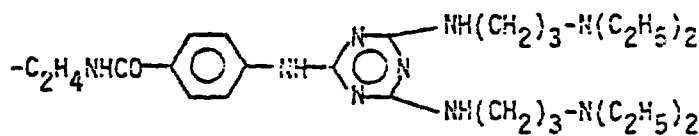
5	B ₁	bedeutet	H
	B ₂	do.	-C ₂ H ₅
	B ₃	do.	-C ₂ H ₄ OH
10	B ₄	do.	-(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂
	B ₅	do.	-(CH ₂) ₃ N [⊕] (CH ₃) ₃ CH ₃ SO ₄ [⊖]
15	B ₆	do.	-(CH ₂) ₂ NH ₂
	B ₇	do.	-(CH ₂) ₃ -NH ₂
20	B ₈	do.	
25	B ₉	do.	-(CH ₂) ₂ -NHCOCH ₂ -N(CH ₃) ₃ Cl [⊖]
30	B ₁₀	do.	
35	B ₁₁	do.	

Tabelle II

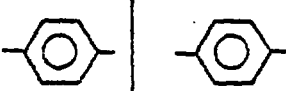
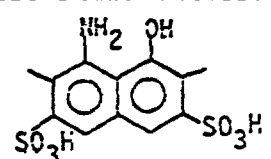
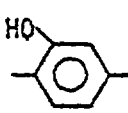
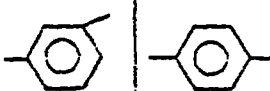
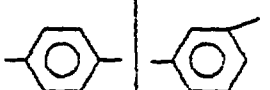
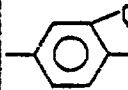
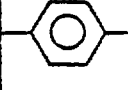
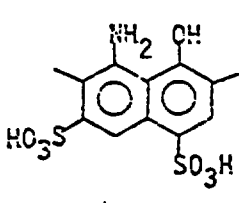
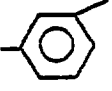
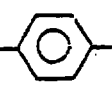
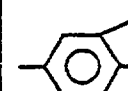
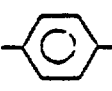
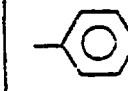
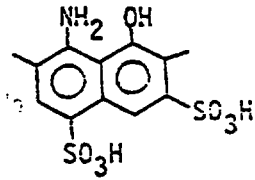
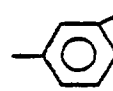
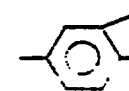
Bsp. Nr.	T	A	T _x	B	E ₁	E ₂	KK
45	11	T ₅	A ₂	T ₅	B ₈		
50	12	T ₄	A ₂	T ₄	B ₄	do.	do.
55	13	T ₄	A ₁	T ₅	B ₄		do.
60	14	T ₄	A ₂	T ₅	B ₄		do.
65	15	T ₅	A ₂	T ₅	B ₈		do.

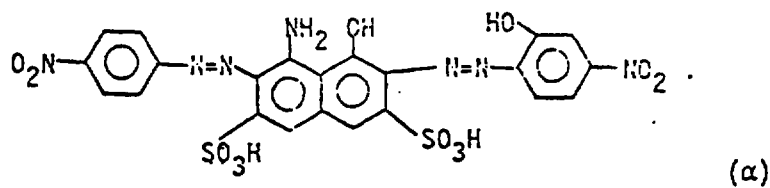
Tabelle II (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	T	A	T _x	B	E ₁	E ₂	KK
15	T ₄	A ₂	T ₄	B ₄	do.		do.
17	T ₅	A ₂	T ₅	B ₃	do.	do.	do.
18	T ₅	A ₂	T ₆	B ₈	do.		
19	T ₄	A ₂	T ₄	B ₄	do.	do.	do.
20	T ₇	A ₄	T ₅	B ₈		do.	do.
21	T ₄	A ₂	T ₄	B ₄			do.
22	T ₄	A ₂	T ₄	B ₈	do.	do.	do.
23	T ₄	A ₂	T ₄	B ₄			
24	T ₅	A ₂	T ₅	B ₈	do.	do.	do.
25	T ₄	A ₂	T ₇	B ₂	do.		do.
26	T ₅	A ₂	T ₄	B ₁	do.	do.	do.
27	T ₄	A ₂	T ₄	B ₄	do.		do.
28	T ₅	A ₂	T ₅	B ₃	do.	do.	do.

Beispiel 29

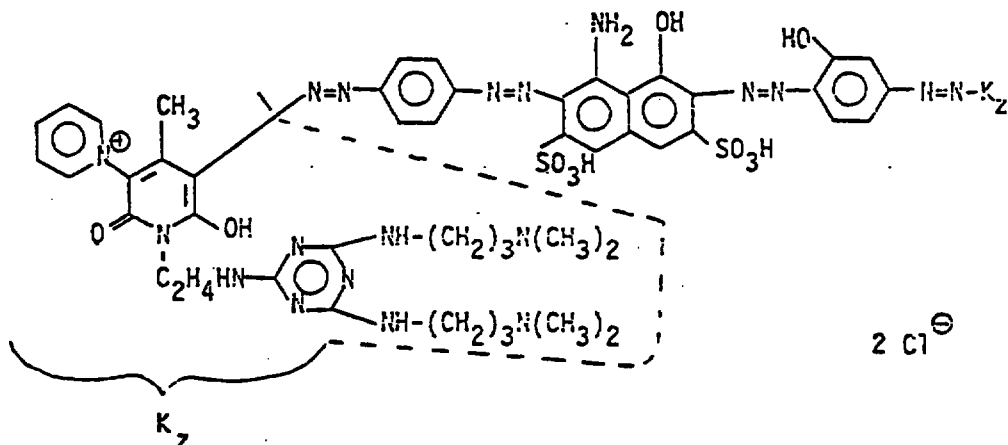
6,9 Teile (1/20 Mol) para-Nitroanilin werden salzsauer bei 0-5° mit 3,5 Teilen (1/20 Mol) Natriumnitrit diazotiert und bei einem pH-Wert von 1-2 auf 16 Teile (1/20 Mol) 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure gekuppelt. Hierauf werden 7,7 Teile (1/20 Mol) 1-Amino-2-hydroxy-4-nitrobenzol wie oben

diazotiert und bei einem pH-Wert von 9-9,5 auf den Monoazofarbstoff gekuppelt. Man erhält den Disazofarbstoff der Formel



Die Nitrogruppen der Verbindung (α) werden nach bekannten Methoden mit Natriumsulfid bei 40-50° und einem pH-Wert von 11-12 zu Aminogruppen reduziert. Der Diaminodisazofarbstoff wird wie im Beispiel 10 tetrazotiert und auf 1/10 Mol der Verbindung der Formel (1e) gekuppelt.

Man erhält den Farbstoff der Formel

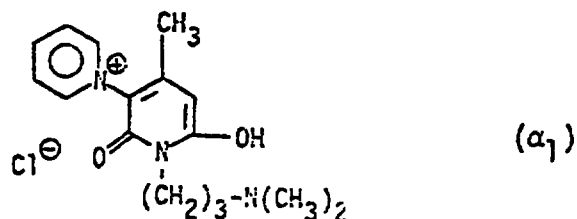


der Papier in schwarzen Tönen färbt.

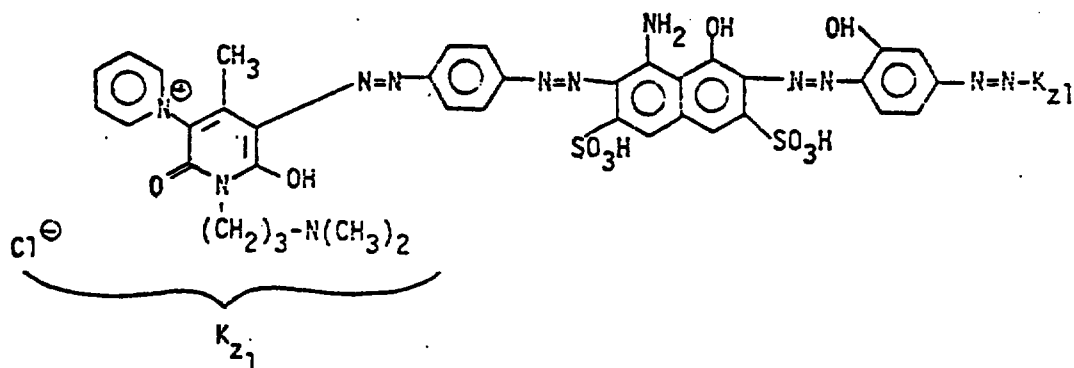
Dieser Farbstoff kann nach bekannten Methoden in die entsprechenden Kupfer-, Chrom-, Kobalt- oder Eisenkomplexe Verbindung übergeführt werden, z. B. in wässriger Lösung durch Zugabe von Kupfersulfat-Pentahydrat bei Temperaturen von 60-75°.

Beispiel 30

Einen ebenso guten schwarzen Farbstoff erhält man, wenn man die Tetrazoverbindung aus dem reduzierten Dinitrofarbstoff (α) von Beispiel 29 auf die Kupplungskomponente der Formel



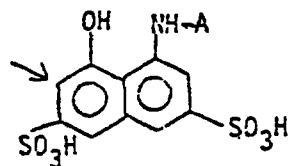
kuppelt. Man erhält den Farbstoff der Formel



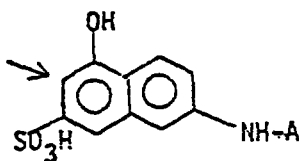
der sich gemäss Beispiel 29 in die entsprechende 1 : 1-Kupfer-, Chrom-, Kobalt oder Eisenkomplexform überführen lässt. Er färbt Papier in schwarzen Tönen mit guten Echtheiten.

Beispiel 31

a) Kuppelt man nach bekannten Methoden die Diazoverbindung aus dem Aminoazofarbstoff von Beispiel 9b) auf eine Verbindung der Formel



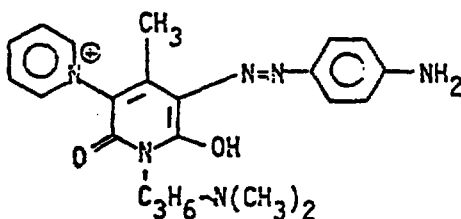
β) oder



γ)

worin A aus der Tabelle für den Rest A jeweils einen Rest A₁ bis A₃₂ bedeutet, so erhält man ähnlich gute Farbstoffe, die Papier in blauen Tönen färben.

b) Kuppelt man nach bekannten Methoden die Diazoverbindung aus einem Amin der Formel



A[⊖]

auf eine der Kupplungskomponenten β) oder γ) gemäss Beispiel 31 so erhält man ähnlich gute Farbstoffe, die Papier ebenfalls in blauen Tönen färben.

Die Verbindungen der Formeln β) und γ) sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden, z. B. gemäss der englischen Patentschrift 2 082 015 hergestellt werden oder gemäss der europäischen Offenlegungsschrift 62 824, 62 825, 56 574 oder der DOS 3 114 088 und 2 915 323.

Sie können wie folgt erhalten werden: 1-Hydroxy-8-aminonaphthalin-3,6-disulfonsäure oder 1-Hydroxy-6-aminonaphthalin-3-sulfonsäure wird nach an sich bekannte Methoden bei etwa 0 bis 5° mit Cyanurchlorid kondensiert.

Das erhaltene Produkt wird dann stufenweise mit einem Diamin, z. B. Piperazin, Girardreagens, Aethylen- oder Propylendiamin bei 40-60° und dem gleichen oder einem anderen Diamin bei 80-95° weiterkondensiert. Man erhält Kupplungskomponenten die gleiche oder voneinander verschiedene Amine tragen.

An stelle von Cyanurchlorid kann man die Aminoreste aus β) und γ) mit einer Benzoylchloridverbindung wie sie als Rest A₅-A₇, A₁₃, A₂₆-A₂₈ offenbart sind oder mit Chloracetylchlorid und anschliessender Umsetzung mit einem Amin, beispielsweise einem sekundären oder tertiären Amin umsetzen, z. B. gemäss dem Verfahren aus Beispiel 6).

Beispiel 32

22,1 Teile (1/20 Mol) der Aminoazoverbindung aus Beispiel 31b) werden in salzsauer wässriger Lösung bei 0-5° mit 3,5 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Ein Ueberschuss an salpetriger Säure wird mit Aminosulfonsäure zerstört. Mit Natriumhydrogencarbonat wird der pH-Wert der Diazolösung auf 5 eingestellt.

11,9 Teile (1/20 Mol) 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure werden in 250 Teilen Wasser von 0-5° gegeben und mit 10 %-iger Natriumcarbonatlösung ein pH-Wert von 8 eingestellt.

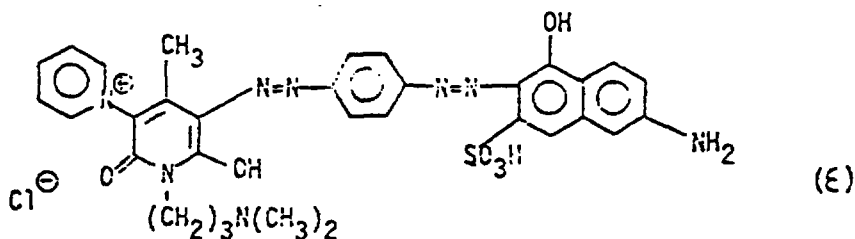
Man erhält so die Kupplungslösung.

In etwa 30 Minuten wird die Diazoniumlösung bei 0-5° zur Kupplerlösung getropft und der pH-Wert

durch Zugabe von 10 %-iger Natriumcarbonatlösung bei 8 gehalten. Man erhält den violetten Farbstoff der Formel

5

10



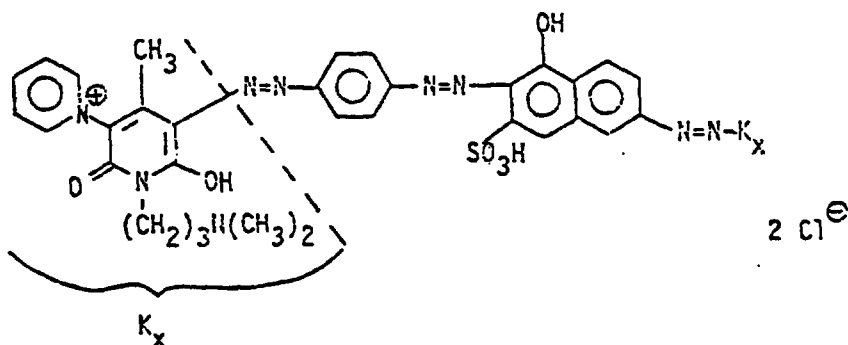
15

Dieser Farbstoff (e) wird salzsauer bei 0-5° diazotiert. Zur Diazolösung gibt man 14,3 Teile (1/20 Mol) einer Verbindung (α_1) gemäss Beispiel 30 und stellt den pH-Wert durch Zugabe von 30 %-iger Natronlauge auf 5. Der entstandene Farbstoff der Formel

20

25

30



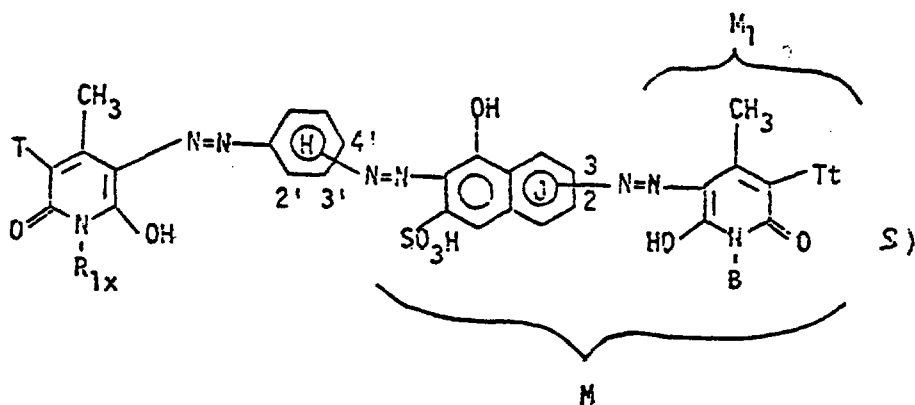
wird durch Zugabe von Aceton ausgefällt. Er färbt Papier in schwarzer Nuance mit guten Echtheiten.

In der folgenden Tabelle III ist der strukturelle Aufbau weiterer Farbstoffe angegeben. Sie können nach den Angaben im Beispiel 32 hergestellt werden und entsprechen der Formel

40

45

50



worin die Symbole die in den Klammern angegebenen Bedeutungen besitzen.

55

(Siehe Tabelle III Seite 58 ff.)

60

65

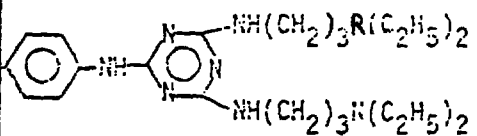
Tabelle III

5

Bsp.	T	Tt	Bindung im Ring H	Bindung im Ring J	R _{1x}	B	
10	33	T ₄	T ₄	4'	3	-(CH ₂) ₃ -N(CH ₃) ₂	B ₄
	34	T ₄	T ₄	3'	2	do.	B ₄
15	35	T ₄	T ₄	3'	3	do.	B ₄
	35 _a	T ₄	T ₄	4'	3	do.	B ₇
	36	T ₄	T ₂	4'	3	do.	B ₄
20	37	T ₄	T ₂	4'	2	do.	B ₄
	38	T ₄	T ₂	4'	2	do.	B ₄
25	39	T ₄	T ₂	3'	2	do.	B ₄
	40	T ₄	T ₄	4'	2	B ₈	B ₃
	41	T ₄	T ₄	3'	2	B ₈	B ₂
30	42	T ₄	T ₄	3'	3	B ₈	B ₃
	43	T ₄	T ₄	4'	3	B ₈	B ₂
35	44	T ₄	T ₄	4'	3	B ₈	B ₇
	45	T ₄	T ₄	4'	2	B ₈	B ₇
	46	T ₄	T ₄	3'	3	B ₈	B ₇
40	47	T ₄	T ₄	3'	2	B ₈	B ₇
	48	T ₄	T ₄	4'	3	B ₈	B ₄
45	49	T ₄	T ₄	4'	2	B ₈	B ₇
	50	T ₄	T ₄	3'	3	B ₈	B ₄
50	51	T ₄	T ₄	3'	2	B ₈	B ₄
	52	T ₄	T ₂	4'	3	B ₈	B ₄
	53	T ₄	T ₂	4'	2	B ₈	B ₄
55	54	T ₄	T ₂	3'	3	B ₈	B ₄
	55	T ₄	T ₂	3'	2	B ₈	B ₄
60	56	T ₂	T ₄	4'	3	B ₄	B ₄
	57	T ₂	T ₄	4'	2	B ₄	B ₈

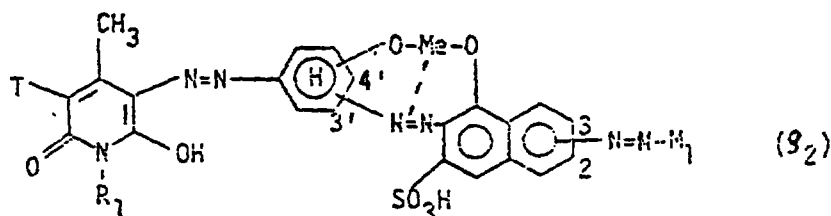
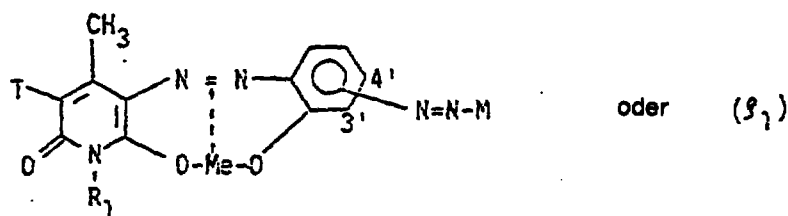
65

Tabelle III (Fortsetzung)

5	Bsp.	T	Tt	Bindung im Ring H	Bindung im Ring J	R _{1x}	B
	56	T ₄	T ₄	4'	2	B ₄	B ₈
10	59	T ₄	T ₄	4'	3	B ₁	B ₈
	60	T ₄	T ₄	4'	2	B ₁	B ₅
15	61	T ₄	T ₄	4'	2		B ₈
20	62	T ₄	T ₄	4'	3	do.	B ₁
	63	T ₄	T ₄	4'	2	do.	B ₄
25	64	T ₄	T ₄	4'	3	do.	wie R _{1x} (Bsp. 61)
	65	T ₄	T ₄	4'	2	B ₈	wie R _{1x} (Bsp. 61)
30							

Die Verbindungen der Formel (β) können in den Stellungen 2', 3' und 4' durch QH oder OCH₃ substituiert sein. Tragen die Verbindungen einen dieser Reste in einer der genannten Stellungen, lassen sie sich mit Kupfersalzen in die entsprechenden 1:1-Kupferkomplexe und mit OH mit Chrom-, Kobalt- oder Eisensalzen in die entsprechenden 1:1 und/oder 1:2-Chrom-, Kobalt- oder Eisenkomplexe überführen.

Sie entsprechen den Formeln



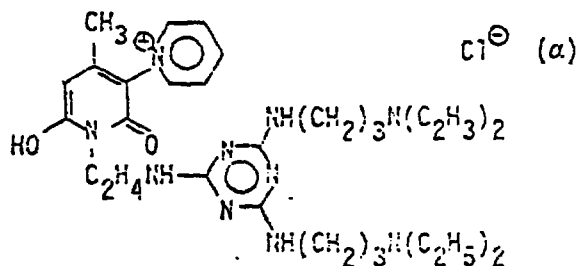
worin Me ein Kupferatom für die 1:1-Kupferkomplexe und

60 Me ein Chrom-, Kobalt- oder Eisenatom für die 1:2-Metallkomplexe, wobei in der Formel-(p₁) im Ring (H) der -O-Me-O- und die -N=N- Reste in ortho-Stellung zueinander stehen.

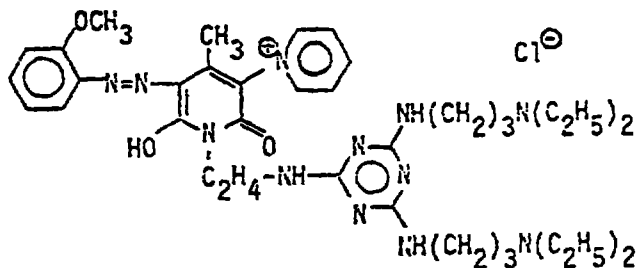
Beispiel 66

65

12,3 Teile (1/10 Mol) ortho-Anisidin werden salzsauer bei 0 bis 5° mit 6,9 Teilen (1/10 Mol) Natriumnitrit diazotiert und mit Natriumacetat ein pH-Wert von 2,0 bis 3,0 eingestellt. Hierzu tropft man 61,5 Teile (1/10 Mol) die in Wasser gelöste Verbindung der Formel

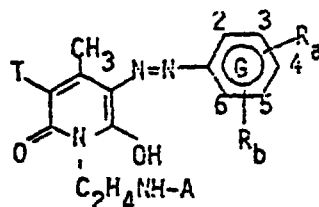


Man erhält den Farbstoff der Formel



der Papier in gelben Tönen färbt. Er dient auch zum Gelfärben von Polyacrylnitril.

In der folgenden Tabelle IV ist der strukturelle Aufbau weiterer Farbstoffe angegeben. Sie können nach den Angaben im Beispiel 66 hergestellt werden und entsprechen der Formel



worin die Symbole die in den Kolonnen angegebenen Bedeutungen besitzen.

Als Anion A⁻ kommen die in der Beschreibung aufgeführten in Frage.

(Siehe Tabelle IV Seite 61 f.)

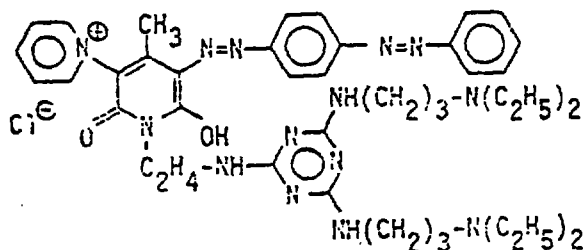
Die Farbstoffe der Beispiele 67 bis 91 dienen, sofern sie eine basische Gruppe tragen zum Färben von Polyacrylnitril ; tragen sie zwei und mehr basische Gruppen dienen sie zum Färben von Papier und zum Gelfärben von Polyacrylnitril. Die Nuancen sind für alle Farbstoffe gelb.

Beispiel 92

9,9 Teile (1/20 Mol) 4-Amino-1,1'-azobenzol werden nach bekannter Methode in wässriger salzsaurer Lösung bei 0-5° mit 3,5 Teilen (1/20 Mol) Natriumnitrit diazotiert und bei einem pH-Wert von 2-3 mit einer Verbindung der Formel (a) gemäß Beispiel 66, gekuppelt. Man erhält den Farbstoff der Formel

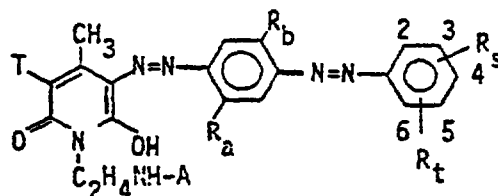
Tabelle IV

Bsp. No.	T	A	Bedeutung von R _a und Stellung in Ring G	Bedeutung von R _b und Stellung im Ring G
67	T ₁	A ₂	H	H
68	T ₂	A ₃	3-Cl	H
69	T ₃	A ₂	4-Cl	H
70	T ₄	A ₁	H	H
71	T ₄	A ₁	2-NO ₂	H
72	T ₄	A ₁	2-NO ₂	4-Cl
73	T ₄	A ₂	H	H
74	T ₄	A ₂	2-NO ₂	-H
75	T ₄	A ₂	2-Cl	4-NO ₂
76	T ₄	A ₂	4-O-  -Cl	H
77	T ₄	A ₃	H	H
78	T ₄	A ₄	2-NO ₂	4-Cl
79	T ₄	A ₄	4-OCH ₃	-H
80	T ₅	A ₁	H	H
81	T ₅	A ₂	4-NO ₂	-H
82	T ₅	A ₂	2-Cl	4-NO ₂
83	T ₅	A ₄	4-O-  -Cl	-H
84	T ₆	A ₁	-H	H
85	T ₆	A ₂	4-NO ₂	H
86	T ₆	A ₄	2-Cl	4-NO ₂
87	T ₇	A ₂	2-NO ₂	4-Cl
88	T ₇	A ₄	4-O-  -Cl	H
89	T ₄	A ₂	2-OCH ₃	5-CH ₃
90	T ₅	A ₄	2-OCH ₃	5-OCH ₃
91	T ₄	A ₄	2-CH ₃	3-CH ₃



der Papier in goldgelben Tönen anfärbt.

In der folgenden Tabelle V ist der strukturelle Aufbau weiterer Farbstoffe angegeben, wie sie gemäss Beispiel 92 hergestellt werden können. Sie entsprechen der allgemeinen Formel



25 worin die Symbole die in den Kolonnen angegebenen Bedeutungen besitzen.

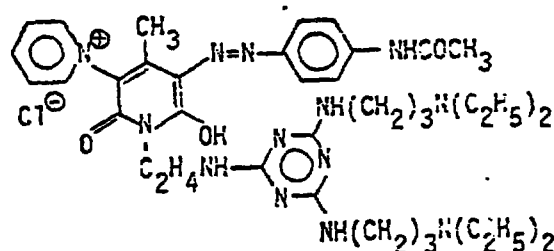
Tabelle V

Bsp. No.	T	A	R _a	R _b	R _s	R _t
93	T ₅	A ₂	-OCH ₃	-CH ₃	4-CH ₃	H
94	T ₇	A ₂	do	-OCH ₃	2-OCH ₃	H
95	T ₄	A ₄	do	do	2-CH ₃	5-CH ₃
96	T ₆	A ₂	do	-CH ₃	4-C ₄ H ₉	H
97	T ₅	A ₄	do	-OCH ₃	2-OCH ₃	5-CH ₃
98	T ₄	A ₂	-CH ₃	-OCH ₃	2-OCH ₃	H

Die Farbstoffe der Beispiele 93-98 färben Papier und Polyacrylnitril im Gelzustand in goldgelben bis orangen Tönen mit guten Echtheiten.

Beispiel 99

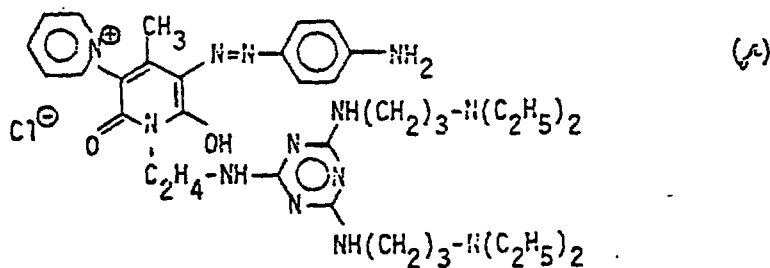
a) 15 Teile (1/10 Mol) 4-Aminoacetanilid werden nach bekannter Methode in wässriger salzsaurer Lösung bei 0-5° mit 6,9 Teilen (1/10 Mol) Natriumnitrit diazotiert. Durch Zufügen von Natriumacetat wird ein pH-Wert von 2,0-3,0 eingestellt. Zu dieser Lösung tropft man 61,5 Teile (1/10 Mol) die in Wasser gelöste Verbindung (α) von Beispiel 65. Man erhält den gelben Farbstoff der Formel



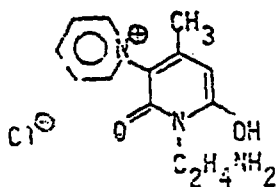
(β)

welcher direkt weiter umgesetzt wird.

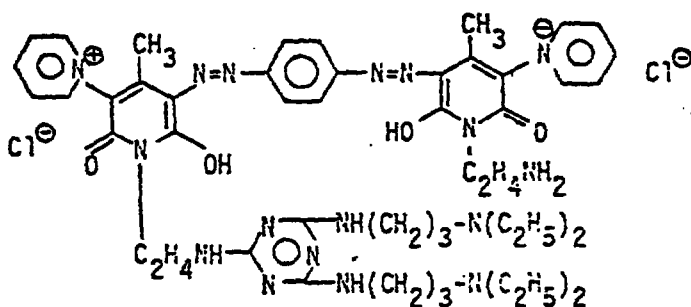
b) Durch Zugabe von 30 %iger Salzsäure zur wässrigen Farbstofflösung wird eine 7 %ige salzsaure Reaktionslösung eingestellt und 10 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Man erhält den Acetylgruppenfreien Farbstoff der Formel



c) Zur salzsauren Verseifungslösung mit der Verbindung (γ) von 0-5° wird eine 4n Natriumnitritlösung getropft bis eine Probe auf Kaliumjodidstärkepapier violett anzeigt. Dies ist nach etwa 85-90 % der Theorie der Fall. Zur Diazolösung gibt man eine entsprechende Menge der Verbindung der Formel



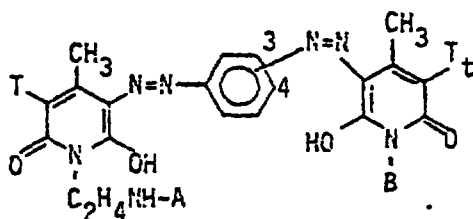
30 und stellt durch Zutropfen einer 30 %igen wässrigen Natriumhydroxydlösung den pH-Wert auf 5. Man erhält den asymmetrischen Farbstoff der Formel



der Papier in violetten Tönen mit guten Echtheiten anfärbt.

In der folgenden Tabelle VI ist der strukturelle Aufbau weiterer Farbstoffe angegeben, wie sie gemäss Beispiel 99 erhalten werden können.

Sie entsprechen der Formel



60 worin die Symbole die in den Kolonnen angegebenen Bedeutungen besitzen.

(Siehe Tabelle VI Seite 64 f.)

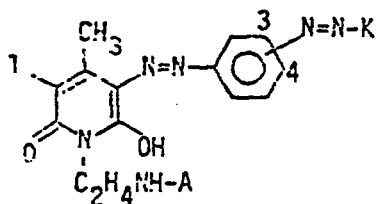
Die Farbstoffe der Beispiele 100-102, 113, 118 und 121, d. h. die Azobrücke ist in 4-Stellung
gebunden, färben Papier in violetten Tönen und die Farbstoffe der Beispiele 111, 112, 114, 117, 119 und

Tabelle VI

Bsp. No.	T	A	 3 N=N- 4 Stellung von -N=N-	T _t	B
100	T ₁	A ₂	4	T ₁	B ₁
101	T ₂	A ₂	4	T ₃	B ₂
102	T ₃	A ₄	4	T ₄	B ₃
103	T ₄	A ₁	4	T ₁	B ₄
104	T ₅	A ₁	4	T ₁	B ₅
105	T ₁	A ₂	4	T ₄	B ₆
106	T ₆	A ₂	4	T ₂	B ₇
107	T ₇	A ₁	4	T ₁	B ₈
108	T ₁	A ₁	4	T ₄	B ₉
109	T ₁	A ₂	4	T ₁	B ₈
110	T ₁	A ₄	4	T ₁	B ₉
111	T ₄	A ₁	3	T ₄	B ₆
112	T ₅	A ₁	3	T ₅	B ₆
113	T ₄	A ₁	4	T ₄	B ₆
114	T ₅	A ₁	3	T ₅	B ₆
115	T ₄	A ₂	3	T ₅	B ₁
116	T ₅	A ₄	3	T ₆	B ₁
117	T ₃	A ₂	3	T ₅	B ₂
118	T ₄	A ₁	4	T ₄	B ₁₀
119	T ₅	A ₂	3	T ₄	B ₁₀
120	T ₄	A ₁	3	T ₄	B ₁₁
121	T ₅	A ₂	4	T ₄	B ₁₁

120, d. h. die Azobrücke ist in 3-Stellung gebunden färben Papier in rotstichig gelben bis orangen Tönen echt an.

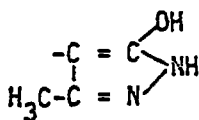
In der folgenden Tabelle VII ist der strukturelle Aufbau weiterer Farbstoffe angegeben wie sie gemäss Beispiel 99 erhalten werden können. Sie entsprechen der Formel



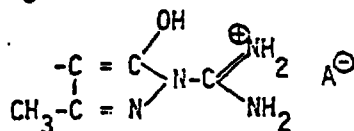
15 worin die Symbole die in den Kolonnen angegebenen Bedeutungen besitzen.

K-Tabelle

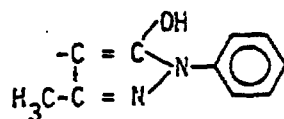
K₁ bedeutet



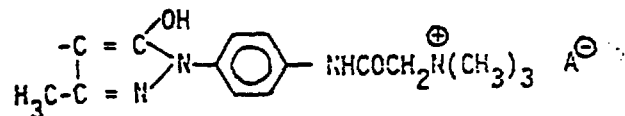
K₂ do



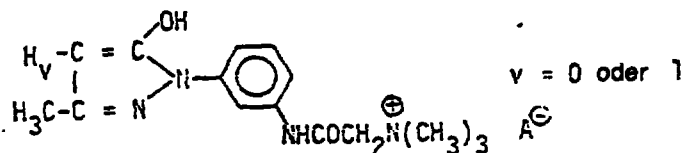
K₃ do



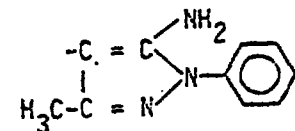
K₄ do



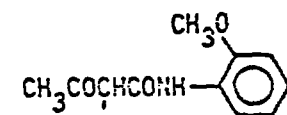
K₅ do



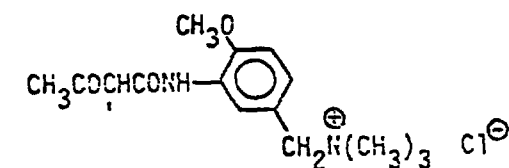
K₆ do



K₇ do



K₈ do



(Fortsetzung)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

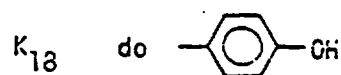
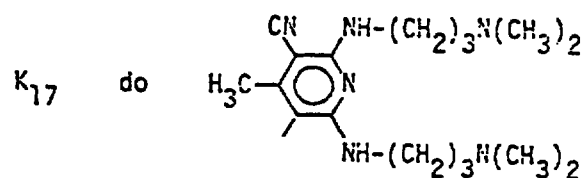
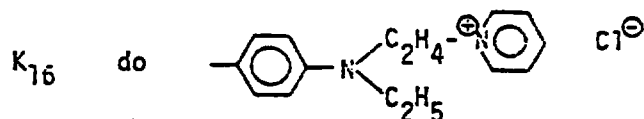
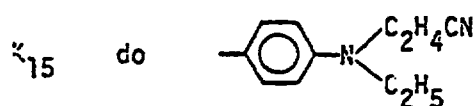
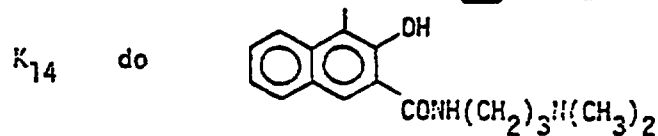
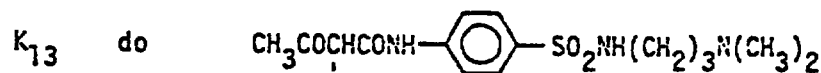
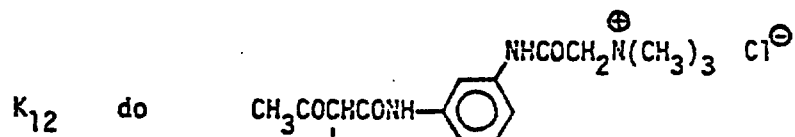
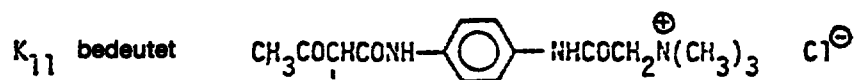
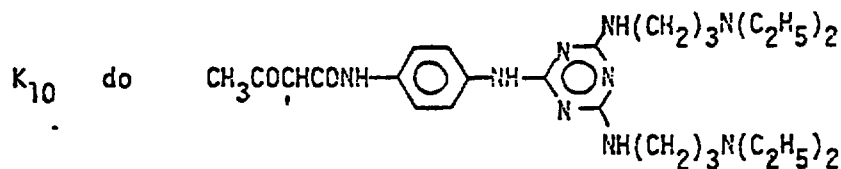
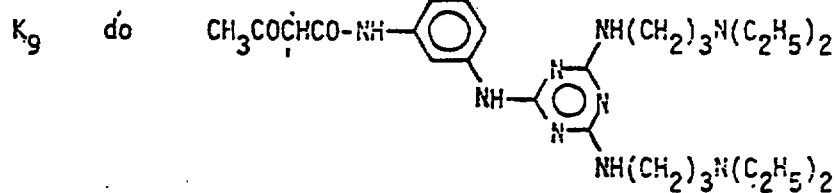


Tabelle VII

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

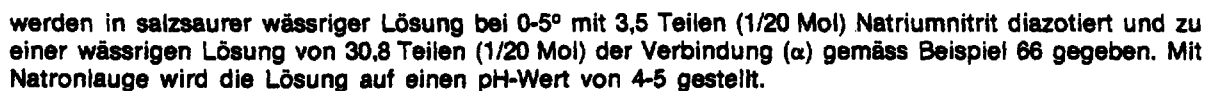
65

Bsp. No.	T	A	-N = N-K (Stellung)
122	T ₄	A ₂	4 - K ₁
123	T ₅	A ₂	4 - K ₂
124	T ₆	A ₂	4 - K ₃
125	T ₄	A ₄	4 - K ₄
126	T ₅	A ₄	4 - K ₅ v = 0
127	T ₂	A ₂	4 - K ₆
128	T ₁	A ₂	4 - K ₇
129	T ₄	A ₄	4 - K ₈
130	T ₁	A ₄	4 - K ₉
131	T ₅	A ₁	4 - K ₁₀
132	T ₅	A ₄	4 - K ₁₁
133	T ₆	A ₄	4 - K ₁₂
134	T ₇	A ₂	4 - K ₁₃
135	T ₄	A ₂	4 - K ₁₄
136	T ₄	A ₂	4 - K ₁₅
137	T ₅	A ₄	4 - K ₁₆
138	T ₆	A ₂	4 - K ₁₇
139	T ₅	A ₂	4 - K ₁₈
140	T ₄	A ₂	3 - K ₁
141	T ₆	A ₁	3 - K ₅ v = 0
142	T ₇	A ₁	3 - K ₈
143	T ₃	A ₄	3 - K ₁₂
144	T ₄	A ₂	3 - K ₁₄
145	T ₅	A ₁	3 - K ₁₇

5

10

15



20



35

40



50

55

60

65

5

Tabelle VIII

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

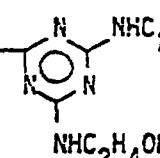
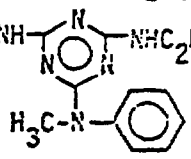
60

65

Bsp. No.	T	A	X
147	T ₁	A ₂	X ₁
148	T ₂	A ₂	X ₅
149	T ₃	A ₂	X ₆
150	T ₄	A ₄	X ₇
151	T ₅	A ₄	X ₁₀
152	T ₆	A ₂	X ₁₁
153	T ₇	A ₂	X ₁₂
154	T ₄	A ₂	X ₁₆
155	T ₁	A ₂	X ₁₇
156	T ₄	A ₄	X ₂₂
157	T ₁	A ₂	X ₂₆
158	T ₄	A ₄	X ₂₇
159	T ₅	A ₁	X ₃₀
160	T ₆	A ₂	X ₄₅
161	T ₇	A ₂	X ₄₉
162	T ₄	A ₄	X ₅₀
163	T ₅	A ₂	X ₅₁
164	T ₆	A ₂	X ₅₂
165	T ₇	A ₂	X ₅₃
166	T ₁	A ₂	X ₅₄
167	T ₂	A ₂	X ₅₈
168	T ₄	A ₄	X ₅₉
169	T ₅	A ₁	X ₆₀
170	T ₆	A ₂	X ₆₁

Bsp. No.	T	A	X
171	T ₇	A ₄	X ₆₂
172	T ₄	A ₂	X ₇₀
173	T ₁	A ₂	X ₇₁
174	T ₂	A ₂	X ₇₃
175	T ₄	A ₂	X ₉₄
176	T ₅	A ₄	X ₇₅
177	T ₆	A ₂	X ₇₉
178	T ₄	A ₄	X ₈₀
179	T ₅	A ₂	X ₈₁
180	T ₄	A ₂	X ₈₂
181	T ₄	A ₂	X ₈₅
182	T ₅	A ₂	X ₈₆
183	T ₆	A ₁	X ₈₇
184	T ₇	A ₃	X ₈₈
185	T ₂	A ₂	X ₈₉
186	T ₃	A ₄	X ₉₀

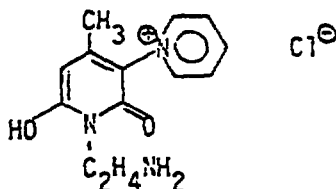
Tabelle VIII (Fortsetzung)

Bsp. No.	T	A	X
187	T ₄	A ₂	X ₁₀₃ (R ₄₃ -C ₂ H ₄ , R ₄₅ =NH(CH ₂) ₂ -3-N(C ₂ H ₅) ₂)
188	T ₅	A ₂	X ₁₀₇
189	T ₁	A ₂	-CONH(CH ₂) ₂ CONH(CH ₂) ₂ NHCO-
190	T ₂	A ₂	do
191	T ₃	A ₂	-CONHC ₂ H ₄ NHCOC ₂ H ₄ CH=CHCONHC ₂ H ₄ NHCO-
192	T ₄	A ₃	-CONHC ₂ H ₄ NHCOC ₂ H ₄ CONHC ₂ H ₄ NHCO-
193	T ₅	A ₄	X ₁₀₇
194	T ₅	A ₂	-CONH-C ₂ H ₄ NH- 
195	T ₄	A ₂	-CONHC ₂ H ₄ NH- 
196	T ₄	A ₁	X ₁₁
197	T ₄	A ₁	X ₈₅
198	T ₄	A ₁	X ₈₂
199	T ₄	A ₁	X ₇₁
200	T ₄	A ₂	X ₁₁
201	T ₄	A ₂	X ₈₅
202	T ₄	A ₂	X ₈₂
203	T ₄	A ₂	X ₇₁

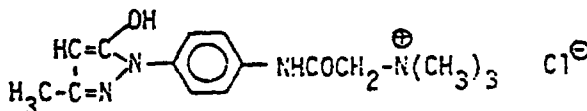
Die Farbstoffe der Beispiele 147 und 172 färben Papier in roten Tönen, die Farbstoffe der Beispiele 148-150, 154-157, 159-161, 163-171, 173-177, 179-195, 197-199, 201-203 in gelben Tönen, der Farbstoff des Beispiels 151 in blauen Tönen, die Farbstoffe der Beispiele 152, 153, 158, 162, 173, 177, 178, 196, 200 in orange Tönen echt an.

Beispiel 204

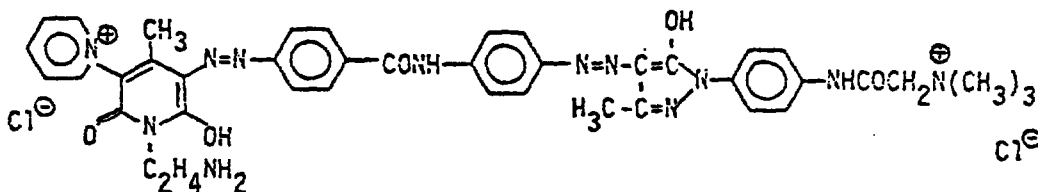
5,6 Teile (1/40 Mol) 4,4'-Diaminobenzanilid werden bei 0-5° in salzsaurer wässriger Lösung mit 3,5 Teilen (1/20 Mol) Natriumnitrit diazotiert. Zur stark sauren Tetrazoniumlösung tropft man langsam 7 Teile (1/40 Mol) der Verbindung der Formel



Dabei wird durch Zugabe von Natriumacetat der pH-Wert bei 1,5 gehalten. Man erhält einen gelben Monoazofarbstoff. Hierzu gibt man 8,1 Teile (1/40 Mol) einer zweiten Kupplungskomponente der Formel

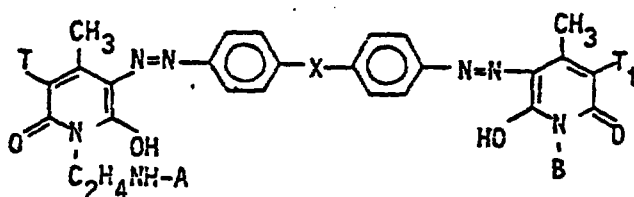


Mit Lauge wird der pH-Wert der Lösung auf 5 eingestellt und man erhält einen rotgelben Farbstoff der Formel



der Papier in rotgelben Tönen färbt.

In der folgenden Tabelle IX ist der strukturelle Aufbau weiterer Farbstoffe angegeben, wie sie gemäss Beispiel 204 hergestellt werden können. Sie entsprechen der Formel



worin die Symbole die in den Kolonnen angegebenen Bedeutungen besitzen.

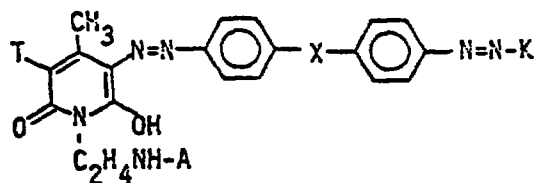
Tabelle IX

Bsp. No.	T	A	T _t	B	X
205	T ₁	A ₂	T ₄	B ₁	X ₁
206	T ₂	A ₂	T ₅	B ₂	X ₂
207	T ₃	A ₃	T ₆	B ₃	X ₁₀

Tabelle IX (Fortsetzung)

Bsp. No.	T	A	T _t	B	X
208	T ₄	A ₁	T ₁	B ₄	X ₁₁
209	T ₅	A ₂	T ₄	B ₆	X ₅₁
210	T ₆	A ₂	T ₅	B ₇	X ₅₃
211	T ₇	A ₂	T ₁	B ₉	X ₅₉
212	T ₄	A ₄	T ₅	B ₁	X ₇₀
213	T ₅	A ₂	T ₁	B ₁	X ₈₁
214	T ₄	A ₄	T ₂	B ₄	X ₈₂
215	T ₅	A ₂	T ₄	B ₁	X ₂₅
216	T ₄	A ₄	T ₄	B ₁	X ₈₆
217	T ₄	A ₂	T ₄	B ₁₀	X ₁₁
218	T ₄	A ₂	T ₄	B ₁₁	X ₇₀

In der folgenden Tabelle X ist der strukturelle Aufbau weiterer Farbstoffe angegeben, wie sie gemäss Beispiel 204 hergestellt werden können. Sie entsprechen der Formel



worin die Symbole die in der Tabelle angegebenen Bedeutungen besitzen.

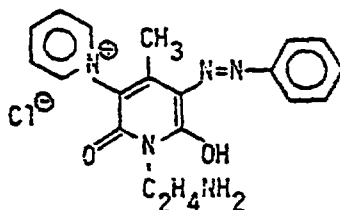
Tabelle X

Bsp. No.	T	A	X	K
219	T ₄	A ₂	X ₁	K ₁
220	T ₅	A ₂	X ₆	K ₄
221	T ₁	A ₄	X ₁₁	K ₅ v = 0
222	T ₄	A ₁	X ₁₈	K ₇
223	T ₅	A ₄	X ₅₅	K ₈
224	T ₄	A ₂	X ₅₉	K ₁₀
225	T ₆	A ₄	X ₇₀	K ₁₁
226	T ₇	A ₂	X ₈₂	K ₁₆
227	T ₄	A ₂	X ₈₅	K ₁₇
228	T ₅	A ₂	X ₁₁	K ₁₄

Die Farbstoffe der Beispiele 205, 212, 218 und 228 färben Papier in roten Tönen, diejenigen der Beispiele 206, 208, 217-221 in orangen Tönen, derjenige des Beispiels 207 in blauen Tönen, diejenigen der Beispiele 209-211, 213-216 und 222-227 in gelben Tönen echt an.

Beispiel 229

18,4 Teile (1/10 Mol) Cyanurchlorid werden in Wasser zuerst mit 37,2 Teilen (1/10 Mol) des Monoazofarbstoffes der Formel

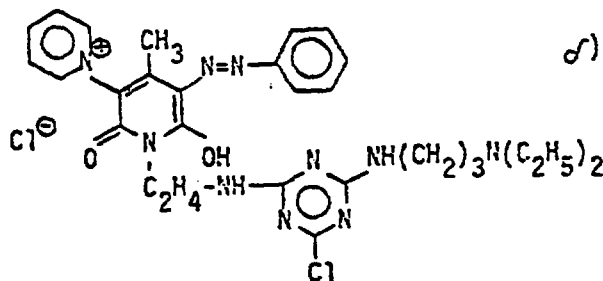


10

15

20

bei 5-10° und einem pH-Wert von 7, dann mit 13 Teilen (1/10 Mol) N,N-Diäthylaminopropylamin bei 20-25° und einem pH-Wert von 9 umgesetzt. Man erhält den Monoazofarbstoff der Formel

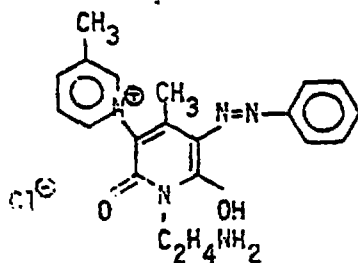


25

30

35

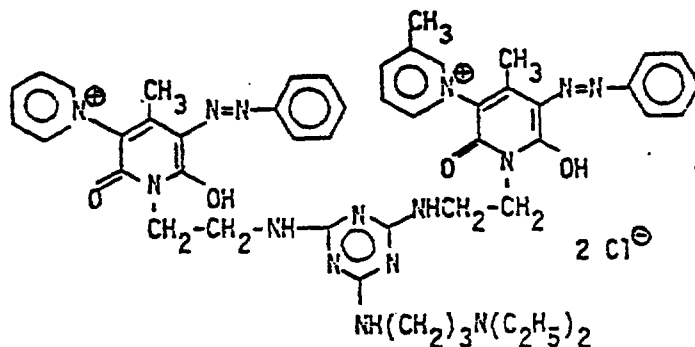
23,9 Teile (1/20 Mol) des erhaltenen Farbstoffs 8) werden zusammen mit 19,3 Teilen (1/20 Mol) des Monoazofarbstoffes der Formel



40

45

in Wasser bei 90° und einem pH-Wert von 9 zu einem Farbstoff der Formel



50

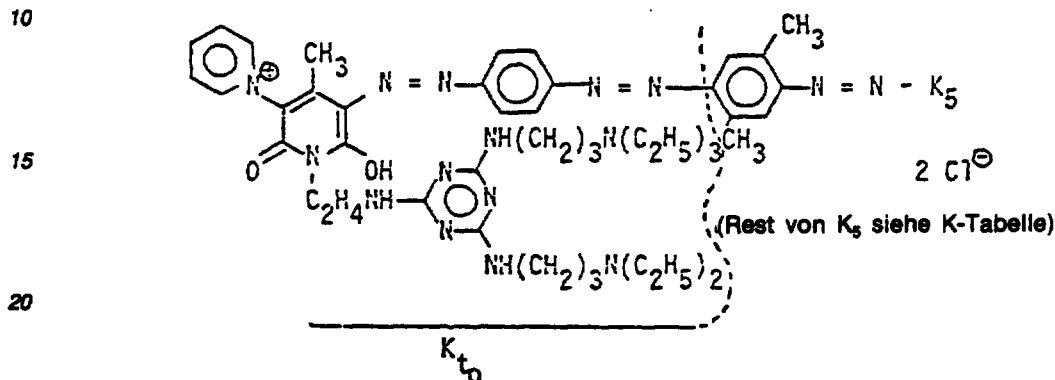
55

60

umgesetzt. Er färbt Papier in gelben echten Tönen.

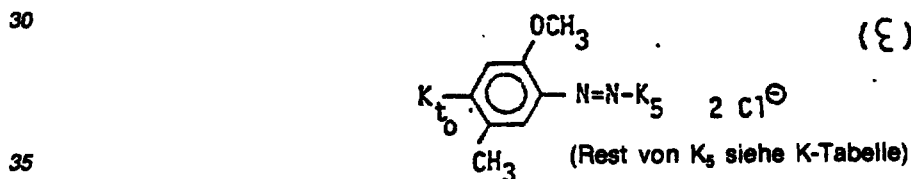
Beispiel 230

a) 18,8 Teile des Aminomonoazofarbstoffes (γ) gemäss Beispiel 99b) werden bei 0-5° in salzsaurer Lösung mit 1,75 Teilen (1/40 Mol) Natriumnitrit diazotiert und bei einem pH-Wert von 1-1,5 auf 3 Teile (1/40 Mol) 2-Amino-1,4-dimethylbenzol gekuppelt. Der entstandene Disazofarbstoff wird wiederum mit 1,75 Teilen (1/40 Mol) Natriumnitrit bei 0-5° in Salzsaurer wässriger Lösung diazotiert und bei einem pH-Wert von 4-5 auf 8,1 Teile (1/40 Mol) der Kupplungskomponente K_5 ($\nu = 1$) gekuppelt. Man erhält den Trisazofarbstoff der Formel



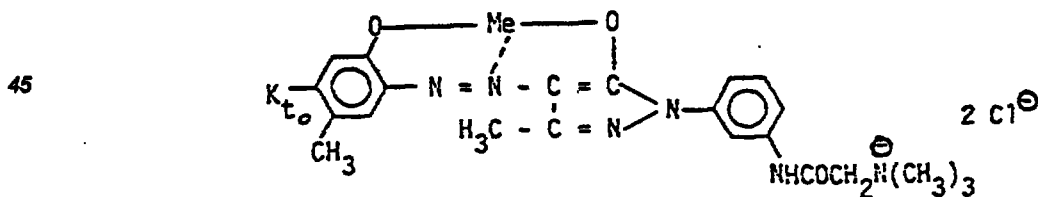
25 der Papier in braunen Tönen färbt.

b) Verwendet man anstelle von 2-Amino-1,4-dimethylbenzol die äquivalente Menge 2-Methoxy-5-methylanilin, so erhält man nach den obigen Angaben den Farbstoff der Formel



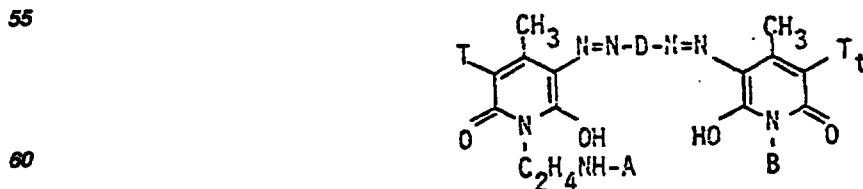
der Papier in braunen Tönen färbt.

Dieser Farbstoff (ϵ) kann nach bekannten Methoden in die Metallkomplexform, wie Kupferkomplexform übergeführt werden, er entspricht der Formel



worin Me ein Kupfer-, atom bedeutet.

In der folgenden Tabelle XI ist der strukturelle Aufbau weiterer Farbstoffe angegeben, wie sie gemäss den Angaben im Beispiel 230 hergestellt werden können. Sie entsprechen der Formel



worin die Symbole die in den Kolonnen angegebenen Bedeutungen besitzen.

65

Tabelle XI

5

10

15

20

25

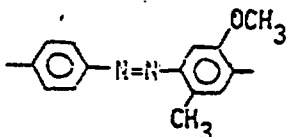
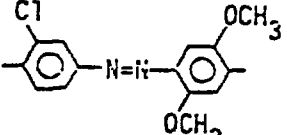
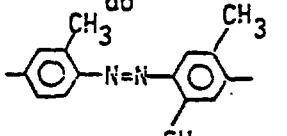
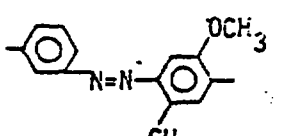
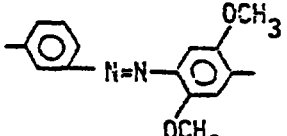
30

35

40

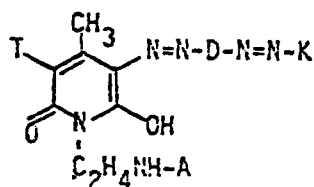
45

50

Ssp. No.	T	A	T _t	B	D
231	T ₅	A ₂	T ₅	B ₈	
232	T ₄	A ₄	T ₃	B ₄	do
233	T ₂	A ₂	T ₆	B ₆	do
234	T ₄	A ₂	T ₄	B ₈	
235	T ₁	A ₂	T ₅	B ₁	do
236	T ₄	A ₂	T ₇	B ₂	do
237	T ₄	A ₁	T ₄	B ₆	
238	T ₅	A ₂	T ₄	B ₃	do
239	T ₄	A ₂	T ₄	B ₈	do
240	T ₄	A ₂	T ₄	B ₈	
241	T ₅	A ₄	T ₇	B ₁	do
242	T ₄	A ₂	T ₄	B ₈	
243	T ₅	A ₄	T ₇	B ₁	do

In der folgenden Tabelle XII ist der strukturelle Aufbau weiterer Farbstoffe angegeben. Sie können nach den Angaben im Beispiel 230 hergestellt werden und entsprechen der Formel

55



60

K = K-Tabelle

65 worin die Symbole die in den Kolonnen angegebenen Bedeutungen besitzen.

Tabelle XII

5

10

15

20

25

30

35

40

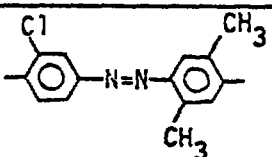
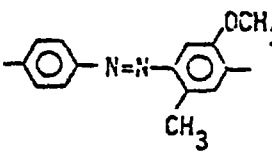
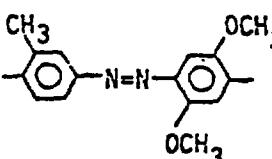
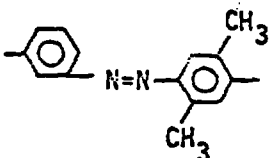
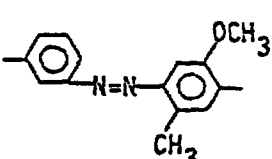
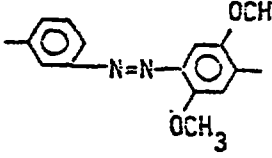
45

50

55

60

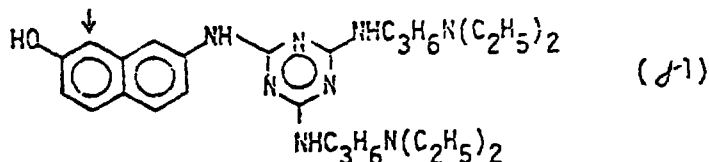
65

Bsp. No.	T	A	K	D
244	T ₅	A ₂	K ₅ v = 0	
245	T ₆	A ₄	K ₉	do
246	T ₁	A ₁	K ₁₇	do
247	T ₄	A ₂	K ₃	
248	T ₅	A ₂	K ₁₀	do
249	T ₆	A ₂	K ₈	do
250	T ₄	A ₂	K ₄	
251	T ₇	A ₄	K ₁₆	do
252	T ₄	A ₂	K ₁₁	
253	T ₅	A ₄	K ₁₄	do
254	T ₄	A ₂	K ₂	
255	T ₄	A ₂	K ₁₃	do
256	T ₄	A ₂	K ₁₀	
257	T ₅	A ₂	K ₅ v = 0	do

Die Farbstoffe der Beispiele 231-233, 237-241, 244-249, 252-255 färben Papier in violetten Tönen, diejenigen der Beispiele 234-236, 242, 243, 250, 251, 256 und 257 in blauen Tönen echt an.

Beispiel 258

a) 1/10 Mol der Aminoazoverbindung (γ) gemäss Beispiel 99 b) werden nach bekannter Methode mit 4n Natriumnitrit diazotiert und in einer wässrigen Lösung, die einen pH-Wert von 5 aufweist, mit 1 Mol einer Kupplungskomponente der Formel

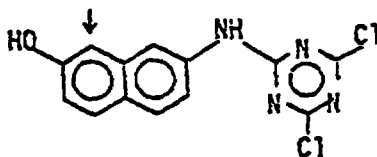


gekuppelt. Man erhält einen wasserlöslichen Farbstoff, der Papier in violetten Tönen echt färbt.

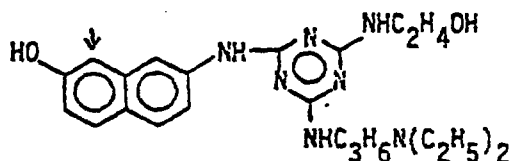
b) Die Verbindung (γ_1) lässt sich wie folgt herstellen :

91 Teile Cyanurchlorid werden in 125 Teilen Eis und Wasser zu einer feinen Suspension verrührt. Bei 5 bis 10° werden 133 Teile N,N-Diäthylaminopropylamin innerhalb 3 Stunden zugetropft. Nach einer Stunde rühren werden 75 Teile 2-Amino-7-hydroxynaphthalin zugefügt. Man erwärmt das Gemisch auf 90° und lässt 3 Stunden bei dieser Temperatur rühren. Nach dieser Zeit ist die Kondensation beendet. Während der ganzen Kondensationszeit wird der pH-Wert der Lösung durch Zugabe von Natriumacetat bei 3-4 gehalten.

Die Verbindung (γ_1) lässt sich aber auch herstellen, wenn man in einer 1. Stufe 2-Amino-7-hydroxynaphthalin mit Cyanurchlorid kondensiert und die so erhaltene Zwischenverbindung der Formel



stufenweise mit einem Diamin oder mit verschiedenen Diaminen weiter kondensiert, d. h. man kann mit einem aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Amin umsetzen, welches keine externe protonierbare Gruppe enthält. Man kann beispielsweise in einer ersten Stufe mit Monoäthanolamin und in einer zweiten Stufe mit N,N-Diäthylaminopropylamin zu einer Verbindung der Formel

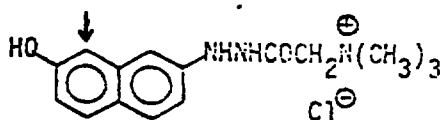


kondensieren.

Anstelle des Diamins bei der Herstellung zur Verbindung (γ_1) können auch äquivalente Menge anderer Diamine eingesetzt werden ; wie Äthylendiamin, N,N-Dimethyläthylen- oder propylendiamin, Propylendiamin, Dipropylentriamin, Diäthylentriamin, Piperazin, N-Methylpiperazin, N-hydroxyäthylpiperazin oder die entsprechenden Salze oder auch aromatische Amine, wie Anilin, das im Phenylkern, z. B. in meta- oder para-Stellung durch eine Trimethylammoniumgruppe oder durch eine Methylendimethyl-, diäthylaminogruppe oder durch eine Methylentrimethylammoniumgruppe substituiert sein kann. Anstelle des gemäss Beispiel 258 b) genannten 2-Amino-7-hydroxynaphthalin kann man auch 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Amino-1-naphthol oder 3-, 4-, 5- oder 6-Amino-2-naphthol oder 8-Amino-2-naphthol einsetzen. Farbstoffe mit einer Aminonaphtholkomponente ergeben auf Papier gefärbte blauviolette Töne.

Beispiel 259

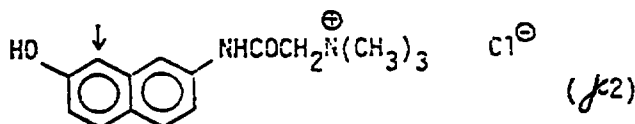
Kuppelt man nach den Angaben im Beispiel 258 die Diazoverbindung der Verbindung (γ) auf a) 2-Aminonaphthalin-5-methyltrimethylammoniumchlorid Verbindung, so erhält man einen Farbstoff mit bläustichig roter Nuance oder auf eine Verbindung der Formel b)



so erhält man einen ähnlich guten Farbstoff, der Papier in blauvioletten Tönen echt anfärbt.

Beispiel 260

Kuppelt man die Diazoverbindung gemäss Beispiel 259 auf eine Verbindung der Formel



so erhält man einen ähnlich guten Farbstoff, der Papier in blauvioletten Tönen echt färbt.

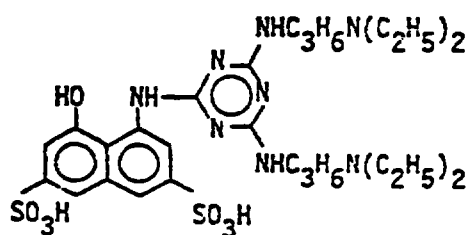
Die Verbindung (γ2) kann wie folgt hergestellt werden: 16 Teile 2-Amino-7-hydroxynaphthalin werden in 300 Teilen Wasser suspendiert und auf 60° erwärmt. Zur Lösung tropft man 15 Teile Chloracetylchlorid zu und hält den pH-Wert der Lösung durch Zugabe von Natriumacetat bei 3-4. Das erhaltene chloracetylierte Produkt wird in Wasser bei Kochtemperatur in einem Ueberschuss mit wässrigem Trimethylamin umgesetzt. Nach 2 Stunden ist die Quaternierung zur Verbindung (γ2) beendet. Anstelle von Trimethylamin kann man auch α- oder β-Picolin, Pyridin, Piperazin, Piperidin, Morpholin, N,N-Dimethylhydrazin, N,N-Dimethyläthanolamin, N,N-Dimethylaminopropylamin, oder N,N,N',N'-Tetramethyldiaminopropan verwenden.

Als Ausgangsnaphthole kann man die gemäss Beispiel 258 genannten Aminonaphthole einsetzen. Die Herstellung dieser Naphthole ist aus « The chemistry and Technology of naphthalene compounds by Norman Donaldson (1958) bekannt und beschrieben.

Beispiel 261

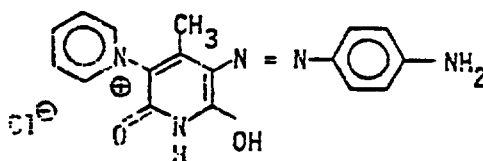
Herstellung der Ausgangsverbindungen (261a und 261b)

261a) Kupplungskomponente der Formel



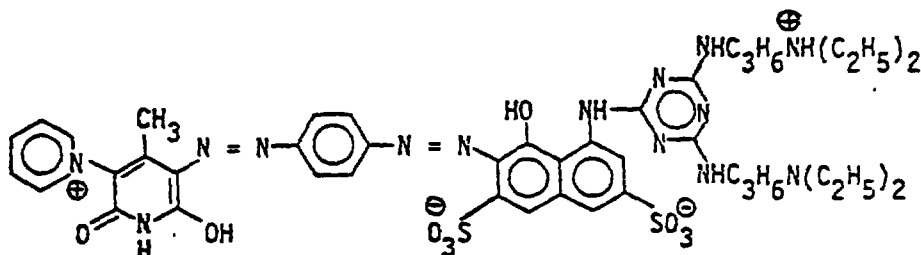
91 Teile Cyanurchlorid werden in 240 Teilen Eiswasser suspendiert. Danach tropft man bei 5-10° 133 Teile N,N-Diäthylaminopropylamin zu, lässt 3 Stunden nachrühren und setzt dann 127 Teile 1-Hydroxy-8-aminonaphthalin-3,6-disulfonsäure zu. Die Temperatur wird auf 90° erhöht, der pH durch portionenweises Eintragen von 54 Teilen Natriumacetat bei 2,5-3 gehalten. Nach 2 Stunden ist die Kondensation beendet. Man lässt unter Rühren auf 20° abkühlen, worauf das gewünschte Produkt kristallin ausfällt und abgesaugt wird. Nach dem Trocknen erhält man 265 Teile eines grauen Pulvers, das 217 Teile der oben angeführten Kupplungskomponente enthält.

261b) Aminoazofarbstoff der Formel



30 Teile 4-Aminoacetanilid werden in 500 Teilen Eiswasser bei 0° mit 50 Teilen konzentrierter Salzsäure versetzt; anschliessend werden 55 Teile einer 4N Natriumnitritlösung zugetropft. Man trägt dann 42 Teile 6-Hydroxy-4-methyl-pyridonyl-(3)-pyridinium-betainbase ein und stellt den pH mit Natriumcarbonat auf 6 ein. Die Kupplung zu einem orangen Farbstoff, der vollständig ausfällt, setzt sofort ein. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff abgesaugt, der erhaltene Presskuchen wird in 300 Teilen Wasser suspendiert, mit 100 Teilen konzentrierter Salzsäure versetzt und auf 95° erhitzt. Die Abspaltung der Acetylgruppe ist nach 2 Stunden beendet, es entsteht eine Lösung. Man lässt anschliessend auf Raumtemperatur kaltrühren, worauf der Aminoazofarbstoff in Form gelber Kristallplättchen ausfällt. Er wird abgesaugt, mit Sole gewaschen und getrocknet. Man erhält 170 Teile eines gelben Pulvers, das 68 Teile des Farbstoffs obiger Formel enthält.

261c) Endfarbstoff der Formel



20,5 Teile der gemäss Beispiel 261a) hergestellten Kupplungskomponente werden in 200 Teilen Wasser suspendiert und durch Zugabe von Natronlauge gelöst.

22,4 Teile des gemäss Beispiel 261b) hergestellten Aminoazofarbstoffes werden auf übliche Weise mit Natriumnitrit diazotiert. Die entstandene Diazolösung wird zu obiger Vorlage der Kupplungskomponente getropft, wobei der pH durch Zusatz von Natronlauge bei 8-9 gehalten wird. Die Kupplung zu einer blauen Farbstofflösung setzt sofort ein. Nach beendeter Kupplung wird der pH durch Zutropfen von Salzsäure auf 7,5 gesenkt, der Farbstoff fällt dabei vollständig aus, er wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält den Farbstoff obiger Formel als blaues Pulver; der Farbstoff färbt in Form eines Säureadditionssalzes Papier in blauen Tönen an. Das Abwasser ist farblos, die Nassechtheiten der Färbung sind perfekt.

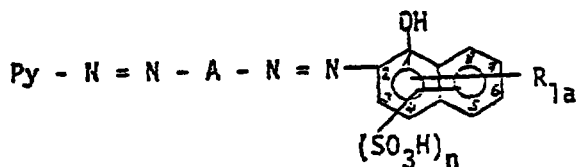
Beispiel 262

Wird die entsprechende Menge 4-Aminoacetanilid zunächst mit der Kupplungskomponente gemäss Beispiel 261a) gekuppelt, sauer verseift, diazotiert und dann auf 6-Hydroxy-4-methyl-pyridonyl-(3)-pyridinium-betainbase gekuppelt, so erhält man den identischen Farbstoff wie in Beispiel 261c) beschrieben.

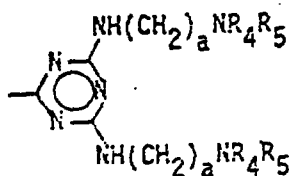
Beispiel 263

Wird anstelle von 4-Aminoacetanilid die entsprechende Menge p-Nitroanilin eingesetzt, dessen Nitrogruppe in alkalischem Medium mit einem Salz des Schwefelwasserstoffs reduziert wird, und ansonsten analog verfahren wie in den Beispielen 261 und 262, so erhält man den identischen Farbstoff wie in Beispiel 261c) angegeben.

Analog der in den Beispielen 261-263 beschriebenen Methode können weitere Verbindungen hergestellt werden, für welche entsprechend der Formel

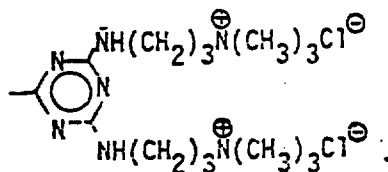


in der nachfolgenden Tabelle XIII die Variablen und für die n Sulfogruppen wie für den Rest R_{1a} auch die Stellungen im Naphtholrest angegeben sind. Es bedeuten im Rest R_{1a} dabei Y₁ bis Y₃ den Rest



mit für $Y_1 R_4 = R_5 = C_2H_5$ und $a = 3$; für $Y_2 R_4 = R_5 = CH_3$ und $a = 3$; und für $Y_3 R_4 = R_5 = C_2H_5$ und $a = 2$;

und Y_4 den Rest



Im Rest A ist das mit *bezeichnete C-Atom an die Azogruppe zum Pyridonrest gebunden.
Die mit diesen Farbstoffen (als Säureadditionssalz oder quaternäres Ammoniumsalz) erhaltenen Färbungen auf Papier, deren Farbton in der Kolonne I angeführt ist, zeigen gute Nassechtheiten. Die in Kolonne I verwendeten Zahlen bedeuten folgenden Farbton:
1 = orange; 2 = bläulich rot; 3 = rotstichig blau; 4 = blau;
5 = graublau; 6 = rotviolett; 7 = bläuviolett; 8 = violett; 9 = braun.

Tabelle XIII

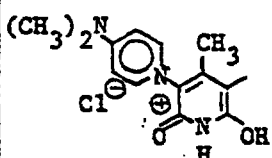
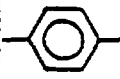
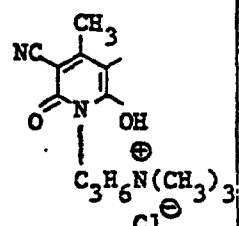
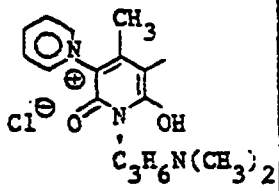
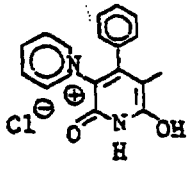
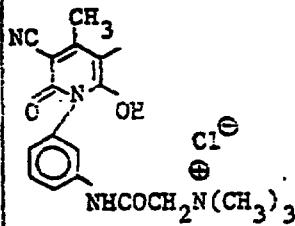
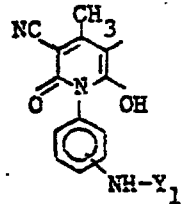
Bsp. Nr.	Py	A	n (Stellung der SO_3H)	R_{1a} (Stellung)	I
264			1 (3)	$-NHC_3H_6N(CH_3)_2$ (6)	8
265	do.	do.	do.	$-NH-Y_1$ (6)	7
266	do.	do.	do.	$-NH-Y_2$ (6)	7
267	do.	do.	do.	$-NH-Y_4$ (6)	7
268	do.	do.	do.	$-NH-Y_1$ (7)	5
269	do.	do.	do.	$-NH-Y_3$ (7)	5
270	do.	do.	do.	$-NHCOC_6H_4N(CH_3)_3$ Cl ⁻ (6)	6
271	do.	do.	2 (3;6)	$-NH-Y_2$ (8)	4
272	do.	do.	do.	$-NH-Y_3$ (8)	4
273	do.	do.	do.	$-NH-Y_4$ (8)	4
274	do.		1 (3)	$-NH-Y_1$ (6)	1
275	do.	do.	do.	$-NH-Y_2$ (6)	1

(Siehe Fortsetzung Seite 81 ff.)

(Fortsetzung)

Bsp. Nr.	Py	A	n (Stellung der SO ₃ H)	R _{1a} (Stellung)	I
276			2 (3;6)	-NH-Y ₁ (8)	6
277	do.	do.	do.	-NH-Y ₃ (8)	6
278	do.		do.	-NH-Y ₁ (8)	4
279	do.	do.	do.	-NH-Y ₂ (8)	4
280	do.		do.	-NH-Y ₁ (8)	4
281	do.		do.	do.	4
282	do.		do.	do.	4
283	do.		do.	do.	4
284	do.		do.	do.	4
285	do.	do.	do.	-NH-Y ₂ (8)	4
286	do.		do.	-NH-Y ₁ (8)	3
287			do.	do.	4
288	do.	do.	do.	-NH-Y ₂ (8)	4

(Fortsetzung)

Bsp. Nr.	Py	A	n (Stellung der SO ₃ H)	R _{1a} (Stellung)	z
289			2 (3;6)	-NH-Y ₁ (8)	4
290		do.	do.	do.	3
291		do.	do.	do.	4
292	do.	do.	do.	-NH-Y ₂ (8)	4
292		do.	do.	-NH-Y ₁ (8)	4
293		do.	do.	do.	4
294		do.	do.	do.	4

(Fortsetzung)

Bsp. Nr.	Py	A	n (Stellung der SO ₃ H)	R _{1a} (Stellung)	I
296			2 (3;6)	-NH-Y ₁ (8)	9
297	do.		do.	-NH-Y ₃ (8)	9
298	do.		do.	-NH-Y ₁ (8)	4
299			1 (4)	H	2
300		do.	0	-NH-Y ₁ (4)	2

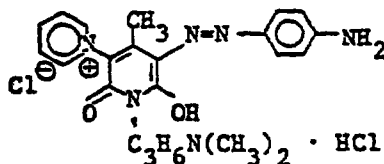
Die in der vorstehenden wie in der folgenden Tabelle angeführten Beispiele können dadurch, dass eine basische oder kationische Gruppe in Wechselwirkung tritt mit einer Sulfogruppe, als innere Salze vorliegen. Ueberzählige basische Gruppen sind durch Behandlung mit Säure in wasserlösliche Säureadditionssalze überführbar.

Die der Einfachheit halber als Chloride angeführten kationischen Gruppen können auch als innere Salze mit einer Sulfogruppe formuliert werden oder in Abhängigkeit von Herstellungs- und Isolierungsbedingungen oder durch entsprechende zusätzliche Massnahmen durch ein anderes übliches Anion neutralisiert sein.

Eine exakte Zuordnung von Kation zu Anion ist nicht möglich, da bei Auflösung des Farbstoffs in Wasser zugeordnete Ionen nicht mehr lokalisiert, sondern verschiebbar sind und die Zuordnung dabei auch von Fremdionen beeinflusst wird. Die jeweils gewählte ionisierte Form des Farbstoffmoleküls stellt deshalb nur eine von mehreren Möglichkeiten dar.

Beispiel 301

a) Der als Ausgangsmaterial eingesetzte Aminoazofarbstoff der Formel

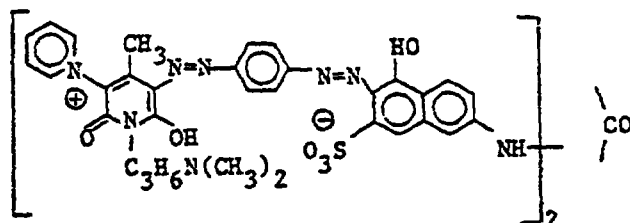


wird folgendermassen hergestellt :

11,7 Teile 4-Aminoacetanilid werden in 400 Teilen Eiswasser mit 13 Teilen konzentrierter Salzsäure versetzt und mit 13 Teilen einer 4N Natriumnitritlösung diazotiert. Anschliessend trägt man 20,5 Teile 3-Pyridinium-1-(3'-dimethylamino)-propyl-6-hydroxy-4-methylpyridon(2)-chlorid ein und stellt mit

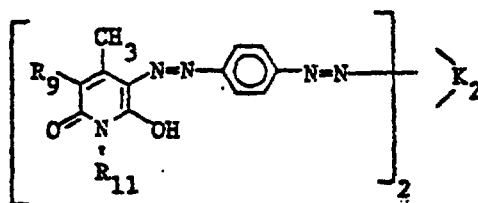
Natronlauge auf pH 6 ein. Nach kurzer Zeit ist die Kupplung beendet und eine orange Farbstofflösung entstanden. Man gibt dann 100 Teile konzentrierte Salzsäure zu und erhitzt die Lösung auf 95°. Nach 2 Stunden ist die Abspaltung der Acetylgruppe vollendet. Es resultieren 600 Teile einer Lösung, die 35 Teile des Farbstoffs obiger Formel enthält.

75 Teile der unter a) hergestellten Lösung werden mit 3 Teilen einer 4N Natriumnitritlösung diazotiert und anschliessend in eine sodaalkalische Lösung enthaltend 2,5 Teile 5,5'-Dihydroxy-7,7'-disulfo-2,2'-dinaphthylharnstoff getropft. Die Kupplung wird durch Zugabe von 10 Teilen Natronlauge vervollständigt. Es bildet sich ein blauer Farbstoff, der vollständig ausfällt, abgesaugt und getrocknet wird. Man erhält den Farbstoff entsprechend der Formel



in Form eines blauen Pulvers. Als Säureadditionssalz färbt der Farbstoff Papier in graublauen Tönen.

Analog der in Beispiel 301 angeführten Methode können weitere Verbindungen durch Umsetzung mit anderen zweimal kuppelbaren Naphtholderivaten hergestellt werden, die in Tabelle XIV aufgezählt sind. Sie entsprechen der Formel

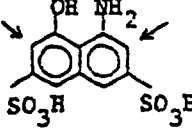
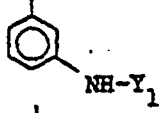
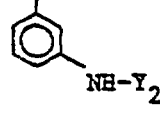


die Bedeutung der Reste Y₁ und Y₂ ist dieselbe wie für Tabelle XII. Aus der letzten Kolonne I ist der Farbton der mit dem Säureadditionssalz des jeweiligen Farbstoffes erreichten Papierfärbung ersichtlich.

Tabelle XIII

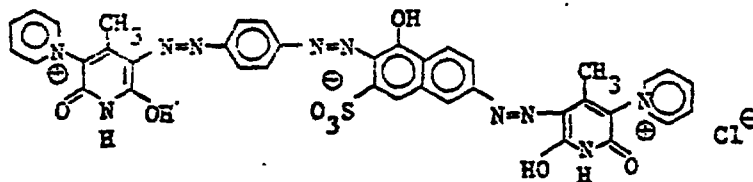
Bsp.Nr.	R ₉	R ₁₁	-K ₂ -	I
302		$-(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$		braun-rot
303	do.	$-(CH_2)_3N(CH_3)_2$	do.	do.
304	do.	do.		violett
305	do.	do.		blau

Tabelle XIII (Fortsetzung)

Bsp.Nr.	R ₉	R ₁₁	-K ₂ -	Y
5 306		$-(CH_2)_3N(CH_3)_2$		schwarz
10 307	CN		do.	do.
15 308	do.		do.	do.

Beispiel 309

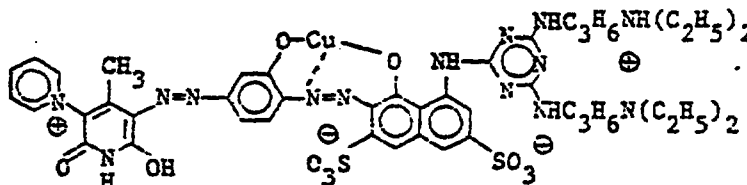
22,4 Teile des gemäss Beispiel 261c) hergestellten Aminoazofarbstoffs werden mit 8 Teilen einer 4N Natriumnitritlösung diazotiert und bei pH 9-10 in eine Lösung enthaltend 7,6 Teile 2-Amino-5-hydroxy-naphthalin-7-sulfonsäure getropft. Nach erfolgter Kupplung wird sauer gestellt und nochmals mit 8 Teilen einer 4N Natriumnitritlösung diazotiert. Man koppelt anschliessend mit 6,5 Teilen 6-Hydroxy-4-methylpyridonyl-(3)pyridinium-betainbase und erhält den Farbstoff der Formel



der Papier in grau-violetten Tönen färbt.

Beispiel 310

10 Teile des Farbstoffs aus Beispiel 278 werden in 200 Teilen Wasser verrührt und auf 80° erwärmt. Dann giesst man eine Lösung bestehend aus 3 Teilen Kupfersulfat · Pentahydrat in 20 Teilen Wasser und 15 Teilen konzentrierter Ammoniaklösung zu und erhöht die Temperatur auf 90-95°. Nach 4 Stunden ist die entmethylierende Kupferung beendet. Es werden 30 Teile Kochsalz zugefügt, auf Raumtemperatur abgekühlt und anschliessend 5 Teile Natronlauge zugetropft. Der ausgefallene Farbstoff wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält den Farbstoff der Formel



als Pulver; er färbt (als Säureadditionssalz) Papier in graublauen Tönen. Das Abwasser ist farblos. Die Nassechtheiten der Papierfärbung sind perfekt, die Lichtechtheit ausgezeichnet.

Beispiel 311

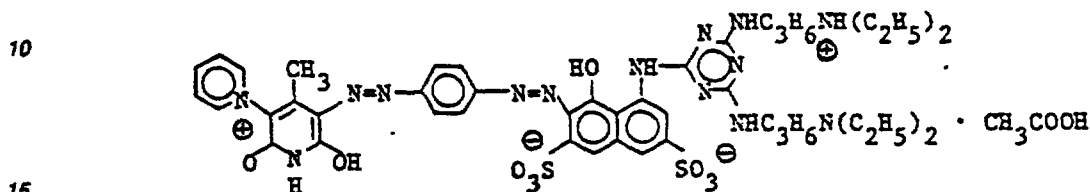
28 Teile des unter Beispiel 261c) erhaltenen Farbstoffpulvers werden in 90 Teilen Wasser und 10 Teilen Milchsäure verrührt und bei 60° gelöst. Anschliessend wird die blaue Farbstofflösung klärfiltriert. Man erhält 125 Teile eines Filtrats, das bei Raumtemperatur mehrere Monate lagerungsstabil ist und weder in der Kälte noch in der Wärme irgendwelche Ausscheidungen aufweist. Die Lösung wird direkt oder nach Verdünnen mit Wasser zum Färben von Papier eingesetzt.

Analog können die Farbstoffsalze der übrigen Beispiele zu stabilen flüssig-wässrigen Farbstoff-

zubereitungen verarbeitet werden.

Beispiel 312

- 5 24 Teile des unter Beispiel 261c) erhaltenen Pulvers werden in 500 Teilen Wasser verrührt und mit 5 Teilen Eisessig sauergestellt. Der Farbstoff geht dabei in Lösung. Hierauf wird die Lösung zur Trockne eingedampft. Man erhält das Farbstoffsalz entsprechend der Formel



in Pulverform, das eine hohe Kaltwasserlöslichkeit besitzt.

- 20 Anstelle der in den Beispielen 311 und 312 eingesetzten Säuren können zur Salzbildung auch Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure oder andere organische Säuren eingesetzt werden.

Auf analoge Weise können die Farbstoffe der übrigen Beispiele in ihre Säureadditionssalze übergeführt werden.

Beispiel 313

- 25 80 Teile des unter Beispiel 261c) erhaltenen Pulvers werden bei 40° in eine Lösung aus 20 Teilen Dextrin, 20 Teilen Eisessig und 300 Teilen Wasser eingetragen und zu einer homogenen Suspension verrührt. Durch Zerstäubungstrocknung erhält man ein blaues Granulat, das gut benetzbar ist und nicht stäubt. Papier lässt sich damit in blauen Tönen färben, indem man das Granulat der Papiermasse trocken
- 30 zugibt oder vorher in Wasser auflöst.

Analog können die Farbstoffsalze der übrigen Beispiele zu Granulaten verarbeitet werden.

Anwendungsmöglichkeiten der vorstehend angeführten Farbstoffbeispiele werden in den folgenden Applikationsvorschriften illustriert.

Anwendungsbeispiele

Färbevorschrift A

- 40 In einem Holländer werden 70 Teile chemisch gebleichter Sulfitecellulose aus Nadelholz und 30 Teile chemisch gebleichter Sulfitecellulose aus Birkenholz in 2 000 Teilen Wasser gemahlen. Zu dieser Masse streut man 0,5 Teile des Farbstoffs aus Beispiel 261 (als Säureadditionssalz, z. B. gemäss Beispiel 312). Nach 20 Minuten Mischzeit wird daraus Papier hergestellt. Das auf diese Weise erhaltene saugfähige Papier ist blau gefärbt. Das Abwasser ist farblos.

Färbevorschrift B

- 45 2 Teile der Farbstofflösung gemäss Beispiel 311 werden zu 100 Teilen gebleichter Sulfitecellulose, die mit 2 000 Teilen Wasser in einem Holländer gemahlen wurde, gegossen. Nach 15 Minuten Durchmischung erfolgt die Leimung. Papier, das aus diesem Material hergestellt wird, zeigt eine blaue Nuance und besitzt hervorragende Nassechtheiten.
- 50

Färbevorschrift C

- 55 Eine saugfähige Papierbahn aus ungeleimtem Papier wird bei 40-50° durch eine Farbstofflösung folgender Zusammensetzung gezogen :

0,5 Teile des Farbstoffs aus Beispiel 274 (als Säureadditionssalz, z. B. gemäss Beispiel 312)
0,5 Teile Stärke und
99,0 Teile Wasser.

- 60 Die überschüssige Farbstofflösung wird durch zwei Walzen abgepresst. Die getrocknete Papierbahn ist orange gefärbt. Analog den Färbevorschriften A bis C kann auch mit den Farbstoffen der übrigen Beispiele in Form ihrer wasserlöslichen Salze oder als Präparation gemäss den Beispielen 312 oder 313 gefärbt werden.

Färbevorschrift D

100 Teile frisch gegerbtes und neutralisiertes Chromnarbenleder werden in einer Flotte aus 250 Teilen Wasser von 55° und 1 Teil des nach Beispiel 306 hergestellten Farbstoffs (als Säureadditionssalz) während 30 Minuten im Fass gewalkt und im gleichen Bad mit 2 Teilen eines anionischen Fettlickers auf sulfonierter Tranbasis während weiterer 30 Minuten behandelt. Die Leder werden in der üblichen Art getrocknet und zugerichtet. Man erhält egal gefärbtes Leder in schwarzen Tönen.

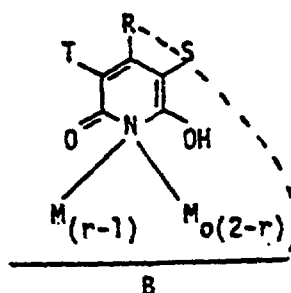
Weitere niederaffine, vegetabil nachgegerbte Leder können ebenfalls nach bekannten Methoden gefärbt werden. Auf analoge Weise kann auch mit den Farbstoffen der übrigen Beispiele gefärbt werden.

Färbevorschrift E

2 Teile des Farbstoffs aus Beispiel 310 (als Säureadditionssalz) werden in 4 000 Teilen enthärtetem Wasser gelöst und auf 40° erwärmt. Man bringt 100 Teile vorgenetztes Baumwollgewebe in das Bad ein und erhitzt in 30 Minuten auf Siedetemperatur. Das Bad wird während einer Stunde bei Siedetemperatur gehalten. Hierauf nimmt man das Gewebe aus der Flotte heraus, spült mit Wasser und trocknet. Der Farbstoff zieht praktisch quantitativ auf die Faser auf, das Färbbad ist nahezu farblos. Man erhält eine graublaue Färbung von guter Lichtechtheit und guten Nassechtheiten. Analog kann auch mit den Farbstoffen der übrigen Beispiele gefärbt werden.

Patentansprüche (für die Vertragsstaaten : BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE)

1. Basische Verbindungen bzw. Azoverbindungen, die in einer der möglichen tautomeren Form der Formel

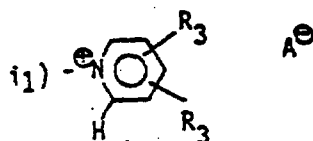


entsprechen, worin

R unabhängig voneinander Wasserstoff, einen (1-4C)-Alkyl-, (5-6C) Cycloalkyl- oder Phenylrest, Benzyl oder Phenyläthyl,

T unabhängig voneinander Wasserstoff,

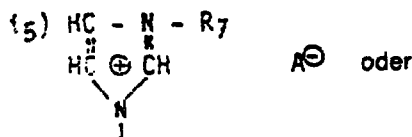
1) -CN

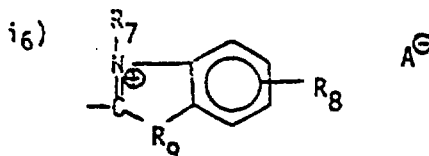


i2) -COOR4

i3) -CONR5R6

i4) -SO2NR5R6



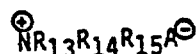


5

r 1 oder 2,

M unabhängig voneinander einen Rest $-R_1-NH-R_0$,

10 M₀ unabhängig voneinander einen Rest $-R_1-NH-R_0$ Wasserstoff, $-NR_{11}R_{12}$, (1-4C)-Alkyl, Hydroxy(2-4C)-alkyl, (1-4C)-Alkoxy-(1-4C)-alkyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (1-4C)-Alkyl substituiertes (5-6C)-Cycloalkyl, Phenyl(1-3C)-alkyl, $-V_1-NR_{13}R_{14}$ oder $-V_2-$



15

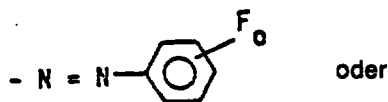
A[⊖] ein Anion, bedeuten,

S falls r für 2 steht,

a) Wasserstoff,

b) einen Rest der Formel

20



25

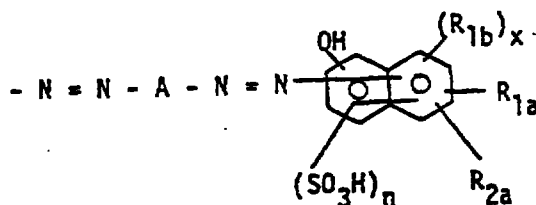
c) $-N=N-A-N=N-K$

und F₀ einen in der Azochemie üblichen Substituenten, vorzugsweise Halogen, NO₂, NH₂, Alkyl, Alkoxy, CN, Trifluoralkyl, Phenyl, Anilin, Benzoyl, Carbamoyl, Phenoxy, Halogenphenoxy, Dihalogenphenoxy, Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Alkylsulfonylamine, Di-N-alkylaminosulfonyl oder Alkyl-sulfonyl, bedeuten

30 oder, falls r für 1 steht,

d) einen Rest der Formel

35



40

bedeutet, worin

n 0,1 oder 2,

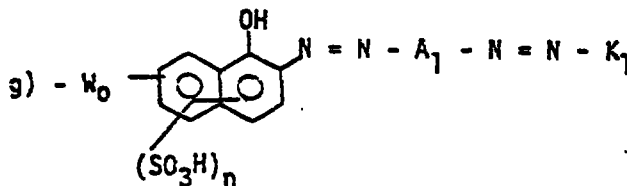
x 0 oder 1,

45 A unabhängig voneinander den Rest einer Tetrazokomponente,

K den Rest einer beliebigen, vorzugsweise sulfonsäuregruppenfreien Diazo- oder Kupplungskomponente aus der Reihe Pyrazolon-5, 5-Aminopyrazol, Anilin, Phenol, Acetoacetylalkyl- oder -arylamid, Barbitursäure, Dimedon, Dimedoncarbonsäureester, Pyridon (z. B. des Restes B, worin r 1 oder 2 ist) oder 2,6-Diaminopyridin,

50 R_{1b}, falls x für 1 steht, einen Rest der Formele) $-N=N-K_1$ f) $-N=N-A_1-N=N-K_1$

55

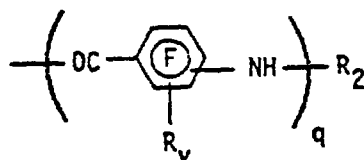


60

K₁ einen Rest K oder ein α- oder β-Naphthol, ein α- oder β-Aminonaphthalin oder ein Aminonaphthol,

R₁ unabhängig voneinander einen gegebenenfalls durch ein oder 2 Heteroatome unterbrochenen Alkyl- oder Alkylidenrest, einen Phenyl- oder Cyclohexylrest,

65 R₀ oder einen Rest der Formel

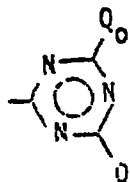


(la)

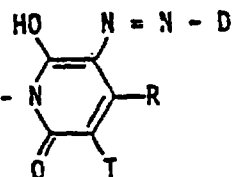
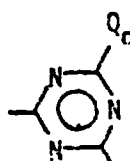
q 0 oder 1 und

R_v Wasserstoff, Halogen, Nitro, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy, bedeuten,

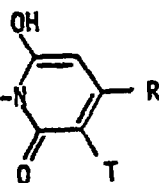
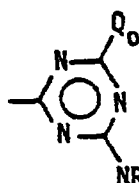
R_2 steht für einen Rest der Formel



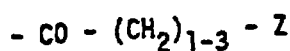
$h_1)$



$h_3)$ oder



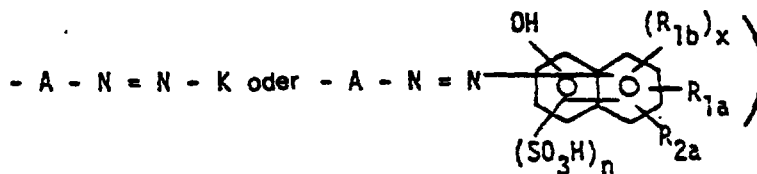
$h_2)$



$h_4)$

oder auch für Wasserstoff, worin

D unabhängig voneinander den Rest einer Diazokomponente, die durch in der Azochemie übliche Substituenten substituiert sein kann, vorzugsweise einen Rest



R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen (1-4C)-Alkylrest, $-\text{NR}_5\text{R}_6$ oder $-\text{CONR}_5\text{R}_6$,

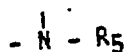
R_4 unabhängig voneinander (1-6C)-Alkyl oder Phenyl-(1-3C)-alkyl,

R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl,

R_7 unabhängig voneinander (1-4C)-Alkyl,

R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl,

R_9 unabhängig voneinander $-\text{S}-$, $-\text{O}-$ oder



R₁₀ unabhängig voneinander eine (2-6C) Alkylrest oder



5

wobei das mit *bezeichnete Atom am —NR₅— Rest gebunden ist,

Q₀ einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Aminrest, in welchen das N-Atom an das C-Atom des Triazinylrestes gebunden ist,

Q Halogen, OH, NH₂, (1-4C)-Alkoxy, Phenyl oder Q₀,

10

Z unabhängig voneinander einen Rest der Formel —NR₁₁R₁₂ oder



15

R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes (1-6C)-Alkyl, durch OH, CN oder Halogen substituiertes (2-6C)-Alkyl, Phenyl-(1-3C)-Alkyl, dessen Phenylrest durch 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Chlor, (1-4C)-Alkyl und (1-4C)-Alkoxy substituiert sein kann, unsubstituiertes oder durch 1 bis 3 (1-4C)-Alkylgruppen substituiertes (5-6C)-Cycloalkyl,

R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R₁₁ und R₁₂, wobei einer der Reste R₁₃ und R₁₄ und vorzugsweise beide Reste von Wasserstoff verschieden sind,

20 R₁₅ unabhängig voneinander einen gegebenenfalls durch Phenyl substituierten (1-4C)-Alkylrest,

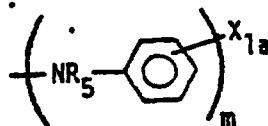
V₁ unabhängig voneinander (1-6C)-Alkylen oder (2-6C)-Alkenylen,

V₂ unabhängig voneinander (2-6C)-Alkylen oder (2-6C)-Alkenylen bedeuten,

25 die Reste R₅ und R₆ bzw. R₁₁ und R₁₂, bzw. R₁₃ und R₁₄ zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen gesättigten heterocyclischen Ring und R₁₃, R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Pyridinring oder einen gesättigten heterocyclischen Ring bilden können und der Pyridin- und der heterocyclische Ring durch eine, zwei oder drei (1-4C)-Alkylgruppen substituiert sein können,

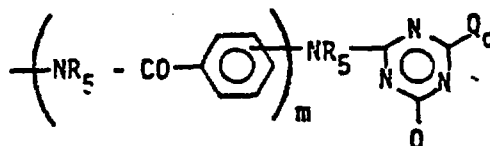
R_{1a} Wasserstoff,

30



oder

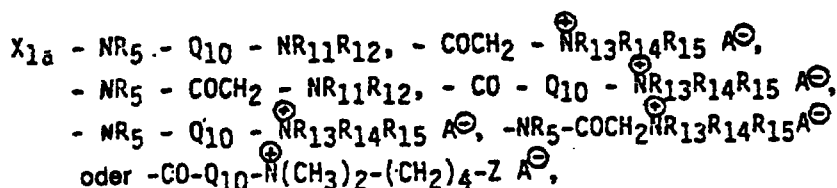
35



40

wobei für x = 1, R_{1a} Wasserstoff bedeutet,

45



50

m 0 oder 1,

55

Q₁₀



oder lineares oder verzweigtes (2-6C)-Alkylen,

60

R_{2a} Wasserstoff oder, wenn R_{1a} für Wasserstoff und R_{1b} für einen Rest der Formel e) oder f) steht, auch OH, NH₂, (1-4C)-Alkylcarbonylamino, Benzoylamino oder Phenylamino, deren Phenylrest durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Halogen, NO₂, NH₂ (1-4C)-Alkyl und (1-4C)-Alkoxy substituiert sein kann,

A₁ unabhängig voneinander den Rest einer Tetrazokomponente oder den Rest einer Diazo-/Kupplungskomponente und

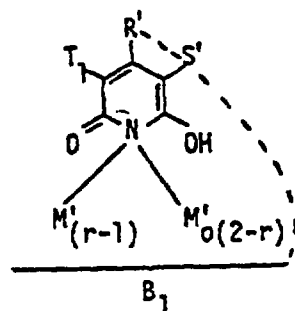
65

W₀ ein zweiwertiges Brückenglied bedeuten,
Gemische der Verbindungen der Formel I, deren Säureadditionssalze oder Salze von Säuren sowie Metallkomplexe, wie 1 : 1- oder 1 : 2-Metallkomplexe davon, mit der Massgabe, dass sie,

α) falls die Monoazoverbindungen b) der Formel I sulfogruppenfrei sind, eine und vorzugsweise zwei und, falls die Dis- und Polyazoverbindungen der Formel I sulfogruppenfrei sind, mindestens zwei wasserlöslich machende kationische oder mindestens zwei wasserlöslichmachende protonierbare basische Gruppen oder mindestens eine kationische und mindestens eine protonierbare basische Gruppen enthalten und, falls die Verbindungen der Formel I Sulfogruppen enthalten, die Anzahl der kationischen und/oder protonierbaren basischen Gruppen die Anzahl der Sulfogruppen und der eventuell zusätzlich vorhandenen anionischen Gruppen um mindestens 1 übersteigt, und

β) falls r für 2, S für Wasserstoff und R₀ für Wasserstoff stehen, R₁ verschieden ist von Alkylen, T verschieden von CN und der Rest M von Sulfonsäuregruppen frei.

2. Basische Verbindungen gemäss Anspruch 1 in einer der möglichen tautomeren Form der Formel

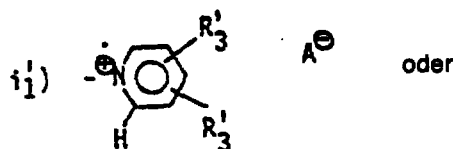


worin

R' unabhängig voneinander Methyl, Aethyl, Phenyl, Benzyl oder Cyclohexyl,

T₁ unabhängig voneinander Wasserstoff,

i) - CN



i3) - CONR₅'R₆'

M' unabhängig voneinander einen Rest -R₁'-NH-R₀'

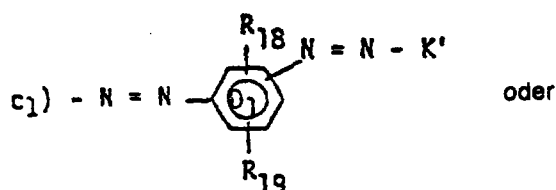
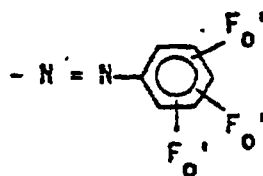
M₀' unabhängig voneinander einen Rest -R₁'-NHR₀', Wasserstoff, -CH₃, -C₂H₅, -C₂H₄OH, Cyclohexyl, Benzyl, -(CH₂)₁₋₃-NR₁₃'R₁₄' oder

-(CH₂)₂₋₃ - ⁺NR₁₃'R₁₄'R₁₅'A⁻

S' falls r für 2 steht,

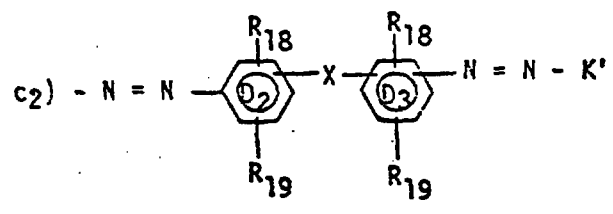
a) Wasserstoff,

b) einen Rest der Formel



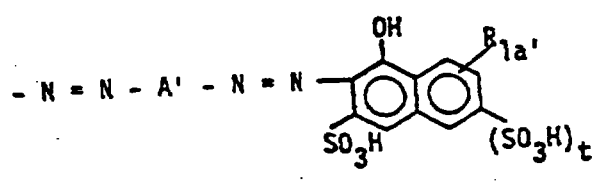
0 092 520

5

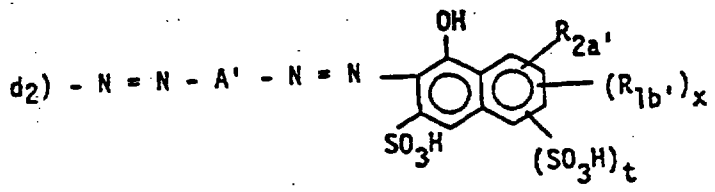


bedeutet,
10 oder S' falls r für 1 steht,
d₁) einen Rest der Formel

15

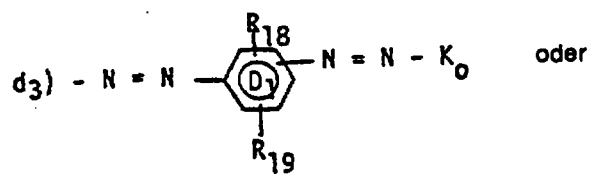


20

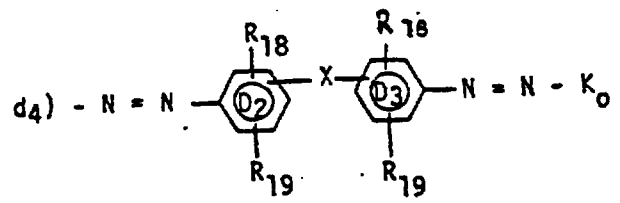


25

30



35

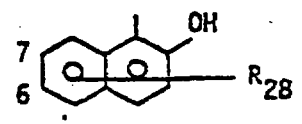
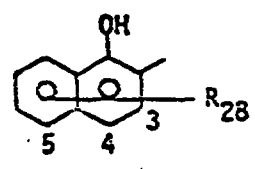


40

45

bedeutet, worin
K₀ einen Rest der Formel

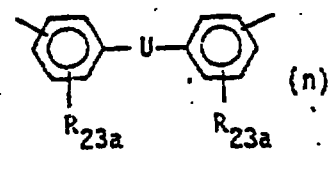
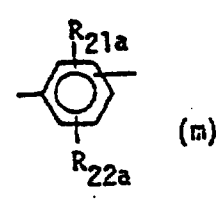
50



55

A' unabhängig voneinander einen Rest der Formel

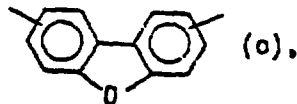
60



65

0 092 520

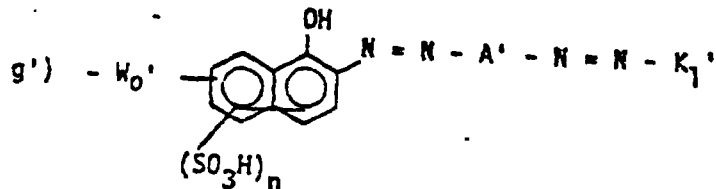
oder



R_{1b}' falls x für 1 steht, einen Rest der Formel

e') $-N=N-K_1'$

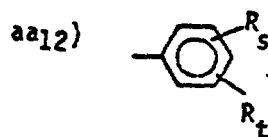
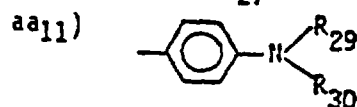
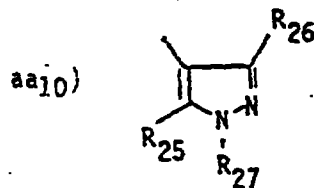
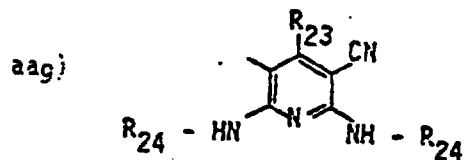
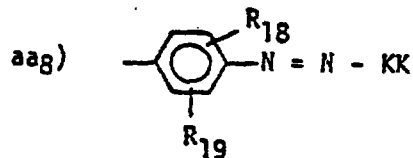
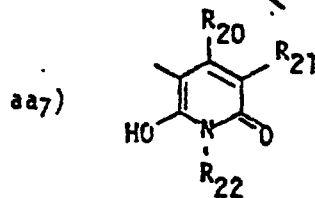
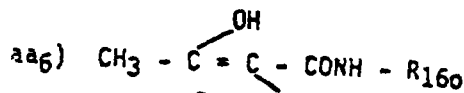
f') $-N=N-A'-N=N-K_1'$



K' einen Rest der Formel

aa₄) B₁, worin r sowohl 1 als auch 2 sein kann,

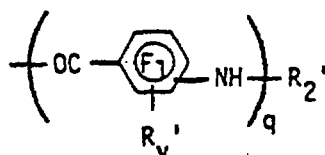
aa₅) ein Phenol,



R_1' unabhängig voneinander einen geradkettigen oder verzweigten (2-8C)-Alkylen oder meta- oder para-Phenylenrest,

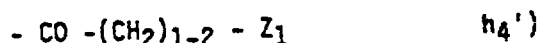
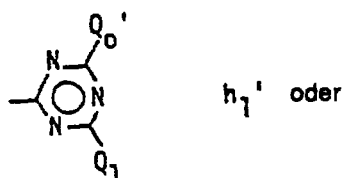
R_0' einen Rest der Formel

0 092 520



(Ib)

R_V' unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Nitro, Methyl oder Methoxy bedeuten, R_2' steht für einen Rest der Formel

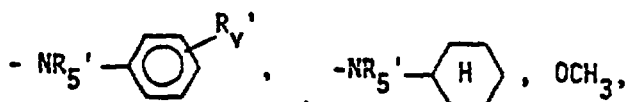


oder auch für Wasserstoff,

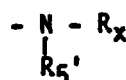
R_3' unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Äthyl, $-\text{NH}_2$ oder $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$,

R_5' und R_6' unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,

Q_1 Chlor, OH, NH_2 ,

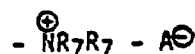


Mono(1-4C)-alkylamino, Di-(1-2C)-alkylamino, Monohydroxy(2-4C)-alkylamino, Bis [hydroxy(2-4C)alkyl]-amino oder Q_0' und

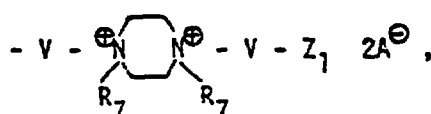
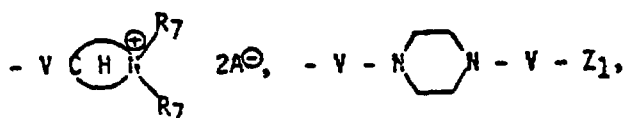
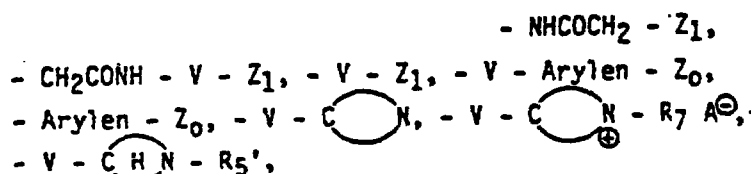


bedeuten, worin

R_x einen durch eine und/oder mehrere Gruppen der Formel $-\text{NR}_5'-$ oder



unterbrochenen, gegebenenfalls durch OH substituierten (1-12C)-Alkylrest,

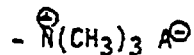


oder R_x und R_5' zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Rest

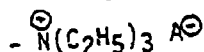


bilden können,

- 5 V unabhängig voneinander einen (1-8C)-Alkylrest oder einen (3-8)-Alkenylrest,
 $\text{Z}_0 - \text{N}(\text{CH}_3)_2, -\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2,$



10



oder einen Rest $-\text{CONH}-\text{V}_0-\text{Z}_1, -\text{NHCO}-\text{V}_0-\text{Z}_1, -\text{CO}-\text{V}_0-\text{Z}_1, -\text{SO}_2-\text{NH}-\text{V}_0-\text{Z}_1, -\text{V}_0-\text{Z}_1$
 oder $-\text{NHNHCOCH}_2-\text{Z}_1,$

und der Arylenrest durch Halogen, OH, NO_2 , (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy substituiert sein kann,

- 15 V_0 für einen (1-8C)-Alkylrest steht und die Gruppe der Formel



- 20 für einen ungesättigten Heterocyclus und die Gruppe der Formel



- 25 für einen gesättigten Heterocyclus stehen,

Z_1 unabhängig voneinander einen Rest der Formel



30

R_{11}' und R_{12}' unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes (1-6C)-Alkyl, unverzweigtes Hydroxy(2-3C)-alkyl, Benzyl, 2-Cyanoäthyl oder 2-Chloräthyl,

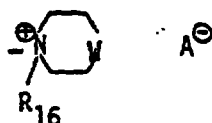
- 35 R_{13}' und R_{14}' unabhängig voneinander lineares oder verzweigtes (1-6C)-Alkyl, unverzweigtes Hydroxy(2-3C)-alkyl, Benzyl, 2-Cyanoäthyl oder 2-Chloräthyl,

R_{15}' Methyl, Äthyl, Propyl oder Benzyl

bedeuten,

die Reste R_5' und R_6' bzw. und R_{11}' und R_{12}' zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Morpholin-, Piperidin-, Pyrrolidin-, Piperazin- oder N-Methylpiperazinring, oder die Reste R_{13}' , R_{14}' und

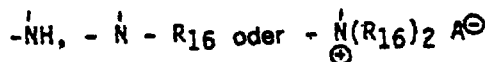
- 40 R_{15}' zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Pyridin-, Picolin- oder Lutidinring oder einen Ring der Formel



45

worin R_{16} Methyl oder Äthyl und $\text{W}-\text{CH}_2, -\text{O}-, -\text{S}-, -\text{SO}_2-, -\text{SO}-,$

50



bedeuten, bilden können,

- 55 worin

F_0' unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, (1-4C)-Alkyl, (1-4C)-Alkoxy, CN, Trifluormethyl, Phenyl, Anilino, Benzoyl, Carbamoyl, Phenoxy, Halogenphenoxy, Dihalogenphenoxy, (1-4C)-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (1-4C)-Alkylsulfonylamino, Di-N(1-4C)-alkylaminosulfonyl oder (1-4C)-Alkylsulfonyl bedeuten,

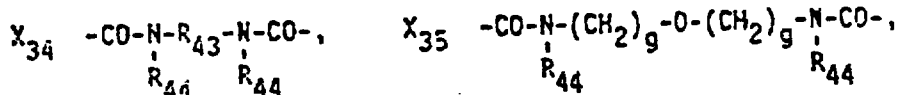
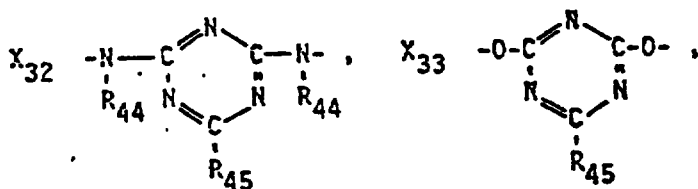
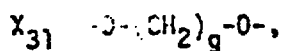
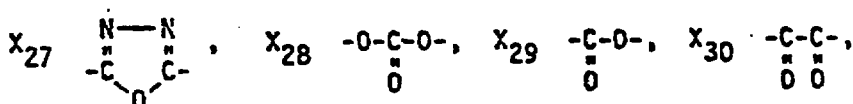
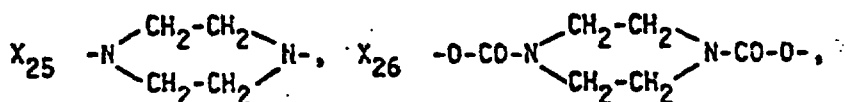
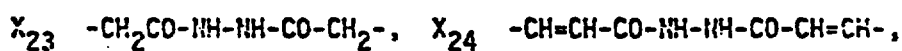
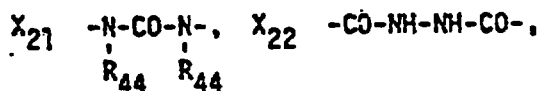
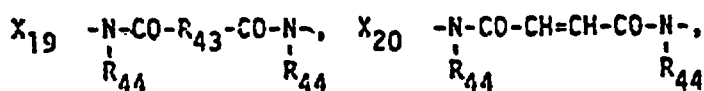
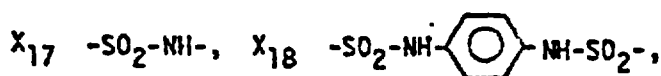
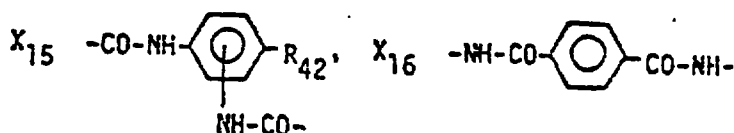
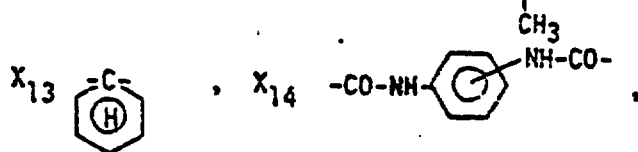
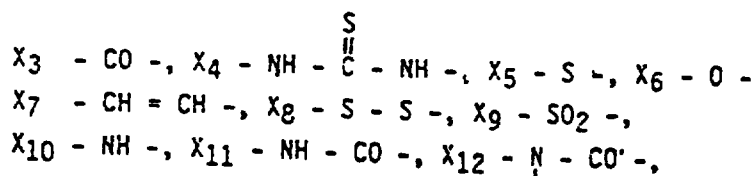
60

X , falls die Ringe D_2 und D_3 unsubstituiert sind, für X , die direkte Bindung,

X_2 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

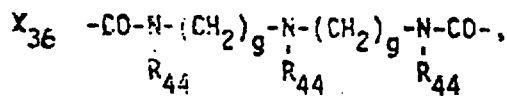
(Siehe Formeln Seite 96 ff.)

65

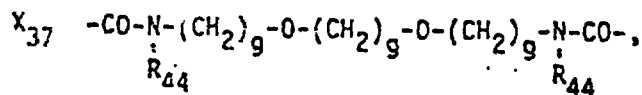


(Fortsetzung)

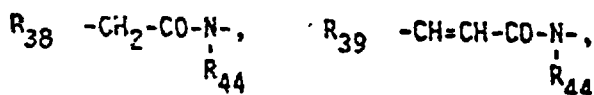
5



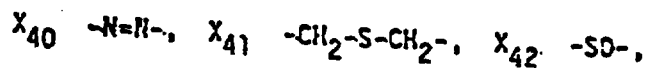
10



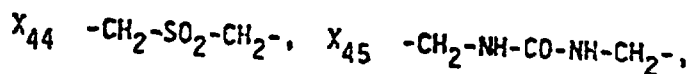
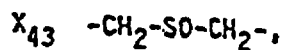
15



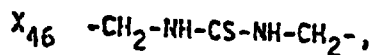
20



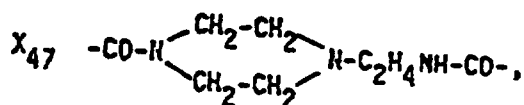
25



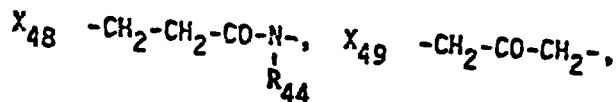
30



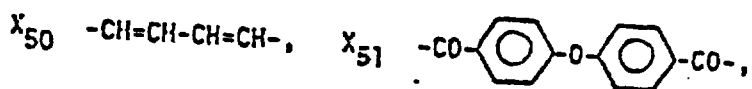
35



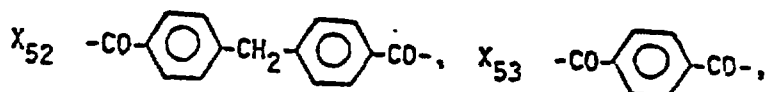
40



45



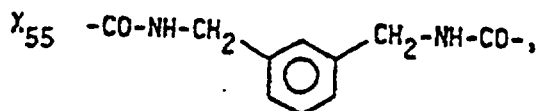
50



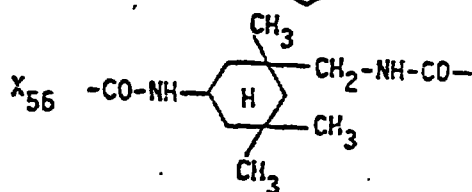
55



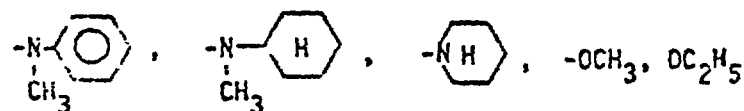
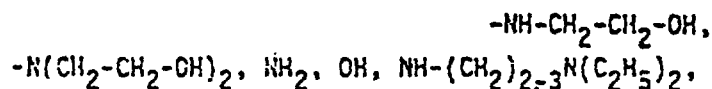
60



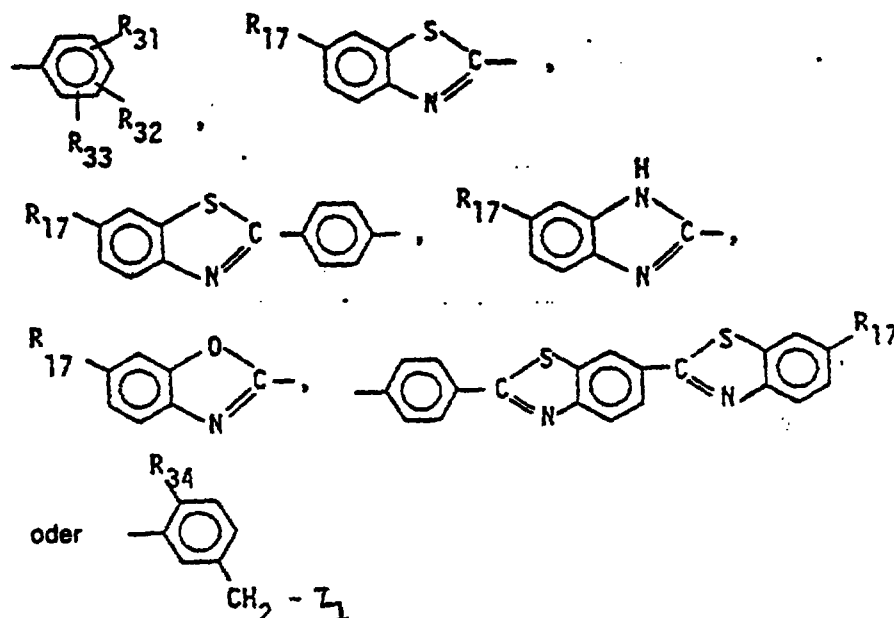
65



R_{42} unabhängig voneinander Halogen, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy,
 R_{43} unabhängig voneinander einen geradkettigen oder verzweigten (1-4C)-Alkylrest,
 R_{44} unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl,
 R_{45} unabhängig voneinander Halogen,



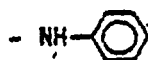
g unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4,
 X falls die Ringe D_2 und/oder D_3 substituiert sind, insbesondere in ortho-Stellung zu den beiden
 Azobrücken, für die direkte Bindung X_1 oder für X_2 , X_{14} , X_{21} , X_{32} , X_{34} oder X_{40} steht,
 R_8 und R_9 unabhängig voneinander Wasserstoff, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy,
 R_{100} einen Rest $-(CH_2)_v-Z_1$,



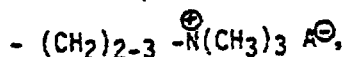
R_{17} unabhängig voneinander H oder Methyl,
 R_{18} und R_{19} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy,
 R_{20} H, Methyl, Äthyl, Phenyl, Benzyl oder Cyclohexyl,
 R_{21} einen der Reste T_1 oder



R_{22} einen Rest der Formel $-R_1'-NH-R_0'$, Wasserstoff, einen gegebenenfalls durch Phenyl
 substituierten (1-4C)-Alkylrest, $-(CH_2)-CN$, $-(CH_2)_v-Z_1$, $-(CH_2)_2-OH$, $-(CH_2)_2OCH_3$ oder



R_{23} (1-4C)-Alkyl oder Phenyl,
 R_{24} unabhängig voneinander Wasserstoff, (1-4C)-Alkyl, $-(CH_2)_{2-3}-OCH_3$, $-(CH_2)_2-OH$, $-(CH_2)_{2-3}-N(CH_3)_2$ oder



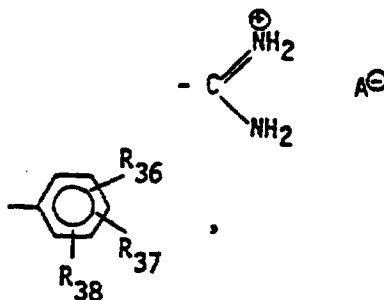
R₂₅ OH oder NH₂,
 R₂₆ (1-4C)-Alkyl oder —COR₃₅,
 R₂₇ Wasserstoff,

5

10

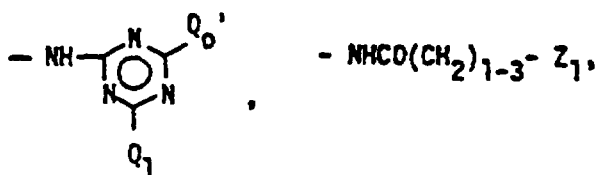
oder

15



R₂₈ in einer der Stellungen 3, 4, 5, 6 oder 7 unabhängig voneinander Wasserstoff,

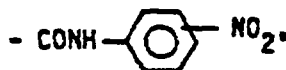
20



25

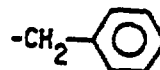
—SO₂—NH—V₀—Z₁, —CONH—V₀—Z₁, —CONHNH₂, —NH—V₀—Z₁, —CH₂—Z₁, —NHNHCOCH₂—Z₁
 oder

30



35

R₂₉ (1-4C)-Alkyl,



40

oder —(CH₂)₂—CN,

R₃₀ (1-4C)-Alkyl oder —(CH₂)_v—Z₁,

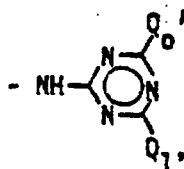
v unabhängig voneinander 1, 2, 3, 4, 5 oder 6,

R₃₁ und R₃₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (1-4C)-Alkyl, (1-4C)-Alkoxy, NO₂ oder CN,

45

R₃₃ Wasserstoff,

50



55

—NHCO—(CH₂)₂₋₃—Z₁, —SO₂—NH—(CH₂)₂₋₃—Z₁ oder —CONH—V₀—Z₁,

R₃₄ (1-4C)-Alkoxy,

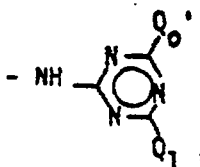
R₃₅ —O—R₃₆, —NH₄₀R₄₁ oder —NH—V₀—Z₁,

R₃₆ und R₃₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (1-4C)-Alkyl, (1-4C)-Alkoxy, —NO₂ oder —NH₂,

60

R₃₈ Wasserstoff, —CONH—V₀—Z₁, —SO₂NH—V₀—Z₁, —NHCO(CH₂)₂₋₃—Z₁ oder

65



R_{39} (1-4C)-Alkyl,
 R_{40} und R_{41} unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl,
 R_{21a} H, OH, Halogen, (1-4C)-Alkyl, (1-4C)-Alkoxy, CN, $-\text{CONH}_2$, $-\text{NHCO}(1-4\text{C})\text{-Alkyl}$, $-\text{NHCONH}_2$,
 COOH oder $-\text{SO}_3\text{H}$,
 5 R_{22a} H, Halogen, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy und die Reste R_{21a} und R_{22a} paraständig zueinander stehen,
 R_{23a} unabhängig voneinander H, OH, Halogen, CN, (1-4C)-Alkyl, (1-4C)-Alkoxy, $-\text{COOH}$ oder $-\text{SO}_3\text{H}$,
 U die direkte Bindung, $-(\text{CH}_2)_{1-3}$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{NHCONH}-$, $-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2-$,
 10 $-\text{CONH}-$, $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{NHCO}-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{O}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$,
 t 0 oder 1,
 R_{2a} H, OH oder NH_2 ,
 R_{1a} Wasserstoff,

15 $-\text{NR}_5' - \text{Q}_{10}' - \text{NR}_{11}'\text{R}_{12}'$,
 $-\text{NR}_5' - \text{Q}_{10}' - \text{NR}_{13}'\text{R}_{14}'\text{R}_{15}' \text{A}^\ominus$,

20 $-\text{NR}_5' \text{COCH}_2 \text{NR}_{11}'\text{R}_{12}'$, $-\text{NR}_5' \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{Q}_{10}' \\ \text{N} \end{array} \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{Q}_1 \end{array}$,

25 $-\text{NR}_5' - \text{COCH}_2 \text{NR}_{13}'\text{R}_{14}'\text{R}_{15}' \text{A}^\ominus$ oder
 $-\text{CO} - \text{Q}_{10}' - \text{N}(\text{CH}_3)_2 - (\text{CH}_2)_{1-4} - \text{Z}_1 \text{A}^\ominus$,
 $\text{Q}_{10}' - (\text{CH}_2)_{2-6} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{oder} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 -$,

30 $\text{W}_0' - \text{NH} -$, $-\text{NHCONH} -$, $-\text{NHCO} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{NH} -$,

35 $-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{2-3} - \text{CONH} -$, $-\text{NHCO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} - \text{NH} -$,

$-\text{NH} - \text{CO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} - \text{NH} -$ oder $\text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{Q}_1 \end{array}$

K_1' einen Rest der Formel aa), aa₁), aa₂), aa₃), aa₄), aa₅), aa₆), aa₇), aa₈), aa₉), aa₁₀), aa₁₁), aa₁₂),
 oder

45 $\text{aa}_{13})$ oder

50

55 $\text{aa}_{14})$

60

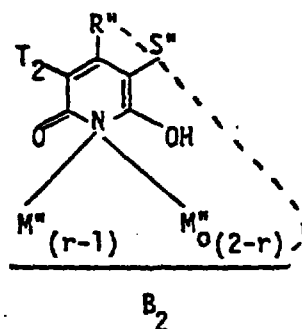
und KK einen Rest der Formel aa₁), aa₂), aa₃), aa₄), aa₅), aa₆), aa₇), aa₈), aa₉), aa₁₀), aa₁₁), aa₁₂), aa₁₃),
 oder aa₁₄) bedeuten,

65 Gemische der Verbindungen der Formel II, deren Säureadditionssalze oder Salze von Säuren sowie 1 : 1-
 oder 1 : 2-Metallkomplexe davon, mit der Massgabe, dass

α.) die Monoazoverbindungen b' der Formel II eine und vorzugsweise zwei und, falls die Dis- und Polyazoverbindungen der Formel II von sulfonsäuregruppenfrei sind [Formeln c₁), c₂), d₃), d₄)], sie mindestens zwei wasserlöslich machende kationische oder mindestens zwei protonierbare basische Gruppen oder mindestens eine kationische und mindestens eine protonierbare Gruppe enthalten und, falls die Verbindungen der Formel II Sulfogruppen enthalten, die Anzahl der kationischen und/oder protonierbaren basischen Gruppen die Anzahl der Sulfogruppen und die eventuell zusätzlich vorhandenen —COOH-Gruppen um mindestens 1 übersteigt und

β.) falls r für 2, S' für Wasserstoff, R₀' für Wasserstoff stehen, R₁' verschieden ist von Alkylen, T₁ verschieden von CN und der Rest M' von Sulfonsäuregruppen frei.

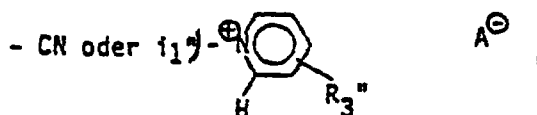
3. Basische Verbindungen gemäss Anspruch 1 in einer der möglichen tautomeren Form der Formel



(III)

25 worin

R' Methyl oder Phenyl,
T₂ unabhängig voneinander



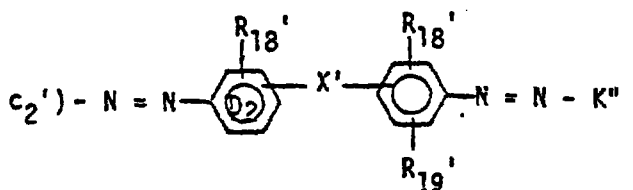
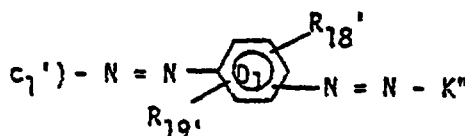
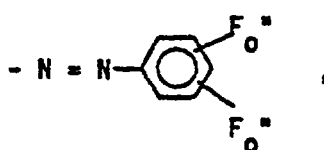
35 M' unabhängig voneinander —R₁'—NH—R₀'.

M₀' unabhängig voneinander —R₁'—NH—R₀'. Wasserstoff, CH₃, —C₂H₅, Benzyl, —(CH₂)₂₋₃ —NR₁₃'R₁₄' oder —(CH₂)₂₋₃—NR₁₃'R₁₄'R₁₅' A[⊖].

S' falls r für 2 steht,

a) Wasserstoff,

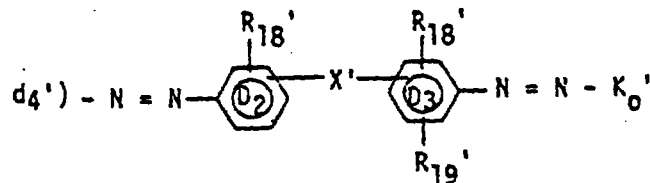
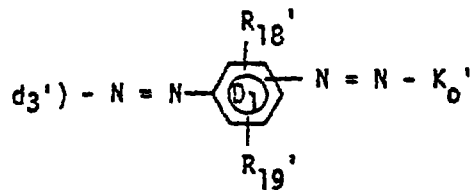
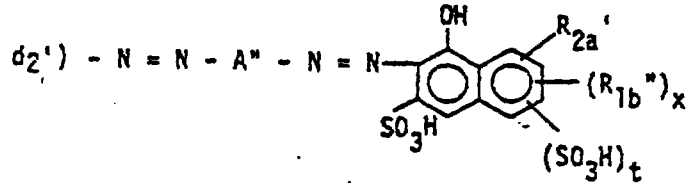
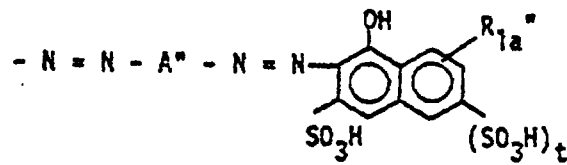
b') einen Rest der Formel



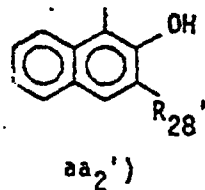
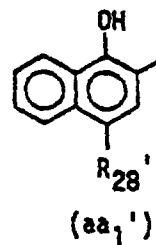
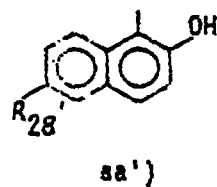
bedeutet,

65 oder S' falls r für 1 steht,

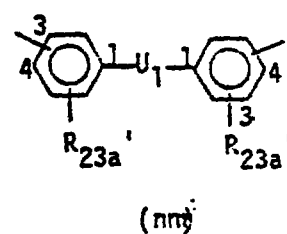
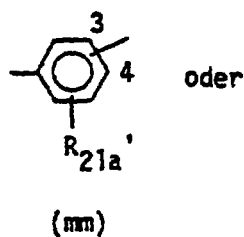
d₁') einen Rest der Formel



bedeutet, worin
K₀' einen Rest der Formel



A'' unabhängig voneinander einen Rest der Formel

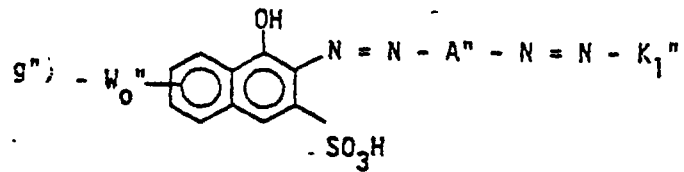


wobei der Rest (nm) über die Positionen 1, 3 oder 1,4 verknüpft ist und der Rest (nm) über die Positionen 3,3 ; 3,4 ; oder 4,4 gebunden ist,

R_{1b}'' falls x für 1 steht, einen Rest der Formel

e'') $-N = N - K_1''$

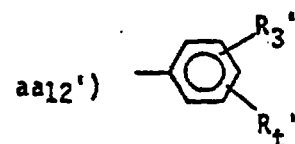
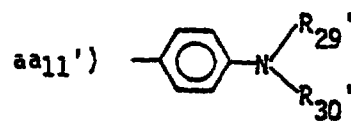
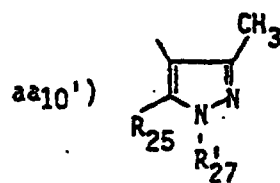
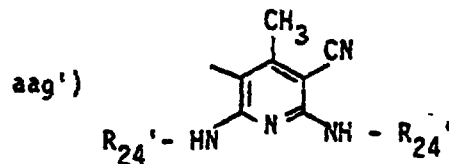
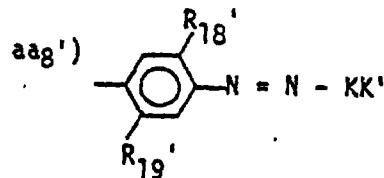
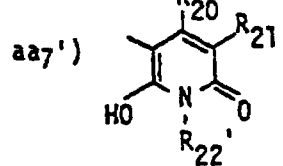
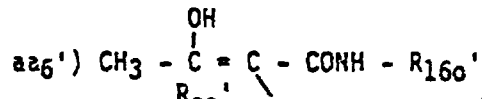
f'') $-N = N - A'' - N = N - K_1''$



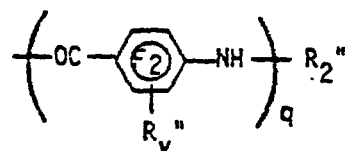
K'' einen Rest der Formel

aa₄') B_2 , worin r 1 oder 2 ist,

aa₅') ein Phenol,

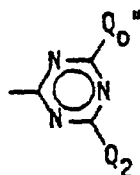


R_1'' 1,2-Aethylen, 1,3-Propylen oder meta- oder para-Phenylen,
 R_0'' einen Rest der Formel

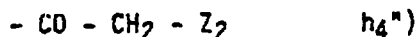


(1c)

R_v Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten,
 R_2 unabhängig voneinander steht für einen Rest der Formel

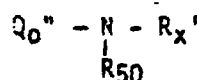


h_1'') oder



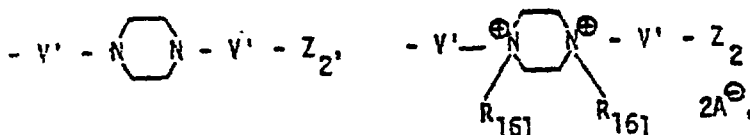
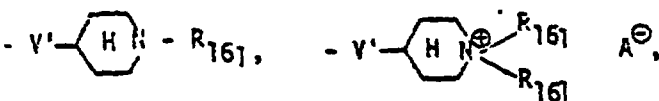
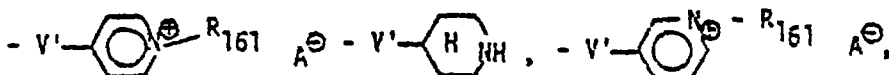
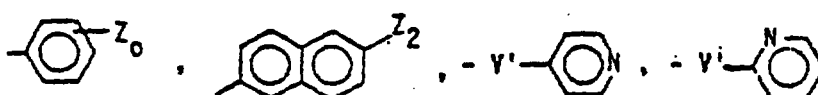
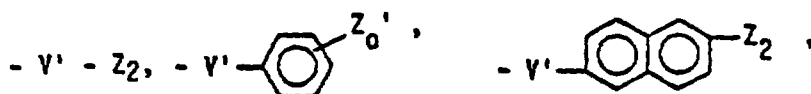
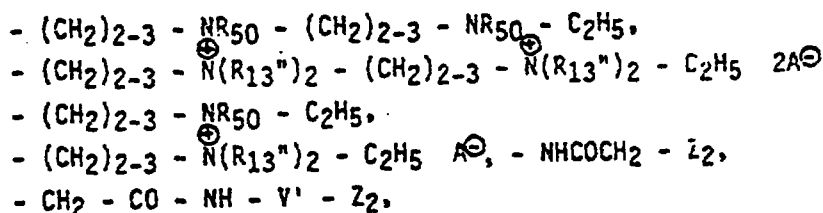
oder auch für Wasserstoff, worin R_3'' Wasserstoff oder Methyl,

Q_2 Chlor, OH, $-\text{NH}_2$, Mono (1-2C)-alkylamino, OCH_3 , Monohydroxy (2-4C)-alkylamino, Bis [hydroxy(2-4C)-alkyl] amino oder Q_0'' und

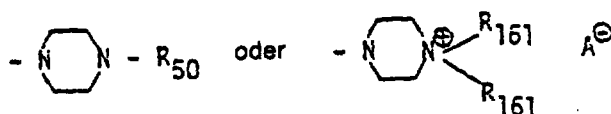


bedeuten, worin

R_x' einen der Reste der Formeln



oder R_x' und R_{50} zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Rest

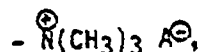


bilden können,

R_{161} Methyl oder Äthyl,

V' unabhängig voneinander einen (1-4C)-Alkylrest,

$\text{Z}_0' - \text{N}(\text{CH}_3)_2$.



oder einen Rest $-\text{CONH}-\text{V}_0'-\text{Z}_2$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{V}_0'-\text{Z}_2$, $-\text{CO}-\text{V}_0'-\text{Z}_2$, $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{V}_0'-\text{Z}_2$, $-\text{V}_0'-\text{Z}_2$
 5 oder $-\text{NHNHCOCH}_2-\text{Z}_2$ und

V_0' für einen (1-4C)-Alkylrest steht,

R_{50} Wasserstoff oder Methyl,

Z_2 unabhängig voneinander einen Rest $-\text{NR}_{11}''\text{R}_{12}''$ oder

10



R_{11}'' und R_{12}'' unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,

R_{13}'' und R_{14}'' unabhängig voneinander Methyl oder Äthyl,

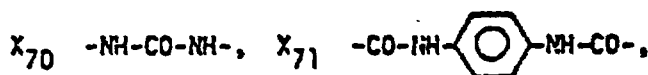
15

R_{15}'' Methyl, Äthyl oder Benzyl bedeuten,

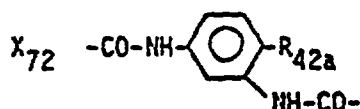
die Reste R_{11}'' und R_{12}'' zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Morpholin-, Piperazin- oder N-Methylpiperazinring, die Reste R_{13}'' , R_{14}'' und R_{15}'' zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Pyridin- oder α - oder β -Picolinring oder einen N-Methylmorpholin-, N-Methylpiperidin-, N-Methylpiperazin oder N,N'-Dimethylpiperazinring bilden können,

20

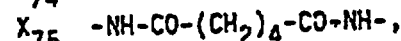
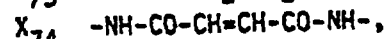
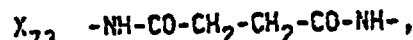
worin
 F_0'' unabhängig voneinander Wasserstoff, NO_2 , Chlor, Methyl, Methoxy oder Chlorphenoxy,
 X' falls die Ringe D_2 und D_3 unsubstituiert sind, für $\text{X}_1, \text{X}_5, \text{X}_6, \text{X}_7, \text{X}_{10}, \text{X}_{11}, \text{X}_{12}, \text{X}_{18}, \text{X}_{17}, \text{X}_{22}, \text{X}_{25},$
 $\text{X}_{26}, \text{X}_{27}, \text{X}_{30}, \text{X}_{31}, \text{X}_{49}, \text{X}_{50}, \text{X}_{51}, \text{X}_{52}, \text{X}_{53}, \text{X}_{54}, \text{X}_{56}, \text{X}_{59}, \text{X}_{62}, \text{X}_{63}, \text{X}_{64}, \text{X}_{101}$ ($\text{R}_{43} = -(\text{CH}_2)_{1-2}$),
 $\text{X}_{103}(\text{R}_{43} = -(\text{CH}_2)_{1-2})$ und $\text{R}_{45} = -\text{NH}-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{X}_{104}(\text{R}_{44} = \text{H}, \text{ g} = 2 \text{ oder } 3)$,
 25 $\text{X}_{106}(\text{R}_{43} = -(\text{CH}_2)_{1-3})$,



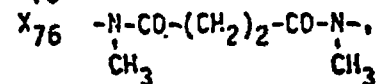
30



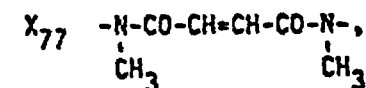
35



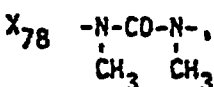
40



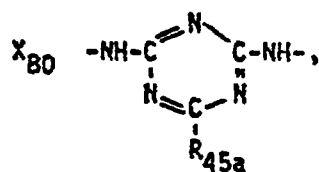
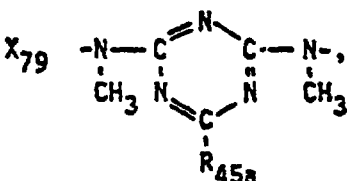
45



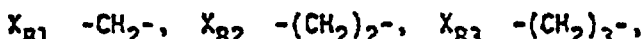
50



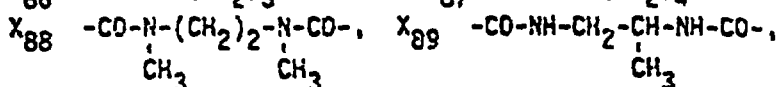
55

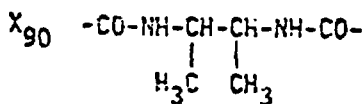


60



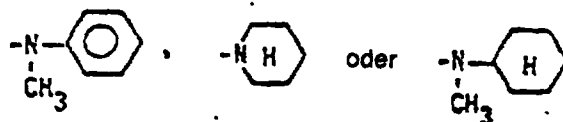
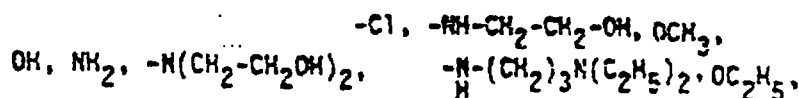
65





steht,

R_{42a} unabhängig voneinander Wasserstoff, $-\text{Cl}$, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{OCH}_3$ und
 R_{45a} unabhängig voneinander

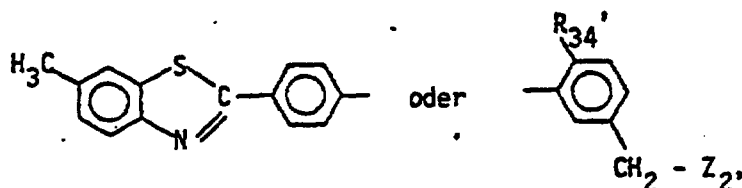
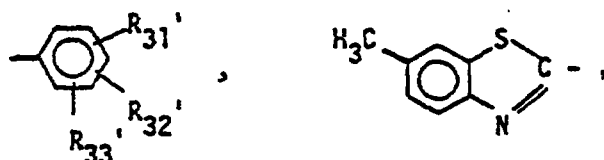


bedeuten,

oder

X, falls die Ringe D_2 und D_3 substituiert sind, insbesondere in ortho-Stellung zu den beiden
 Azobrücken durch Chlor, Methyl oder Methoxy X für die direkte Bindung X_1 , X_{40} , X_{70} , X_{71} , X_{80} , X_{81} ,
 X 82 oder X 85 steht,

R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Aethyl, Aethoxy oder Butyl,
 R_{160} einen Rest $-(\text{CH}_2)_v-\text{Z}_2$,

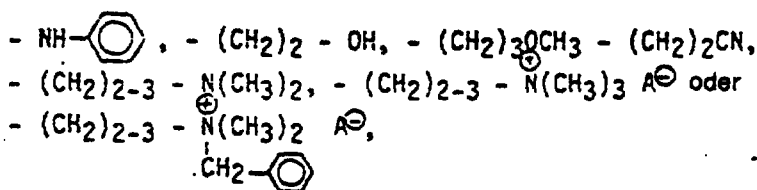


v' 2, 3 oder 4

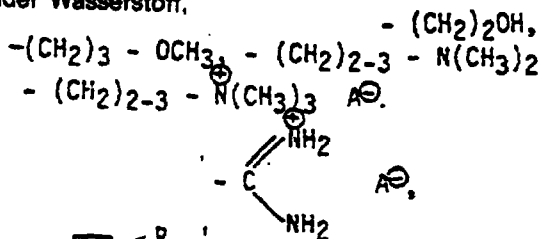
R_{18}' und R_{19}' unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 oder OC_2H_5 ,
 R_{20}' Methyl oder Phenyl,

R_{21}' einen der Reste von T_2

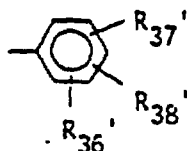
R_{22}' einen Rest $-\text{R}_1''-\text{NH}-\text{R}_0''$, Wasserstoff, Methyl, Aethyl, Benzyl, Phenyläthyl,



R_{24}' unabhängig voneinander Wasserstoff,

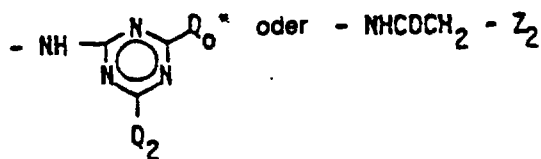


R_{27}' Wasserstoff,



R_{28}' unabhängig voneinander

5



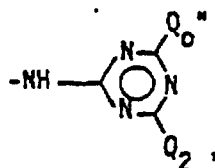
10



15

R_{29}' CH_3 , C_2H_5 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$ oder Benzyl,
 R_{30}' CH_3 , C_2H_5 oder $-(\text{CH}_2)_v-Z_2$,
 R_{31}' und R_{32}' unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy,
 NO_2 oder CN ,
 R_{33}' Wasserstoff,

20



25

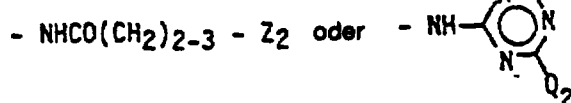
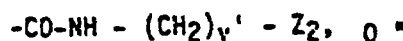


R_{34}' Methoxy oder Äthoxy,

R_{36}' und R_{37}' unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy,

R_{38}' Wasserstoff,

30



35

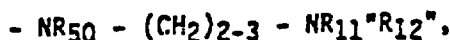
R_{21a}' H , Cl , CH_3 , OH , OCH_3 , C_2H_5 oder OC_2H_5 ,

R_{22a}' unabhängig voneinander H , Cl , CH_3 , OH oder OCH_3 ,

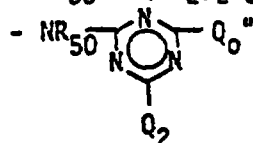
U_1 die direkte Bindung, $-NHCO-$ oder $-NHCONH-$,

40

R_{1a}'' Wasserstoff,



45

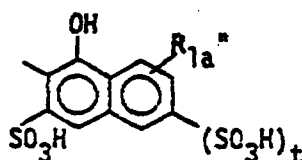


50

W_0'' $-NH-$, $-NH-CO-CH=CH-CONH-$ oder $-NHCO(CH_2)_2CONH-$,

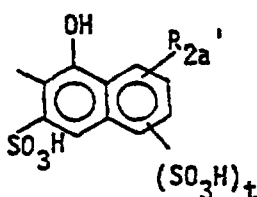
K_1'' einen Rest der Formel aa_1' , aa_2' , aa_3' , aa_4' , aa_5' , aa_6' , aa_7' , aa_8' , aa_9' , aa_{10}' , aa_{11}' ;
 aa_{12}') oder einen Rest der Formel

55



aa_{13}') oder

60



aa_{14}')

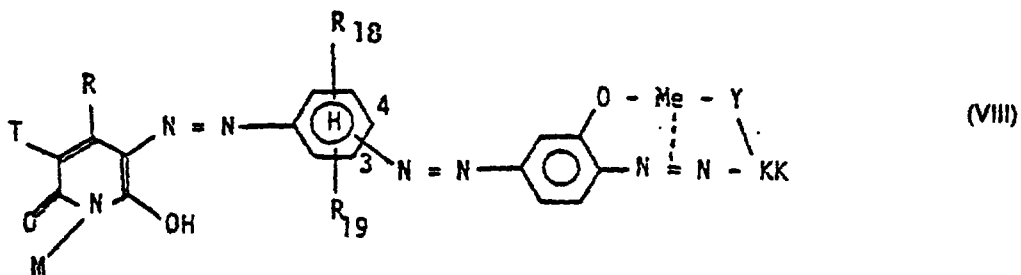
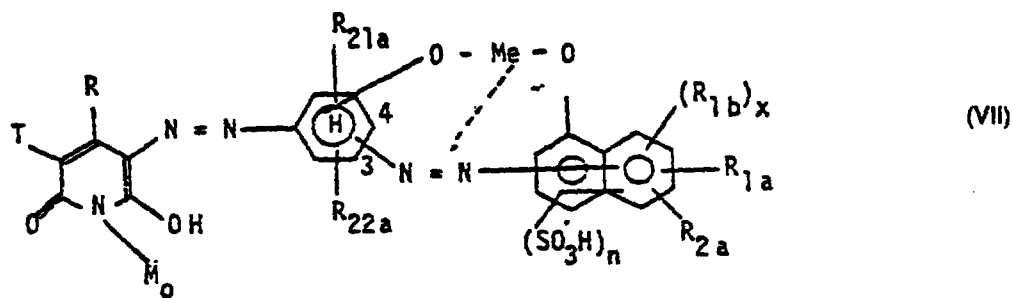
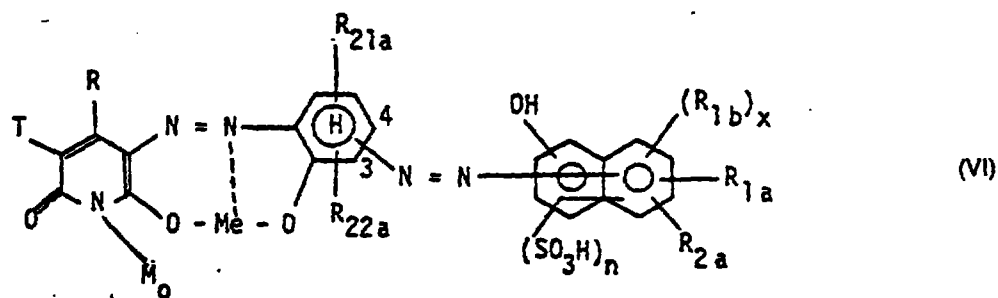
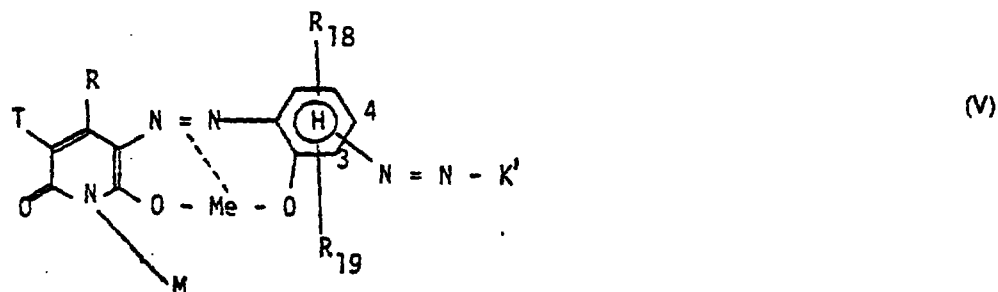
65

und KK' einen Rest der Formel aa'), aa₁'), aa₂'), aa₃'), aa₄'), aa₅'), aa₆'), aa₇'), aa₈'), aa₉'), aa₁₀'), aa₁₁'), aa₁₂'), aa₁₃'), aa₁₄') bedeuten,

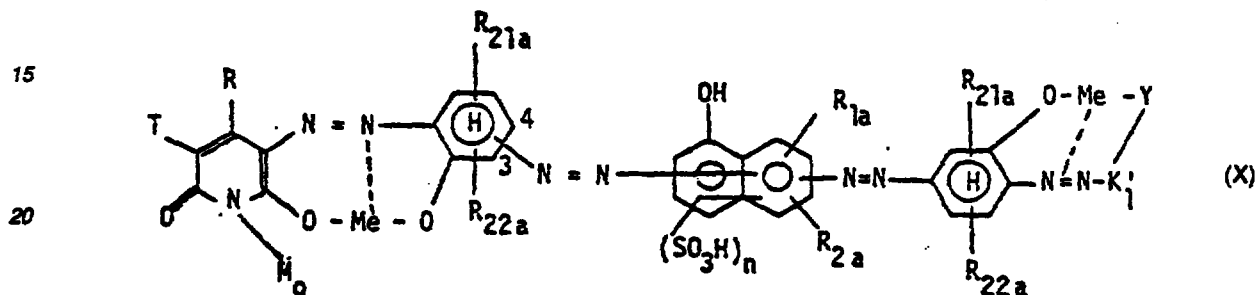
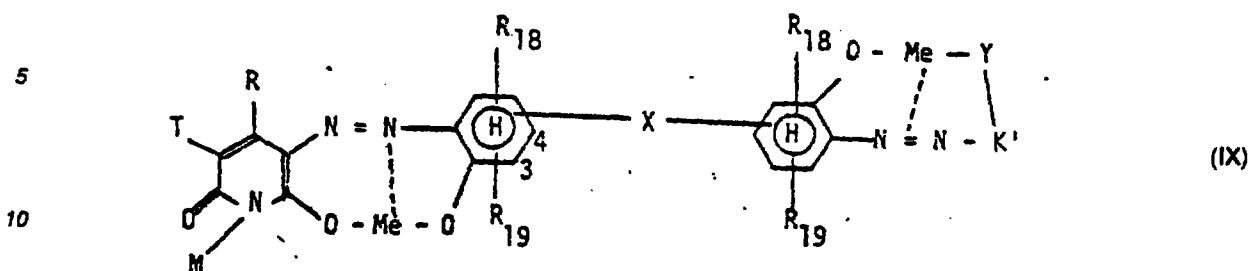
Gemische der Verbindungen der Formel III, deren Säureadditionssalze oder Salze von Säuren sowie 1 : 1- oder 1 : 2-Metallkomplexe davon, mit den zuvor genannten Bedingungen und der Massgabe, dass

β₂) falls r für 2, S" für Wasserstoff, R₀" für Wasserstoff stehen, R₁" verschieden ist von 1,2-Aethylen, T₁ verschieden von CN und der Rest M" von Sulfonsäuregruppen frei.

4. Metallkomplexverbindungen gemäss Anspruch 1 entsprechend den Formeln



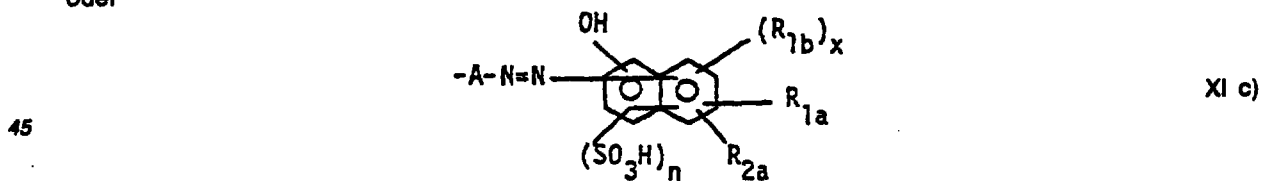
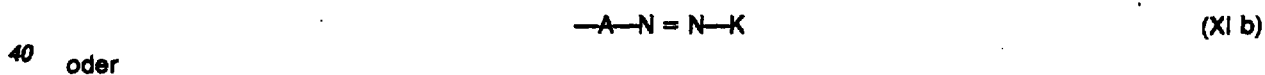
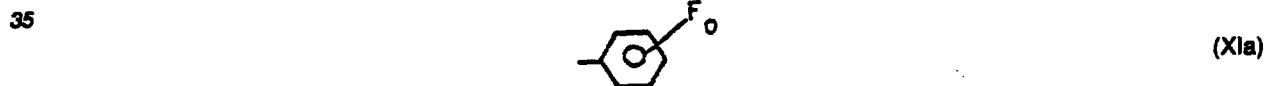
worin Y—O— oder —NH— bedeutet,



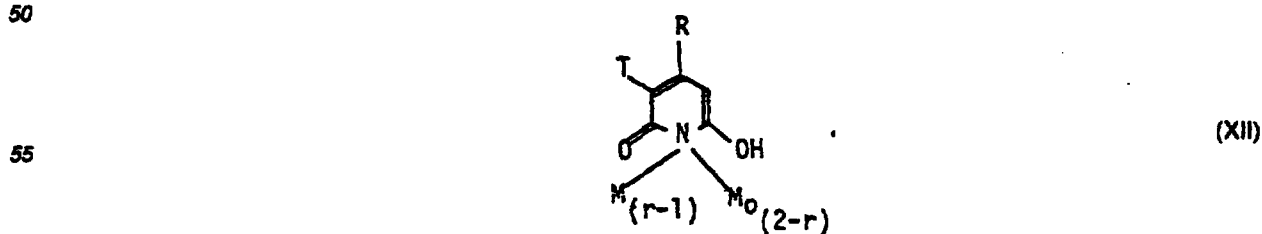
wobei die Azoreste in den Ringen H in 3- oder 4-Stellung gebunden sind, und
 25 Me ein Kupfer-, Chrom-, Kobalt-, Nickel- oder Manganatom für die 1 : 1-Komplexe, vorteilhaft ein Kupferatom und
 Me ein Chrom-, Kobalt- oder Eisenatom, vorteilhaft Eisenatom für die 1 : 2-Metallkomplexe bedeutet.
 5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, worin S verschieden von Wasserstoff ist, dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazoverbindung aus einem
 30 Amin der Formel



worin DD einen Rest



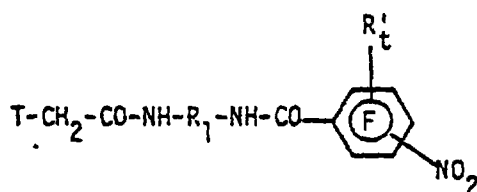
bedeutet, mit einer Verbindung der Formel



kuppelt, und gewünschtenfalls die erhaltenen Verbindungen in die Metallkomplexe überführt.
 60 6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, worin S für Wasserstoff steht, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

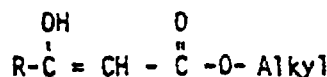


65 worin M₀₀ eine beliebige Schutzgruppe bedeutet, vorteilhaft, dass man eine Verbindung der Formel



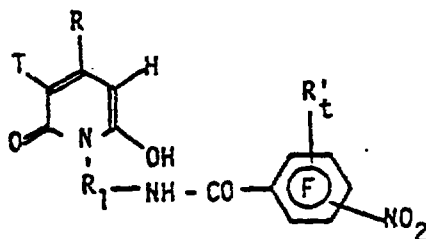
XXVII

worin R'_t Wasserstoff, Halogen, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy bedeutet, mit einem Essigsäurealkylester der Formel



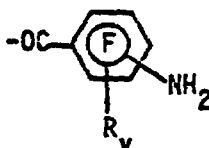
XXVIII

nach an sich bekannten Methoden zu einer Verbindung der Formel



XXIX

cyclisiert, und für Verbindungen, worin R_0 Wasserstoff bedeutet, diese Verbindung verseift, oder für Verbindungen, worin R_{00} einen Rest der Formel



XXa

bedeutet, die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert.

7. Verwendung der Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, worin S von Wasserstoff verschieden ist, zum Färben oder Bedrucken von Papier und Leder.

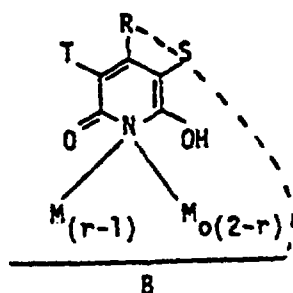
8. Verwendung der Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, worin S von Wasserstoff verschieden ist, zum Färben, Foulardieren oder Bedrucken von natürlicher oder regenerierter Cellulose sowie von Bastfasern, wie Hanf, Flachs, Sissal, Jute, Kokos oder Stroh.

9. Das gemäss Anspruch 7 gefärbte oder bedruckte Material.

10. Das gemäss Anspruch 8 gefärbte, foulardierte oder bedruckte Material.

Patentansprüche (für den Vertragsstaat AT)

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen bzw. Azoverbindungen, die in einer der möglichen tautomeren Form der Formel



(I)

entsprechen, worin

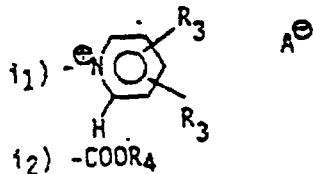
R unabhängig voneinander Wasserstoff, einen (1-4C)-Alkyl-, (5-6C)-Cycloalkyl- oder Phenylrest, Benzyl oder Phenyläthyl,

0 092 520

T unabhängig voneinander Wasserstoff,

1) -CN

5



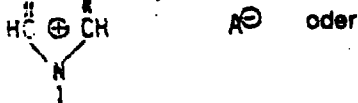
10

12) -COOR₄13) -CONR₅R₆

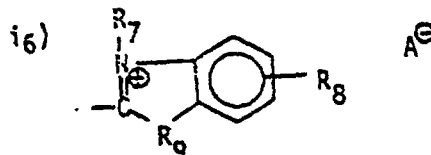
15

14) -SO₂NR₅R₆15) HC - N - R₇

20



25



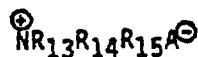
30

r 1 oder 2,

M unabhängig voneinander einen Rest -R₁-NH-R₀,

M₀ unabhängig voneinander einen Rest -R₁-NH-R₀, Wasserstoff, -NR₁₁R₁₂, (1-4C)-Alkyl, Hydroxy (2-4C)-alkyl, (1-4C)-Alkoxy-(1-4C)-alkyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (1-4C)-Alkyl substituiertes (5-6C)-Cycloalkyl, Phenyl (1-3C)-alkyl, -V₁-NR₁₃R₁₄ oder -V₂-

35



40

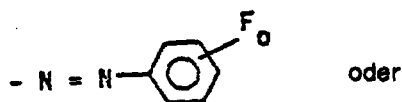
A[⊖] ein Anion, bedeuten,

S falls r für 2 steht,

a) Wasserstoff,

b) einen Rest der Formel

45



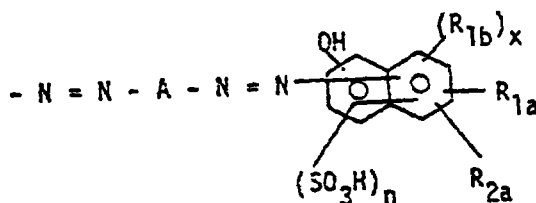
50

c) -N=N-A-N=N-K und F₀ einen in der Azochemie üblichen Substituenten, vorzugsweise Halogen, NO₂, NH₂, Alkyl, Alkoxy, CN, Trifluoralkyl, Phenyl, Anilin, Benzoyl, Carbamoyl, Phenoxy, Halogenphenoxy, Dihalogenphenoxy, Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Alkylsulfonylamine, Di-N-alkylaminosulfonyl oder Alkylsulfonyl, bedeuten oder, falls r für 1 steht,

55

d) einen Rest der Formel

60



65 bedeutet, worin

n 0, 1 oder 2,

x 0 oder 1,

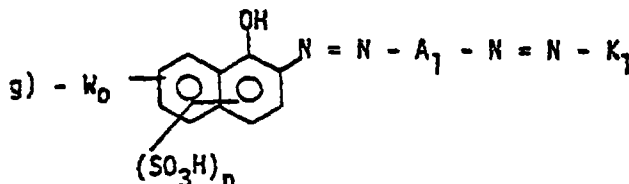
A unabhängig voneinander den Rest einer Tetrazokomponente,

K den Rest einer beliebigen, vorzugsweise sulfonsäuregruppenfreien Diazo- oder Kupplungskomponente aus der Reihe Pyrazolon-5, 5-Aminopyrazol, Ahilin, Phenol, Acetoacetylalkyl- oder -arylamid, Barbitursäure, Dimedon, Dimedoncarbonsäureester, Pyridon (z. B. des Restes B, worin r 1 oder 2 ist) oder 2,6-Diaminopyridin,

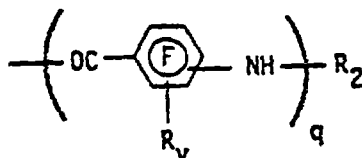
R_{1b}, falls x für 1 steht, einen Rest der Formel

e) $-\text{N}=\text{N}-\text{K}_1$

f) $-\text{N}=\text{N}-\text{A}_1-\text{N}=\text{N}-\text{K}_1$



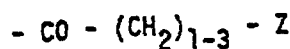
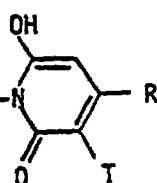
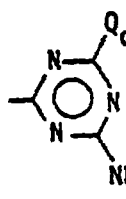
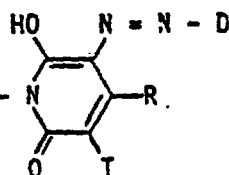
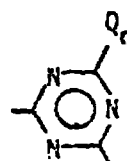
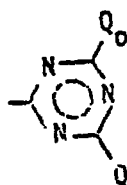
K₁ einen Rest K oder ein α - oder β -Naphthol, ein α - oder β -Aminonaphthalin oder ein Aminonaphthol, R₁ unabhängig voneinander einen gegebenenfalls durch ein oder 2 Heteroatome unterbrochenen Alkyl- oder Alkenylenrest, einen Phenylen- oder Cyclohexylenrest, R₀ oder einen Rest der Formel



q 0 oder 1 und

R_V Wasserstoff, Halogen, Nitro, (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy, bedeuten,

R₂ steht für einen Rest der Formel



oder auch für Wasserstoff, worin

D unabhängig voneinander den Rest einer Diazokomponente, die durch in der Azochemie übliche Substituenten substituiert sein kann, vorzugsweise einen Rest

5

10

15

20

25

30

35

40

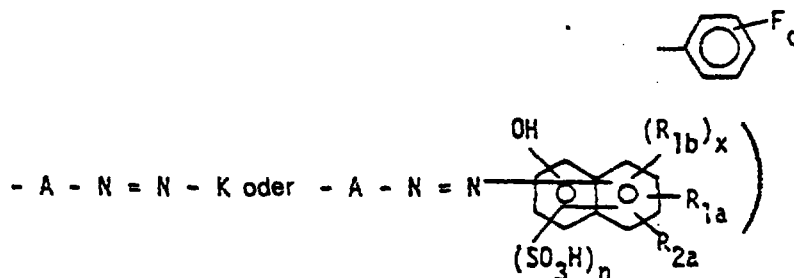
45

50

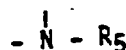
55

60

65



R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen (1-4C)-Alkylrest, $-NR_5R_6$ oder $-CONR_5R_6$,
 R_4 unabhängig voneinander (1-6C)-Alkyl oder Phenyl-(1-3C)-alkyl,
 R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl,
 R_7 unabhängig voneinander (1-4C)-Alkyl,
 R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl,
 R_9 unabhängig voneinander $-S-$, $-O-$ oder



R_{10} unabhängig voneinander einen (2-6C)-Alkylrest oder

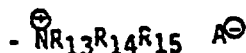


wobei das mit * bezeichnete Atom am $-NR_5-$ Rest gebunden ist,

Q_0 einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Aminrest, in welchen das N-Atom an das C-Atom des Triazinylrestes gebunden ist,

Q Halogen, OH, NH_2 , (1-4C)-Alkoxy, Phenyl oder Q_0 ,

Z unabhängig voneinander einen Rest der Formel $-NR_{11}R_{12}$ oder



R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes (1-6C)-Alkyl, durch OH, CN oder Halogen substituiertes (2-6C)-Alkyl, Phenyl-(1-3C)-Alkyl, dessen Phenylrest durch 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe Chlor, (1-4C)-Alkyl und (1-4C)-Alkoxy substituiert sein kann, unsubstituiertes oder durch 1 bis 3 (1-4C)-Alkylgruppen substituiertes (5-6C)-Cycloalkyl,

R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R_{11} und R_{12} , wobei einer der Reste R_{13} und R_{14} und vorzugsweise beide Reste von Wasserstoff verschieden sind,

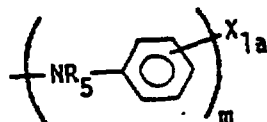
R_{15} unabhängig voneinander einen gegebenenfalls durch Phenyl substituierten (1-4C)-Alkylrest,

V_1 unabhängig voneinander (1-6C)-Alkylen oder (2-6C)-Alkenylen, unabhängig voneinander (2-6C)-Alkylen oder

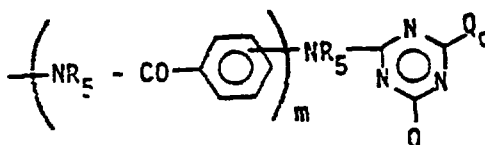
V_2 (2-6C)-Alkenylen bedeuten,

die Reste R_5 und R_6 bzw. R_{11} und R_{12} , bzw. R_{13} und R_{14} zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen gesättigten heterocyclischen Ring und R_{13} , R_{14} und R_{15} zusammen mit dem an sie gebundenen N-Atom einen Pyridinring oder einen gesättigten heterocyclischen Ring bilden können und der Pyridin- und der heterocyclische Ring durch eine, zwei oder drei (1-4C)-Alkylgruppen substituiert sein können,

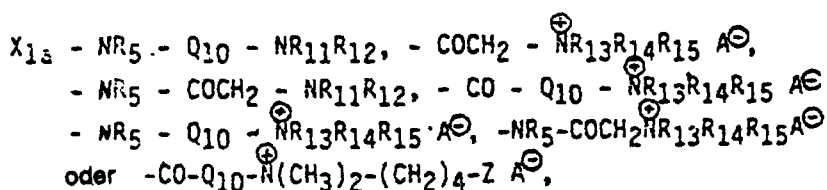
R_{16} Wasserstoff,



oder



wobei für $x = 1$, R_{1a} Wasserstoff bedeutet,



m 0 oder 1,
 Q_{10}



oder lineares oder verzweigtes (2-6C)-Alkylen,

R_{2a} Wasserstoff oder, wenn R_{1a} für Wasserstoff und R_{1b} für einen Rest der Formel e) oder f) steht, auch OH, NH_2 , (1-4C)-Alkylcarbonylamino, Benzoylamino oder Phenylamino, deren Phenylrest durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Halogen, NO_2 , NH_2 (1-4C)-Alkyl und (1-4C)-Alkoxy substituiert sein kann,

A_1 unabhängig voneinander den Rest einer Tetrazokomponente oder den Rest einer Diazo-/Kupplungskomponente und

W_0 ein zweiwertiges Brückenglied bedeuten,

Gemische der Verbindungen der Formel I, deren Säureadditionssalze oder Salze von Säuren sowie Metallkomplexe, wie 1:1- oder 1:2-Metallkomplexe davon, mit der Massgabe, dass sie,

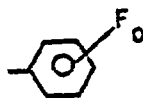
a) falls die Monoazoverbindungen b) der Formel I sulfogruppenfrei sind, eine und und vorzugsweise zwei und, falls die Dis- und Polyazoverbindungen der Formel I sulfogruppenfrei sind, mindestens zwei wasserlöslich machende kationische oder mindestens zwei wasserlöslichmachende protonierbare basische Gruppen oder mindestens eine kationische und mindestens eine protonierbare basische Gruppen enthalten und, falls die Verbindungen der Formel I Sulfogruppen enthalten, die Anzahl der kationischen und/oder protonierbaren basischen Gruppen die Anzahl der Sulfogruppen und der eventuell zusätzlich vorhandenen anionischen Gruppen um mindestens 1 übersteigt, und

b) falls r für 2, S für Wasserstoff und R_0 für Wasserstoff stehen, R_1 verschieden ist von Alkylen, T verschieden von CN und der Rest M von Sulfonsäuregruppen frei, dadurch gekennzeichnet, dass man falls S verschieden von Wasserstoff ist, die Diazoverbindung aus einem Amin der Formel



XI,

worin DD einen Rest

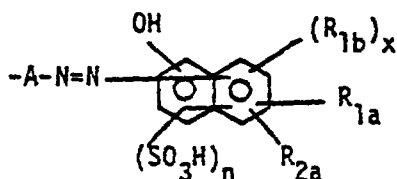


XI a)



XI b)

oder

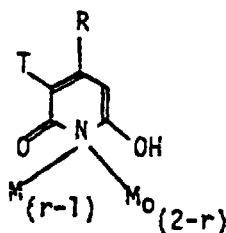


XI c)

bedeutet, mit einer Verbindung der Formel

0 092 520

5



XII

10

kuppelt, und gewünschtenfalls die erhaltenen Verbindungen in die Metallkomplexe überführt, oder, falls S' Wasserstoff bedeutet, eine Verbindung der Formel

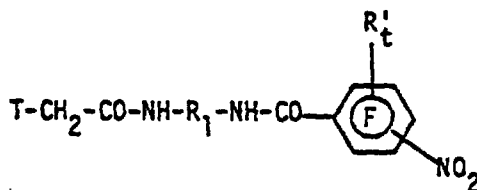


XXVI,

15

worin M_{00} eine beliebige Schutzgruppe bedeutet, vorteilhaft, dass man eine Verbindung der Formel

20

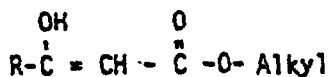


XXVII

25

worin R'_t Wasserstoff, Halogen (1-4C)-Alkyl oder (1-4C)-Alkoxy bedeutet, mit einem Essigsäurealkylester der Formel

30

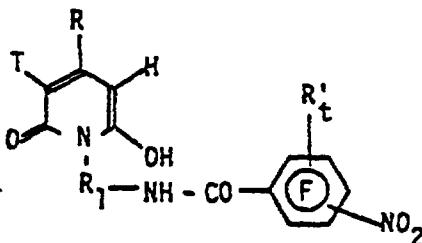


XXVIII

35

nach an sich bekannten Methoden zu einer Verbindung der Formel

40

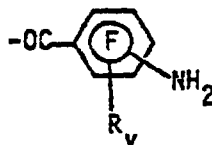


XXIX

45

cyclisiert, und für Verbindungen, worin R_0 Wasserstoff bedeutet, diese Verbindung verseift, oder für Verbindungen, worin R_{00} einen Rest der Formel

50



XXa

55

bedeutet, die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert.

2. Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexverbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, worin S von Wasserstoff verschieden ist, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I mit solchen metallabgebenden Verbindungen umsetzt, dass entweder 1:1 oder 1:2-Metallkomplexe erhalten werden.

3. Lagerstabile, flüssige Farbstoffpräparationen enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 in Form eines wasserlöslichen Säureadditionssalzes oder als quaternäres Ammoniumsalz.

4. Wasserlösliche, feste granuliert Farbstoffpräparate enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 in Form eines wasserlöslichen Säureadditionssalzes oder als quaternäres Ammonium-

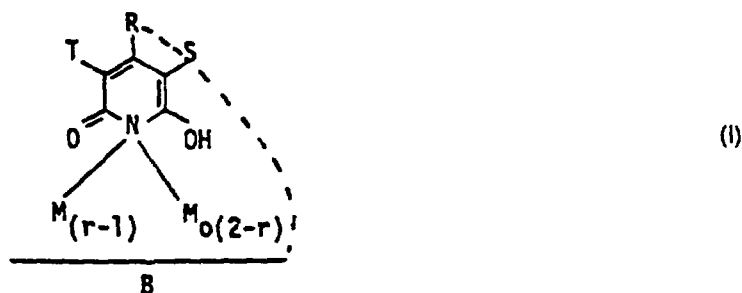
niumsalz.

5. Verwendung der Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 zum Färben oder Bedrucken von Papier und Leder.

6. Verwendung der Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 zum Färben, Foulardieren oder Bedrucken von natürlicher oder regenerierter Cellulose oder von Bastfasern, wie Hanf, Flachs, Sissal, Jute, Kokos oder Stroh.

Claims (for the Contracting States : BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE)

1. Basic and azo compounds, corresponding to one of the possible tautomeric forms of the formula

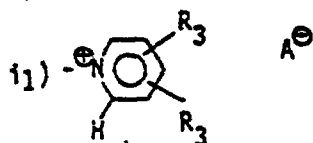


wherein

each R independently is hydrogen a (1-4C)-alkyl, (5-6C)-cycloalkyl or phenyl group, benzyl or phenylethyl,

each T independently is hydrogen,

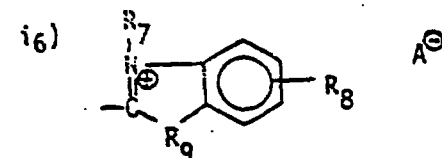
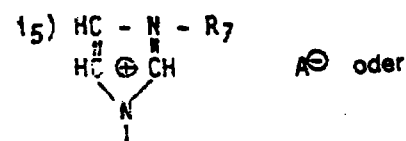
1) -CN



12) -COOR₄

13) -CONR₅R₆

14) -SO₂NR₅R₆



r is 1 oder 2,

each M independently is a group -R₁-NH-R₀,

each M₀ independently is a group R₁-NH-R₀, hydrogen, -NR₁₁R₁₂, (1-4C)-alkyl, hydroxy-(2-4C)-alkyl, (1-4C)-alkoxy-(1-4C)-alkyl, (5-6C)-cycloalkyl optionally substituted by 1 to 3 (1-4C)-alkyl groups,

phenyl-(1-3C)-alkyl, phenyl-(1-3C)-alkyl, -V₁-NR₁₃R₁₄ or -V₂-

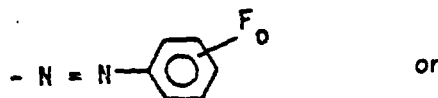


$A^{\ominus}$ is an anion,

S, when r stands for the number 2, is

- a) hydrogen,
- b) a group of formula

5



10

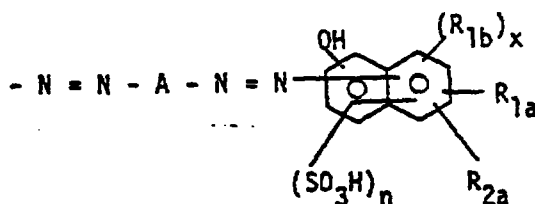
c) $-N=N-A-N=N-K$,

and F_0 is a substituent conventionally used in azo chemistry, preferably F_0 is halogen, NO_2 , NH_2 , alkyl, alkoxy, CN, trifluoroalkyl, phenyl, anilino, benzoyl, carbamoyl, phenoxy, halogenphenoxy, dihalogenphenoxy, alkylsulfonyl, phenylsulfonyl, alkylsulfonylamino, di-N-alkylaminosulfonyl or alkylsulfonyl, or S, when r stands for the number 1, is

15

d) a group of the formula

20



25

wherein

n is 0, 1 or 2,
x is 0 or 1,

each A independently is the residue of a tetrazo component,

30

K is the residue of a diazo or coupling component, preferably free from sulfonic acid groups, of the pyrazolon-5, 5-aminopyrazole, aniline, phenol, acetoacetylalkyl- or arylamide, barbituric acid, dimedone, dimedonecarboxylic acid ester or pyridone series e.g. the residue B, wherein r is 1 or 2, or 2,6-diaminopyridine,

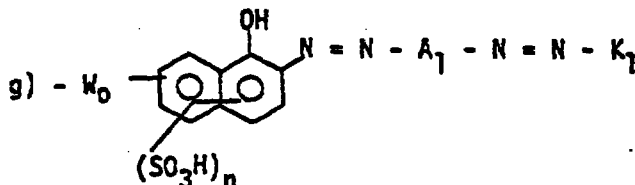
R_{1b} , when x stands for 1, is a group of the formula

35

e) $-N=N-K_1$,

f) $-N=N-A_1-N=N-K_1$,

40



45

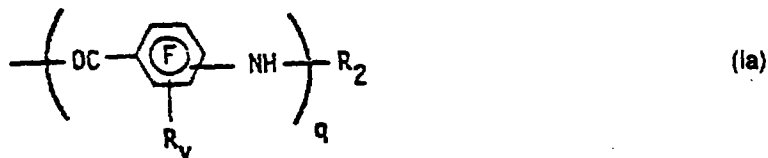
K_1 has one of the significances of the group K or is an α - or β -naphthol, an α - or β -aminonaphthalene or an aminonaphthol,

each R_1 independently is an alkylene- or alkenylene group optionally interrupted by 1 or 2 heteroatoms or a phenylene- or cyclohexylene group,

50

R_0 is a group of the formula

55



60

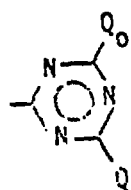
q is 0 or 1 and

R_v is hydrogen, halogen, nitro, (1-4C)-alkyl or (1-4C)-alkoxy,

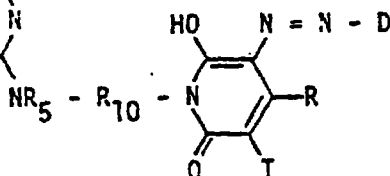
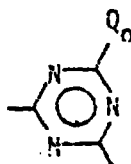
R_2 is a group of the formula

65

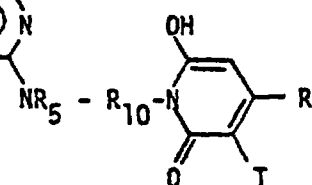
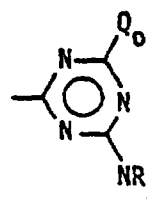
(See formula page 119)



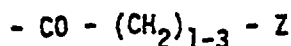
$h_1)$



$h_3)$ or



$h_2)$



$h_4)$

or hydrogen, wherein

each D independently is the residue of a diazo compound, which may be substituted by substituents conventionally used in the azo chemistry, preferably a group



each R_3 independently is hydrogen, (1-4C)-alkyl, $-NR_5R_6$ or $-CONR_5R_6$,

each R_4 independently is (1-6C)-alkyl or phenyl-(1-3C)-alkyl,

each R_5 and R_6 independently is hydrogen or (1-4C)-alkyl,

each R_7 independently is (1-4C)-alkyl,

each R_8 independently is hydrogen or (1-4C)-alkyl,

each R_9 independently is $-S-$, $-O-$ or



each R_{10} independently is an (2-6C)-alkylene group or



where the atom marked * is bound to the $-NR_5-$,

Q_0 is an aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or heterocyclic amino group, wherein the N-atom is bound at the C-atom of the triazinyl group,

Q is halogen, OH, $-NH_2$, (1-4C)-alkoxy, phenyl or Q_0 ,

each Z independently is a group of formula $-NR_{11}R_{12}$ or



each R_{11} and R_{12} independently is hydrogen, unsubstituted (1-6C)-alkyl, (2-6C) alkyl substituted by OH, CN or halogen, phenyl-(1-3C)-alkyl which may be substituted in the phenyl group by 1 to 3 substituents selected from chloro, (1-4C)-alkyl or (1-4C)-alkoxy, unsubstituted (5-6C)-cycloalkyl or (5-6C)-cycloalkyl substituted by 1 to 3 (1-4C)-alkyl groups,

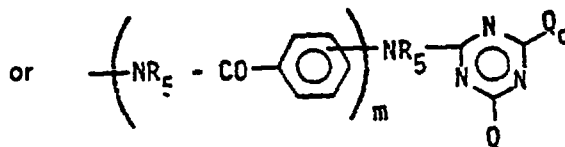
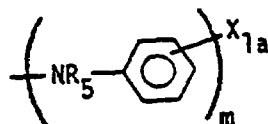
each R_{13} and R_{14} independently have one of the meanings of R_{11} and R_{12} , whereby one of the group R_{13} and R_{14} and preferably both groups are different from hydrogen,

each R_{15} independently is a (1-4C)-alkyl group optionally substituted by phenyl,

each V_1 independently is (1-6C)-alkylene or (2-6C)-alkenylene,

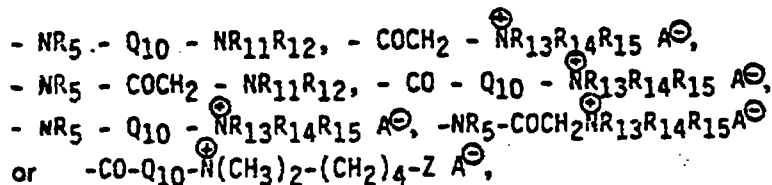
V_2 independently is (2-6C)-alkylene or (2-6C)-alkenylene, the groups R_5 and R_4 , R_{11} and R_{12} , R_{13} and R_{14} respectively may form together with the N-atom, to which they are attached a saturated heterocyclic ring and R_{13} , R_{14} and R_{15} may form together with the N-atom, to which they are attached a pyridine ring or a saturated heterocyclic ring and the pyridine and the heterocyclic ring may be substituted by one, two or three (1-4C)-alkyl groups,

R_{1a} is hydrogen,



wherein when x is the number 1, R_{1a} is hydrogen,

X_{1a} is



m is 0 or 1,

Q_{10} is



or linear or branched (2-6C)-alkylene,

R_{2a} is hydrogen or, when R_{1a} is hydrogen and R_{1b} stands for a group of formulae e) or f) is also OH, NH_2 , (1-4C)-alkylcarbonylamino, benzoylamino or phenylamino, whose phenyl group may be substituted by 1 or 2 substituents selected from halogen, NO_2 , NH_2 , (1-4C)-alkyl and (1-4C)-alkoxy,

each A_1 independently is the residue of a tetrazo compound or the residue of a diazo- and/or coupling component and

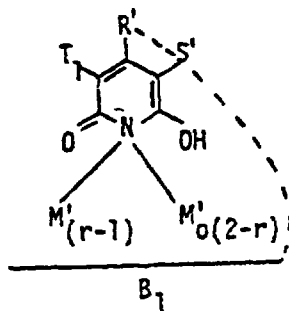
W_0 is a divalent bridging group,

mixtures of compounds of formula I, their acid addition salts or salts of acids and 1:1- or 1:2-metal complexes thereof, with the proviso that

a) when the monoazo compounds b) of formula I are free from sulfonic acid groups, the compounds of formula b) have one and preferably two water solubilizing cationic groups or two water solubilizing protonatable basic groups or one cationic and one protonatable basic groups, and when the dis- and polyazo compounds of formula I are free from sulfonic acid groups, the dis- and polyazo compounds have at least two water-solubilizing cationic or at least two water-solubilizing protonatable basic groups or at least one cationic and at least one protonatable basic groups, and when the compounds of formula I contain sulfonic acid groups, the number of the cationic and/or protonatable basic groups is at least one greater than the sum of the sulfonic acid groups or possible additional anionic groups and

β) when r stands for the number 2, S is hydrogen and R_0 is hydrogen, R_1 is different from alkylene, T is different from CN and the group M is free from sulfonic acid groups.

2. Basic compounds according to Claim 1 corresponding to one of the possible tautomeric form of the formula

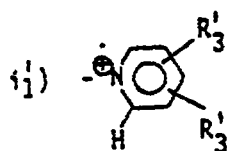


(II)

wherein

each R' independently is methyl, ethyl, phenyl, benzyl or cyclohexyl,
each T_i independently is hydrogen,

i) - CN



A[⊖]

or

i3) - CONR₅'R₆'

each M' independently is a group -R₁'-NH-R₆'

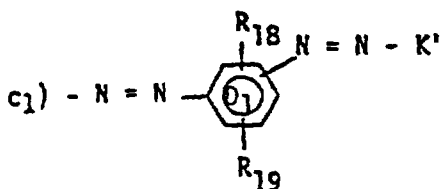
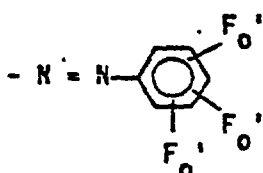
each M₀' independently is a group -R₁'-NH-R₆', hydrogen, CH₃, -C₂H₅, C₂H₄OH, cyclohexyl,
benzyl, -(CH₂)₁₋₃-NR₁₃'R₁₄' or



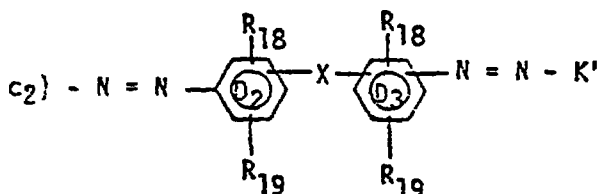
S', when r stands for the number 2, is

a) hydrogen,

b) is a group of formula



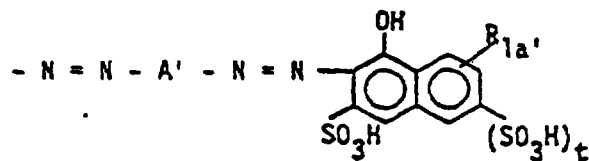
or



0 092 520

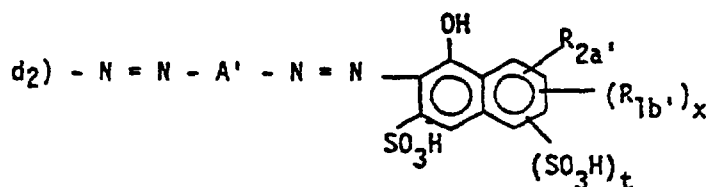
or S', when r stands for the number 1, is
d₁) a group of formula

5



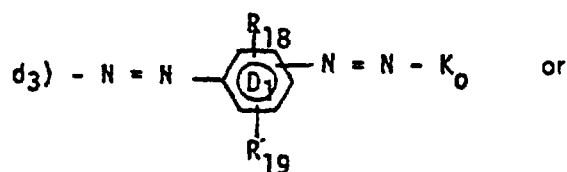
10

15

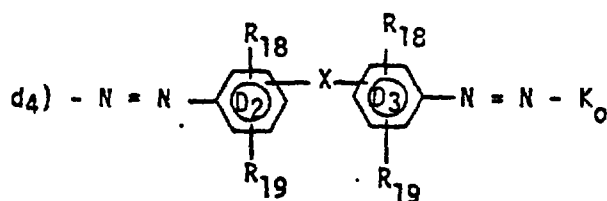


20

25



30

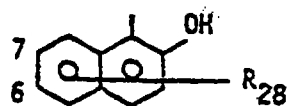
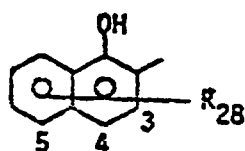


wherein

K₀ is a group of formula

35

40



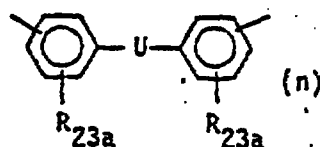
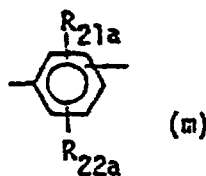
aa),

aa₁),

45

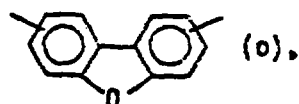
each A' independently is a group of formula

50



or

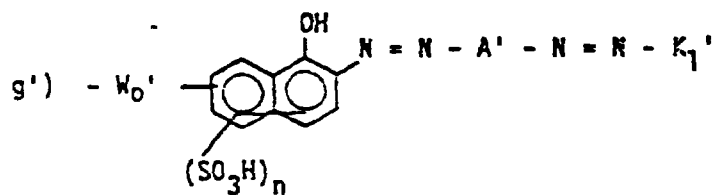
55



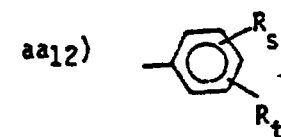
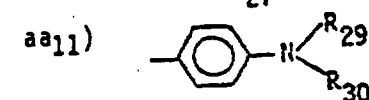
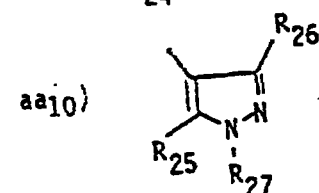
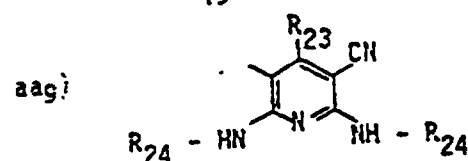
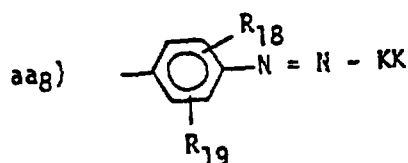
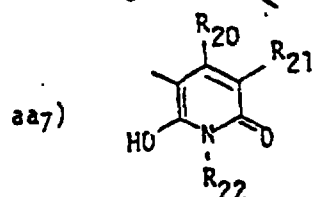
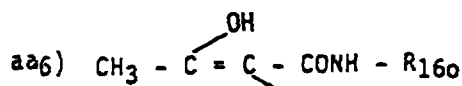
60

R_{1b'}, when x stands for the number 1, is a group of formulae') $-N=N-K_1'$ f') $-N=N-A'-N=N-K_1'$

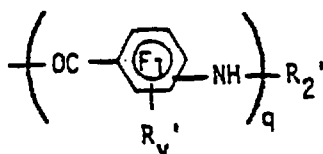
65



10 K' is a group of formula
 aa₄) B₁, wherein r is 1 or 2,
 aa₅) a phenol,



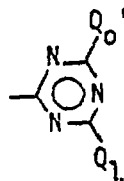
50 each R₁' independently is a straight or branched (2-8C)-alkylene group or metaphenylene group.
 55 R₀' is a group of formula



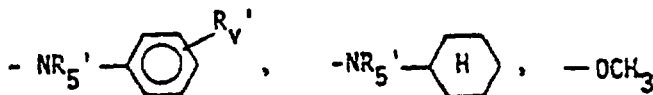
(lb)

65 each R_v' independently is hydrogen, chloro, nitro, methyl or ethyl
 R₂' is a group of formula

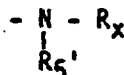
0 092 520

 h_1' or

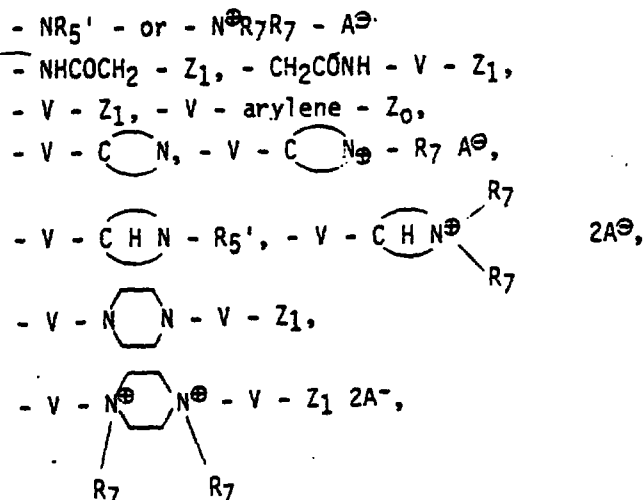
hydrogen,

each R_3' independently is hydrogen, methyl, ethyl, $-\text{NH}_2$ or $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$,each R_5' and R_6' independently is hydrogen, methyl or ethyl, Q_1 is chloro, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$,

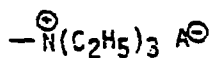
mono (1-4C)-alkylamino, di-(1-2C)-alkylamino, monohydroxy (2-4C)-alkylamino, bis [hydroxy (2-4C)-alkyl]-amino or Q_0' and Q_0' is



wherein

 R_x is an (1-12C)-alkyl radical, optionally substituted by OH, which may be interrupted by one and/or several groups of formulaor R_x and R_5' together with the N-atom to which they are attached may form a group of formula

each V independently is an (1-8C)-alkylene radical or an (3-8C)-alkenylene radical,
 Z_0 is $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.



or a group of formula $-\text{CONH}-\text{V}_0-\text{Z}_1$, $-\text{NHCO}-\text{V}_0-\text{Z}_1$, $-\text{CO}-\text{V}_0-\text{Z}_1$, $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{V}_0-\text{Z}_1$,
 $-\text{V}_0-\text{Z}_1$ or $-\text{NHNHCOCH}_2-\text{Z}_1$,

and the arylene group may be substituted by halogen, $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, (1-4C)-alkyl or (1-4C)-alkoxy, V_0 is an (1-8C) alkylene group, and the groups of formula



each R_{13}' and R_{14}' independently is linear or branched (1-6C)-alkyl, unbranched hydroxy (2-3C)-alkyl,

20 benzyl, 2-cyanoethyl or 2-chloroethyl,

R₁₅' is methyl, ethyl, propyl or benzyl.

the group R₅ and R₆ or R₁₁ and R₁₂ respectively may form together with the N-atom to which they are attached a morpholine-, piperidine-, pyrrolidine-, piperazine- or N-methylpiperazine ring or the groups R₁₃, R₁₄ and R₁₅ form together with the N-atom to which they are attached a pyridine-, picoline- or

25 lutidinering or a ring of formula



wherein R_{10} is methyl or ethyl and W is $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}-$.



wherein

each F_0' independently is hydrogen, halogen, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, (1-4C)-alkyl, (1-4C)-alkoxy, $-\text{CN}$, trifluoromethyl, phenyl, anilino, benzoyl, carbamoyl, phenoxy, halogenphenoxy, dihalogenphenoxy, (1-4C)-alkylsulfonyl, phenylsulfonyl, (1-4C)-alkylsulfonylamino, di-N(1-4C)-alkylaminosulfonyl or (1-4C)-alkylsulfonyl.

X , when the rings D_2 and D_3 are unsubstituted, is X_1 the direct bound:

X₂ a straight or branched alkylene group with 1 to 4 carbon atoms,



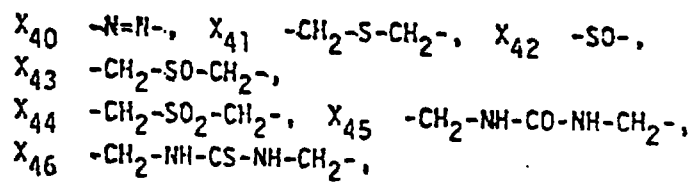
5



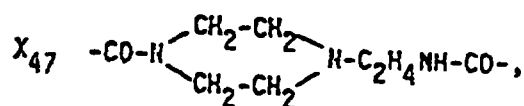
5

(Continued)

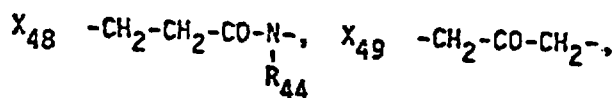
10



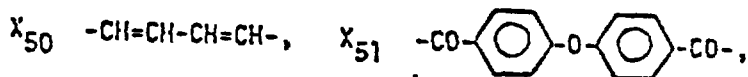
15



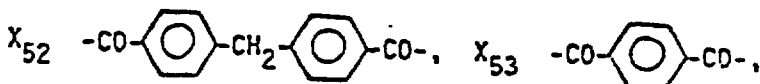
20



25



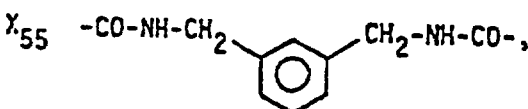
30



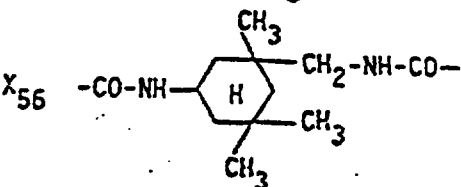
35



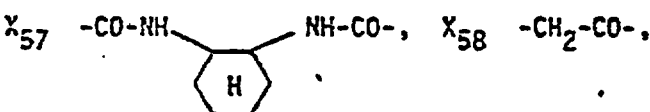
40



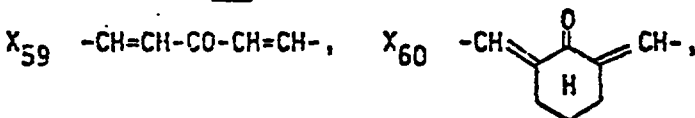
45



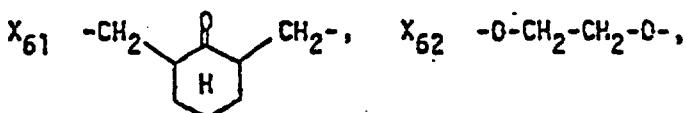
50



55



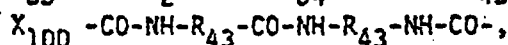
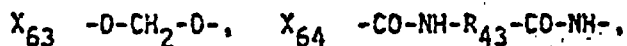
60



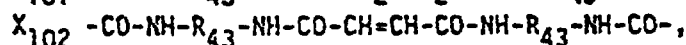
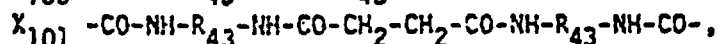
65

(Continued)

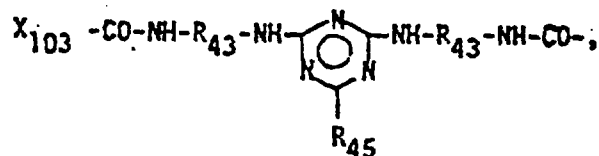
5



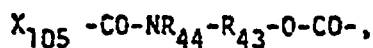
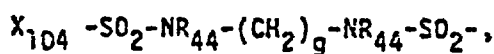
10



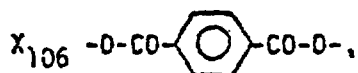
15



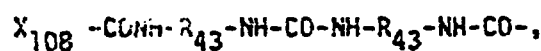
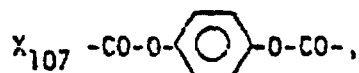
20



25



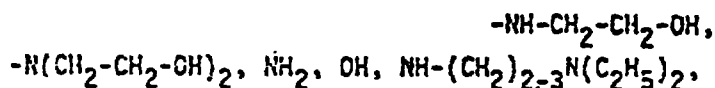
30



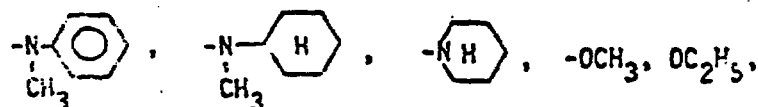
35

each R_{42} independently is halogen, (1-4C)-alkyl or (1-4C)-alkoxy,
 each R_{43} independently is a straight or branched (1-4C)-alkylene group,
 each R_{44} independently is hydrogen or (1-4C)-alkyl,
 each R_{45} independently is halogen,

40



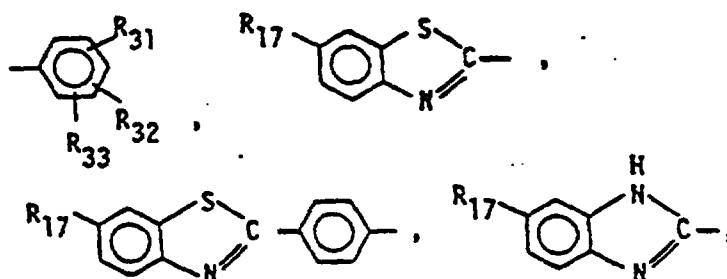
45



50

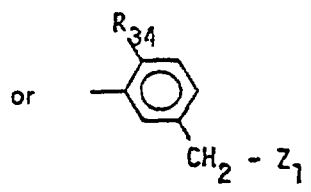
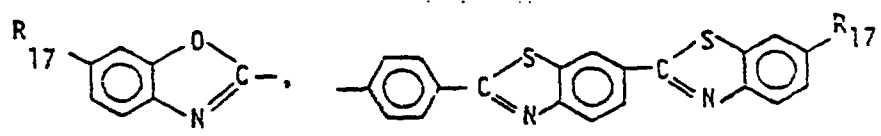
each g independently is 1, 2, 3 or 4,
 X when the rings D_2 and/or D_3 are substituted, especially in ortho-position to both azo-bridges,
 stands for the direct bond or is $X_2, X_{14}, X_{21}, X_{32}, X_{34}$ or X_{40} ,
 each R_s and R_t independently is hydrogen, (1-4C)-alkyl or (1-4C)-alkoxy,
 R_{180} is a group of formula $-(CH_2)_v-Z_1$.

55



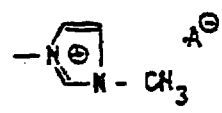
60

65



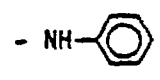
15

each R_{17} independently is hydrogen or methyl,
each R_{18} and R_{19} independently is hydrogen, halogen, (1-4C)-alkyl or (1-4C)-alkoxy,
 R_{20} is hydrogen, methyl, ethyl, phenyl, benzyl or cyclohexyl,
 R_{21} is one of a group of T_1 or

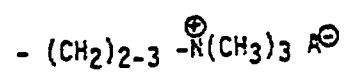


25

R_{22} is a group of formula $-R_1'-NH-R_0'$, hydrogen, an (1-4C)-alkyl group, optionally substituted by phenyl, $-(CH_2)-CN$, $-(CH_2)_v-Z_1$, $-(CH_2)_2-OH$, $-(CH_2)_2-OCH_3$ or

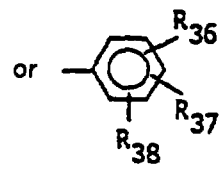
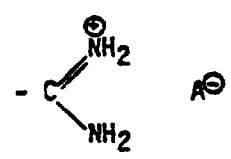


R_{23} is (1-4C)-alkyl or phenyl,
each R_{24} independently is hydrogen, (1-4C)-alkyl, $-(CH_2)_{2-3}-OCH_3$, $-(CH_2)_2-OH$, $-(CH_2)_{2-3}-N(CH_3)_2$ or



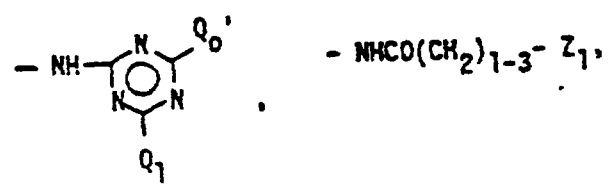
40

R_{25} is OH or NH_2 ,
 R_{26} is (1-4C)-alkyl or $-COR_{35}$,
 R_{27} is hydrogen,



55

each R_{28} in one of the positions 3, 4, 5, 6 or 7 independently is hydrogen,



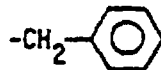
$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{V}_0-\text{Z}_1$, $-\text{CONH}-\text{V}_0-\text{Z}_1$, $-\text{CONHNH}_2$, $-\text{NH}-\text{V}_0-\text{Z}_1$, $-\text{CH}_2-\text{Z}_1$, $-\text{NHNHCOCH}_2-\text{Z}_1$
or

5



R_{29} (1-4C)-Alkyl,

10



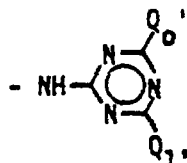
or $-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$,

R_{30} is (1-4C)-alkyl or $-(\text{CH}_2)_v-\text{Z}_1$,

each v independently is 1, 2, 3, 4, 5 or 6,

15 each R_{31} and R_{32} independently is hydrogen, halogen, (1-4C)-alkyl, (1-4C)-alkoxy, NO_2 or CN ,
 R_{33} is hydrogen,

20



25

$-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{Z}_1$, $-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{Z}_1$ or $-\text{CONH}-\text{V}_0-\text{Z}_1$,

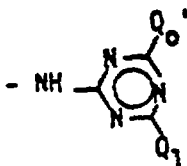
R_{34} is (1-4C)-alkoxy,

R_{35} is $-\text{O}-\text{R}_{36}$, $-\text{NR}_{40}\text{R}_{41}$ or $-\text{NH}-\text{V}_0-\text{Z}_1$,

each R_{36} and R_{37} independently is hydrogen, halogen, (1-4C) alkyl, (1-4C)-alkoxy, $-\text{NO}_2$ or $-\text{NH}_2$,

R_{38} is hydrogen, $-\text{CONH}-\text{V}_0-\text{Z}_1$, $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{V}_0-\text{Z}_1$, $-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{Z}_1$ or

30



35

R_{39} is (1-4C)-alkyl,

40

each R_{40} and R_{41} independently is hydrogen or (1-4C)-alkyl,

R_{21a} is hydrogen, OH, halogen, (1-4C)-alkyl, (1-4C)-alkoxy, $-\text{CN}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{NHCO}(1-4\text{C})\text{-alkyl}$,
 $-\text{NHCONH}_2$, $-\text{COOH}$ or $-\text{SO}_3\text{H}$,

R_{22a} is hydrogen, halogen, (1-4C)-alkyl or (1-4C)-alkoxy whereby the groups R_{21a} and R_{22a} are
standing para to one another,

45

each R_{23a} independently is hydrogen, OH, halogen, $-\text{CN}$, (1-4C)-alkyl, (1-4C)-alkoxy, $-\text{COOH}$ or
 $-\text{SO}_3\text{H}$,

U is a direct bond, $-(\text{CH}_2)_{1-3}$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NHCO}-$, $\text{NHCONH}-$, $\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{2-3}$,
 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{NHCO}-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{O}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$,

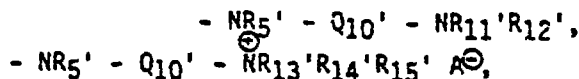
t is 0 or 1,

50

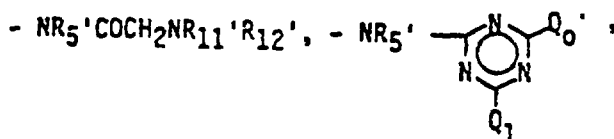
$\text{R}_{2a'}$ is hydrogen, OH or $-\text{NH}_2$,

R_{1a} is hydrogen,

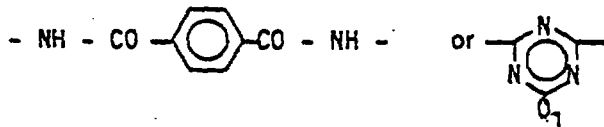
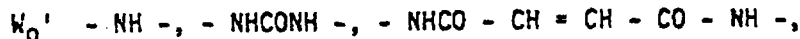
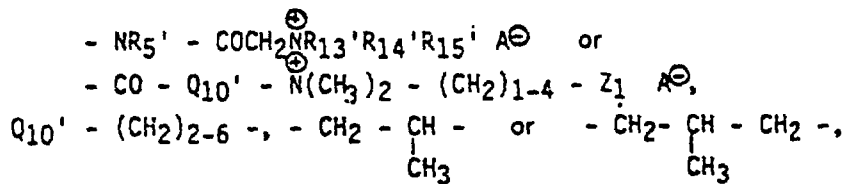
55



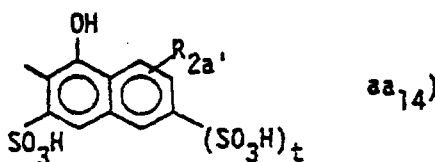
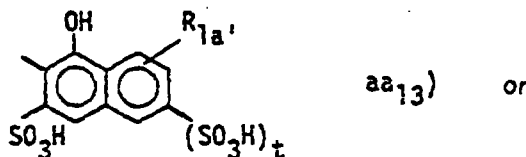
60



65



K_1' is one of the groups of the formulae aa), aa₁), aa₂), aa₃), aa₄), aa₅), aa₆), aa₇), aa₈), aa₉), aa₁₀), aa₁₁), aa₁₂) or



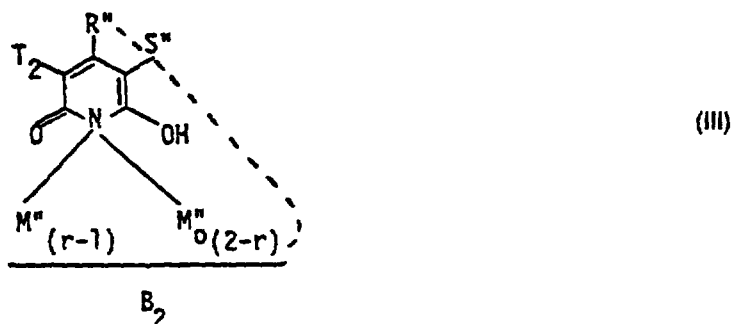
and KK is one of the groups of formulae aa₁), aa₂), aa₃), aa₄), aa₅), aa₆), aa₇), aa₈), aa₉), aa₁₀), aa₁₁), aa₁₂), aa₁₃) or aa₁₄).

mixtures of the compounds of formula II, their acid addition salts or salts of acids as well as 1 : 1- or 1 : 2- metal complexes thereof with the provisos,

α) the monoazo compounds b' of formula II have one and preferably two and, when the dis- and polyazo compounds of formula II are free from sulfonic acid groups [formulae c₁), c₂), d₃), d₄)], at least two water solubilizing cationic groups or at least two protonatable basic groups or at least one cationic and at least one protonatable groups, and when the compounds of formula II contain sulfonic acid groups, the number of the cationic and of the protonatable basic groups is at least one greater than the number of the sulfonic acid groups and probably additional —COOH groups and

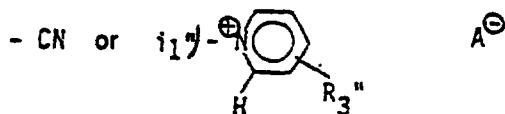
β) when r is the number 2, S' is hydrogen, R₀' is hydrogen, R₁' is different from alkylene, T₁ is different from CN and the group M' is free from sulfonic acid groups.

3. Basic compounds according to Claim 1 in one of the possible tautomeric form of formula

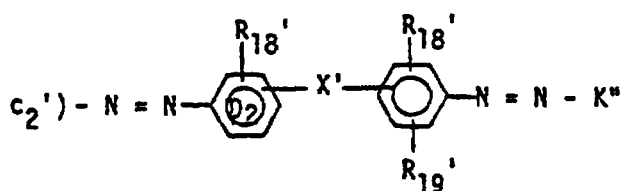
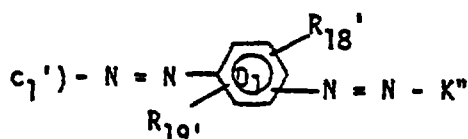
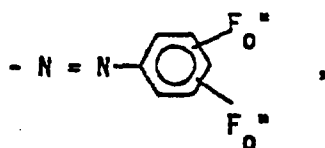


wherein

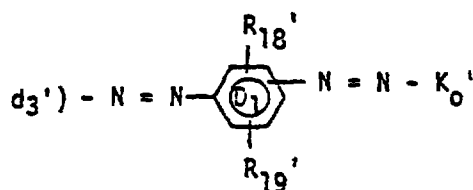
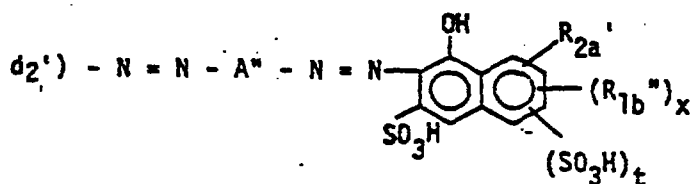
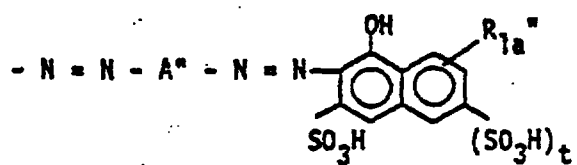
R" is methyl or phenyl,
each T₂ independently is



each M" independently is $-R_1''-NH-R_0''$,
each M₀" independently is $-R_1''-NH-R_0''$, hydrogen CH₃, -C₂H₅, benzyl, $-(CH_2)_{2-3}-N^{\oplus}R_{13}''R_{14}''R_{15}''A^{\ominus}$,
or $-(CH_2)_{2-3}-N^{\oplus}R_{13}''R_{14}''R_{15}''A^{\ominus}$,
S", when r is the number 2,
a) is hydrogen
b") is a group of formula

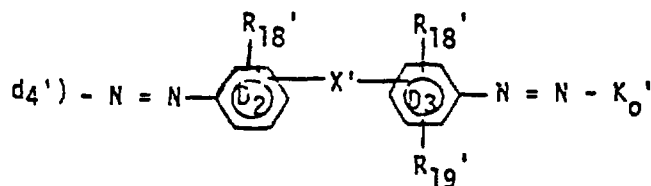


or S", when r is the number 1,
d₁' is a group of formula



0 092 520

5

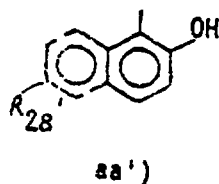


wherein

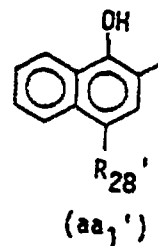
10

K_0' is a group of formula

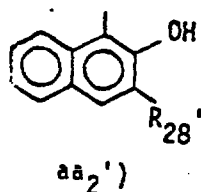
15



20



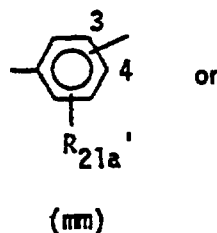
25



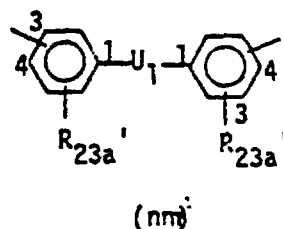
30

each A'' independently is a group of formula

35



or

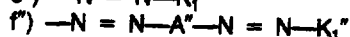
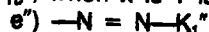


40

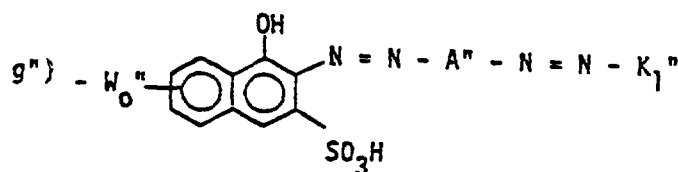
whereby the group (mm) is attached in positions 1,3 or 1,4 and the group (nm) is attached in positions 3,3 ; 3,4 ; or 4,4,

R_{1b}'' , when x is 1 is a group of formula

45



50

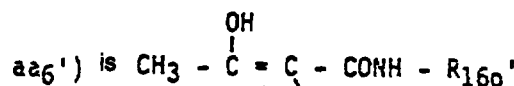


K'' is a group of formula

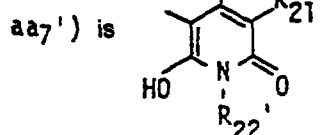
55

$aa_4')$ B_2 , wherein r is 1 or 2,
 $aa_5)$ is a phenol,

60

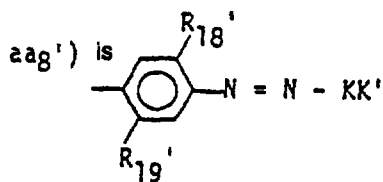


65

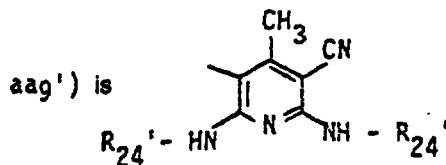


0 092 520

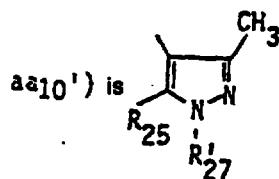
5



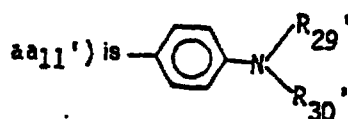
10



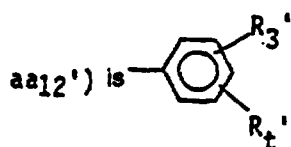
15



20



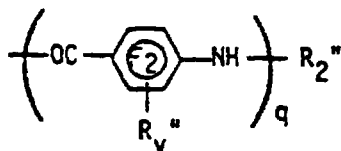
25



30

35 R_1'' is 1,2-ethylene, 1,3-propylene or meta- or para-phenylene,
 R_0'' is a group of formula

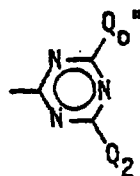
40



(lc)

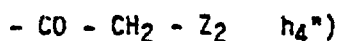
45 R_v'' is hydrogen, chloro or methyl,
each R_2 independently is a group of formula

50



h1'') or

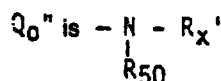
55



or hydrogen, wherein

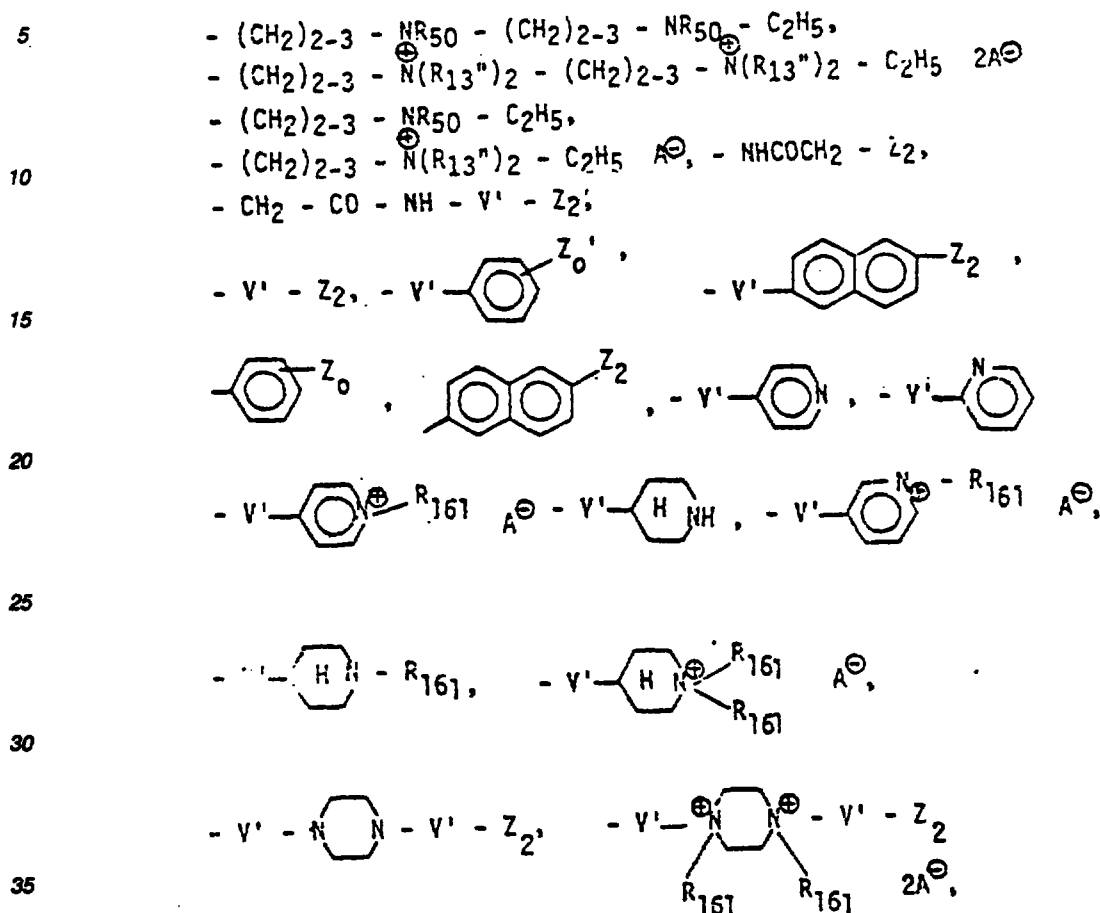
60 R_3'' is hydrogen or methyl,
 Q_2 is chloro, OH, -NH₂, mono (1-2C)-alkylamino, OCH₃, monohydroxy (2-4C)-alkylamino, dis-
[hydroxy(2-4C)-alkyl] amino or Q_0'' and

65

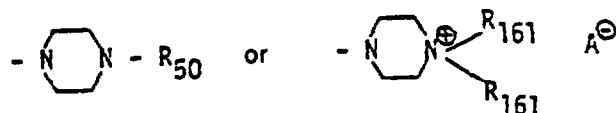


wherein

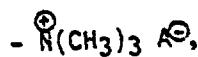
R_x' is a group of formulae



or R_x' and R_{50} form together with the N-atom to which they are attached a group



45 R_{161} is methyl or ethyl,
 each V' independently is an (1-4C)-alkylene group,
 $Z_0' - N(CH_3)_2$,



or a group $-CONH-V_0'-Z_2$, $-NH-CO-V_0'-Z_2$, $-CO-V_0'-Z_2$, $-SO_2NH-V_0'-Z_2$, $-V_0'-Z_2$ or $-NHNHCOCH_2-Z_2$ and

55 V_0' is an (1-4C)-alkylene group,

R_{50} is hydrogen or methyl,

each Z_2 independently is a group $-NR_{11''}R_{12''}$ or



each $R_{11''}$ and $R_{12''}$ independently is hydrogen, methyl or ethyl,

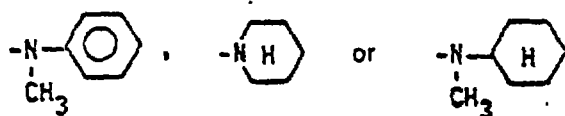
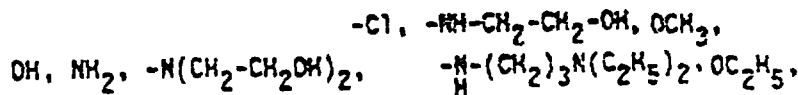
each $R_{13''}$ and $R_{14''}$ independently is methyl or ethyl; or

$R_{15''}$ is methyl, ethyl or benzyl, and

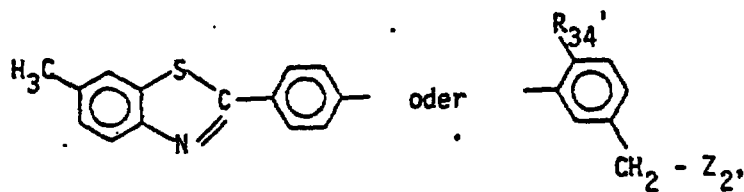
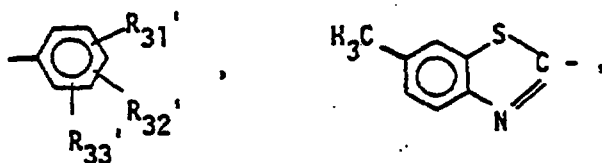
65 the groups $R_{11''}$ and $R_{12''}$ form together with the N-atom to which they are attached a morpholine-

5 F_0'' independently is hydrogen, NO_2 , chloro, methyl, methoxy or chlorophenoxy,
 X' when the rings D_2 and D_3 are unsubstituted stands for $X_1, X_5, X_6, X_7, X_{10}, X_{11}, X_{12}, X_{16}, X_{17}, X_{22},$
 $X_{25}, X_{26}, X_{27}, X_{30}, X_{31}, X_{49}, X_{50}, X_{51}, X_{52}, X_{53}, X_{54}, X_{58}, X_{59}, X_{62}, X_{63}, X_{64}, X_{101}$ ($R_{43} = -(CH_2)_{1-2}$),
 X_{103} ($R_{43} = -(CH_2)_{1-2}$), and $R_{45} = -NH-(CH_2)_{2-3}-N(C_2H_5)_2, X_{104}$ ($R_{44} = H, g = 2 \text{ or } 3$), X_{108} ($R_{43} =$
 $-(CH_2)_{1-3}$).

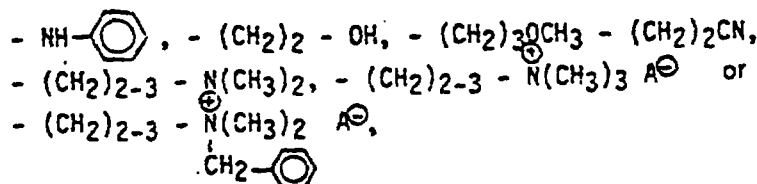
each R_{42a} independently is hydrogen, $-Cl$, $-CH_3$ or $-OCH_3$ and each R_{45a} independently is



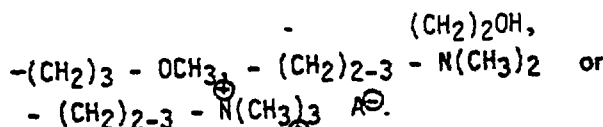
or
 X, when the rings D_2 and D_3 are substituted, especially in ortho-position to both azo-bridges by
 chloro, methyl or methoxy, X stands for the direct binding X_1 , X_{40} , X_{70} , X_{71} , X_{80} , X_{81} , X_{82} or X_{85} ,
 each R_4' and R_4' independently is hydrogen, methyl methoxy, ethyl, ethoxy or butyl,
 R_{180}' is a group of $-(CH_2)_{v'}-Z_2$.



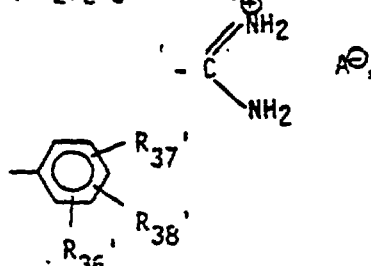
v' is 2, 3 or 4,
 each R_{18}' and R_{19}' independently is hydrogen, chloro, CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 or OC_2H_5 ,
 R_{20}' is methyl or phenyl,
 R_{21}' is one of the group T_2 ,
 R_{22}' is a group $-R_1'-NH-R_0''$, hydrogen, methyl, ethyl, benzyl, phenylethyl.



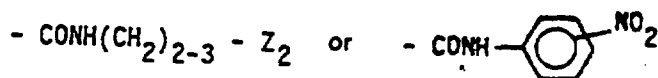
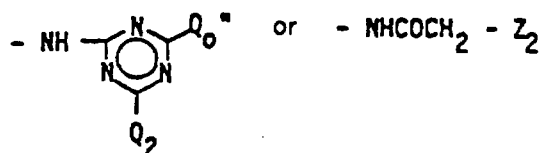
each R_{24}' independently is hydrogen,



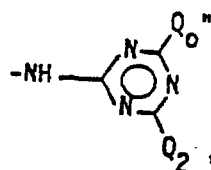
R_{27}' is hydrogen,



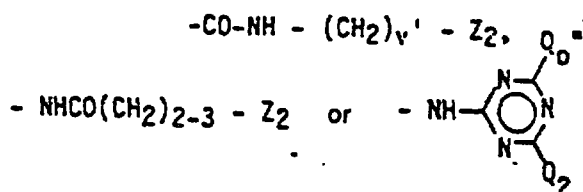
each R_{28}' independently is



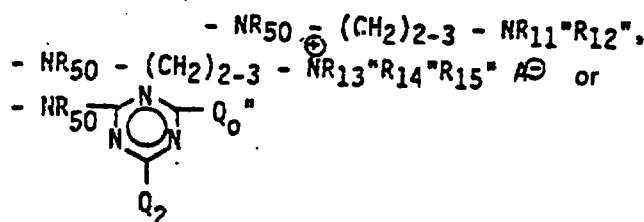
15 R_{29}' is CH_3 , C_2H_5 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$ or benzyl,
 R_{30}' CH_3 , C_2H_5 or $-(\text{CH}_2)_v - \text{Z}_2$,
each R_{31}' and R_{32}' independently is hydrogen, chloro, bromo, methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, NO_2 or
CN,
 R_{33}' is hydrogen,



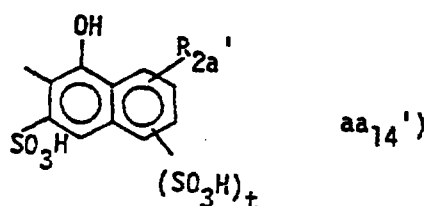
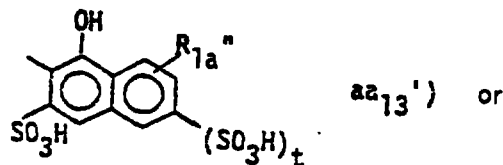
25 $-\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{Z}_2$ or $-\text{SO}_2-\text{NH}(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{Z}_2$,
 R_{34}' is methoxy or ethoxy,
each R_{35}' and R_{37}' independently is hydrogen, chloro, methyl or methoxy,
 R_{36}' is hydrogen,



35 $\text{R}_{21\text{a}}'$ is H, Cl, CH_3 , OH, OCH_3 , C_2H_5 or OC_2H_5 ,
each $\text{R}_{22\text{a}}'$ independently is H, Cl, CH_3 , OH or OCH_3 ,
 U_1 is a direct bond, $-\text{NHCO}-$ or $-\text{NHCONH}-$,
 $\text{R}_{1\text{a}}''$ is hydrogen,



50 W_0'' is $-\text{NH}-$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CONH}-$ or $-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{CONH}-$,
 K_1'' is a group of formulae aa' , aa_1' , aa_2' , aa_3' , aa_4' , aa_5' , aa_6' , aa_7' , aa_8' , aa_9' , aa_{10}' , aa_{11}' ,
 aa_{12}' or a group of formula



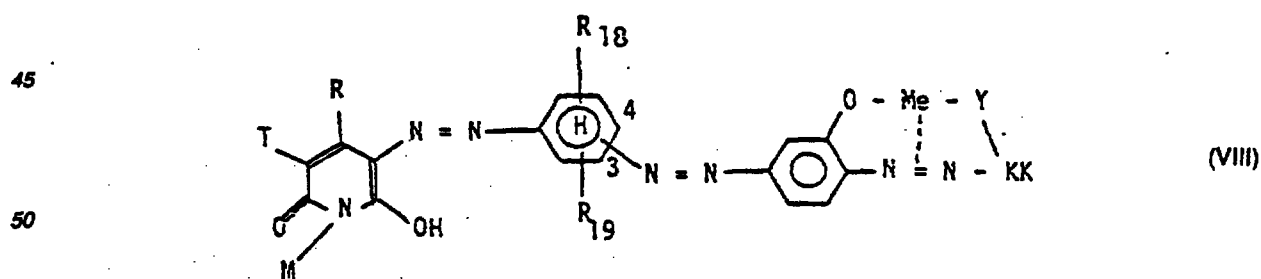
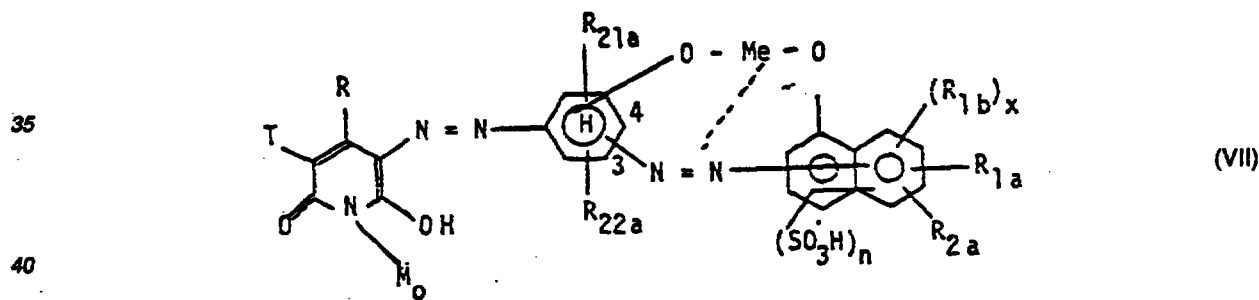
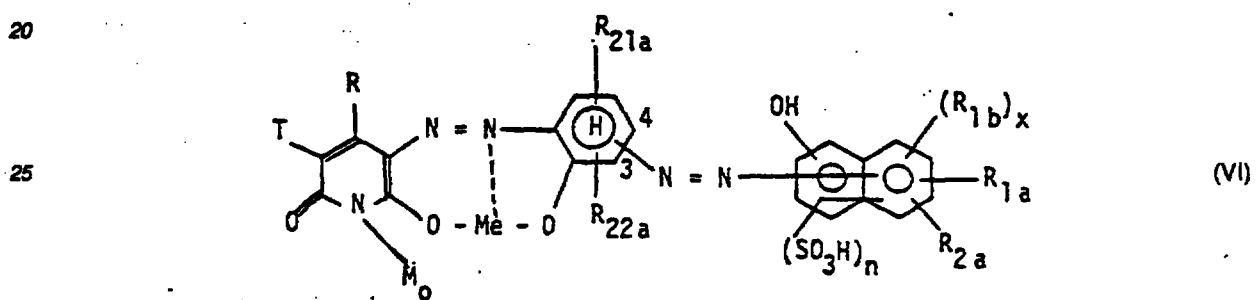
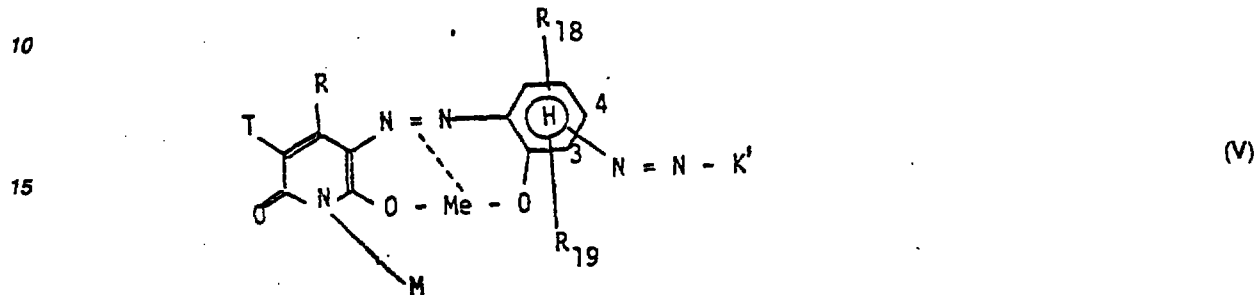
0 092 520

and KK' is a group of formulae aa_1' , aa_2' , aa_3' , aa_4' , aa_5' , aa_6' , aa_7' , aa_8' , aa_9' , aa_{10}' , aa_{11}' , aa_{12}' , aa_{13}' , aa_{14}' .

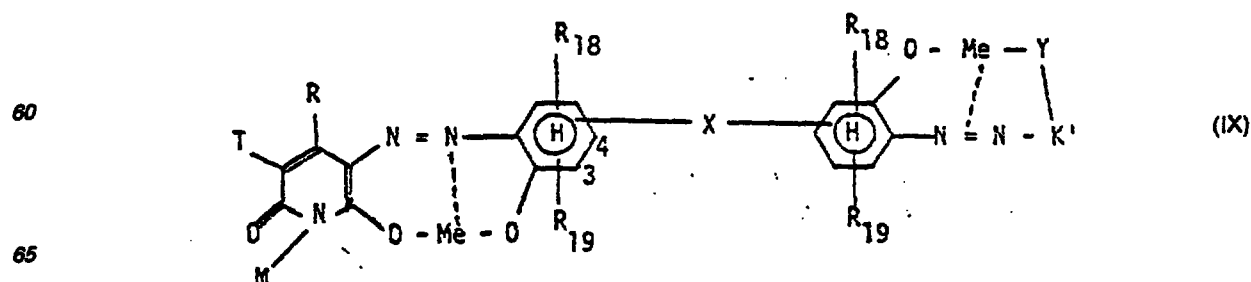
mixtures of the compounds of formula III, their acid addition salts or salts of acids as well as 1:1- or 1:2-metal-complexes thereof with the conditions mentioned before and with the proviso.

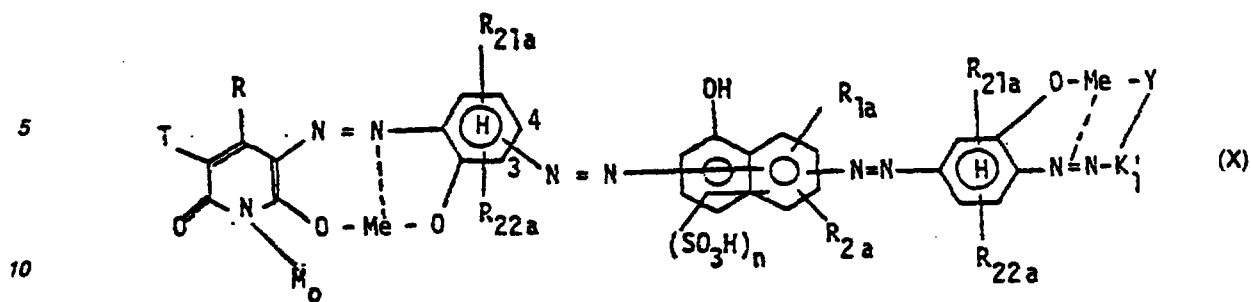
5 β_2) when r is the number 2, then S'' is hydrogen, R_0'' is hydrogen, R_1'' is different from 1, 2-ethylene, T_1 is different from CN and the group M'' is free from sulfonic acid.

4. Metal complex compounds according to claim 1 of the formula



wherein Y is $-O-$ or $-NH-$.





whereby the azo groups in the rings H are bound in the 3- or 4-position and

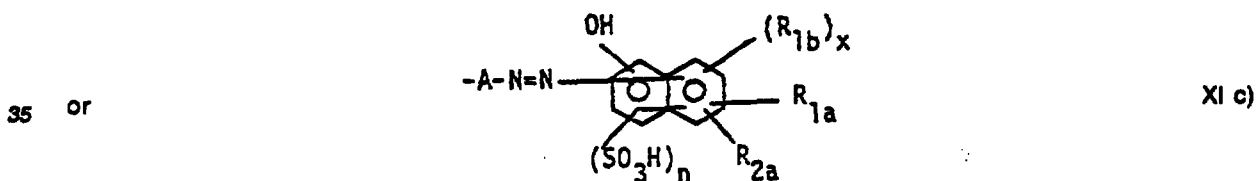
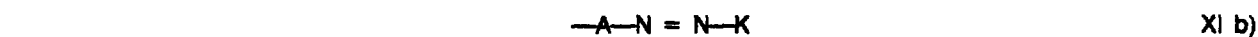
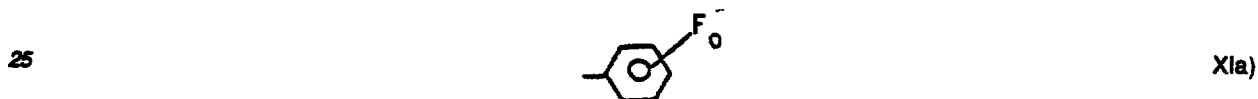
Me is a copper, chromium, cobalt, nickel or manganese atom forming 1 : 1-complexes, preferable a copper atom and

Me a chromium, cobalt or iron atom, preferably an iron atom forming 1 : 2-metal complexes.

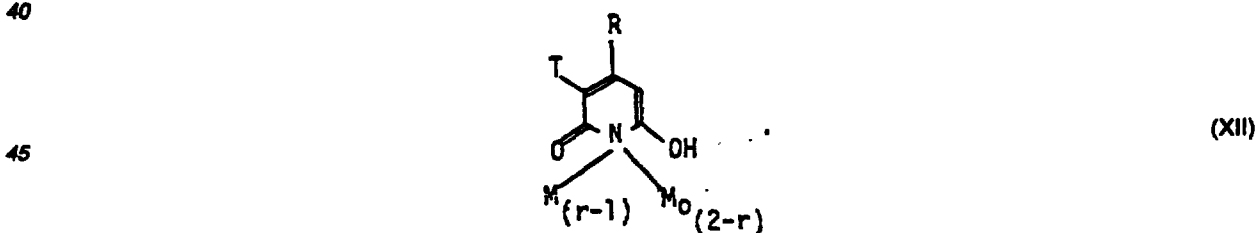
5. A process for preparing a compound of formula I according to Claim 1, wherein S is different from hydrogen, comprising coupling the diazo compound of an amine of formula



wherein DD is a group of formula

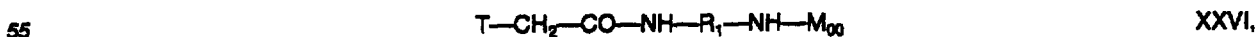


with a compound of formula

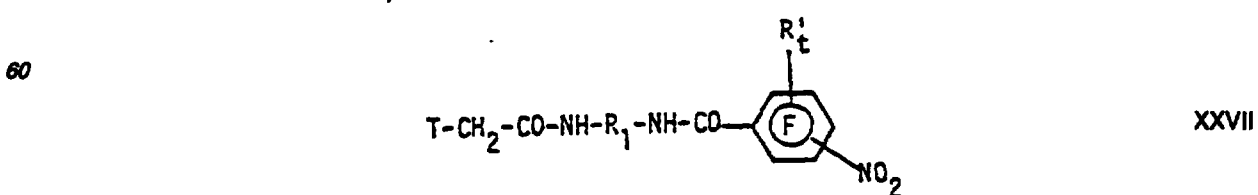


50 and if required converting the resulting compounds into the corresponding 1 : 1 or 1 : 2 metal complex form.

6. A process for preparing a compound of formula I according to claim 1, wherein S is hydrogen, comprising cyclisizing a compound of formula



wherein M_{00} is any blocking group, especially a compound of formula

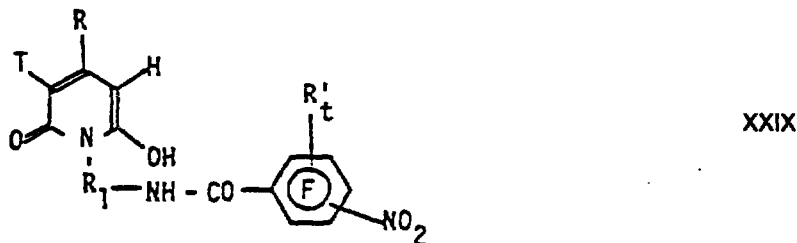


0 092 520

wherein R_1 is hydrogen, halogen, (1-4C)-alkyl or (1-4C)-alkoxy with an alkylester of acetic acid of formula



by known methods to a compound of formula



and for compounds, wherein R_0 is hydrogen, this compound is saponified or for compounds, wherein R_{00} is a group of formula



the nitro group is reduced to an amino group.

7. A process for dyeing or printing paper and leather, comprising applying to that substrate a compound of formula I, wherein S is different from hydrogen.

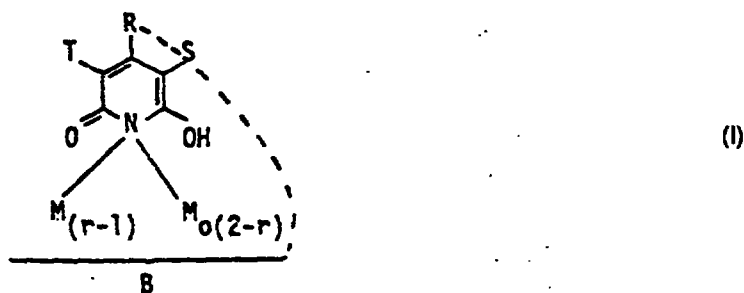
8. A process for dyeing, padding or printing naturale or regenerated cellulose materials, hemp, flax, sisal, jute, coir or strew comprising applying to that substrate a compound of formula I, when S is different from hydrogen.

9. The dyed and printed material according to Claim 7.

10. The dyed, padded or printed material according to Claim 8.

Claims (for the Contracting State AT)

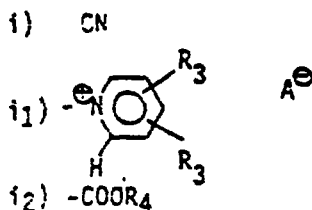
1. A process for preparing a basic compound or a basic azo compound corresponding to one of the possible tautomeric forms of the formula



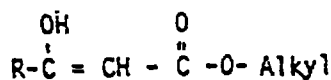
wherein

each R independently is hydrogen, a (1-4C)-alkyl, (5-6C)-cycloalkyl-, or phenyl group; benzyl or phenylethyl,

each T independently is hydrogen,

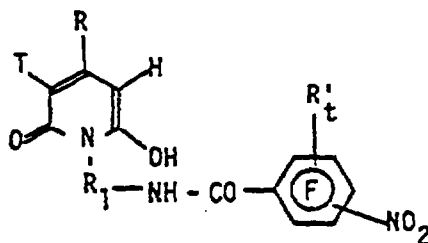


wherein R_1 is hydrogen, halogen, (1-4C)-alkyl or (1-4C)-alkoxy with an alkylester of acetic acid of formula



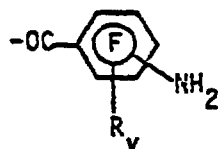
XXVIII

by known methods to a compound of formula



XXIX

and for compounds, wherein R_0 is hydrogen, this compound is saponified or for compounds, wherein R_{00} is a group of formula



XXa

the nitro group is reduced to an amino group.

7. A process for dyeing or printing paper and leather, comprising applying to that substrate a compound of formula I, wherein S is different from hydrogen.

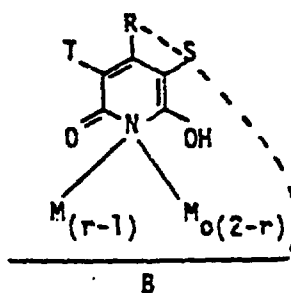
8. A process for dyeing, padding or printing naturale or regenerated cellulose materials, hemp, flax, sisal, jute, coir or strew comprising applying to that substrate a compound of formula I, when S is different from hydrogen.

9. The dyed and printed material according to Claim 7.

10. The dyed, padded or printed material according to Claim 8.

Claims (for the Contracting State AT)

1. A process for preparing a basic compound or a basic azo compound corresponding to one of the possible tautomeric forms of the formula



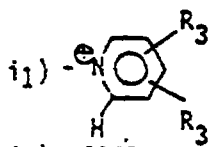
(I)

wherein

each R independently is hydrogen, a (1-4C)-alkyl, (5-6C)-cycloalkyl-, or phenyl group; benzyl or phenylethyl.

each T independently is hydrogen,

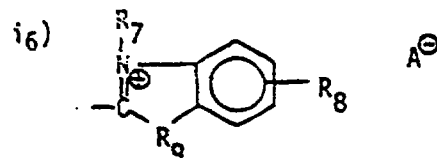
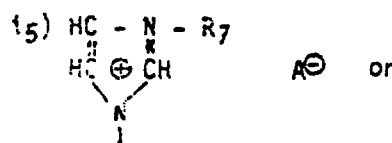
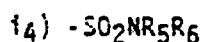
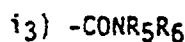
1) CN



A[⊖]

12) -COOR₄





r is 1 oder 2,

each M independently is a group $-\text{R}_1-\text{NH}-\text{R}_0$,

each M_0 independently is a group $\text{R}_1-\text{NH}-\text{R}_0$, hydrogen, $-\text{NR}_{11}\text{R}_{12}$, (1-4C)-alkyl, hydroxy(2-4C)-alkyl, (1-4C)-alkoxy-(1-4C)-alkyl, (5-6C)-cycloalkyl optionally substituted by 1 to 3 (1-4C)-alkyl radicals, phenyl(1-3C)-alkyl, $-\text{V}_1-\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$ or $-\text{V}_2-$

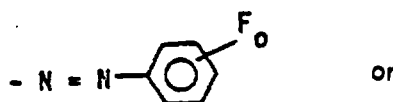


$\text{A}^\ominus$ is an anion,

S, when r stands for the number 2, is

a) hydrogen,

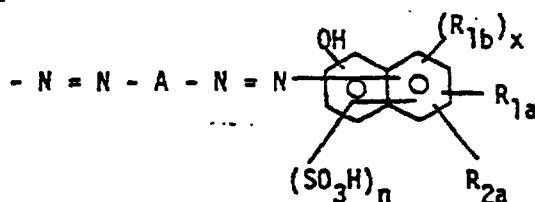
b) a group of formula



c) $-\text{N}=\text{N}-\text{A}-\text{N}=\text{N}-\text{K}$,

and F_0 is a substituent conventionally used in azo chemistry, preferably halogen, NO_2 , NH_2 , alkyl, alkoxy, CN, trifluoroalkyl, phenyl, anilino, benzoyl, carbamoyl, phenoxy, halogenphenoxy, dihalogenphenoxy, alkylsulfonyl, phenylsulfonyl, alkylsulfonylamino, di-N-alkylaminosulfonyl or alkylsulfonyl, or S, when r stands for the number 1, is

d) a group of formula



wherein

n is 0, 1 or 2,

x is 0 or 1,

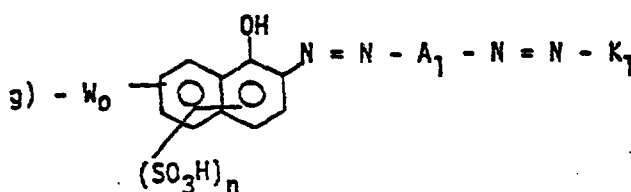
each A independently is the residue of a tetrazo component,

K is the residue of any diazo- or coupling component, preferably free from sulfonic acid groups, of the pyrazolone-5, 5-aminopyrazole, aniline, phenol, acetoacetylalkyl- or arylamide, barbituric acid, dimedone, dimedonecarboxylic acidester, pyridone series, e. g. the group B, wherein r is 1 or 2, or 2,6-diaminopyridine,

R_{1b} , when x is 1, is a group of the formula

e) $-\text{N}=\text{N}-\text{K}_1$,

f) $-\text{N}=\text{N}-\text{A}_1-\text{N}=\text{N}-\text{K}_1$,

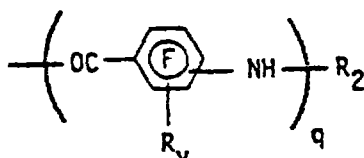




151
K₁ has one of the significances of the group K or is an α- or β-naphthol, an α- or β-aminonaphthalene or an aminonaphthol.

each R₁ independently is an alkylene- or alkenylene group, which may be interrupted by 1 or 2 heteroatoms or a phenylene- or cyclohexylene group,

R₀ is a group of formula

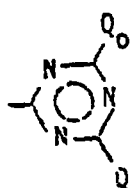


(la)

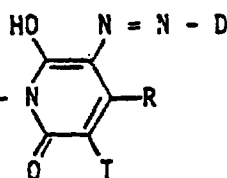
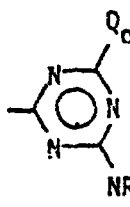
q is 0 or 1 and

R_v is hydrogen, halogen, nitro, (1-4C)-alkyl or (1-4C)-alkoxy,

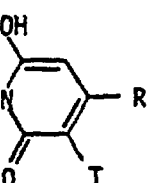
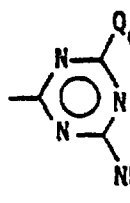
R₂ is a group of the formula



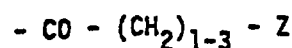
h₁)



h₃) or



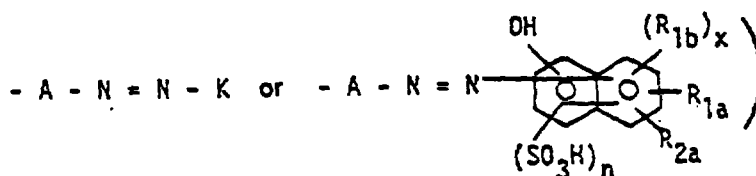
h₂)



h₄)

or hydrogen, wherein

each D independently is the residue of a diazo compound, which may be substituted by substituents conventionally used in the azo chemistry, preferably a group of formula



each R₃ independently is hydrogen, (1-4C)-alkyl, —NR₅R₆ or —CONR₅R₆,

each R₄ independently is (1-6C)-alkyl or phenyl-(1-3C)-alkyl,

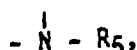
each R₅ and R₆ independently is hydrogen or (1-4C)-alkyl,

each R₇ independently is (1-4C)-alkyl,

each R₈ independently is hydrogen or (1-4C)-alkyl.



each R_9 independently is $-S-$, $-O-$ or



5

each R_{10} independently is an (2-6C)-alkylene group or



10 whereby the atom marked * is bound to the $-NR_5-$ group,

Q_0 is an aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or heterocyclic amino group, the N-atom of which is bound at the C-atom of the triazinyl radical,

Q is halogen, OH, $-NH_2$ (1-4C)-alkoxy, phenyl or Q_0 ,

each Z independently is a group of formula $-NR_{11}R_{12}$ or

15



each R_{11} and R_{12} independently are hydrogen, unsubstituted (1-6C)-alkyl, (2-6C)-alkyl substituted by OH, CN or halogen, phenyl-(1-3C)-alkyl, the phenyl group of which may be substituted by chloro, (1-4C)-alkyl and (1-4C)-alkoxy, unsubstituted (5-6C)-cycloalkyl or (5-6C)-cycloalkyl substituted by 1 to 3 (1-3C)-alkyl groups,

each R_{13} and R_{14} independently have one of the meanings of R_{11} and R_{12} , whereby one of the groups R_{13} and R_{14} and preferably both radicals are different from hydrogen,

each R_{15} independently is (1-4C)-alkyl optionally substituted by phenyl,

25

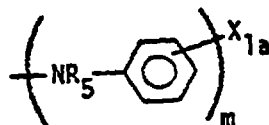
each V_1 independently is (1-6C)-alkylene or (2-6C)-alkenylene,

each V_2 independently is (2-6C)-alkylene or (2-6C)-alkenylene, the groups R_5 and R_6 , R_{11} and R_{12} , R_{13} and R_{14} respectively may form together with the N-atom to which they are attached a saturated heterocyclic ring and R_{13} , R_{14} and R_{15} may form together with the N-atom to which they are attached a pyridine ring or a saturated heterocyclic ring whereby the pyridine- and the heterocyclic ring may be substituted by one, two or three (1-4C)-alkyl groups,

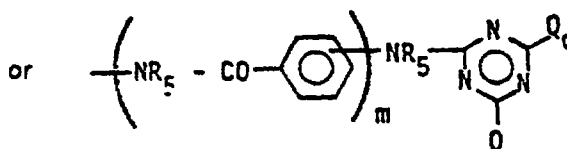
30

R_{1a} is hydrogen,

35



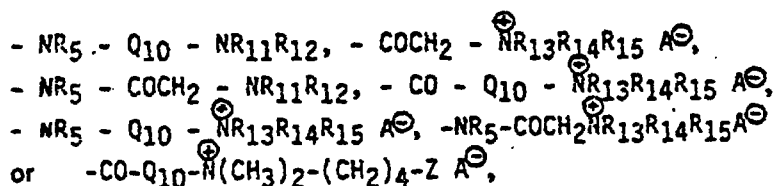
40



whereby, when x is 1, R_{1a} is hydrogen,

45

X_{1a} is



50

m is 0 or 1,

55

Q_{10} is



or linear or branched (2-6C)-alkylene,

60

R_{2a} is hydrogen or, when R_{1a} is hydrogen and R_{1b} is a group of formulae e) or f) is also OH, NH_2 , (1-4C)-alkylcarbonylamino, benzoylamino or phenylamino, the phenyl group of which may be substituted by 1 or 2 substituents selected from the group consisting of halogen, NO_2 , NH_2 (1-4C)-alkyl and (1-4C)-alkoxy,

each A_1 independently is the group of a tetrazo compound or the group of a diazo- and/or coupling

65

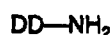
compound and



W_0 is a divalent bridge member, mixtures of the compounds of formula I, their acid addition salts, or salts of acids and 1 : 1 or 1 : 2-metal complex thereof, with the proviso that

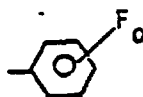
α) when the monoazo compounds b) of formula I are free from sulfonic acid groups, the compounds of formula b) have one, preferably two, and when the dis- and polyazo compounds of formula I are free from sulfonic acid groups, the compounds have at least two water solubilizing cationic or at least two water solubilizing protonatable basic groups or at least one cationic and at least one protonatable basic groups and, when the compounds of formula I contain sulfonic acid groups, the number of the cationic and/or protonatable basic groups present, is at least one number greater than the sum of sulpho groups or possible additional present anionic groups and

β) when r stands for the number 2, S is hydrogen and R_0 is hydrogen, R_1 is different from alkylene, T is different from CN and the group M is free from sulfonic acid groups, wherein, is different from hydrogen, comprising coupling the diazo compound of an amine of formula



XI,

wherein DD is a group of formulae

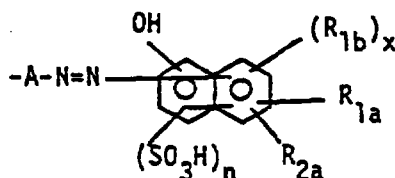


XIa)



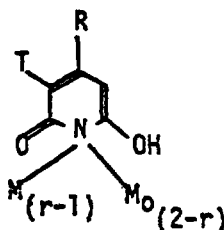
XIb)

or



XI c)

with a compound of formula



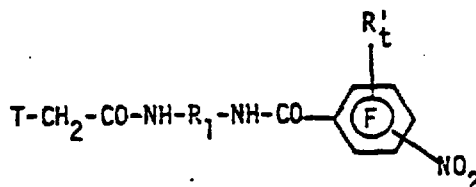
XII

and, if required, converting the resulting compounds into the corresponding metal complex form; or, when S is hydrogen, comprising cyclizing a compound of formula



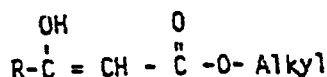
XXVI,

wherein M_{00} is any blocking group, especially compound of formula



XXVII

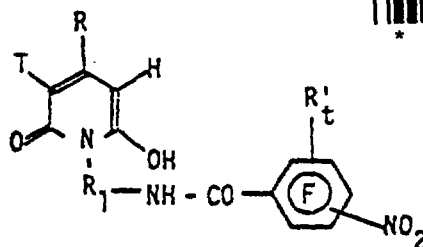
wherein R'_1 is hydrogen, halogen, (1-4C)-alkyl or (1-4C)-alkoxy, with an alkylester of acetic acid of formula



XXVIII

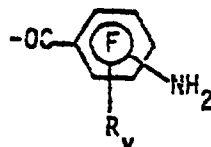
by known methods to a compound of formula

0 092 520



XXIX

and for compounds, wherein R_0 is hydrogen, this compound is saponified or for compounds, wherein R_{00} is a group of formula



XXa

the nitro group is reduced to an amino group.

2. A process for preparing metal complex compounds of formula I according to Claim 1, wherein S is different from hydrogen, comprising a compound of formula I with metal yielding agent to convert the compounds into the corresponding 1 : 1 — or 1 : 2 — metal complex compounds.

3. Stable liquid dyeing compositions containing a compound of formula I according to Claim 1 in water soluble acid addition salt form or as a quaternary ammonium salt.

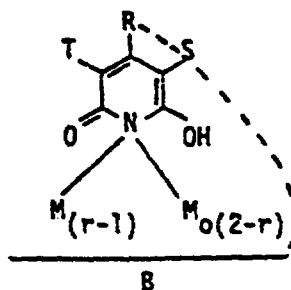
4. Water-soluble stable solid dyeing compositions containing a compound of formula I according to Claim 1 in water-soluble acid addition salt form or as a quaternary ammonium salt.

5. A process for dyeing or printing paper and leather, comprising applying to that substrate a compound of formula I wherein S is different from hydrogen.

6. A process for dyeing, padding or printing naturale or regenerated cellulose materials, hemp, flax, sisal, jute, coir or straw comprising applying to that substrate a compound of formula I, when S is different from hydrogen.

Revendications (pour les Etats Contractants : BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE)

1. Composés basiques ou composés azoïques qui correspondent, sous une des formes tautomères possibles, à la formule



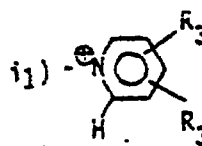
(I)

dans laquelle

R signifie indépendamment l'hydrogène, un reste alkyle en C_1-C_4 , cycloalkyle en C_5-C_8 ou phényle, benzyle ou phényléthyle,

T signifie indépendamment l'hydrogène ou bien

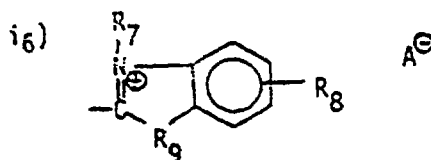
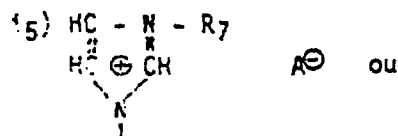
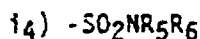
1) $-CN$



$A^{\ominus}$

i2) $-COOR_4$

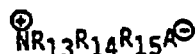
i3) $-CONR_5R_6$



r signifie 1 ou 2,

M signifie indépendamment un reste $-R_1-NH-R_0$,

M_0 signifie indépendamment un reste $-R_1-NH-R_0$, l'hydrogène ou un groupe $-NR_{11}R_{12}$, alkyle en C_1-C_4 , hydroxyalkyle en C_2-C_4 , (alcoxy en C_1-C_4)-alkyle en C_1-C_4 , cycloalkyle en C_5-C_6 éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , (phényl)-alkyle en C_1-C_3 , $-V_1-NR_{13}R_{14}$ ou $-V_2-$

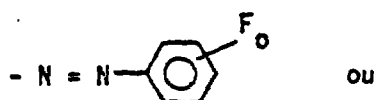


$A^\ominus$ signifie un anion,

S signifie, lorsque r signifie 2,

a) l'hydrogène,

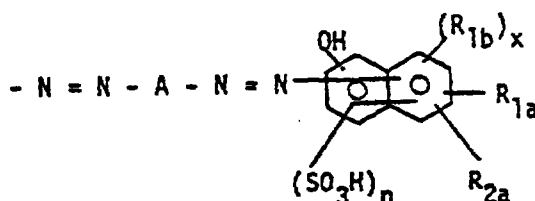
b) un reste de formule



c) $-N=N-A-N=N-K$

et F_0 signifie un substituant usuel dans la chimie des azoïques, de préférence un halogène ou un groupe NO_2 , NH_2 , alkyle, alcoxy, CN, trifluoroalkyle, phényle, aniline, benzoyle, carbamoyle, phénoxy, halogéno-phénoxy, dihalogéno-phénoxy, alkylsulfonyl, phénylsulfonyl, alkylsulfonylamino, di-N-alkylaminosulfonyl ou alkylsulfonyl, ou bien, lorsque r signifie 1,

d) un reste de formule



dans laquelle

n signifie 0, 1 ou 2,

x signifie 0 ou 1

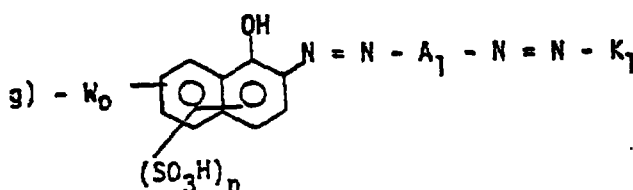
A signifie indépendamment le reste d'une composante de tétrazotation,

K signifie le reste d'une composante de diazotation ou de copulation quelconque, de préférence exempté de groupes sulfo, de la série de la pyrazolone-5, du 5-aminopyrazole, de l'aniline, du phénol, de l'acétoacétylalkyl- ou arylamide, de l'acide barbiturique, de la dimédone, d'un ester de l'acide dimédone-carboxylique, de la pyridone (par exemple du reste B, dans lequel r signifie 1 ou 2) ou de la 2,6-diaminopyridine,

R_{1b} , lorsque x signifie 1, représente un reste de formule

e) $-N=N-K_1$

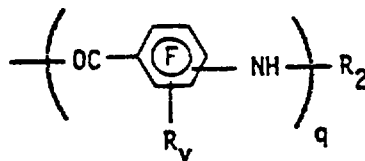
f) $-N=N-A_1-N=N-K_1$





156

K_1 signifie un reste K ou un α - ou β -naphtol, un α - ou β -aminonaphtalène ou un aminonaphtol,
 R_1 signifie indépendamment un reste alkylène ou alcénylène éventuellement interrompu par 1 ou 2
 hétéroatomes, un reste phénylène ou cyclohexylène,
 R_0 ou un reste de formule

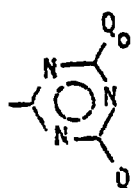
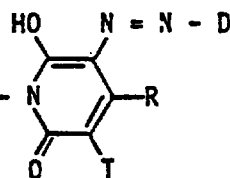
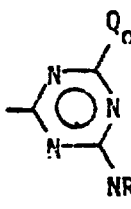
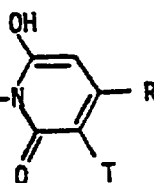
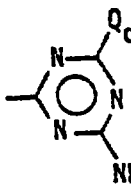
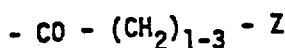


(Ia)

q signifie 0 ou 1, et

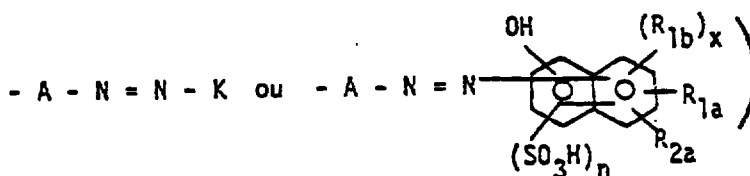
R_1 signifie l'hydrogène, un halogène ou un groupe nitro, alkyle en C_1 - C_4 ou alcoxy en C_1 - C_4 ,

R_2 représente un reste de formule

 $h_1)$  $h_3)$ ou $h_2)$  $h_4)$

ou bien l'hydrogène, où

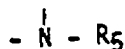
D signifie indépendamment le reste d'une composante de diazotation pouvant être substituée par des
 substituants usuels dans la chimie des azoïques, de préférence un reste



R_3 signifie indépendamment l'hydrogène, un reste alkyle en C_1 - C_4 ou un groupe $-\text{NR}_5\text{R}_6$ ou
 $-\text{CONR}_5\text{R}_6$.



R_4 signifie indépendamment un groupe alkyle en C_1-C_6 ou (phényl)-alkyle en C_1-C_3 ,
 R_5 et R_6 , indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ,
 R_7 signifie indépendamment un groupe alkyle en C_1-C_4 ,
 R_8 signifie indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ,
 R_9 signifie indépendamment un groupe $-S-$, $-O-$ ou



R_{10} signifie indépendamment un reste alkylène en C_2-C_6 ou un groupe



l'atome désigné par un * étant lié au reste $-NR_5-$,

Q_0 signifie un reste aminoaliphatique, cycloaliphatique, aromatique ou hétérocyclique, dans lequel l'atome d'azote est lié à l'atome de carbone du reste triazinyle,

Q signifie un halogène ou un groupe OH, NH_2 , alcoxy en C_1-C_4 , phényle ou Q_0 ,

Z signifie indépendamment un reste de formule $-NR_{11}R_{12}$ ou



R_{11} et R_{12} , indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_6 non substitué, un groupe alkyle en C_2-C_6 substitué par un halogène ou par un groupe OH ou CN, un groupe (phényl)-alkyle en C_1-C_3 dont le reste phényle porte éventuellement 1 à 3 substituants choisis parmi le chlore et les groupes alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 , un groupe cycloalkyle en C_5-C_6 non substitué ou substitué par 1 à 3 groupes alkyle en C_1-C_4 .

R_{13} et R_{14} , indépendamment l'un de l'autre, ont l'une des significations données pour R_{11} et R_{12} , un des restes R_{13} et R_{14} , de préférence les deux restes, étant différent de l'hydrogène,

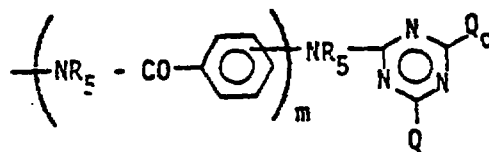
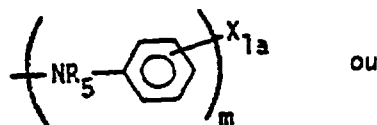
R_{15} signifie indépendamment un reste alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué par un groupe phényle,

V_1 signifie indépendamment un groupe alkylène en C_1-C_6 ou alcénylène en C_2-C_6 ,

V_2 signifie indépendamment un groupe alkylène en C_2-C_6 ou alcénylène en C_2-C_6 ,

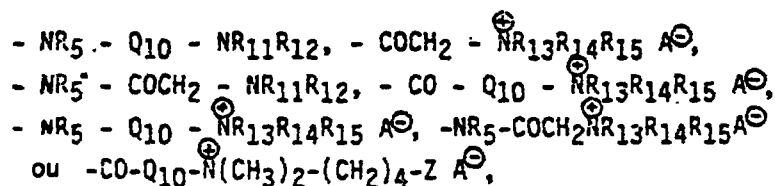
les restes R_5 et R_6 ou R_{11} et R_{12} ou encore R_{13} et R_{14} pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un noyau hétérocyclique saturé, et R_{13} , R_{14} et R_{15} pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un cycle pyridine ou un noyau hétérocyclique saturé, et le cycle pyridine et le noyau hétérocyclique pouvant être substitués par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 ,

R_{1a} signifie l'hydrogène ou un groupe



R_{1a} signifiant l'hydrogène lorsque $x = 1$,

X_{1a} représente un groupe



m signifie 0 ou 1,

Q₁₀ signifie un groupe



5 ou un groupe alkylène en C₂-C₆ linéaire ou ramifié,

R_{2a} signifie l'hydrogène ou bien, lorsque R_{1a} représente l'hydrogène et R_{1b} un reste de formule e) ou f), également un groupe OH, NH₂, (alkyl en C₁-C₄)-carbonylamino, benzoylamino ou phénylamino dont le reste phényle porte éventuellement 1 ou 2 substituants choisis parmi les halogènes et les groupes NO₂, NH₂, alkyle en C₁-C₄ et alcoxy en C₁-C₄.

10 A₁ signifie indépendamment le reste d'une composante de tétrazotation ou le reste d'une composante de diazotation/copulation et

W₀ signifie un pont bivalent,

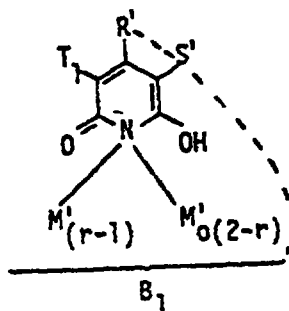
mélanges des composés de formule I, leurs sels d'addition d'acides ou leurs sels d'acides ainsi que leurs complexes métallifères, tels que leurs complexes métallifères 1 : 1 ou 1 : 2, avec la condition

15 α) qu'ils contiennent, lorsque les composés monoazoïques b) de formule I sont exempts de groupes sulfo, un et de préférence deux et, lorsque les composés disazoïques et polyazoïques de formule I sont exempts de groupes sulfo, au moins deux groupes cationiques hydrosolubilisants ou au moins deux groupes basiques protonables hydrosolubilisants, ou au moins un groupe cationique et au moins un groupe basique protonable et, lorsque les composés de formule I contiennent des groupes sulfo, le

20 nombre de groupes cationiques et/ou de groupes basiques protonables soit supérieur d'au moins 1 unité au nombre de groupes sulfo et de groupes anioniques supplémentaires éventuellement présents, et

β) lorsque r signifie 2, S représente l'hydrogène et R₀ représente l'hydrogène, R₁ soit différent d'un groupe alkylène, T soit différent du groupe CN et le reste M soit exempt de groupes sulfo.

25 2. Composés basiques selon la revendication 1 sous une des formes tautomères possibles de formule



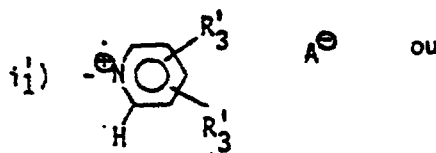
(II)

dans laquelle

40 R' signifie indépendamment un groupe méthyle, éthyle, phényle, benzyle ou cyclohexyle,
T₁ signifie indépendamment l'hydrogène,

i) - CN

45



50

i3) - CONR₅'R₆'.

55

M' signifie indépendamment un reste -R₁'-NH-R₀'.

M₀' signifie indépendamment un reste -R₁'-NHR₀', l'hydrogène ou un groupe -CH₃, -C₂H₅, -C₂H₄OH, cyclohexyle, benzyle -(CH₂)₁₋₃-NR₁₃'R₁₄' ou

60

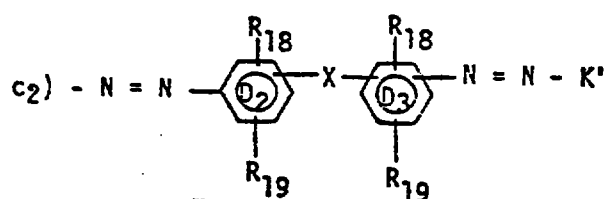
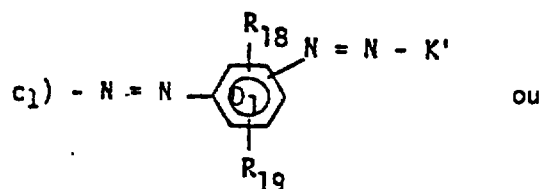
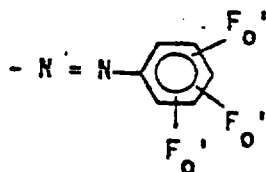


S', lorsque r signifie 2, représente

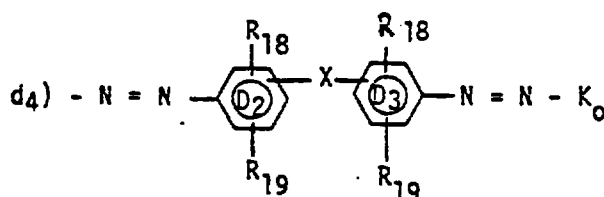
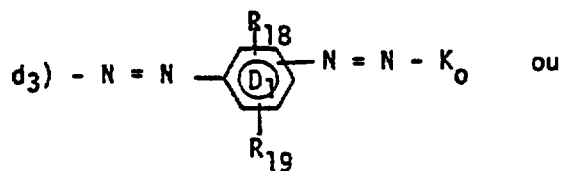
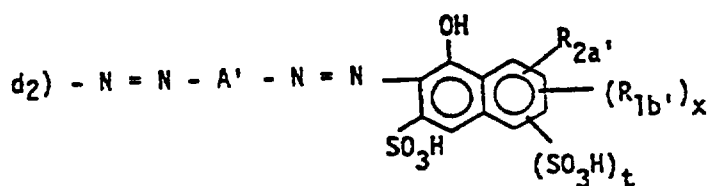
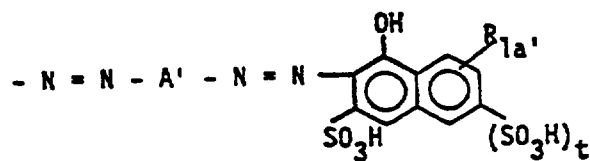
a) l'hydrogène

65

b) un reste de formule



ou bien S', lorsque r signifie 1, représente
d₁) un reste de formule



dans lesquelles

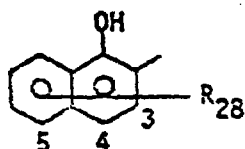
K₀ signifie un reste de formule



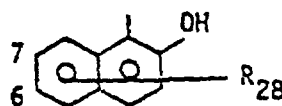
0 092 520

160

5



aa),

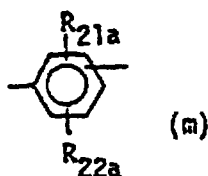


aa1),

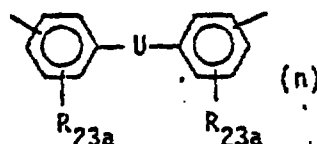
10

A' signifie indépendamment un reste de formule

15



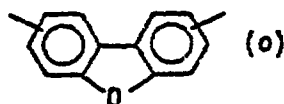
(m)



(n)

20

ou



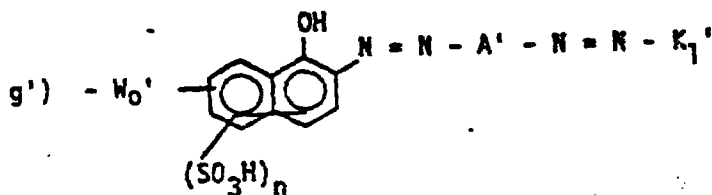
(o)

25

R1b, lorsque x signifie 1, représente un reste de formule

e') $-N=N-K_1'$ f') $-N=N-A'-N=N-K_1'$

30



35

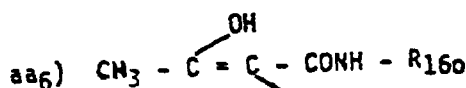
K' signifie un reste de formule

40

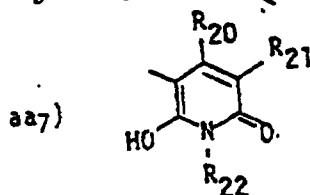
aa4) B1, dans lequel r peut signifier aussi bien 1 que 2,

aa5) un phénol,

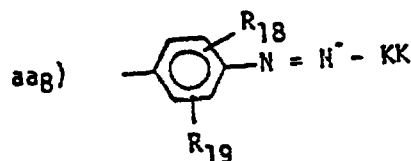
45



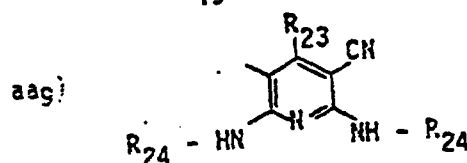
50



55



60

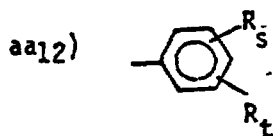
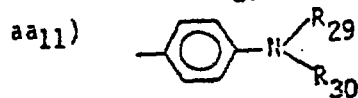
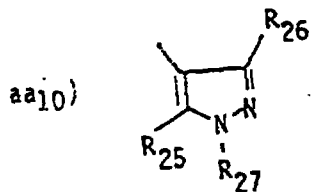


65



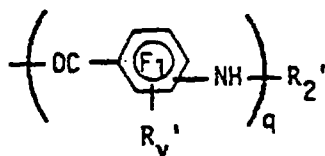
0 092 520

161



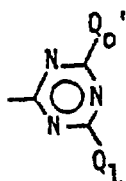
R_v' signifie indépendamment un reste alkylène en C₂-C₈ linéaire ou ramifié ou un reste méta- ou paraphénylène,

R₀' signifie un reste de formule

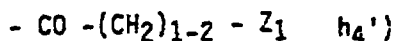


(lb)

R_v' signifie indépendamment l'hydrogène, le chlore ou un groupe nitro, méthyle ou méthoxy, R₂' signifie un reste de formule



h₁' ou

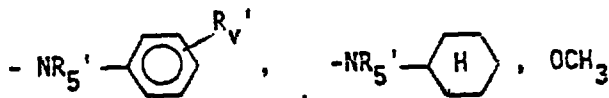


ou bien l'hydrogène,

R₃' signifie indépendamment l'hydrogène ou un groupe méthyle, éthyle, -NH₂ ou -N(CH₃)₂.

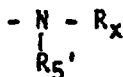
R₅' et R₆', indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène ou un groupe méthyle ou éthyle,

Q₁ signifie le chlore ou un groupe OH, NH₂

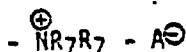


monoalkylamino en C₁-C₄, di(alkyl en C₁-C₂)-amino, monohydroxyalkylamino en C₂-C₄, bis-[hydroxy-(alkyl en C₂-C₄)]-amino ou Q₀', et

Q₀' signifie un groupe



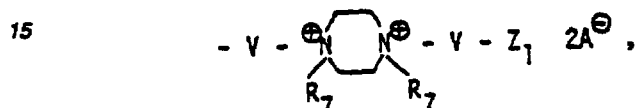
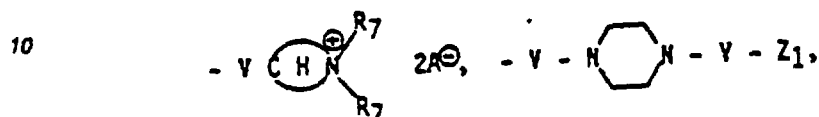
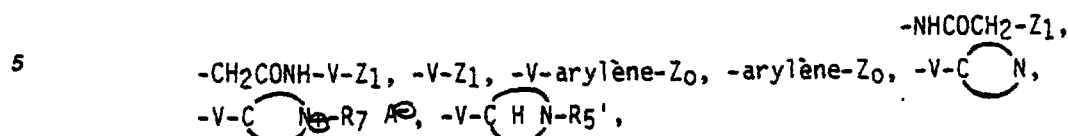
R_x signifie un reste alkyle en C₁-C₁₂ interrompu par un et/ou plusieurs groupes de formule -NR₅'-



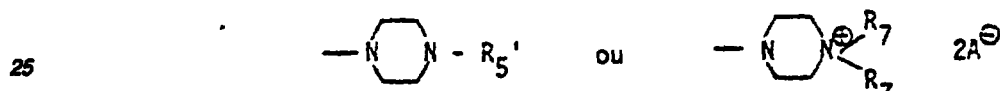


0 092 520

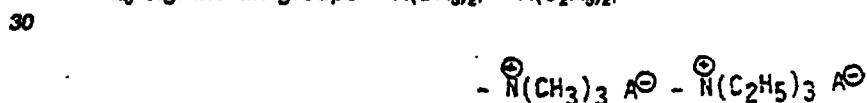
et éventuellement substitué par un groupe OH, un groupe



20 ou bien R_x et R_5' peuvent former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un reste



V signifie indépendamment un reste alkylène en C_1-C_8 ou un reste alcénylène en C_3-C_8 .
 Z_0 signifie un groupe $-N(CH_3)_2$, $-N(C_2H_5)_2$.



35 ou un reste $-CONH-V_0-Z_1$, $-NHCO-V_0-Z_1$, $-CO-V_0-Z_1$, $-SO_2-NH-V_0-Z_1$, $-V_0-Z_1$ ou $-NHNHCOCH_2-Z_1$,

et le reste arylène peut être substitué par un halogène ou par un groupe OH, NO_2 , alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 .

V_0 signifie un reste alkylène en C_1-C_8 et le groupe de formule

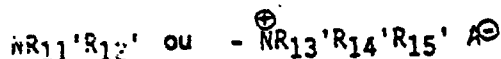


représente un hétérocycle insaturé et le groupe de formule



représente un hétérocycle saturé,

50 Z_1 signifie indépendamment un reste de formule



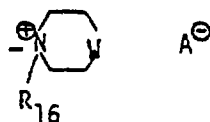
55 R_{11}' et R_{12}' , indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_8 linéaire ou ramifié, un groupe hydroxyalkyle en C_2-C_3 non ramifié, benzyle, 2-cyanoéthyle ou 2-chloroéthyle,

R_{13}' et R_{14}' , indépendamment l'un de l'autre, signifient un groupe alkyle en C_1-C_8 linéaire ou ramifié, hydroxyalkyle en C_2-C_3 non ramifié, benzyle, 2-cyanoéthyle ou 2-chloroéthyle,

R_{15}' signifie un groupe méthyle, éthyle, propyle ou benzyle,

les restes R_{13}' et R_{14}' ou R_{11}' et R_{12}' peuvent former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un cycle morpholine, pipéridine, pyrrolidine, pipérazine ou N-méthylpipérazine, ou bien les restes R_{13}' , R_{14}' et R_{15}' peuvent former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un cycle pyridine, picoline ou

65 lutidine ou un cycle de formule



dans laquelle

R₁₆ signifie un groupe méthyle ou éthyle, et W signifie un groupe —CH₂—, —O—, —S—, —SO₂—, —SO—.

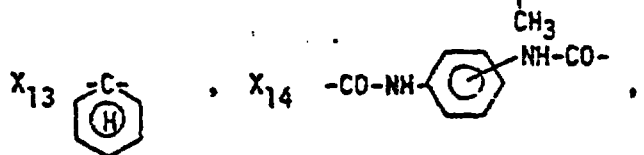
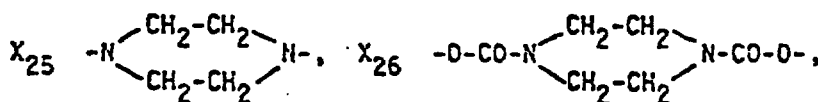
$$-\dot{\text{N}}\text{H}, -\dot{\text{N}}-\text{R}_{16} \text{ ou } -\overset{+}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}(\text{R}_{16})_2 \text{ A}^{\ominus}$$

F₀' signifie indépendamment l'hydrogène, un halogène ou un groupe —NO₂, —NH₂, alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, CN, trifluorométhyle, phényle, anilino, benzoyle, carbamoyle, phénoxy, halogénophénoxy, dihalogénophénoxy, alkylsulfonyle en C₁-C₄, phénylsulfonyle, alkylsulfonylamino en C₁-C₄, di-N-(alkyl en C₁-C₄)-aminosulfonyle ou alkylsulfonyle en C₁-C₄.

X₁, lorsque les cycles D₂ et D₃ ne sont pas substitués, signifie pour X₁, une liaison directe, X₂ un reste alkylène linéaire ou ramifié contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

$$\begin{aligned} X_3 &= \text{CO} -, X_4 = \text{NH} - \overset{\text{S}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}} - \text{NH} -, X_5 = \text{S} -, X_6 = \text{O} -, \\ X_7 &= \text{CH} = \text{CH} -, X_8 = \text{S} - \text{S} -, X_9 = \text{SO}_2 -, \\ X_{10} &= \text{NH} -, X_{11} = \text{NH} - \text{CO} -, X_{12} = \text{N} - \text{CO} -, \end{aligned}$$

CH₂


$$X_{15} \quad -\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_{42}, \quad X_{16} \quad -\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-,$$
$$X_{17} \text{ } -\text{SO}_2\text{-NH-}, \quad X_{18} \text{ } -\text{SO}_2\text{-NH-} \langle \bigcirc \rangle \text{-NH-SO}_2\text{-},$$
$$X_{19} \begin{array}{c} \text{---N---CO---R}_{43}\text{---CO---N---} \\ | \qquad \qquad | \\ R_{44} \qquad \qquad R_{44} \end{array}, \quad X_{20} \begin{array}{c} \text{---N---CO---CH=CH---CO---N---} \\ | \qquad \qquad | \\ R_{44} \qquad \qquad R_{44} \end{array},$$
$$X_{21} \quad \begin{array}{c} -N-CO-N- \\ | \quad | \\ R_{44} \quad R_{44} \end{array}, \quad X_{22} \quad -CO-NH-NH-CO-$$
$$X_{23} \text{ } -CH_2CO-NH-NH-CO-CH_2-, \quad X_{24} \text{ } -CH=CH-CO-NH-NH-CO-CH=CH-,$$

$$X_{27} \begin{array}{c} \text{N} - \text{N} \\ | \quad | \\ -\text{C} \quad \text{C}- \\ | \quad | \\ \text{O} \end{array}, \quad X_{28} \begin{array}{c} -\text{O}-\text{C}-\text{O}- \\ | \\ \text{O} \end{array}, \quad X_{29} \begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}- \\ | \\ \text{O} \end{array}, \quad X_{30} \begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$$
$$X_{31} \quad -O-(CH_2)_9-O-$$



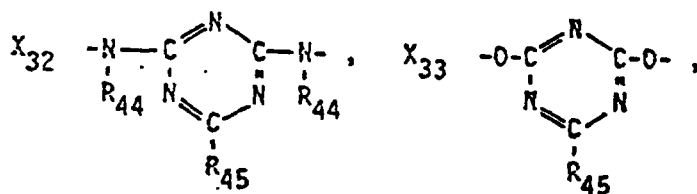
* C L M S *

0 092 520

164

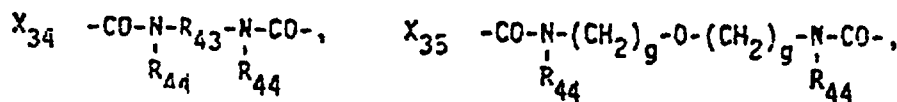
(Suite)

5

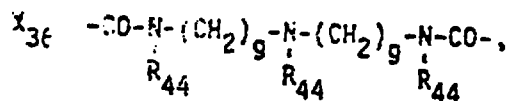


10

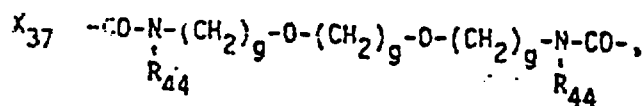
15



20



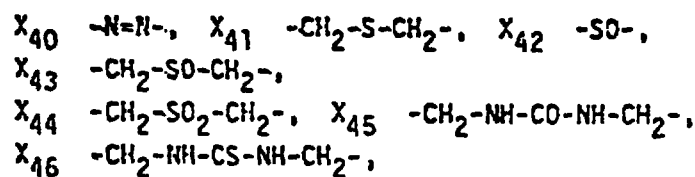
25



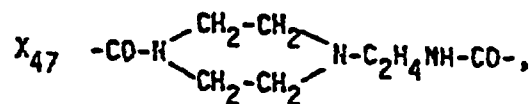
30



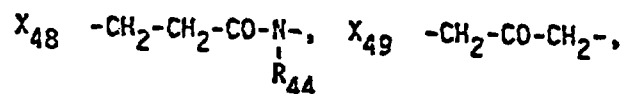
35



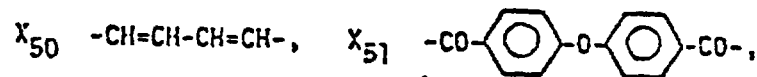
40



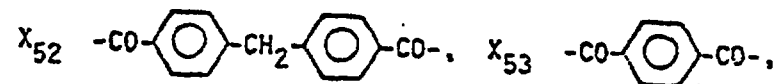
45



50



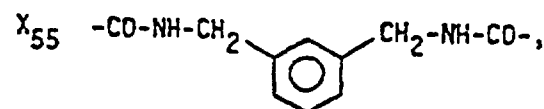
55



60

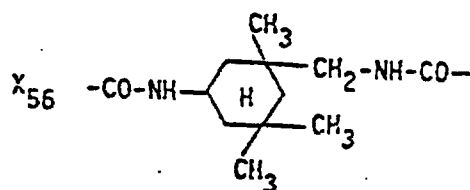


65

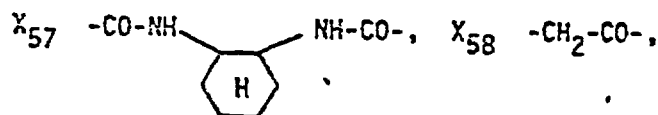




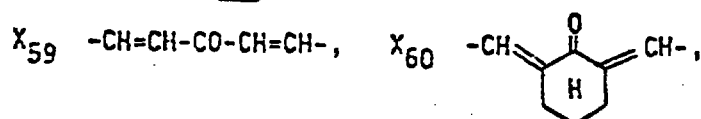
5



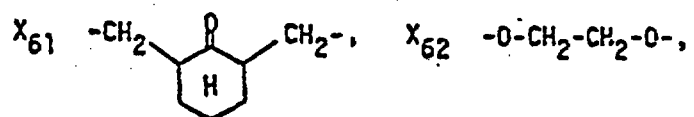
10



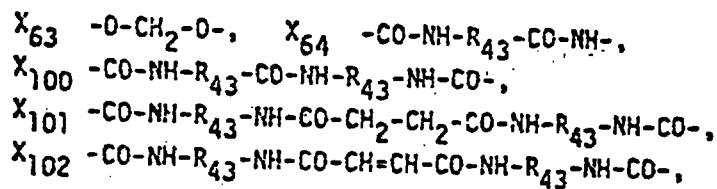
15



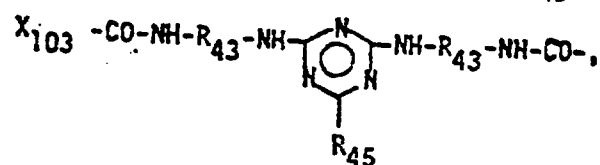
20



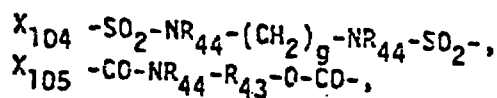
25



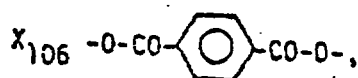
30



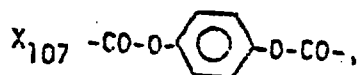
35



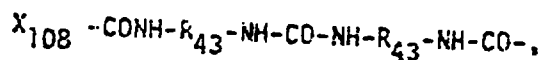
40



45

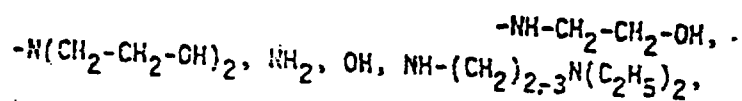


50

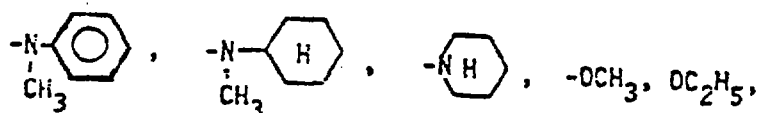


R_{42} signifie indépendamment un halogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_4 ou alcoxy en C_1 - C_4 .
 R_{43} signifie indépendamment un reste alkylène en C_1 - C_4 linéaire ou ramifié.
 R_{44} signifie indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 - C_4 .
 R_{45} signifie indépendamment un halogène ou un groupe

55



60



65



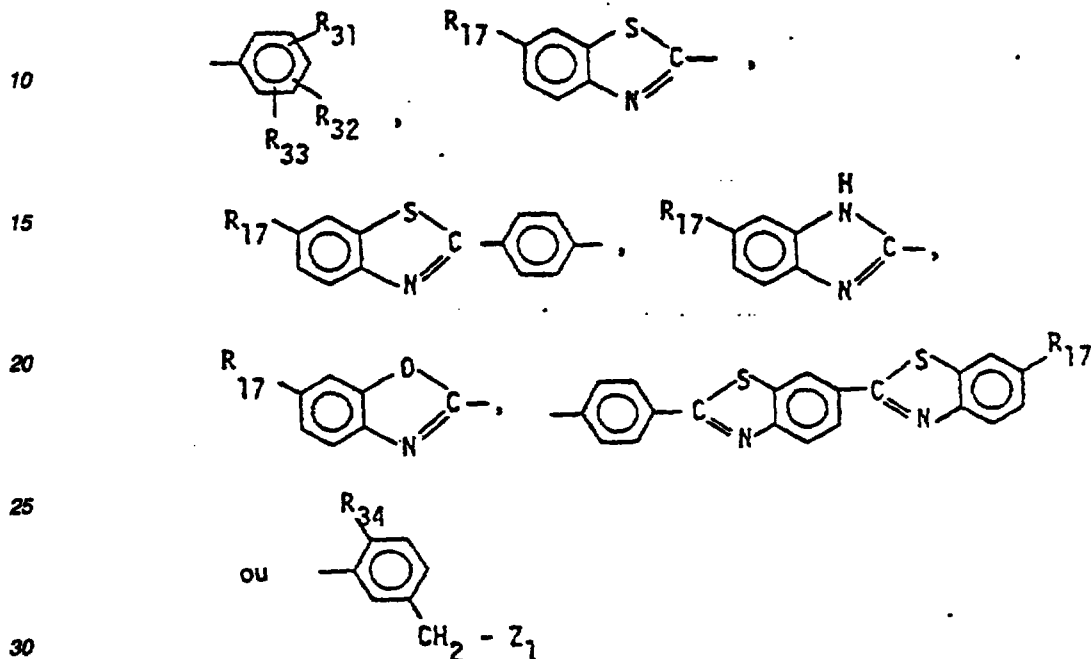
0 092 520

g signifie indépendamment 1, 2, 3 ou 4,

X, lorsque les cycles D₂ et/ou D₃ sont substitués, en particulier en position ortho par rapport aux deux ponts azo, représente X₁ une liaison directe ou X₂, X₁₄, X₂₁, X₃₂, X₃₄ ou X₄₀.

R₅ et R₁₁, indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄.

R₁₆₀ représente un reste $-(CH_2)_v-Z_1$.



R₁₇ signifie indépendamment H ou un groupe méthyle,

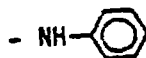
R₁₈ et R₁₉, indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène, un halogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄.

R₂₀ signifie indépendamment H ou un groupe méthyle, éthyle, phényle, benzyle ou cyclohexyle,

R₂₁ signifie un reste T₁ ou



R₂₂ signifie un reste de formule $-R_1'-NH-R_0'$, l'hydrogène, un reste alkyle en C₁-C₄, éventuellement substitué par un groupe phényle, un groupe $-(CH_2)-CN$, $-(CH_2)_v-Z_1$, $-(CH_2)_2-OH$, $-(CH_2)_2OCH_3$ ou



R₂₃ signifie un groupe alkyle en C₁-C₄ ou phényle,

R₂₄ signifie indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄, $-(CH_2)_{2-3}-OCH_3$, $-(CH_2)_2-OH$, $-(CH_2)_{2-3}-N(CH_3)_2$ ou

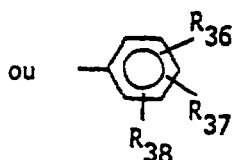


R₂₅ signifie un groupe OH ou NH₂,

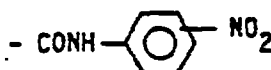
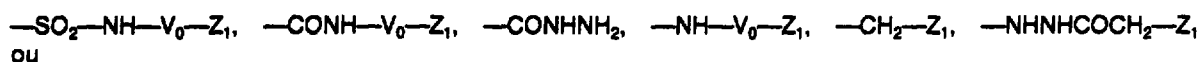
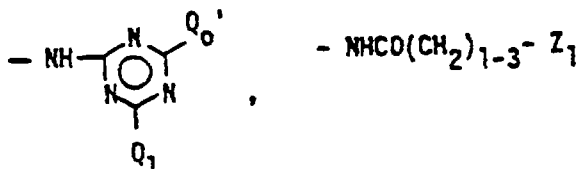
R₂₆ signifie un groupe alkyle en C₁-C₄ ou $-COR_{35}$,

R₂₇ signifie l'hydrogène ou un groupe

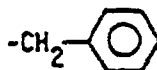




R_{28} dans une des positions 3, 4, 5, 6 ou 7, signifie indépendamment l'hydrogène ou un groupe



R_{29} signifie un groupe alkyle en C_1-C_4 .



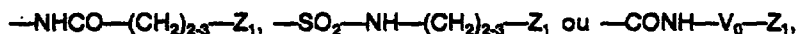
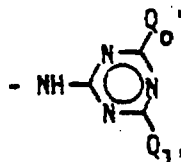
ou $-(CH_2)_2-CN$.

R_{30} signifie un groupe alkyle en C_1-C_4 ou $-(CH_2)_v-Z_1$.

v signifie indépendamment 1, 2, 3, 4, 5 ou 6.

R_{31} et R_{32} , indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène, un halogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , $-NO_2$ ou $-CN$.

R_{33} signifie l'hydrogène ou un groupe.

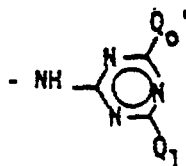


R_{34} signifie un groupe alcoxy en C_1-C_4 .

R_{35} signifie un groupe $-O-R_{36}$, $-NR_{40}R_{41}$ ou $-NH-V_0-Z_1$.

R_{36} et R_{37} , indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène, un halogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , $-NO_2$ ou $-NH_2$.

R_{38} signifie l'hydrogène ou un groupe $-CONH-V_0-Z_1$, $-SO_2NH-V_0-Z_1$, $-NHCO(CH_2)_{2-3}-Z_1$
ou



R_{39} signifie un groupe alkyle en C_1-C_4 .

R_{40} et R_{41} , indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 .

R_{21a} signifie H, OH, un halogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , CN, $-CONH_2$, $-NHCO$ -alkyle en C_1-C_4 , $-NHCONH_2$, COOH ou $-SO_3H$.

R_{22a} signifie H, un halogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 et les restes R_{21a} et R_{22a} se trouvent en position para l'un par rapport à l'autre.



0 092 520

168

R_{23a} signifie indépendamment H, OH, un halogène ou un groupe CN, alkyle en C_1 - C_4 , alcoxy en C_1 - C_4 , $-\text{COOH}$ ou $-\text{SO}_3\text{H}$.

U signifie une liaison directe, un groupe $-(\text{CH}_2)_{1-3}$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{NHCONH}-$, $-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{CONH}-$, $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{NHCO}-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{O}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$,

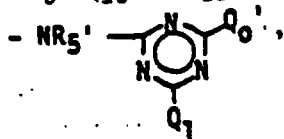
t signifie 0 ou 1,

$R_{2a'}$ signifie H, OH ou NH_2 ,

$R_{1a'}$ signifie l'hydrogène ou un groupe

$-\text{NR}_5'-\text{Q}_{10}'-\text{NR}_{11}'\text{R}_{12}'$,

$-\text{NR}_5'-\text{Q}_{10}'-\text{NR}_{13}'\text{R}_{14}'\text{R}_{15}' \text{A}^\ominus$, $-\text{NR}_5'\text{COCH}_2\text{NR}_{11}'\text{R}_{12}'$,

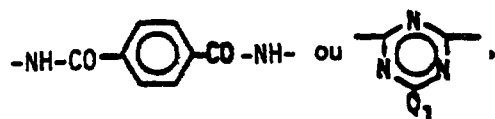
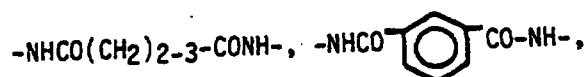


$-\text{NR}_5'-\text{COCH}_2\text{NR}_{13}'\text{R}_{14}'\text{R}_{15}' \text{A}^\ominus$ ou

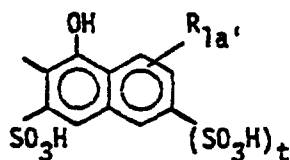
$-\text{CO}-\text{Q}_{10}'-\text{N}^\oplus(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_{1-4}-\text{Z}_1 \text{A}^\ominus$,

Q_{10}' signifie un groupe $-(\text{CH}_2)_{2-6}-$, $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ ou $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$,

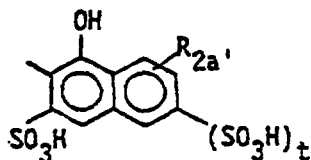
W_0' signifie un groupe $-\text{NH}-$, $-\text{NHCONH}-$, $-\text{NHCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$,



K_1' signifie un reste de formule aa), aa₁), aa₂), aa₃), aa₄), aa₅), aa₆), aa₇), aa₈), aa₉), aa₁₀), aa₁₁), aa₁₂) ou



aa₁₃) ou



aa₁₄)

et KK signifie un reste de formule aa₁), aa₂), aa₃), aa₄), aa₅), aa₆), aa₇), aa₈), aa₉), aa₁₀), aa₁₁), aa₁₂), aa₁₃) ou aa₁₄),

mélanges de composés de formule II, leurs sels d'addition d'acides ou leurs sels d'acides ainsi que leurs complexes métallifères 1 : 1 ou 1 : 2, avec la condition que

α_1) les composés monoazoïques b' de formule II contiennent un et de préférence deux et, lorsque les composés disazoïques et polyazoïques de formule II sont exempts de groupes sulfo [formules c₁), c₂), d₃), d₄)], au moins deux groupes cationiques hydrosolubilisants ou au moins deux groupes basiques protonables ou encore au moins un groupe cationique et au moins un groupe protonable et, lorsque les composés de formule II contiennent des groupes sulfo, le nombre de groupes cationiques et/ou de groupes basiques protonables soit supérieur d'au moins une unité au nombre de groupes sulfo et de groupes $-\text{COOH}$ supplémentaires éventuellement présents, et



0 092 520

169

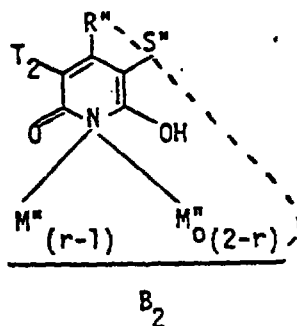
β₁) lorsque r signifie 2, S' représente l'hydrogène et R₀' représente l'hydrogène, R₁' soit différent d'un groupe alkylène, T₁ soit différent de CN et le reste M' soit exempt de groupes sulfo.

3. Composés basiques selon la revendication 1 sous une des formes tautomères possibles de formule III

5

10

15



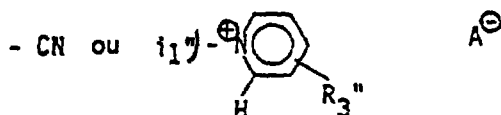
(III)

dans laquelle

20

R'' signifie un groupe méthyle ou phényle,
T₂ signifie indépendamment un groupe

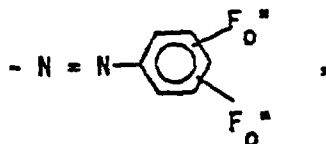
25



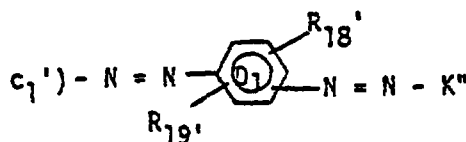
M'' signifie indépendamment un groupe —R₁'—NH—R₀',
M₀' signifie indépendamment l'hydrogène ou un groupe —R₁'—NH—R₀', CH₃, —C₂H₅, benzyle,
30 —(CH₂)₂₋₃—NR₁₃'R₁₄' ou —(CH₂)₂₋₃—NR₁₃'R₁₄'R₁₅' A⁺,
S', lorsque r signifie 2, représente

a) l'hydrogène,
b) un reste de formule

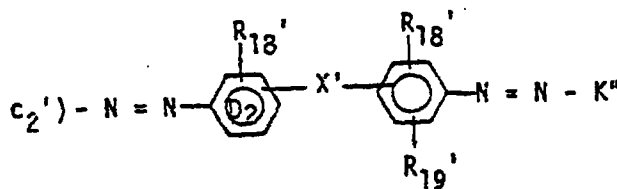
35



40



45

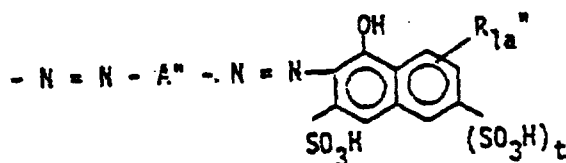


50

55

ou bien S', lorsque r signifie 1, représente
d₁') un reste de formule

60

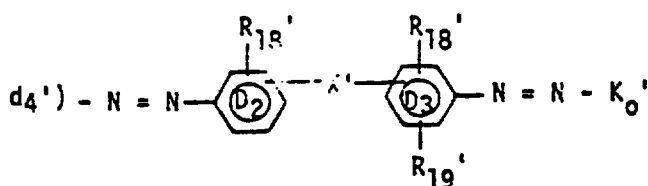
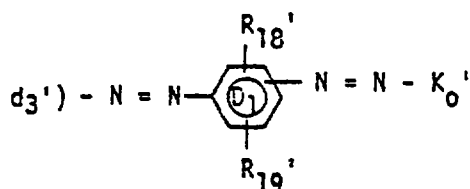
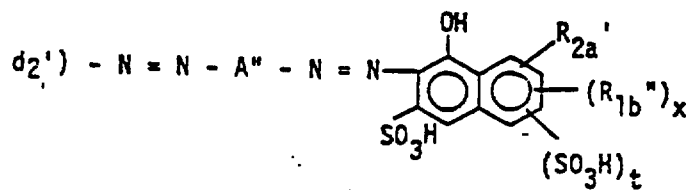


65



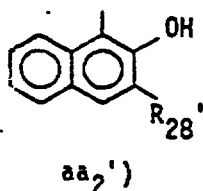
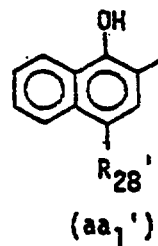
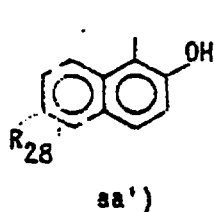
0 092 520

170

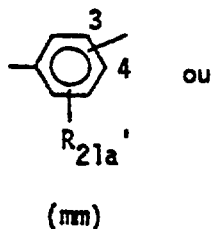


où

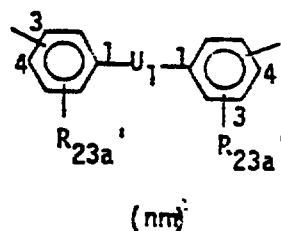
K₀' représente un reste de formule



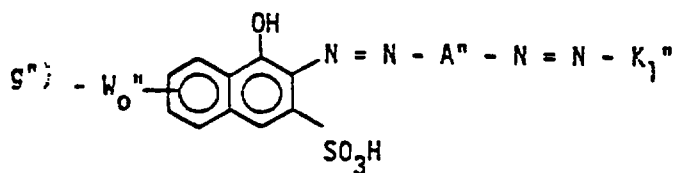
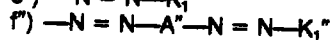
A' signifie indépendamment un reste de formule



ou



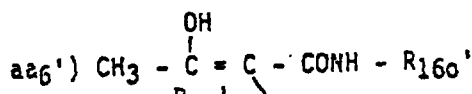
le reste (nm) étant rattaché en position 1,3 ou 1,4, et le reste (nm) en position 3,3, 3,4 ou 4,4, R_{1b}'', lorsque x signifie 1, représente un reste de formule



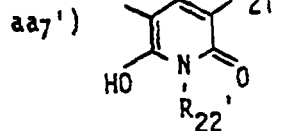
K' signifie un reste de formule
 aa₄') B₂ dans lequel r signifie 1 ou 2,
 aa₅') un phénol,



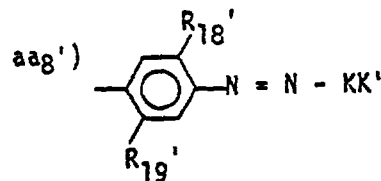
5



10

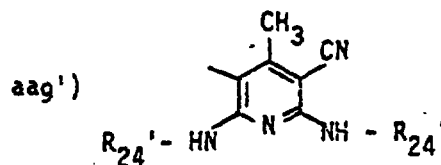


15

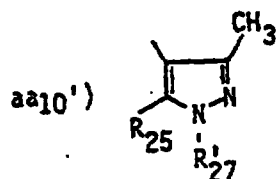


20

25

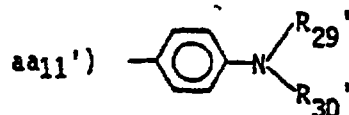


30

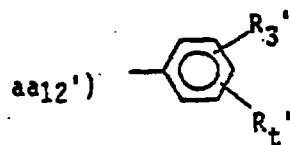


35

40



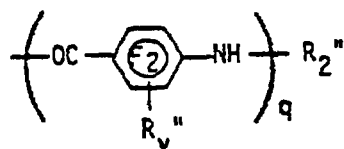
45



50

R₁' signifie un groupe 1,2-éthylène, 1,3-propylène ou méta- ou para-phénylène,
 R₀' signifie un reste de formule

55



(1c)

60

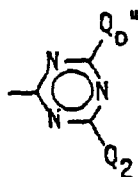
R_v' signifie l'hydrogène, le chlore ou un groupe méthyle,
 R₂' signifie indépendamment l'hydrogène ou un reste de formule

65

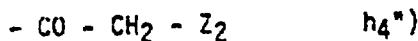


0 092 520

172

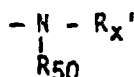


$h_1^{\oplus}$) ou



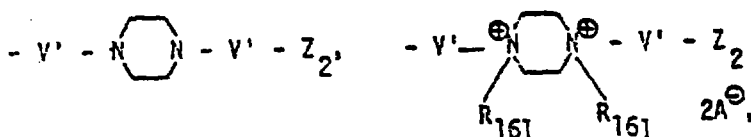
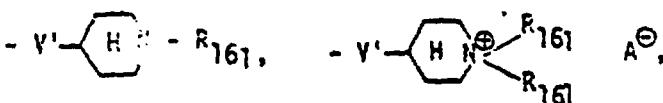
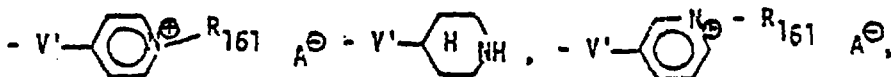
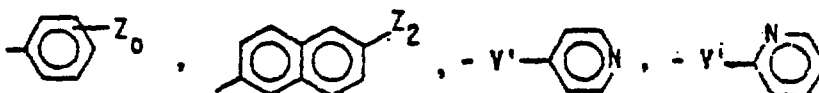
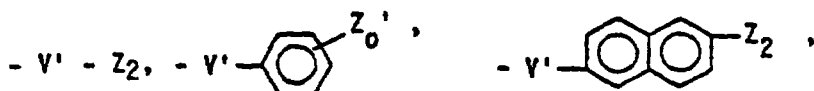
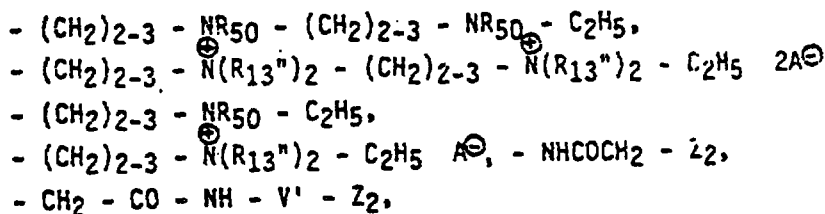
où

$R_3^{\oplus}$ signifie l'hydrogène ou un groupe méthyle,
 Q_2 signifie le chlore ou un groupe OH, $-\text{NH}_2$, mono-alkylamino en C_1-C_2 , OCH_3 , (monohydroxyalkyl en C_2-C_4)-amino, bis-[hydroxy-(alkyl en C_2-C_4)]-amino ou bien $Q_0^{\oplus}$ et
 $Q_0^{\oplus}$ signifie

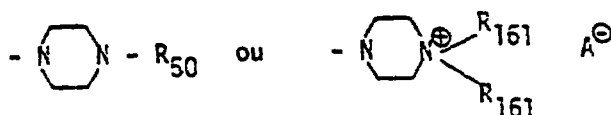


où

R_x' représente un reste de formule



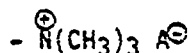
ou bien R_x' et R_{50} peuvent former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un reste



R₁₆₁ signifie un groupe méthyle ou éthyle,
V' signifie indépendamment un reste alkylène en C₁-C₄,
Z₀' signifie un groupe —N(CH₃)₂,



5



ou un reste —CONH—V₀'—Z₂, —NH—CO—V₀'—Z₂, —CO—V₀'—Z₂, —SO₂NH—V₀'—Z₂, —V₀'—Z₂ ou —NHNHCOCH₂—Z₂ et

V₀' signifie un reste alkylène en C₁-C₄,

10

R₅₀ signifie l'hydrogène ou un groupe méthyle,

Z₂ signifie indépendamment un reste —NR₁₁"R₁₂" ou



15

R₁₁" et R₁₂" représentent, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène ou un groupe méthyle ou éthyle,

R₁₃" et R₁₄" représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe méthyle ou éthyle,

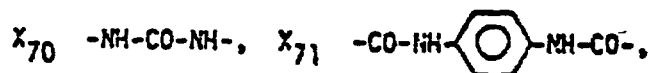
R₁₅" représente un groupe méthyle, éthyle ou benzyle,

20 les restes R₁₁" et R₁₂" peuvent former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un cycle morpholine, pipérazine ou N-méthylpipérazine, les restes R₁₃", R₁₄" et R₁₅" peuvent former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un cycle pyridine, α-picoline ou β-picoline, N-méthylmorpholine, N-méthylpipéridine, N-méthylpipérazine ou N,N'-diméthylpipérazine,

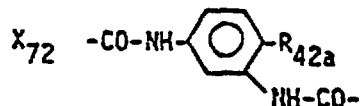
25 F₀" signifie indépendamment l'hydrogène, le chlore ou un groupe NO₂, méthyle, méthoxy ou chlorophénoxy,

X', lorsque les cycles D₁ et D₂ sont non substitués, signifie X₁, X₅, X₆, X₇, X₁₀, X₁₁, X₁₂, X₁₆, X₁₇, X₂₂, X₂₅, X₂₆, X₂₇, X₃₀, X₃₁, X₄₈, X₅₀, X₅₁, X₅₂, X₅₃, X₅₄, X₅₆, X₅₉, X₆₂, X₆₃, X₆₄, X₁₀₁ (R₄₃ = —(CH₂)₁₋₂), X₁₀₃ (R₄₃ = —(CH₂)₁₋₂ et R₄₅ = —NH—(CH₂)₂₋₃—N(C₂H₅)₂), X₁₀₄ (R₄₄ = H, g = 2 ou 3), X₁₀₈ (R₄₃ = —(CH₂)₁₋₃),

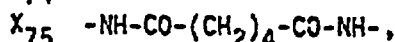
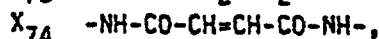
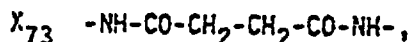
30



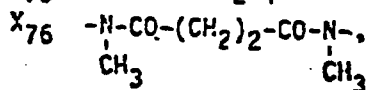
35



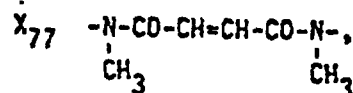
40



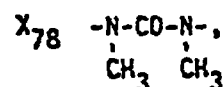
45



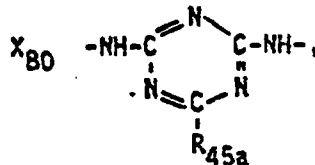
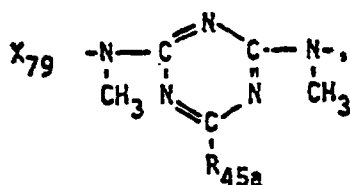
50



55



60



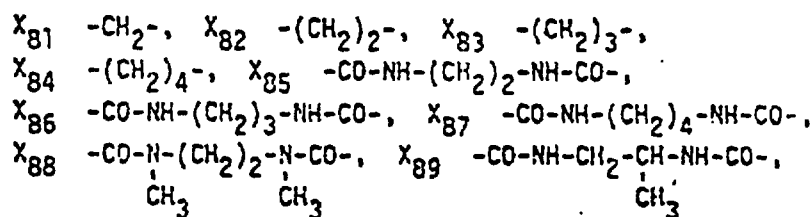
65



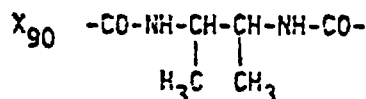
0 092 520

174

5



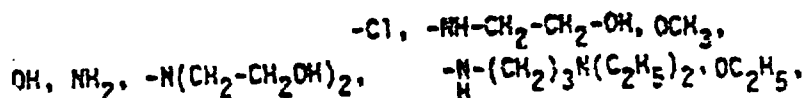
10



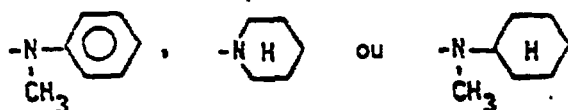
15

R_{42a} signifie indépendamment l'hydrogène ou $-\text{Cl}$, $-\text{CH}_3$ ou $-\text{OCH}_3$, et
 R_{45a} signifie indépendamment

20



25



ou bien

30

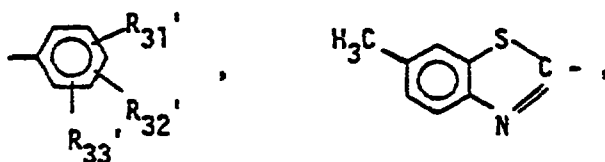
X, lorsque les cycles D_2 et D_3 sont substitués, en particulier en position ortho par rapport aux deux ponts azo par le chlore ou par un groupe méthyle ou méthoxy, signifie une liaison directe X_1 , X_{40} , X_{70} , X_{71} , X_{80} , X_{81} , X_{82} ou X_{85} .

R_3' et R_4' , indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène ou un groupe méthyle, méthoxy, éthyle, éthoxy ou butyle,

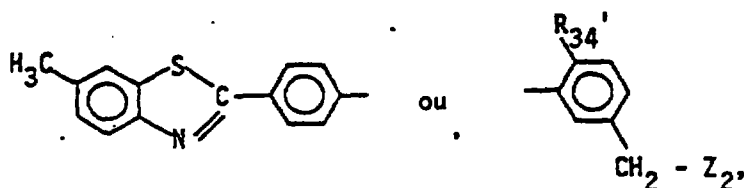
35

R_{100}' signifie un reste $-(\text{CH}_2)_{v'}-\text{Z}_2$.

40



45



50

v' signifie 2, 3 ou 4,

R_{18}' et R_{19}' , indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène, le chlore ou un groupe CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 ou OC_2H_5 ,

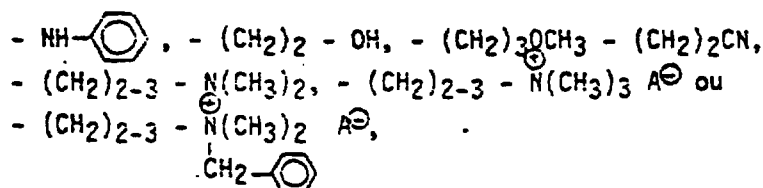
R_{20}' signifie un groupe méthyle ou phényle,

R_{21}' signifie un des restes de T_2 .

55

R_{22}' signifie un reste $-\text{R}_1'-\text{NH}-\text{R}_0''$, l'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle, benzyle, phényléthyle,

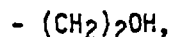
60



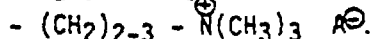
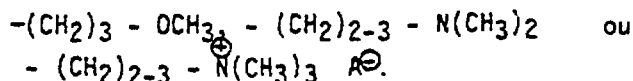
65



R₂₄' signifie indépendamment l'hydrogène ou un groupe

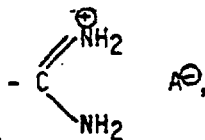


5

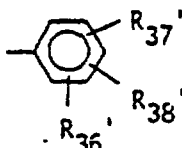


R₂₇' signifie l'hydrogène ou un groupe

10



15



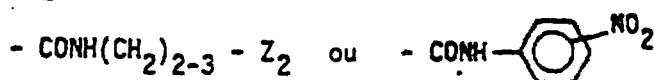
20

R₂₈' signifie indépendamment un groupe

25



30



35

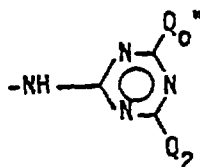
R₂₉' signifie un groupe CH₃, C₂H₅, C₂H₄CN ou benzyle,

R₃₀' signifie un groupe CH₃, C₂H₅ ou $-(CH_2)_v - Z_2$,

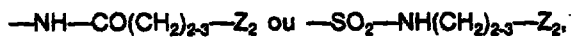
R₃₁' et R₃₂', indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène, le chlore, le brome ou un groupe méthyle, éthyle, méthoxy, éthoxy, NO₂ ou CN,

R₃₃' signifie l'hydrogène ou un groupe

40



45



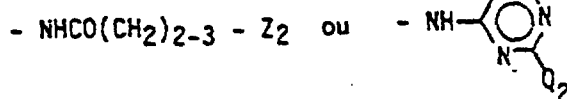
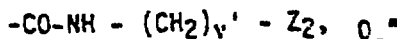
R₃₄' signifie un groupe méthoxy ou éthoxy,

50

R₃₆' et R₃₇', indépendamment l'un de l'autre, représentent l'hydrogène, le chlore ou un groupe méthyle ou méthoxy,

R₃₈' signifie l'hydrogène ou un groupe

55



60

R_{21a}' signifie H, Cl, CH₃, OH, OCH₃, C₂H₅ ou OC₂H₅,

R_{23a}' signifie indépendamment H, Cl, CH₃, OH ou OCH₃,

U₁ signifie une liaison directe, $-NHCO-$ ou $-NHCONH-$,

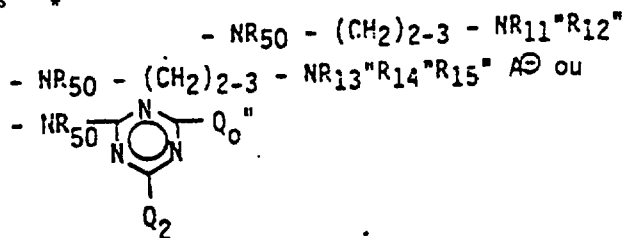
65

R_{1a}' signifie l'hydrogène,



0 092 520

176

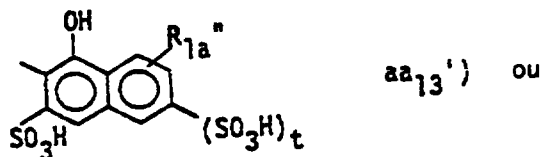


5

10

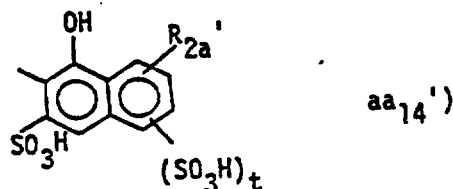
W_p signifie $-NH-$, $-NH-CO-CH=CH-CONH-$ ou $-NHCO(CH_2)_2CONH-$,
 K_1 signifie un reste de formule aa' , aa_1' , aa_2' , aa_3' , aa_4' , aa_5' , aa_6' , aa_7' , aa_8' , aa_9' , aa_{10}' ,
 aa_{11}' , aa_{12}' ou un reste de formule

15



20

25



30

et KK' représente un reste de formule aa' , aa_1' , aa_2' , aa_4' , aa_5' , aa_6' , aa_7' , aa_8' , aa_9' , aa_{10}' , aa_{11}' , aa_{12}' , aa_{13}' , aa_{14}' .

mélanges de composés de formule III, leurs sels d'addition d'acides et leurs sels d'acides, ainsi que leurs complexes métallifères 1 : 1 ou 1 : 2, avec les conditions énoncées précédemment et avec la condition que

35

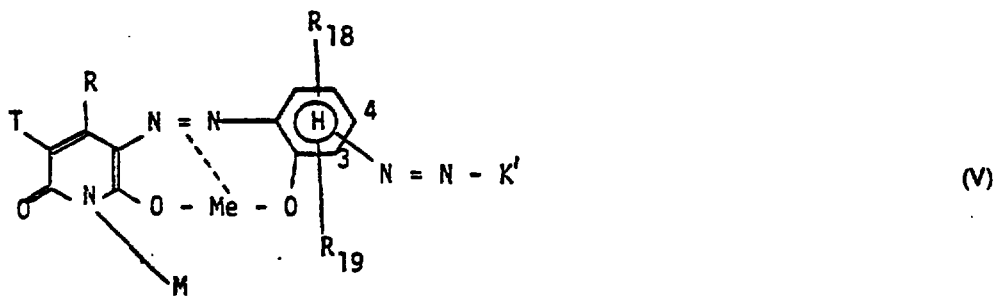
β_2 lorsque r signifie 2, S'' représente l'hydrogène, R_0'' représente l'hydrogène, R_1'' soit différent d'un groupe 1,2-éthylène, T_1 soit différent d'un groupe CN et le reste M'' soit exempt de groupes sulfo.

4. Composés à complexe métallifère selon la revendication 1, correspondant aux formules

40

45

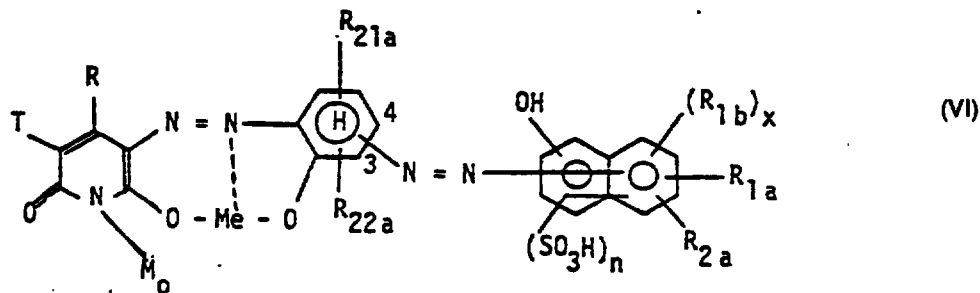
50



55

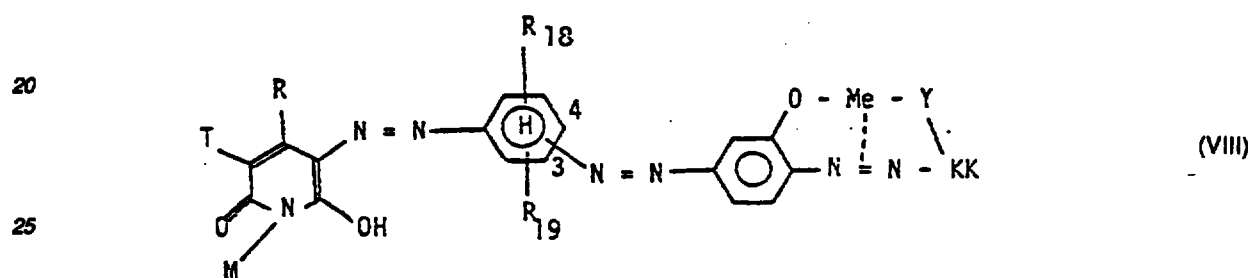
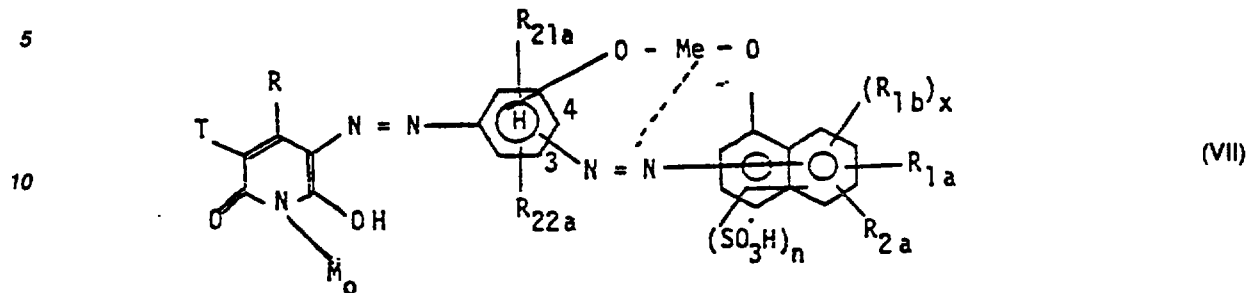
60

65

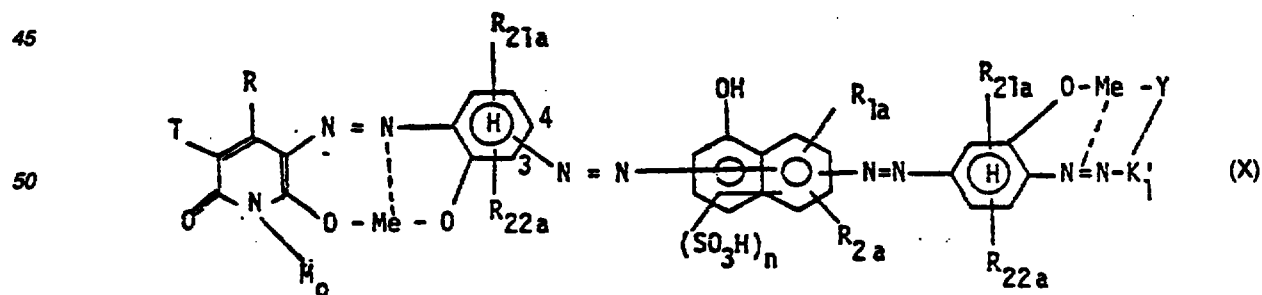
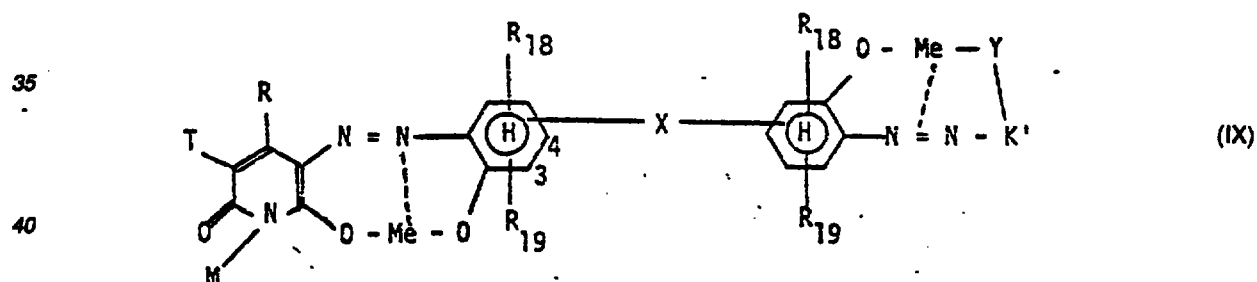




(Suite)



30 où Y signifie —O— ou —NH—.



les restes azo dans les cycles H étant liés en position 3 ou 4, et

Me représentant pour les complexes métallifères 1 : 1 un atome de cuivre, de chrome, de cobalt, de nickel ou de manganèse, avantageusement un atome de cuivre, et

Me représentant pour les complexes métallifères 1 : 2 un atome de chrome, de cobalt ou de fer, avantageusement un atome de fer.

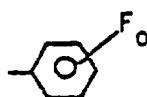
5. Procédé de préparation des composés de formule I selon la revendication 1, où S est différent de l'hydrogène, caractérisé en ce que l'on couple le diazoïque d'une amine de formule

DD—NH₂.

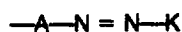
XI,



dans laquelle DD représente un reste

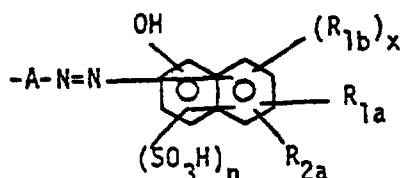


Xla)



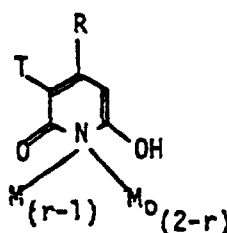
XI b)

ou



XI c)

avec un composé de formule



(XII)

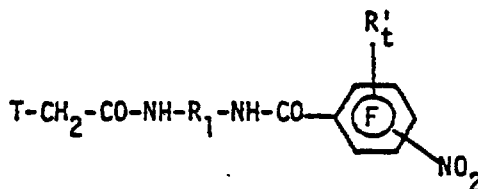
et on transforme éventuellement les composés obtenus en complexes métallifères.

6. Procédé de préparation des composés de formule I selon la revendication 1, où S représente l'hydrogène, caractérisé en ce qu'on cyclise selon les méthodes connues un composé de formule



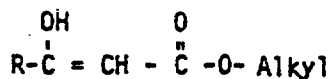
XXVI

dans laquelle M_{00} signifie un groupe protecteur quelconque, avantageusement un composé de formule



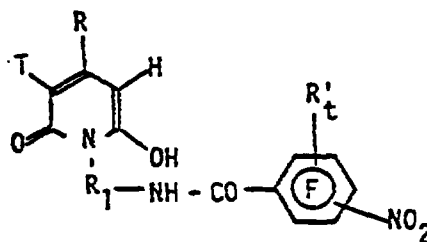
XXVII

dans laquelle R'_t signifie l'hydrogène, un halogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 , avec un acétate d'alkyle de formule



XXVIII

en un composé de formule

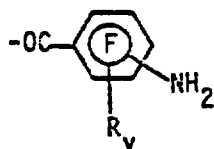


XXIX

et pour les composés dans lesquels R_0 signifie l'hydrogène, on saponifie ces composés, ou bien pour les composés dans lesquels R_{00} signifie un reste de formule



(79)



XXa

on réduit le groupe nitro en groupe amino.

7. Utilisation des composés de formule I selon la revendication 1, où S est différent de l'hydrogène, pour la teinture ou l'impression du papier et du cuir.

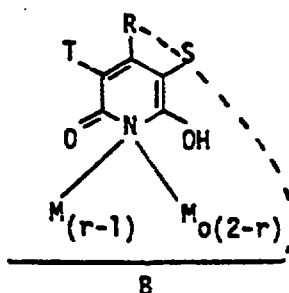
8. Utilisation des composés de formule I selon la revendication 1, où S est différent de l'hydrogène, pour la teinture, le foulardage ou l'impression de la cellulose naturelle ou régénérée ainsi que des fibres libériennes telles que le chanvre, le lin, le sisal, le jute, la fibre de coco ou la paille.

9. Les substrats teints ou imprimés selon la revendication 7.

10. Les substrats teints, foulardés ou imprimés selon la revendication 8.

Revendications (Pour l'Etat contractant AT)

1. Procédé de préparation de composés ou de composés azoïques qui correspondent, sous une des formes tautomères possibles, à la formule



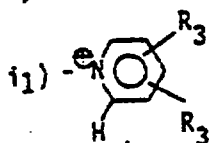
(I)

dans laquelle

R signifie indépendamment l'hydrogène, un reste alkyle en C₁-C₄, cycloalkyle en C₅-C₆ ou phényle, benzyle ou phényléthyle,

T signifie indépendamment l'hydrogène ou bien

1) -CN

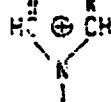
A[⊖]

i2) -COOR₄

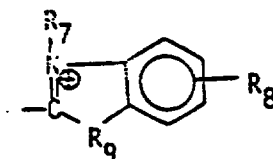
i3) -CONR₅R₆

i4) -SO₂NR₅R₆

i5) HC - N - R₇

A[⊖] ou

i6)

A[⊖]

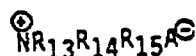


(80)

r signifie 1 ou 2.

M signifie indépendamment un reste $-R_1-NH-R_0$,

M₀ signifie indépendamment un reste $-R_1-NH-R_0$, l'hydrogène ou un groupe $-NR_{11}R_{12}$, alkyle en C₁-C₄, hydroxyalkyle en C₂-C₄, (alcoxy en C₁-C₄)-alkyle en C₁-C₄, cycloalkyle en C₅-C₆ éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyle en C₁-C₄, (phényl)-alkyle en C₁-C₃, $-V_1-NR_{13}R_{14}$ ou $-V_2-$



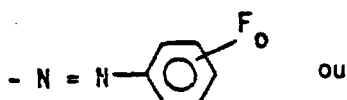
10 A[⊖] signifie un anion,

S signifie, lorsque r signifie 2,

a) l'hydrogène,

b) un reste de formule

15

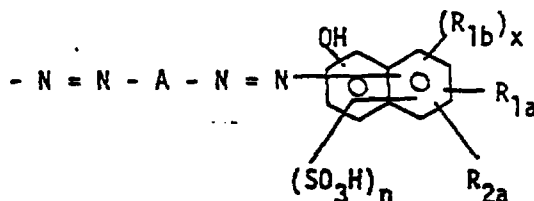


c) $-N=N-A-N=N-K$

20 et F₀ signifie un substituant usuel dans la chimie des azoïques, de préférence un halogène ou un groupe NO₂, NH₂, alkyle, alcoxy, CN, trifluoroalkyle, phényle, aniline, benzoyle, carbamoyle, phénoxy, halogéno-phénoxy, dihalogéno-phénoxy, alkylsulfonyl, phénylsulfonyl, alkylsulfonylamino, di-N-alkylaminosulfonyl ou alkylsulfonyl, ou bien, lorsque r signifie 1,

d) un reste de formule

25



30

dans laquelle

35 n signifie 0, 1 ou 2,

x signifie 0 ou 1,

A signifie indépendamment le reste d'une composante de tétrazotation,

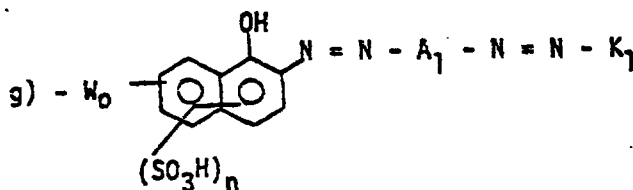
K signifie le reste d'une composante de diazotation ou de copulation quelconque, de préférence exempte de groupes sulfo, de la série de la pyrazolone-5, du 5-aminopyrazole, de l'aniline, du phénol, de l'acétoacétylalkyl- ou arylamide, de l'acide barbiturique, de la dimédone, d'un ester de l'acide dimédone-carboxylique, de la pyridone (par exemple du reste B, dans lequel r signifie 1 ou 2) ou de la 2,6-diaminopyridine,

R_{1b}, lorsque x signifie 1, représente un reste de formule

45 e) $-N=N-K_1$

f) $-N=N-A_1-N=N-K_1$

50



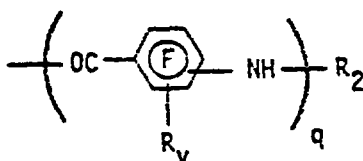
55

K₁ signifie un reste K ou un α- ou β-naphtol, un α- ou β-aminonaphtalène ou un aminonaphtol,

R₁ signifie indépendamment un reste alkylène ou alcénylène éventuellement interrompu par 1 ou 2 hétéroatomes, un reste phénylène ou cyclohexylène,

R₀ ou un reste de formule

60



(la)

65



q signifie 0 ou 1, et

R₁ signifie l'hydrogène, un halogène ou un groupe nitro, alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄,

R₂ représente un reste de formule

5

10

15

20

25

30

35

ou bien l'hydrogène,

D signifie indépendamment le reste d'une composante de diazotation pouvant être substituée par des substituants usuels dans la chimie des azoïques, de préférence un reste

40

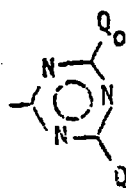
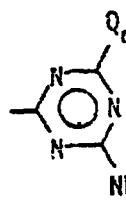
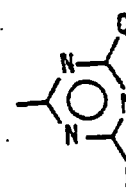
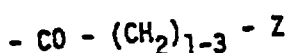
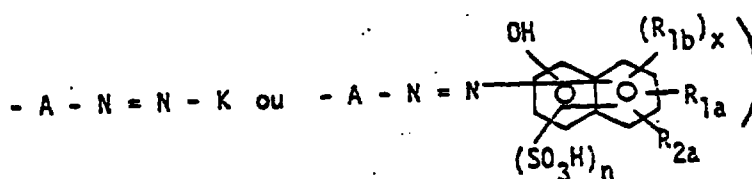
45

50

55

60

65

h₁)h₃) ouh₂)h₄)

R₃ signifie indépendamment l'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₄ ou un groupe —NR₅R₆ ou —CONR₅R₆.

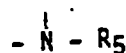
R₄ signifie indépendamment un groupe alkyle en C₁-C₈ ou (phényl)-alkyle en C₁-C₃.

R₅ et R₆, indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄.

R₇ signifie indépendamment un groupe alkyle en C₁-C₄.

R₈ signifie indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄.

R₉ signifie indépendamment un groupe —S—, —O— ou



R₁₀ signifie indépendamment un reste alkylène en C₂-C₈ ou un groupe





l'atome désigné par un * étant lié au reste $\text{---NR}_5\text{---}$,

Q_0 signifie un reste amino aliphatique, cycloaliphatique, aromatique ou hétérocyclique, dans lequel l'atome d'azote est lié à l'atome de carbone du reste triazinyle,

Q signifie un halogène ou un groupe OH, NH_2 , alcoxy en $\text{C}_1\text{---C}_4$, phényle ou Q_0 ,

Z signifie indépendamment un reste de formule $\text{---NR}_{11}\text{R}_{12}$ ou



R_{11} et R_{12} , indépendamment l'un de l'autre, signifient l'hydrogène ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{---C}_6$ non substitué, un groupe alkyle en $\text{C}_2\text{---C}_6$ substitué par un halogène ou par un groupe OH ou CN, un groupe (phényl)-alkyle en $\text{C}_1\text{---C}_3$, dont le reste phényle porte éventuellement 1 à 3 substituants choisis parmi le chlore et les groupes alkyle en $\text{C}_1\text{---C}_4$ et alcoxy en $\text{C}_1\text{---C}_4$, un groupe cycloalkyle en $\text{C}_5\text{---C}_6$ non substitué ou substitué par 1 à 3 groupes alkyle en $\text{C}_1\text{---C}_4$.

R_{13} et R_{14} , indépendamment l'un de l'autre, ont l'une des significations données pour R_{11} et R_{12} , un des restes R_{13} et R_{14} , de préférence les deux restes, étant différent de l'hydrogène,

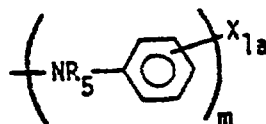
R_{15} signifie indépendamment un reste alkyle en $\text{C}_1\text{---C}_4$ éventuellement substitué par un groupe phényle,

V_1 signifie indépendamment un groupe alkylène en $\text{C}_1\text{---C}_6$ ou alcénylène en $\text{C}_2\text{---C}_6$.

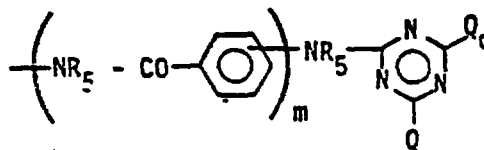
V_2 signifie indépendamment un groupe alkylène en $\text{C}_2\text{---C}_6$ ou alcénylène en $\text{C}_2\text{---C}_6$.

les restes R_5 et R_6 ou R_{11} et R_{12} ou encore R_{13} et R_{14} pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un noyau hétérocyclique saturé, et R_{13} , R_{14} et R_{15} pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un cycle pyridine ou un noyau hétérocyclique saturé, et le cycle pyridine et le noyau hétérocyclique pouvant être substitués par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en $\text{C}_1\text{---C}_4$,

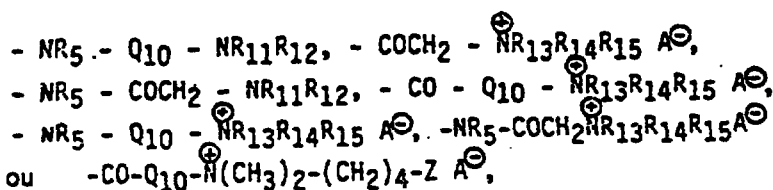
R_{1a} signifie l'hydrogène ou un groupe



ou



R_{1a} signifiant l'hydrogène lorsque $x = 1$,
 X_{1a} représente un groupe



m signifie 0 ou 1,

Q_{10} signifie un groupe



ou un groupe alkylène en $\text{C}_2\text{---C}_6$ linéaire ou ramifié,

R_{2a} signifie l'hydrogène ou bien, lorsque R_{1a} représente l'hydrogène et R_{1b} un reste de formule e) ou f), également un groupe OH, NH_2 , (alkyl en $\text{C}_1\text{---C}_4$)-carbonylamino, benzoylamino ou phénylamino, dont le reste phényle porte éventuellement 1 ou 2 substituants choisis parmi les halogènes et les groupes NO_2 , NH_2 , alkyle en $\text{C}_1\text{---C}_4$ et alcoxy en $\text{C}_1\text{---C}_4$.

A_1 signifie indépendamment le reste d'une composante de tétrazotation ou le reste d'une composante de diazotation/copulation et

W_0 signifie un pont bivalent,

des mélanges des composés de formule I, de leurs sels d'addition d'acides ou de leurs sels d'acides ainsi.

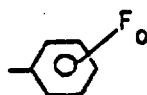


que de leurs complexes métallifères, tels que leurs complexes métallifères 1 : 1 ou 1 : 2, avec la condition
 α) qu'ils contiennent, lorsque les composés monoazoïques b) de formule I sont exempts de
 groupes sulfo, un et de préférence deux et, lorsque les composés disazoïques et polyazoïques de formule
 I sont exempts de groupes sulfo, au moins deux groupes cationiques hydrosolubilisants ou au moins
 5 deux groupes basiques protonables hydrosolubilisants, ou au moins un groupe cationique et au moins un
 groupe basique protonable et, lorsque les composés de formule I contiennent des groupes sulfo, le
 nombre de groupes cationiques et/ou de groupes basiques protonables soit supérieur d'au moins 1 unité
 au nombre de groupes sulfo et de groupes anioniques supplémentaires éventuellement présents, et

β) lorsque r signifie 2, S représente l'hydrogène et R₀ représente l'hydrogène, R₁ soit différent d'un
 10 groupe alkylène, T soit différent du groupe CN et le reste M soit exempt de groupes sulfo,
 caractérisé en ce que, lorsque S est différent de l'hydrogène, on copule le diazoïque d'une amine de
 formule



15 dans laquelle DD représente un reste

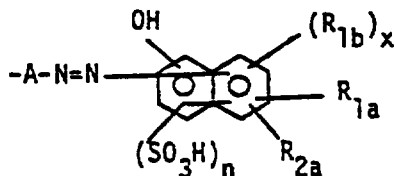


XIa)



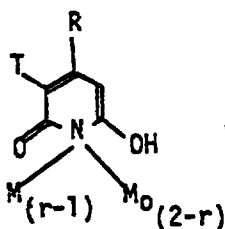
XI b)

ou



XIc)

avec un composé de formule

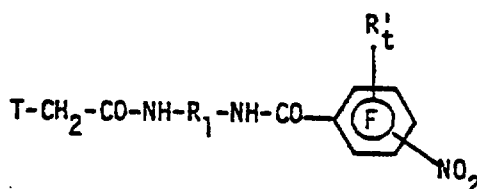


(XII)

et on transforme éventuellement les composés obtenus en complexes métallifères, ou, lorsque S' signifie
 l'hydrogène, on cyclise selon les méthodes connues un composé de formule

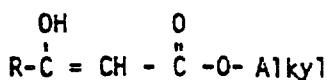


dans laquelle M₀₀ signifie un groupe protecteur quelconque, avantageusement un composé de formule



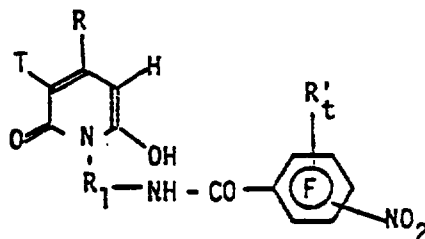
XXVII

dans laquelle R'_t représente l'hydrogène, un halogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄,
 avec un acétate d'alkyle de formule



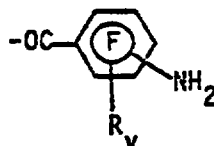
XXVIII

en un composé de formule



XXIX

et pour les composés dans lesquels R₀ représente l'hydrogène, on saponifie ces composés, ou bien pour les composés dans lesquels R₀₀ représente un reste de formule



XXa

on réduit le groupe nitro en groupe amino.

2. Procédé de préparation des composés à complexe métallifère de formule I selon la revendication 1, où S est différent de l'hydrogène, caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de formule I avec des composés donneurs de métal tels que des complexes métallifères 1 : 1 ou des complexes métallifères 1 : 2 sont obtenus.

3. Préparations tinctoriales liquides, stables au stockage, contenant un composé de formule I selon la revendication 1, sous forme d'un sel d'addition d'acide hydrosoluble ou d'un sel d'ammonium quaternaire.

4. Préparations tinctoriales solides granulées, hydrosolubles, contenant un composé de formule I selon la revendication 1, sous forme d'un sel d'addition d'acide hydrosoluble ou d'un sel d'ammonium quaternaire.

5. Utilisation des composés de formule I selon la revendication 1, pour la teinture ou l'impression du papier et du cuir.

6. Utilisation des composés de formule I selon la revendication 1, pour la teinture, le foulardage ou l'impression de la cellulose naturelle ou régénérée ainsi que des fibres libériennes telles que le chanvre, le lin, le sisal, le jute, la fibre de coco ou la paille.