

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 88118345.3

51 Int. Cl.4: **C09B 29/033 , C09B 29/36 ,
D06P 1/18**

22 Anmeldetag: 04.11.88

30 Priorität: 12.11.87 DE 3738374

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.05.89 Patentblatt 89/20

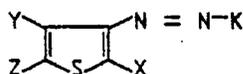
84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Etzbach, Karl-Heinz, Dr.**
Carl-Bosch-Ring 55
D-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: **Reichelt, Helmut, Dr.**
Johann-Gottlieb-Fichte-Strasse 56
D-6730 Neustadt(DE)
Erfinder: **Hansen, Guenter, Dr.**
Alwin-Mittasch-Platz 8
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Schefczik, Ernst, Dr.**
Dubliner Strasse 7
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Hagen, Helmut, Dr.**
Max-Slevogt-Strasse 17e
D-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: **Lamm, Gunther, Dr.**
Heinrich-Heine-Strasse 7
D-6733 Hassloch(DE)

54 **Thien-3-ylazofarbstoffe.**

57 Thien-3-ylazofarbstoffe der Formel



in der X, Y und Z jeweils die in der Beschreibung genannte Bedeutung besitzen und K den Rest einer Kupplungskomponente der Pyridin-, Pyridon- oder Aminopyrazol-Reihe bedeutet, sowie ihre Verwendung zum Färben von synthetischen Fasermaterialien.

EP 0 315 899 A2

Thien-3-ylazofarbstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Thien-3-ylazofarbstoffe, deren Kupplungskomponente sich von der Pyridin-, Pyridon- oder Pyrazol-Reihe ableitet, sowie die Verwendung dieser Farbstoffe zum Färben von synthetischen Fasermaterialien.

5 Aus der GB-A-2 011 937, DD-A-157 911 und JP-A-226 556/1985 sind Thien-3-ylazofarbstoffe bekannt. Weiterhin sind in der DE-A-2 441 524 Benzothien-3-ylazofarbstoffe beschrieben, wobei in einem Fall auch 3-Cyano-4-methyl-6-hydroxypyrid-2-on als Kupplungskomponente dient. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die bekannten Farbstoffe anwendungstechnische Mängel aufweisen.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Azofarbstoffe bereitzustellen, deren Diazokomponente sich von 3-Aminothiophenderivaten ableitet und die ein günstiges anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil besitzen.

Es wurden nun neue Thien-3-ylazofarbstoffe der Formel I



gefunden, in der

20 X Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkanoyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder den Rest COOR¹ oder CONR¹R², wobei R¹ und R² gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₄-Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest stehen, und R² zusätzlich auch die Bedeutung von Wasserstoff besitzen kann,

25 Y Wasserstoff, Cyano, C₁-C₆-Alkanoyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder den Rest COOR¹ oder CONR¹R², wobei R¹ und R² jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,

30 Z Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl oder zusammen mit dem Rest Y einen anellierten Benzoring, der gegebenenfalls substituiert ist,

K den Rest einer Kupplungskomponente der Pyridin-, Pyridon- oder Pyrazol-Reihe bedeuten.

35 Alle in der obengenannten Formel I auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Für den Fall, daß in der obengenannten Formel I substituierte Phenylreste auftreten, kommen als Substituenten z. B. C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder Nitro in Betracht.

Für den Fall, daß in der obengenannten Formel I substituierte Alkylreste auftreten, kommen als Substituenten, sofern nicht anders vermerkt, z. B. Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Cyano oder Phenyl in Betracht.

40 Für den Fall, daß in der obengenannten Formel I die Reste Y und Z zusammen einen substituierten anellierten Benzoring bedeuten, kommen als Substituenten z. B. C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, Cyano, Chlor, Brom oder Nitro in Betracht.

45 Wenn die Substituenten X und/oder Y den Rest COOR¹ oder CONR¹R² bedeuten, sind einzelne Reste R¹ und R² beispielsweise Wasserstoff (nicht für R¹), Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, Isohexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl; 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl; 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Iso-propoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 3-Methoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 4-Ethoxybutyl; 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl; 2-Methoxycarbonyl-ethyl, 2-Ethoxycarbonyl-ethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonylpropyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonylpropyl, 2- oder 3-Butoxycarbonylpropyl, 4-Methoxycarbonylbutyl, 4-Ethoxycarbonylbutyl; 2-Cyanoethyl, 2- oder 3-Cyanopropyl, 4-Cyanobutyl; Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl; Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl; Phenyl; 2-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-Butylphenyl, 4-(2-Ethylhexyl)phenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl; 4-Cyanophenyl; 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2-Bromphenyl; 3-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl; Prop-2-en-1-yl, 2-Methylprop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl oder But-3-en-1-yl.

Wenn R¹ und R² zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest stehen, sind z. B. folgende Reste zu nennen: Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N-(C₁-C₄-Alkyl)piperazino, wie N-Methyl- oder N-Ethylpiperazino.

Als weitere Reste X und Y kommen beispielsweise Phenyl, 4-Nitrophenyl, 4-Cyanophenyl, 4-Methylphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl; Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Isobutyryl, Pentanoyl, Hexanoyl; Benzoyl, 2-Methylbenzoyl, 4-Methylbenzoyl, 4-Ethylbenzoyl, 4-Butylbenzoyl, 4-(2-Ethylhexyl)benzoyl, 2,4-Dimethylbenzoyl; 4-Cyanobenzoyl; 4-Chlorbenzoyl, 2-Brombenzoyl, 2,4-Dichlorbenzoyl oder 3- oder 4-Nitrobenzoyl in Betracht.

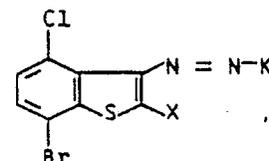
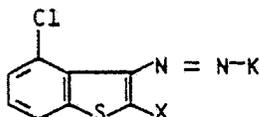
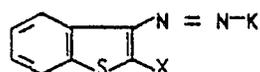
Weitere Reste Y sind beispielsweise Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, Isobutylsulfonyl; Phenylsulfonyl; 2-Methylphenylsulfonyl, 4-Methylphenylsulfonyl; 4-Chlorphenylsulfonyl oder 4-Bromphenylsulfonyl.

Reste Z sind beispielsweise Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio, sec-Butylthio, Pentylthio, Isopentylthio, Neopentylthio, tert-Pentylthio, Hexylthio; 2-Hydroxyethylthio; 2-Methoxyethylthio, 2-Ethoxyethylthio, 3-Methoxypropylthio; 2-Phenoxyethylthio, 2- oder 3-Phenoxypropylthio, Methoxycarbonylmethylthio, Ethoxycarbonylmethylthio, Propoxycarbonylmethylthio, Isopropoxycarbonylmethylthio, Butoxycarbonylmethylthio, Isobutoxycarbonylmethylthio; Cyanomethylthio; Benzylthio; Phenylthio; 2-Methylphenylthio, 4-Methylphenylthio, 4-Chlorphenylthio; Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, Isobutylsulfonyl, Pentylsulfonyl, Isopentylsulfonyl, Hexylsulfonyl; 2-Hydroxyethylsulfonyl; 2-Methoxyethylsulfonyl, 2-Ethoxyethylsulfonyl; 2-Phenoxyethylsulfonyl; 2-Methoxycarbonylethylsulfonyl, 2-Ethoxycarbonylethylsulfonyl; 2-Cyanoethylsulfonyl oder Benzylsulfonyl.

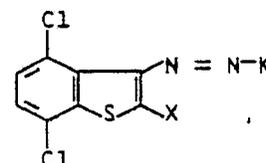
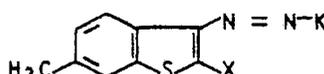
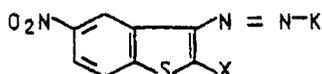
Für den Fall, daß Z für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, sei auf die unter R¹ und R² beispielhaft aufgeführten Reste hingewiesen.

Wenn Y und Z zusammen einen anellierten Benzoring bilden, der gegebenenfalls substituiert ist, kommen beispielsweise die folgenden Azofarbstoffe

25



30



35

40

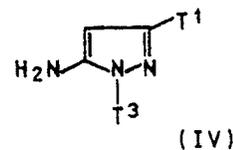
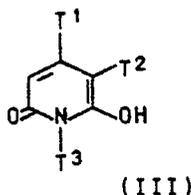
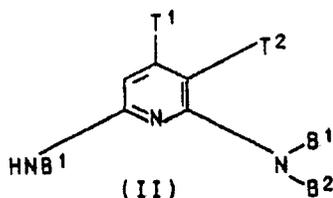
in denen X und K jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, in Betracht.

In Formel I bedeutet K den Rest einer Kupplungskomponente KH, die aus der Pyridon-, Pyridin- oder Pyrazol-Reihe stammt. Bevorzugt stammt dabei die Kupplungskomponente KH aus der 2,6-Diaminopyridin-, 6-Hydroxypyridin-2-on- oder 5-Aminopyrazol-Reihe.

45

Insbesondere entspricht sie der Formel II, III oder IV

50



55

wobei

B¹ und B² gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, substituiertes und/oder durch ein oder zwei Sauerstoffatome unterbrochenes C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, C₃-C₆-Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, C₁-C₈-Alkanoyl, C₁-C₆-

Alkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl,

T¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl,

T² Wasserstoff, Cyano, Nitro, Carbamoyl, C₁-C₄-Mono- oder Dialkylcarbamoyl, C₁-C₈-Alkanoyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, dessen Alkylkette gegebenenfalls durch ein oder zwei Sauerstoffatome unterbrochen ist, und

T³Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes und/oder durch ein oder zwei Sauerstoffatome unterbrochenes C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten.

Für den Fall, daß die Reste B¹, B² und/oder T³ für substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder zwei Sauerstoffatome unterbrochen ist, stehen, kommen als Substituenten z. B. Phenyl, Cyano, C₁-C₈-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy-carbonyl, Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, Hydroxy, C₁-C₈-Alkanoyloxy, Benzoyloxy, C₅-C₇-Cycloalkoxy, oder Phenoxy in Betracht.

Reste T² sind z. B. Mono- oder Dimethylcarbamoyl, Mono- oder Diethylcarbamoyl, Mono- oder Dipropylcarbamoyl, Mono- oder Diisopropylcarbamoyl, Mono- oder Dibutylcarbamoyl, Mono- oder Diisobutylcarbamoyl, N-Methyl-N-ethylcarbamoyl, Methoxycarbonyl Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl, Pentyloxycarbonyl, Isopentyloxycarbonyl, Hexyloxycarbonyl, 2-Methoxyethoxycarbonyl, 2-Ethoxyethoxycarbonyl, 2-Propoxyethoxycarbonyl, 2- oder 3-Methoxypropoxycarbonyl, 2- oder 3-Ethoxypropoxycarbonyl, 4-Methoxybutoxycarbonyl oder 4-Ethoxybutoxycarbonyl.

Reste B¹, B², T¹ und T³ sind z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl Isobutyl oder sec-Butyl.

Reste B¹, B² und T³ sind weiterhin z. B. Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl (Die Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl und Isodecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, Seiten 215 bis 217, sowie Band 11, Seiten 435 und 436.), 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2-(2-Ethylhexyloxy)ethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 3-(2-Ethylhexyloxy)propyl, 2-Methoxybutyl, 4-Methoxybutyl, 2-Ethoxybutyl, 4-Ethoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 3,6-Dioxadecyl, 4,9-Dioxatridecyl, Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl, 8-Phenyl-4,7-dioxaoctyl, 2-Cyanoethyl, 3-Cyanopropyl, 4-Cyanobutyl, 5-Cyano-3-oxapentyl, 6-Cyano-4-oxahexyl, 8-Cyano-4-oxahexyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 8-Cyano-4-oxahexyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2,3-Dihydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl, 4-Hydroxybutyl, 5-Hydroxy-3-oxapentyl, 6-Hydroxy-4-oxahexyl, 8-Hydroxy-4-oxaoctyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxaoctyl, 2-Phenyl-2-hydroxyethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 2-Phenoxyethyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 5-Phenoxy-3-oxapentyl, 6-Phenoxy-4-oxahexyl, 8-Phenoxy-4-oxaoctyl, 2-Cyclohexyloxyethyl, 3-Cyclohexyloxypropyl, 4-Cyclohexyloxybutyl, 5-Cyclohexyloxy-3-oxapentyl, 6-Cyclohexyloxy-4-oxahexyl, 8-Cyclohexyloxy-4-oxaoctyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 3-Methoxycarbonylpropyl, 3-Ethoxycarbonylpropyl, 4-Methoxycarbonylbutyl, 4-Ethoxycarbonylbutyl, 5-Methoxycarbonyl-3-oxapentyl, 6-Methoxycarbonyl-4-oxahexyl, 8-Methoxycarbonyl-4-oxaoctyl, 2-Phenoxy-carbonylethyl, 2- oder 3-Phenoxy-carbonylpropyl, 4-Phenoxy-carbonylbutyl, 5-Phenoxy-carbonyl-3-oxapentyl, 6-Phenoxy-carbonyl-4-oxahexyl, 8-Phenoxy-carbonyl-4-oxaoctyl, 2-Formyloxyethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 2-(2-Ethylhexanoyloxy)ethyl, 2- oder 3-Acetyloxypropyl, 2- oder 3-Propionyloxypropyl, 2- oder 3-(2-Ethylhexanoyloxy)propyl, 4-Acetyloxybutyl, 4-Propionyloxybutyl, 4-(2-Ethylhexanoyloxy)butyl, 5-Acetyloxy-3-oxapentyl, 5-Propionyloxy-3-oxapentyl, 5-(2-Ethylhexanoyloxy)-3-oxapentyl, 6-Acetyloxy-4-oxahexyl, 6-Propionyloxy-4-oxahexyl, 6-(2-Ethylhexanoyloxy)-4-oxahexyl, 8-Acetyloxy-4-oxaoctyl, 8-Propionyloxy-4-oxaoctyl, 8-(2-Ethylhexanoyloxy)-4-oxaoctyl, 2-Benzoyloxyethyl, 2- oder 3-Benzoyloxypropyl, 4-Benzoyloxybutyl, 5-Benzoyloxy-3-oxapentyl, 6-Benzoyloxy-4-oxahexyl, 8-Benzoyloxy-4-oxaoctyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Phenyl, 2-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-Ethoxyphenyl, 2-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, Allyl oder Methylalyl.

Reste B¹, B² und T² sind weiterhin, beispielsweise Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Isobutyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl oder 2-Ethylhexanoyl.

Reste B¹ und B² sind weiterhin, beispielsweise Benzoyl, 2-Chlorbenzoyl, 4-Chlorbenzoyl, 4-Brombenzoyl, 4-Methylbenzoyl, 4-Methoxybenzoyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, Pentylsulfonyl oder Hexylsulfonyl.

Bevorzugt sind Thien-3-ylazofarbstoffe der Formel I, in der

X Cyano, Nitro, C₁-C₂-Alkanoyl, Benzoyl oder den Rest COOR¹, wobei R¹ die obengenannte Bedeutung besitzt,

Y Wasserstoff, Cyano, C₁-C₄-Alkanoyl, Phenyl oder den Rest COOR¹, wobei R¹ die obengenannte Bedeutung besitzt,

Z C₁-C₄-Alkyl, Benzyl, Phenyl, C₁-C₄-Alkylthio, Phenylthio oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl, das jeweils

gegebenenfalls durch Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Methoxy, Chlor oder Brom substituiert ist, oder Phenylsulfonyl oder zusammen mit dem Rest Y einen anellierten Benzoring, der gegebenenfalls substituiert ist, und

K den Rest einer Kupplungskomponente der 2,6-Diaminopyridin-, 6-Hydroxypyrid-2-on- oder 5-Aminopyrazol-Reihe bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Thien-3-ylazofarbstoffe der Formel I, in der

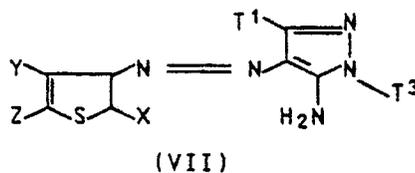
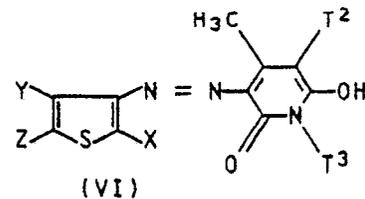
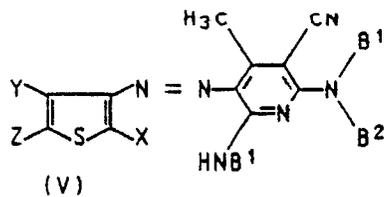
X Cyano, C₁-C₄-Alkanoyl oder den Rest COOR¹, in dem R¹ für C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht,

Y Wasserstoff, Cyano, C₁-C₄-Alkanoyl, Phenyl oder den Rest COOR¹, in dem R¹ für C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht,

Z C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl, das jeweils gegebenenfalls durch Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Methoxy, Chlor oder Brom substituiert ist, Benzyl, Phenyl, Phenylthio, oder Phenylsulfonyl und

K den Rest einer Kupplungskomponente der 2,6-Diaminopyridin-, 6-Hydroxypyrid-2-on- oder 5-Aminopyrazol-Reihe bedeuten.

Insbesondere sind Thien-3-ylazofarbstoffe der Formel V, VI oder VII



30

zu nennen, wobei

X Cyano, C₁-C₄-Alkanoyl oder den Rest COOR¹, in dem R¹ für C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht,

Y Wasserstoff, Cyano, C₁-C₄-Alkanoyl, Phenyl oder den Rest COOR¹, in dem R¹ für C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht,

Z C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio, das jeweils gegebenenfalls durch Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Methoxy, Chlor oder Brom substituiert ist, Benzyl, Phenyl, Phenylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und

T² Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl bedeuten und

B¹, B², T¹ und T³ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Technisch besonders wertvoll sind Thien-3-ylazofarbstoffe der Formel V, VI oder VII, wobei

X Cyano oder den Rest COOR¹, in dem R¹ für C₁-C₄-Alkyl steht,

Y Cyano, Phenyl oder den Rest COOR¹, in dem R¹ für C₁-C₄-Alkyl steht,

Z Phenyl oder gegebenenfalls durch Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl,

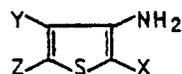
T¹ Wasserstoff, Methyl oder Phenyl und

T² Wasserstoff, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl bedeuten und

B¹, B² und T³ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Thien-3-ylazofarbstoffe der Formel I kann man eine nach an sich bekannten Verfahren erhältliche Diazoniumverbindung von Aminen der Formel VIII

50



(VIII),

55

in der X, Y und Z jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, mit einer Kupplungskomponenten HK, wie sie oben beschrieben ist, nach an sich bekannten Methoden umsetzen.

Weitere Einzelheiten der Herstellung können den Beispielen entnommen werden.

3-Aminothiophene der Formel VIII sind bekannt und beispielsweise in Liebigs Ann. Chem. Band 656, S. 90 (1962); Pharm. Zentralhalle Band 107, S. 348 (1968); GB-A-2 011 937 oder Synthesis 1982, S. 1056, beschrieben. Weitere Informationen über Synthesemöglichkeiten für 3-Aminothiophene sind in Heterocyclic Compounds, Vol. 44, John Wiley & Sons, Inc, 1986, "Thiophene and its Derivatives", Part 1 und 2, beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe sind gelb bis rot und zeichnen sich durch gute Lichtechtheit, Thermofixierbarkeit, sowie durch gutes Ziehvermögen aus. Sie eignen sich zum Färben von synthetischen Fasermaterialien, wie Polyamide, Celluloseester oder Mischgewebe aus Polyestern und Cellulosefasern. Insbesondere sind sie zum Färben von synthetischen Polyestern geeignet.

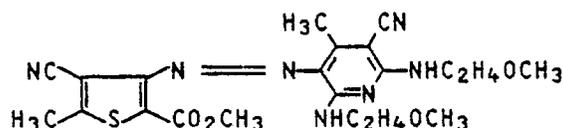
Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. In den Beispielen beziehen sich Angaben über Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

Beispiel 1

4,9 g 3-Amino-4-cyano-2-methoxycarbonyl-5-methylthiophen wurden in 37,5 ml Eisessig/Propionsäure (17 : 3) eingetragen. Bei 10 - 20 °C wurden 10 ml 85 %ige Schwefelsäure und bei 0 - 5 °C 4,3 ml Nitrosylschwefelsäure (11,5 % N₂O₃) zugetropft und 4 Stunden bei 0 - 5 °C gerührt.

Zu 6,6 g 2,6-Bis(2-methoxyethylamino)-3-cyano-4-methylpyridin, gelöst in 20 ml N, N-Dimethylformamid, 20 ml verdünnter Salzsäure, 100 g Eis und 0,5 g Amidosulfonsäure, wurde die oben hergestellte Diazoniumsalzlösung bei 0 °C getropft. Es wurde 4 Stunden bei 0 - 5 °C gerührt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt, abgesaugt und der Niederschlag gewaschen und getrocknet.

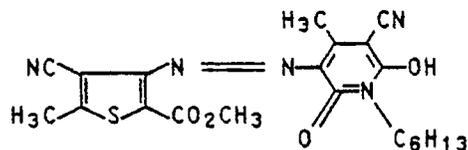
Ausbeute: 10,5 g des Farbstoffs der Formel



der Polyester material in echten orangenen Tönen färbt. $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 485 nm.

Beispiel 2

Zu 5,85 g 3-Cyano-6-hydroxy-1-hexyl-4-methylpyrid-2-on, gelöst in 20 ml N, N-Dimethylformamid, 20 ml verdünnter Salzsäure, 100 g Eis und 0,5 g Amidosulfonsäure, wurde die in Beispiel 1 hergestellte Diazoniumsalzlösung bei 0 - 3 °C unter Rühren zugetropft. Nach 4 Stunden bei 0 - 5 °C und Erwärmen auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Man erhielt 10,3 g des Farbstoffs der Formel



der Polyesterfasermaterial in echten Tönen gelb färbt.

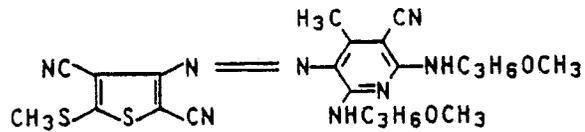
$\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 431 nm.

Beispiel 3

4,9 g 3-Amino-2,4-dicyano-5-methylthiophen wurden in 50 ml Eisessig/Propionsäure (3 : 1) angerührt. Bei 0 - 5 °C wurden 8,2 g Nitrosylschwefelsäure (11,5 % N₂O₃) zugetropft und die Mischung 3 Stunden bei 0 - 5 °C gerührt.

Zu 7,7 g 2,6-Bis(3-methoxypropylamino)-3-cyano-4-methylpyridin, gelöst in 100 ml N, N-Dimethylforma-

mid, 0,5 g Amidosulfonsäure und 100 g Eis, wurde diese Diazoniumsalzlösung innerhalb 20 Minuten bei 0 - 5 °C zugetropft. Man ließ 4 Stunden bei 0 - 5 °C und 8 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Der entstandene Farbstoff wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet.
Ausbeute: 6,2 g des Farbstoffs der Formel

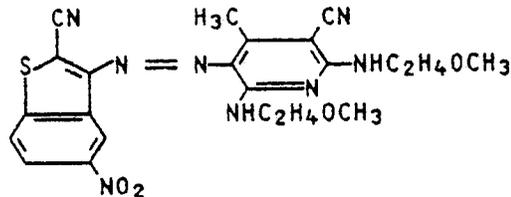


der Polyestermaterial in echten, orangen Tönen färbt.
 $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 491 nm.

15 Beispiel 4

5,5 g 3-Amino-2-cyano-5-nitrobenzthiophen wurden analog Beispiel 1 diazotiert und zu einer Lösung von 6,6 g 2,6-Bis(2-methoxyethylamino)-3-cyano-4-methylpyridin in 20 ml N, N-Dimethylformamid, 100 ml Wasser, 20 ml Salzsäure, 100 g Eis und 0,5 g Amidosulfonsäure bei 0 - 5 °C unter Rühren getropft. Nach Aufarbeitung analog Beispiel 1 erhielt man 10,4 g des Farbstoffs der Formel

20



der Polyester in echten scharlachroten Tönen färbt.
 $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 506 nm

In analoger Weise werden die in den folgenden Tabellen 1 bis 4 aufgeführten Farbstoffe erhalten.

35

40

45

50

55

Tabelle 1

5

10

Bsp.	X	Y	Z	R ¹	R ²	R ³	Farbton auf PES
5	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	H	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OCOCH ₃	H	orange
6	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OCOCH ₃	H	orange
7	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OCOCH ₃	H	orange
8	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	CH ₃	H	1)	H	orange
9	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	CH ₃	H	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OCOC ₂ H ₅	H	orange
10	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	CH ₃	H	2)	H	orange
11	CO ₂ CH ₃	CN	C ₂ H ₅	H	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OCOCH ₃	H	orange
12	CN	CN	CH ₃	H	2)	H	orange
13	CN	CN	CH ₃	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OCH ₃	H	orange
14	COCH ₃	CN	CH ₃	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	H	orange
15	COC ₆ H ₅	CN	CH ₃	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	H	orange
16	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	CH ₃	H	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OC ₂ H ₅	H	orange
17	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	H	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OC ₄ H ₉	H	orange
18	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	CH ₃	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	H	orange
19	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OCH ₃	H	orange
20	COCH ₃	CN	CH ₃	H	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OCOCH ₃	H	orange
21	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OH	H	orange
22	CN	CN	CH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OCOCH ₃	H	orange
23	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	CH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	H	orange
24	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	H	orange
25	CO ₂ CH ₃	CN	C ₆ H ₅	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	H	orange
26	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	H	orange
27	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OH	H	orange
28	CO ₂ CH ₃	H	CH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OH	H	orange
29	CO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OCH ₃	H	orange
30	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	C ₃ H ₆ OCOCH ₃		H	gelbstichig rot
31	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃		C ₃ H ₆ OCOCH ₃	H	gelbstichig rot
32	CN	CN	CH ₃		C ₃ H ₆ OCOCH ₃	H	rot
33	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OH		H	orange
34	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	CH ₃	C ₃ H ₆ OH		H	gelbstichig rot
35	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	CH ₃	C ₃ H ₆ OH		H	rot
36	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	CH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OCH ₃		H	rot
37	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₃	H	orange
38	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	C ₄ H ₉	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	H	orange
39	COCH ₃	CN	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OCOC ₂ H ₅	H	orange
40	COC ₆ H ₅	CN	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	H	orange
41	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OH	H	orange
42	CO ₂ CH ₃	H	CH ₃	C ₃ H ₆ OH		H	geltstichig rot
43	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	CH ₃	C ₃ H ₆ OCOCH ₃		H	gelbstichig rot

45

50

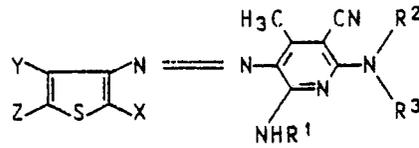
55

1)

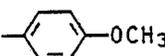
2)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

5



10

Bsp.	X	Y	Z	R ¹	R ²	R ³	Farbton auf PES
44	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	H	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OC ₄ H ₉	H	orange
45	COCH ₃	CN	CH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₃	H	orange
46	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	CH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OC ₄ H ₉	H	orange
47	CN	CN	CH ₃	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ O- 	H	orange
48	CN	CN	CH ₃	H	C ₃ H ₆ OCH ₂ - 	H	orange
49	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	H	- 	H	orange
50	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	H	- 	H	orange-rot
51	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	H	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OCOC ₂ H ₅	H	orange
52	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃	orange-rot
53	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	orange-rot
54	CN	CN	SCH ₃	H	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OCOCH ₃	H	orange
55	CN	CN	SCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OH	H	orange
56	CN	CN	SCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	H	orange
57	CN	CN	SCH ₃	H	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OC ₂ H ₅	H	orange
58	CO ₂ CH ₃	CN	3)	H	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ C ₂ H ₅	H	orange
59	CO ₂ CH ₃	CN	3)	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	H	orange
60	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	3)	H	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OCH ₃	H	orange
61	NO ₂	CN	SCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	H	orange-rot
62	CN	CN	SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	H	orange
63	CO ₂ CH ₃	CN	SCH ₃	H	C ₃ H ₄ OC ₄ H ₈ OC ₂ H ₅	H	orange
64	CO ₂ CH ₃	CN	SCH ₃	C ₂ H ₄ OH	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₈ OH	H	orange

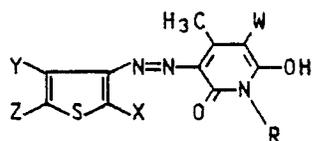
40

45

50

55

Tabelle 2



5

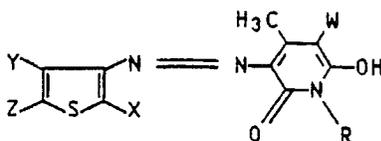
10

15

20

Bsp.	X	Y	Z	R	W	Farbton auf PES
65	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	CH ₃	CN	gelb
66	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	C ₄ H ₉	CN	gelb
67	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₂ -	CN	gelb
68	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	CN	gelb
69	CN	CN	CH ₃	C ₆ H ₁₃	CN	gelb
70	CN	CN	CH ₃	C ₃ H ₆ O-	CN	gelb
71	CN	CN	CH ₃	C ₃ H ₇	CN	gelb
3)	SCH ₂ CO ₂ CH ₃					

Tabelle 2 (Fortsetzung)



25

30

35

40

45

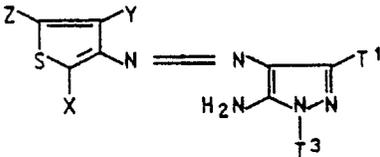
50

55

Bsp.	X	Y	Z	R	W	Farbton auf PES
72	COCH ₃	CN	CH ₃	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	CN	gelb
73	COCH ₃	CN	CH ₃	CH ₃	CN	gelb
74	COCH ₃	CN	CH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₂ -	CN	gelb
75	COC ₆ H ₅	CN	CH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₂ -	CN	gelb
76	COC ₆ H ₅	CN	CH ₃	C ₄ H ₉	CN	gelb
77	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	CH ₃	CH ₃	CN	gelb
78	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CN	gelb
79	CO ₂ CH ₃	H	CH ₃	C ₄ H ₉	CN	gelb
80	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₆ O-	CN	gelb
81	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	gelb
82	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	CONH ₂	gelb
83	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	C ₃ H ₇	CONHC ₃ H ₇	gelb
84	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₉ OC ₆ H ₅	H	gelb
85	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	C ₄ H ₉	CO ₂ C ₂ H ₅	gelb
86	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	CH ₃	C ₆ H ₁₃	CONH ₂	gelb
87	CN	CN	CH ₃	C ₆ H ₁₃	CONH ₂	gelb
88	CN	CN	SCH ₃	CH ₃	CN	gelb
89	CN	CN	SCH ₃	C ₃ H ₆ OCH ₂ C ₆ H ₅	CN	gelb
90	CN	CN	SCH ₃	C ₄ H ₉	CN	gelb
91	CO ₂ CH ₃	CN	SCH ₂ CO ₂ CH ₃	C ₄ H ₉	CN	gelb
92	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	SCH ₂ CO ₂ CH ₃	C ₄ H ₉	CN	gelb
93	CO ₂ CH ₃	CN	SCH ₃	C ₃ H ₆ OC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	CN	gelb

Tabelle 3

5



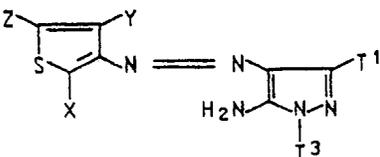
10

Bsp.	X	Y	Z	T ¹	T ³	Farbton auf PES
94	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₅	gelb
95	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	H	C ₆ H ₅	gelb
96	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	H		gelb
97	CO ₂ CH ₃	CN	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	gelb
98	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	CH ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₅	gelb
99	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	CH ₃	H	CH ₃	gelb
100	COCH ₃	CN	CH ₃	H	C ₆ H ₅	gelb
101	CN	CN	CH ₃	H		gelb
102	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₅	gelb
103	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₂ C ₆ H ₅	gelb
104	CO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	C ₆ H ₅	gelb
105	COC ₆ H ₅	CN	CH ₃	H		gelb

25

Tabelle 3 (Fortsetzung)

30



35

Bsp.	X	Y	Z	T ¹	T ³	Farbton auf PES
106	CN	CN	SCH ₃	H		gelb
107	CN	CN	SCH ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₅	gelb
108	CO ₂ CH ₃	CN	SCH ₂ CO ₂ CH ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₅	gelb
109	CO ₂ CH ₃	CN	SCH ₃	H	C ₆ H ₅	gelb
110	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	SCH ₂ CO ₂ CH ₃	H		gelb

45

50

55

Tabelle 4

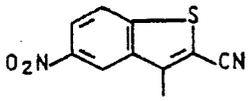
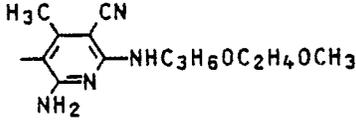
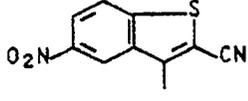
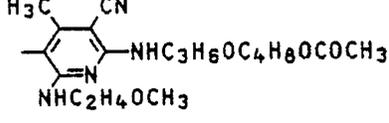
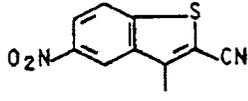
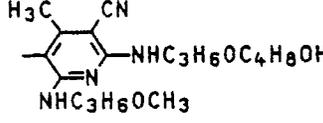
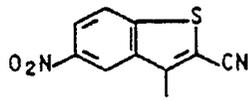
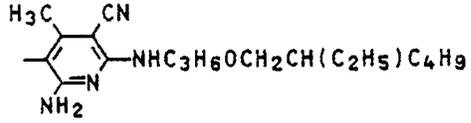
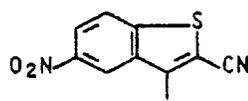
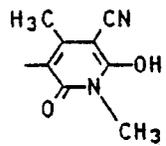
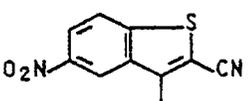
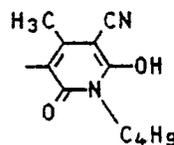
Bsp.	D	D-N=N-K	K	Farbton auf PES
5				
111				scharlach
10				
112				scharlach
15				
113				scharlach
20				
114				scharlach
25				
115				gelb
30				
116				gelb
35				
40				
45				
50				
55				

Tabelle 4 (Fortsetzung)

	D=N=N-K		
Bsp.	D	K	Farbton auf PES
5 10	117 		gelb
15	118 		gelb
20	119 		gelb
25	120 		gelb
30	121 		gelb
35	122 		gelb
45	123 		scharlach
50			
55			

Ansprüche

1. Thien-3-ylazofarbstoffe der Formel I

5



10 in der

X Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkanoyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder den Rest COOR¹ oder CONR¹R², wobei R¹ und R² gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₃-C₄-Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest stehen, und R² zusätzlich auch die Bedeutung von Wasserstoff besitzen kann,

15

Y Wasserstoff, Cyano, C₁-C₆-Alkanoyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder den Rest COOR¹ oder CONR¹R², wobei R¹ und R² jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,

20

Z Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl oder zusammen mit dem Rest Y einen anellierten Benzoring, der gegebenenfalls substituiert ist, und

K den Rest einer Kupplungskomponente der Pyridin-, Pyridon- oder Pyrazol-Reihe bedeuten.

25

2. Thien-3-ylazofarbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

X Cyano, Nitro, C₁-C₂-Alkanoyl, Benzoyl oder den Rest COOR¹, wobei R¹ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzt,

Y Wasserstoff, Cyano, C₁-C₄-Alkanoyl, Phenyl oder den Rest COOR¹, wobei R¹ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzt,

30

Z C₁-C₄-Alkyl, Benzyl, Phenyl, C₁-C₄-Alkylthio, Phenylthio oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl, das jeweils gegebenenfalls durch Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Methoxy, Chlor oder Brom substituiert ist, oder Phenylsulfonyl oder zusammen mit dem Rest Y einen anellierten Benzoring, der gegebenenfalls substituiert ist, und

K den Rest einer Kupplungskomponente der 2,6-Diaminopyridin-, 6-Hydroxypyrid-2-on- oder 5-Aminopyrazol-Reihe bedeuten.

35

3. Thien-3-ylazofarbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

X Cyano, C₁-C₄-Alkanoyl oder den Rest COOR¹, in dem R¹ für C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht,

Y Wasserstoff, Cyano, C₁-C₄-Alkanoyl, Phenyl oder den Rest COOR¹, in dem R¹ für C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht,

40

Z C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl, das jeweils gegebenenfalls durch Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Methoxy, Chlor oder Brom substituiert ist, Benzyl, Phenyl, Phenylthio, oder Phenylsulfonyl und

K den Rest eine Kupplungskomponente der 2,6-Diaminopyridin-, 6-Hydroxypyrid-2-on- oder 5-Aminopyrazolreihe bedeuten.

45

4. Verwendung der Thien-3-ylazofarbstoffe gemäß Anspruch 1 zum Färben von synthetischen Fasermaterialien.

50

55