



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 686 043 A5

⑤① Int. Cl.⁶: C 09 B 062/028
C 09 B 045/18
C 09 B 043/136

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳① Gesuchsnummer: 02869/93

⑦③ Inhaber:
Sandoz AG, Lichtstrasse 35, 4002 Basel (CH)

⑳② Anmeldungsdatum: 23.09.1993

⑳③ Priorität 24.09.1992 DE A4231994.3
09.01.1993 DE A4300405.9

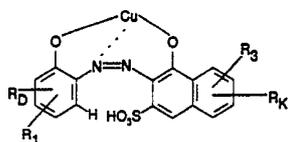
⑳④ Patent erteilt: 15.12.1995

⑦② Erfinder:
Nusser, Rainer, Dr., Müllheim (DE)
Wald, Roland, Huningue (FR)

⑳⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.12.1995

⑤④ Faserreaktive Monoazo-Kupferkomplexe.

⑤⑦ 1:1 Kupferkomplexe faserreaktiver Monoazoverbindungen entsprechen der Formel I,



I

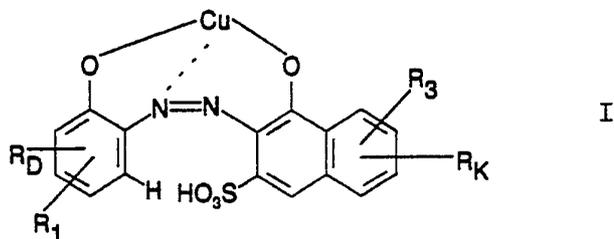
worin die Symbole wie in Anspruch 1 definiert sind, und liegen als freie Säure oder in Salzform vor. Sie finden Verwendung als Reaktivfarbstoffe zum Färben oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten, insbesondere von Leder oder von Fasermaterial, das aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden oder aus natürlicher oder regenerierter Cellulose besteht oder diese enthält. Meist bevorzugtes Substrat ist Textilmaterial, das aus Baumwolle besteht oder diese enthält.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft Kupferkomplexe faserreaktiver Monoazoverbindungen und Verfahren zu ihrer Herstellung. Diese Komplexe finden Verwendung als Reaktivfarbstoffe in herkömmlichen Färbe- und Druckverfahren.

Gegenstand der Erfindung sind 1:1-Kupferkomplexe der Formel I

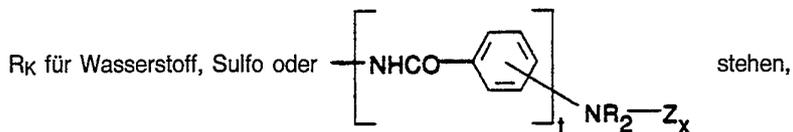


und deren Salze, worin

R₁ für Wasserstoff, Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Carboxy oder Sulfo,

R₃ für Wasserstoff oder Sulfo;

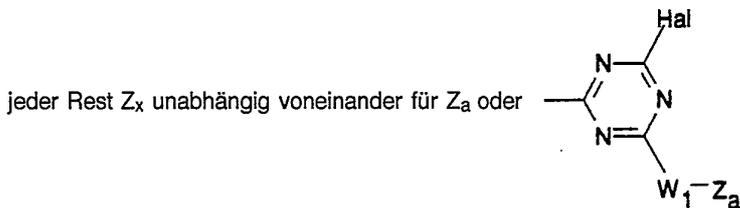
R_D für Wasserstoff, Sulfo oder -NR₂-Z_x, und



worin

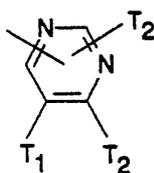
jeder Rest R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl oder C₂₋₄Hydroxyalkyl bedeutet,

t für 0 oder 1, und



stehen, worin

Z_a den Rest der Formel

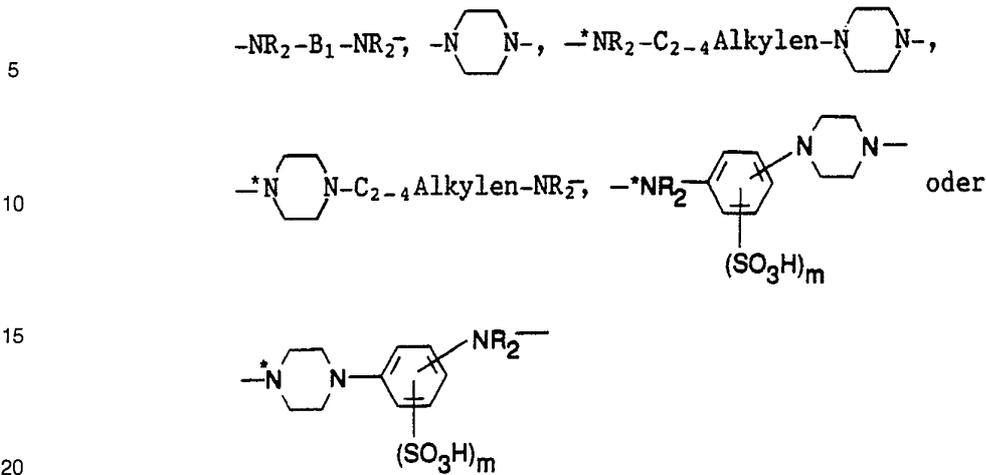


bedeutet, worin T₁ für Wasserstoff, Chlor oder Cyan steht, und die zwei T₂ die gleiche Bedeutung ha-

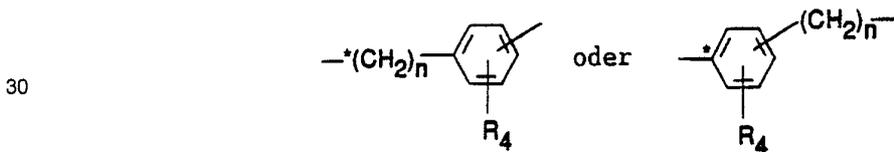
ben und jedes T₂ für Fluor oder Chlor steht;

Hal Fluor oder Chlor, und

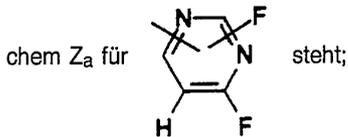
W₁



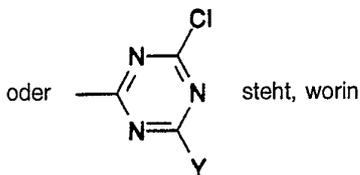
bedeuten, worin
 m für 0 oder 1 steht, und das mit * markierte N-Atom an ein C-Atom des Triazinringes gebunden ist,
 B₁ für C₂₋₆Alkylen; -C₂₋₃Alkylen-Q-C₂₋₃Alkylen, worin Q -O- oder -NR₂- bedeutet; durch Hydroxy mono-
 25 nosubstituiertes C₃₋₄Alkylen,



steht, worin
 35 n 0 oder eine Zahl 1 bis 4,
 R₄ Wasserstoff, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Carboxy oder Sulfo bedeuten, und das mit * markierte C-Atom
 an die NR₂-Gruppe gebunden ist, welche am C-Atom des Triazinringes gebunden ist;
 mit der Massgabe, dass mindestens eines von R_D und R_K einen Z_x-enthaltenden Rest bedeutet, in wel-



45 oder R_D und R_K, wenn R₁ Wasserstoff oder Sulfo bedeutet, für -NR₂-Z_y stehen, worin beide Z_y die
 gleiche Bedeutung haben und jedes Z_y für Z_b

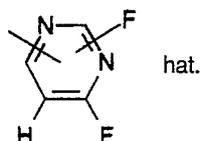


55 Y eine unsubstituierte oder substituierte Aminogruppe, -W₁-Z_b oder -NR₂-W₂-SO₂-X bedeutet, worin
 W₁ und R₂ wie oben definiert sind,
 W₂ für ein aliphatisches oder aromatisches Brückenglied, das weiter unsubstituiert oder substituiert ist,
 oder für ein aliphatisches Brückenglied, das durch -O- oder -NR₂- unterbrochen ist, und
 60 X für -CH=CH₂ oder -CH₂CH₂-TX stehen, worin T_x Hydroxy oder einen unter alkalischen Bedingungen
 abspaltbaren Rest bedeutet; und

65

Z_b für einen Pyrimidinylrest steht, der einen labilen Fluor- oder Chlorsubstituenten enthält,

5 mit der Massgabe, dass jedes Z_b eine andere Bedeutung als



10 Sofern nichts anderes angegeben ist, kann in einer Verbindung der Formel I jedes Alkyl, Alkoxy oder Alkylen linear oder verzweigt sein. In einer hydroxysubstituierten Alkyl- oder Alkylengruppe, die an Stickstoff gebunden ist, befindet sich die Hydroxygruppe vorzugsweise an einem C-Atom, das nicht direkt an dieses Stickstoffatom gebunden ist. In jeder Alkylkette, die durch -O- oder -NR₂- unterbrochen ist und an ein N-Atom gebunden ist, befindet sich -O- oder -NR₂- bevorzugt an einem C-Atom, das nicht direkt an dieses N-Atom gebunden ist.

15 Halogen als Substituent eines Phenylrestes bedeutet bevorzugt Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Chlor.

R₁ steht bevorzugt für R_{1a} als Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, Carboxy oder Sulfo; mehr bevorzugt für R_{1b} als Wasserstoff oder Sulfo.

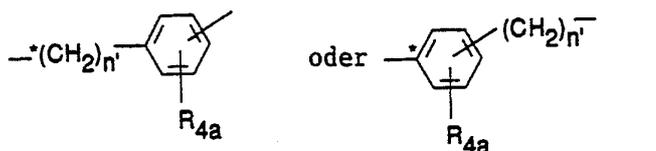
20 R₂ bedeutet bevorzugt R_{2a}, wobei jedes R_{2a} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder 2-Hydroxyäthyl steht; mehr bevorzugt R_{2b}, das unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeutet; insbesondere bedeutet jedes R₂ Wasserstoff.

Hal steht meist bevorzugt für Chlor.

R₄ steht bevorzugt für R_{4a} als Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Carboxy oder Sulfo; mehr bevorzugt für R_{4b} als Wasserstoff oder Sulfo.

25 B₁ bedeutet bevorzugt B_{1a} als C₂₋₃Alkylen, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NR_{2b}-CH₂CH₂-, durch Hydroxy monosubstituiertes C₃₋₄Alkylen,

30



35

worin n' für 0 oder 1 steht;

40

mehr bevorzugt B_{1b} als C₂₋₃Alkylen, -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-, -CH₂CH(OH)CH₂- oder ;

besonders bevorzugt steht B₁ für B_{1c} als

45

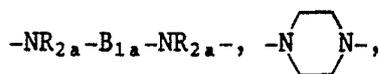
-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, oder , worin das mit * markierte C-Atom

50

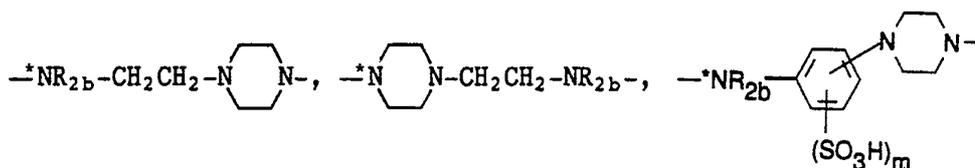
sich an der NR₂-Gruppe befindet, die an ein C-Atom im Triazinring gebunden ist.

W₁ bedeutet bevorzugt W_{1a} als

55

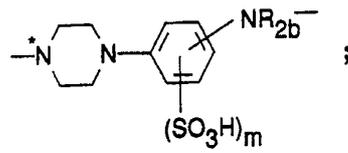


60



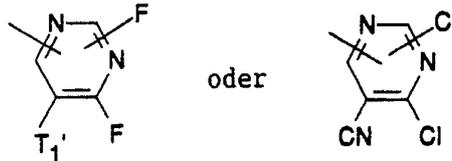
oder

65



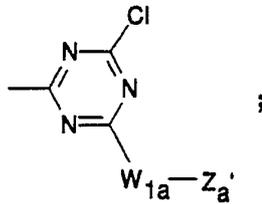
10 mehr bevorzugt W_{1b} als $-NR_{2b}-B_{1b}-NR_{2b}-$ oder $-N \text{ (piperazine) } N-$; insbesondere W_{1c} als $-NH-B_{1c}-NH-$.

Z_a steht bevorzugt für $Z_{a'}$ als Rest der Formel

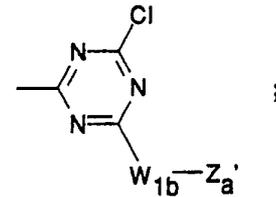


20 worin T_1' Wasserstoff oder Chlor bedeutet.

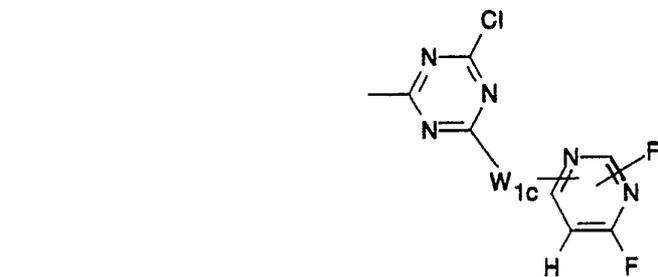
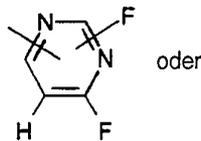
25 Z_x steht bevorzugt für $Z_{x'}$ als $Z_{a'}$ oder



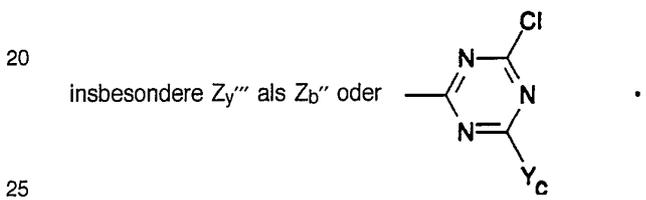
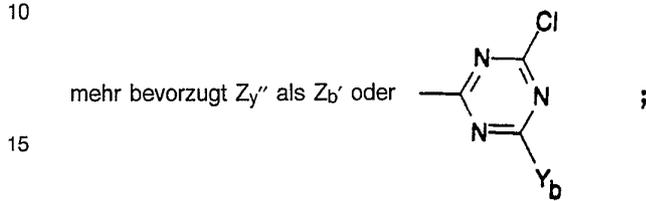
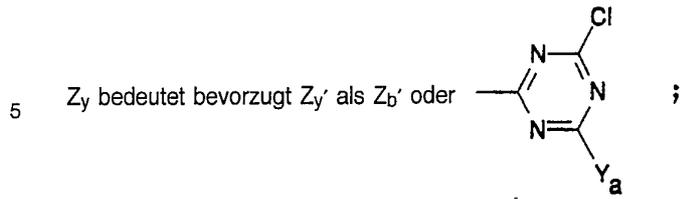
35 mehr bevorzugt steht es für $Z_{x''}$ als $Z_{a'}$ oder



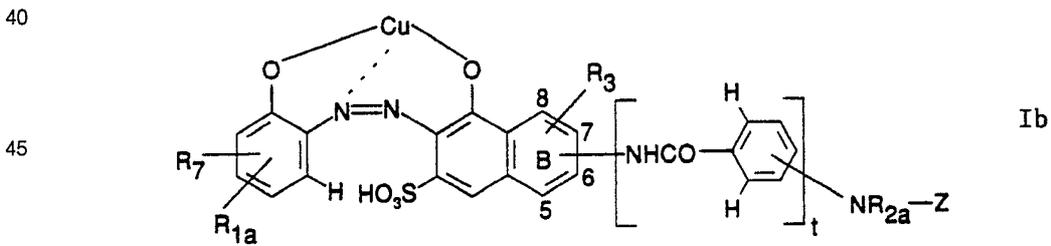
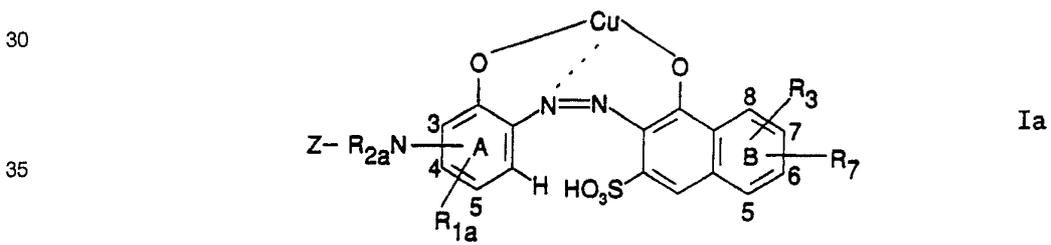
40 insbesondere bevorzugt steht es für $Z_{x'''}$ als



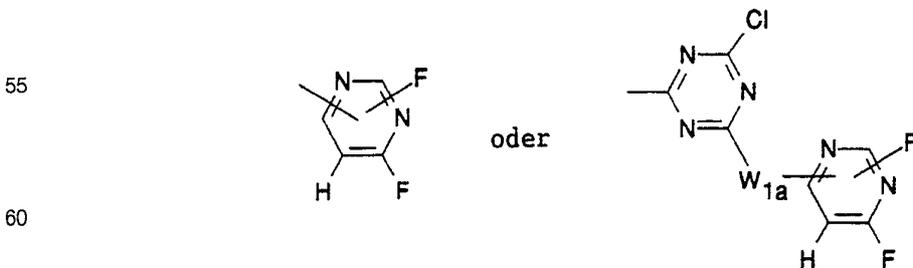
60 Eine für Y definierte unsubstituierte oder substituierte Aminogruppe ist bevorzugt $-NR_5R_6$, worin R_5 Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl oder durch Hydroxy, Cyan oder Sulfo monosubstituiertes C_{2-4} Alkyl, und R_6 Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl, durch Hydroxy, Cyan oder Sulfo monosubstituiertes C_{2-4} Alkyl; Phenyl oder Phenyl, das einen oder zwei Substituenten aus der Reihe Chlor, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy und Sulfo trägt; Phenyl(C_{1-4} alkyl) oder Phenyl(C_{1-4} alkyl), dessen Phenylring einen oder zwei Substituenten aus der Reihe Chlor, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy und Sulfo trägt; oder
 65 $-NR_5R_6$ Piperidino oder Morpholino bedeuten.



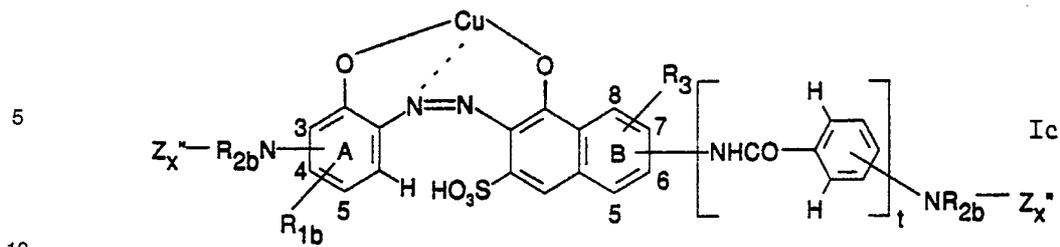
Bevorzugte Verbindungen der Formel I entsprechen den Formeln Ia bis Id und Salzen davon:



50 worin R_7 Wasserstoff oder Sulfo und Z



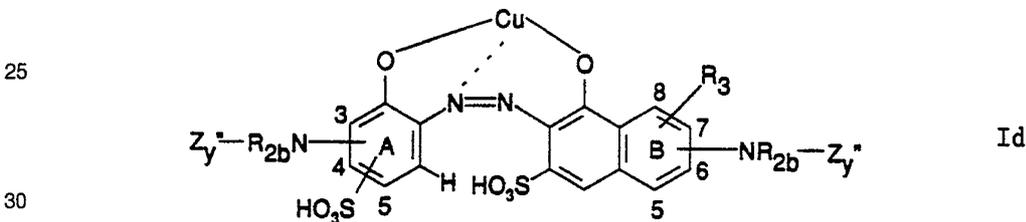
65 bedeuten;



worin die zwei Reste Z_x' gleich oder verschieden sein können und vorzugsweise gleich sind, und von denen mindestens einer den Rest



bedeutet;



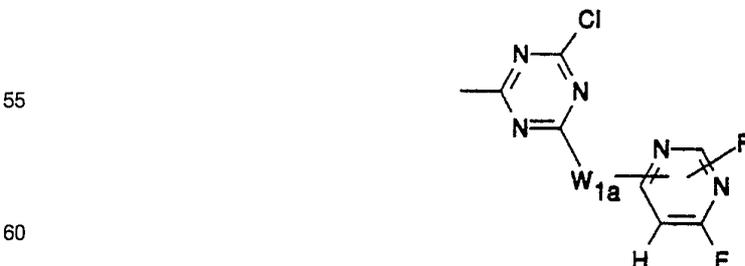
worin die zwei Reste Z_y' gleich sind.

35 Im Ring A von Verbindungen der Formel Ia befinden sich R_{1a} bevorzugt in 5-Stellung und der Rest $-NR_{2a}-Z$ bevorzugt in 3-Stellung oder auch, wenn R_{1a} Wasserstoff bedeutet, in 4-Stellung; wenn einer der Reste R_3 und R_7 für Wasserstoff steht und der andere für Sulfo, so ist diese Sulfogruppe vorzugsweise in Stellung 6 des Ringes B gebunden; wenn R_3 und R_7 beide Sulfo bedeuten, so sind die zwei Sulfogruppen bevorzugt in den Stellungen 6 und 8 gebunden.

Mehr bevorzugt als Verbindungen der Formel Ia sind solche, worin

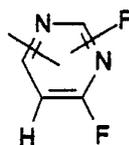
- 40
- (1) R_{1a} für R_{1b} steht;
 - (2) W_{1a} für W_{1b} steht;
 - (3) W_{1a} für W_{1c} steht;
 - (4) R_{2a} für R_{2b} steht,
 - 45 (5) R_{2a} für Wasserstoff steht;
 - (6) solche von (1) bis (5), worin R_{1a} Sulfo bedeutet in Stellung 5 und der Rest $-NR_{2a}-Z$ in 3-Stellung gebunden ist;
 - (7) solche von (6), worin R_3 Wasserstoff und R_7 Sulfo in 6-Stellung bedeuten.

50 In den bevorzugten Verbindungen der Formel Ib ist t vorzugsweise 0, wenn Z für



steht. Wenn R_3 Wasserstoff bedeutet, ist t vorzugsweise 0 und der Rest $-NR_{2a}-Z$ befindet sich vorzugsweise in Stellung 6 oder 7; wenn R_3 für Sulfo in 6-Stellung steht, bedeutet Z bevorzugt

65



5

und der die Gruppe Z tragende Rest befindet sich bevorzugt in 8-Stellung.
Noch mehr bevorzugt als Verbindungen der Formel Ib sind solche, worin

10

- (1) W_{1a} für W_{1b} steht;
- (2) W_{1a} für W_{1c} steht;
- (3) R_{2a} für R_{2b} steht;
- (4) solche von (1) bis (3), worin R_{2a} Wasserstoff bedeutet.

15

In den bevorzugten Verbindungen der Formel Ic befinden sich die Substituenten bevorzugt in den folgenden Positionen der Ringe A und B:

20

- a) Wenn R_{1b} Wasserstoff bedeutet, ist $-NR_{2b}-Z_x''$ vorzugsweise in Stellung 3 oder 4;
- b) wenn R_{1b} Sulfo in Stellung 5 bedeutet, so ist $-NR_{2b}-Z_x''$ vorzugsweise in Stellung 3; weiter bevorzugt bedeutet R_{1b} Sulfo;
- c) wenn R_3 für Wasserstoff steht, ist der die Gruppe Z_x'' tragende Rest bevorzugt in 6- oder 7-Stellung gebunden und t ist bevorzugt 0;
- d) wenn R_3 für Sulfo in 6-Stellung steht, ist t bevorzugt 1 und der die Gruppe Z_x'' tragende Rest, in welchem Z_x'' für $Z_{a'}$ steht, befindet sich vorzugsweise in 8-Stellung.

25

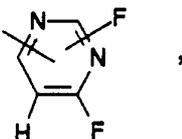
Noch mehr bevorzugt als Verbindungen der Formel Ic sind solche, worin

30

- (1) jedes R_{2b} für Wasserstoff steht;
- (2) R_{1b} Sulfo in 5-Stellung bedeutet;
- (3) solche von (1) oder (2), worin beide Reste Z_x'' für Z_x'' stehen;

35

- (4) solche von (3), worin beide Z_x'' für



40

R_3 für Wasserstoff und t für 0 stehen und $-NR_{2b}-Z_x'''$ in Stellung 7 des Ringes B gebunden ist.

In den bevorzugten Verbindungen der Formel Id ist die Anordnung der Substituenten in den Ringen A und B bevorzugt wie folgt:

Die Sulfogruppe und der Rest $-NR_{2b}-Z_y''$ befinden sich in den Positionen 3 und 5 des Ringes A, wobei die Sulfogruppe noch mehr bevorzugt in Stellung 5 gebunden ist;

45

wenn R_3 Sulfo bedeutet, so befindet sich diese in 5- oder 6-Stellung, noch mehr bevorzugt in Stellung 6 des Ringes B und der Rest $-NR_{2b}-Z_y''$ befindet sich in 8-Stellung; oder wenn R_3 Wasserstoff bedeutet, befindet sich $-NR_{2b}-Z_y''$ in Stellung 6 oder 7 des Ringes B.

Noch mehr bevorzugt als Verbindungen der Formel Id sind solche, worin

50

- (1) beide Z_y'' für Z_y''' stehen und gleich sind;
- (2) jedes R_{2b} Wasserstoff bedeutet.

Die Beschaffenheit des Kations der Sulfogruppen und gegebenenfalls zusätzlich vorhandener Carboxygruppen in 1:1-Kupferkomplexen der Formel I, wenn diese in Salzform vorliegen, stellt keinen kritischen Faktor dar, sondern es kann sich um ein beliebiges, in der Chemie von Reaktivfarbstoffen übliches nicht-chromophores Kation handeln. Voraussetzung ist dabei, dass die entsprechenden Salze die Bedingung der Wasserlöslichkeit erfüllen.

55

Beispiele für geeignete Kationen sind Alkalimetallionen oder unsubstituierte oder substituierte Ammoniumionen, wie beispielsweise Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylammonium, Triäthylammonium und Mono-, Di- und Triäthanolammonium.

60

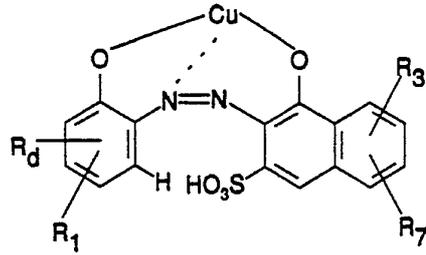
Bevorzugte Kationen sind die Alkalimetallionen und Ammonium, davon besonders bevorzugt ist Natrium.

Im allgemeinen können in einer Verbindung der Formel I die Kationen der Sulfogruppen und gegebenenfalls Carboxygruppen gleich oder verschieden sein und eine Mischung aus den obenerwähnten Kationen darstellen, d.h. die Verbindung kann auch in gemischter Salzform vorliegen.

65

Die 1:1-Kupferkomplexe der Formel I oder Gemische davon werden erfindungsgemäss hergestellt, indem man (i) 1 Mol einer Verbindung der Formel II oder III

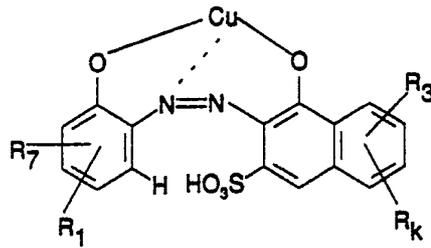
5



II

10

15



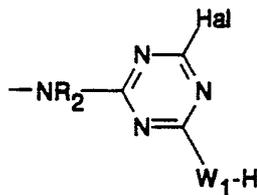
III

20

25

worin R₁, R₃ und R₇ wie oben definiert sind, R_d für -NR₂-H oder

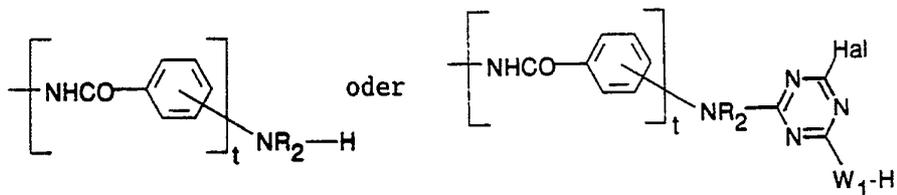
30



35

und R_k für

40



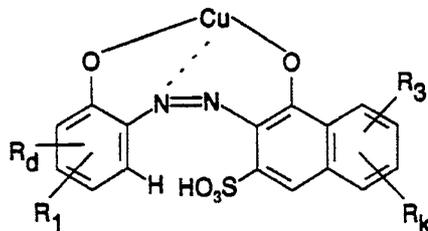
45

stehen, worin R₂, W₁, Hal und t obige Bedeutung haben, mit mindestens 1 Mol 2,4,6-Trifluorpyrimidin kondensiert; oder

50

(ii) 1 Mol einer Verbindung der Formel IV,

55



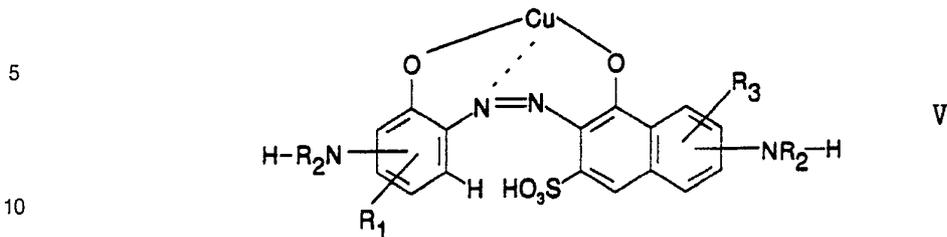
IV

60

worin R₁, R₃, R_d und R_k wie oben definiert sind, mit mindestens 1 Mol 2,4,6-Trifluorpyrimidin und mindestens 1 Mol einer Verbindung Z_a-Hal, worin Z_a wie oben definiert ist und Hal für Fluor oder Chlor steht, umsetzt oder

65

1 Mol einer Verbindung der Formel V



worin R_1 , R_2 und R_3 wie oben definiert sind, mit mindestens 2 Mol einer Verbindung Z_Y -Hal, worin Z_Y wie oben definiert ist und Hal für Fluor oder Chlor steht, umsetzt.

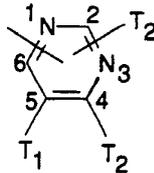
15 Die Umsetzungen einer Aminoverbindung mit einer Halogenverbindung werden vorteilhaft im Falle der einseitigen Kondensation bei Raumtemperatur bis schwach erhöhter Temperatur und im Falle der beidseitigen Kondensation zwischen 10 und 60°C sowie bei einem bevorzugten pH von 6-7 vorgenommen.

20 Die Kondensation mit einer Verbindung Z_Y -Hal kann in einer Einstufenreaktion oder auch, wenn Z_Y einen durch Y substituierten Chlortriazinylrest bedeutet, über mehrere Stufen erfolgen.

Die Isolierung der Verbindungen der Formel I kann in an sich bekannter Weise erfolgen; z.B. können die Verbindungen durch übliches Aussalzen mit Alkalimetallsalzen aus dem Reaktionsgemisch abge-

25 schieden, abfiltriert und (im Vakuum) bei erhöhter Temperatur getrocknet werden. In Abhängigkeit von den Reaktions- und Isolierungsbedingungen wird eine Verbindung der Formel I als freie Säure oder bevorzugt in Salzform oder als gemischtes Salz erhalten und enthält dann beispielsweise eines oder mehrere der oben genannten Kationen. Salze oder gemischte Salze können aber auch ausgehend von der freien Säure auf an sich übliche Weise hergestellt werden und umge-

30 kehrt oder es kann auch eine an sich übliche Umsalzung vorgenommen werden. Jeder Rest Z_a entsprechend der Formel



40 worin T_1 Wasserstoff, Cyan oder Chlor, und T_2 Fluor oder Chlor bedeuten, und auch jeder Rest Z_b , der einen nicht fixierten Fluor- oder Chlorsubstituenten trägt, kann in zwei isomeren Formen auftreten, wobei der nicht fixierte Fluor- oder Chlorsubstituent entweder in Stellung 2 oder in Stellung 6 gebunden ist.

45 Im allgemeinen ist es bevorzugt, die resultierenden Farbstoffgemische als solche zu verwenden, ohne dass eine Auftrennung in die einzelnen Isomere vorgenommen wird. Sollte jedoch eine Isomerenauftrennung erwünscht sein, so kann diese nach an sich üblichen Methoden erfolgen.

Die Ausgangsverbindungen der Formeln II, III, IV und V sowie die Verbindungen Z_a -Hal und Z_Y -Hal sind entweder bekannt oder können analog zu bekannten Methoden aus entsprechenden bekannten Ausgangsverbindungen durch an sich übliche Reaktionen wie Diazotierung und Kupplung, oxidative

50 oder demethylierende Kupferung und/oder Kondensationsreaktionen erhalten werden. Die Verbindungen der Formel I und Gemische davon stellen Reaktivfarbstoffe dar; sie eignen sich zum Färben oder Bedrucken von hydroxygruppen- oder stickstoffhaltigen organischen Substraten. Als bevorzugte Substrate sind zu nennen Leder und Fasermaterialien, die aus natürlichen oder synthetischen Polyamiden und insbesondere aus natürlicher oder regenerierter Cellulose, wie Baumwolle, Vis-

55 kose oder Zellwolle bestehen oder diese enthalten. Meist bevorzugtes Substrat ist Textilmaterial, das aus Baumwolle besteht oder diese enthält. Die Verbindungen der Formel I können in Färbeflotten oder in Druckpasten nach allen für Reaktivfarbstoffe gebräuchlichen Färbe- oder Druckverfahren eingesetzt werden. Bevorzugt wird nach dem Ausziehverfahren im Temperaturbereich von 30-100°C, insbesondere bei 50-60°C bzw. 80-100°C gefärbt, wobei ein Flottenverhältnis (Substrat zu Flotte) von 1:6 bis 1:30, mehr bevorzugt von 1:10 bis

60 1:20 eingesetzt wird. Die Verbindungen gemäß der Erfindung können als Einzelfarbstoff oder wegen ihrer guten Kombinierbarkeit auch als Kombinationselement mit anderen Reaktivfarbstoffen derselben Klasse, die vergleichbare färberische Eigenschaften z.B. betreffend allgemeine Echtheiten, Ausziehwert etc. besitzen, verwendet werden. Die erhaltenen Kombinationsfärbungen zeigen ebenso gute Echtheiten wie die Färbungen mit Einzelfarbstoff.

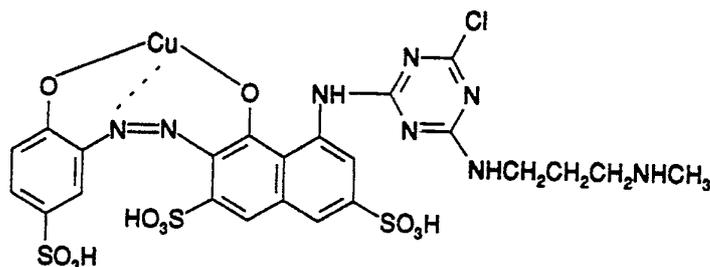
65

Mit den Verbindungen der Formel I werden gute Auszieh- und Fixierwerte erhalten. Der nicht fixierte Farbstoffanteil lässt sich leicht auswaschen. Die erhaltenen Färbungen und Drucke zeigen gute Lichtechtheit wie auch Nasslichtechtheit. Sie weisen zusätzlich gute Nassechtheitseigenschaften z.B. hinsichtlich Wasch-, Wasser-, Seewasser- und Schweisseechtheit auf und haben gute Beständigkeit gegenüber oxidativen Einflüssen wie gegenüber chlorhaltigem Wasser, Hypochloritbleiche, Peroxidbleiche sowie gegenüber perborathaltigen Waschmitteln.

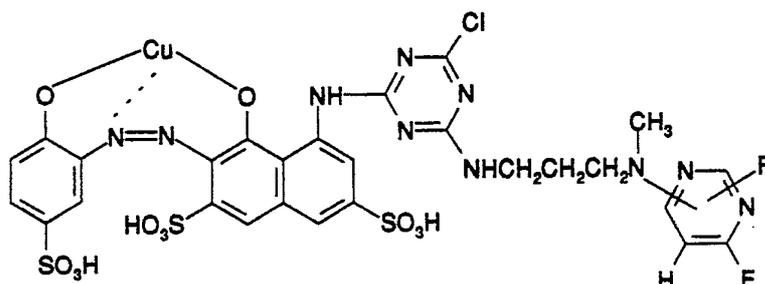
Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung. Sofern nichts anderes angegeben ist, bedeuten in den Beispielen Teile Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

78 Teile des auf übliche Weise hergestellten Kupferkomplexes der Formel



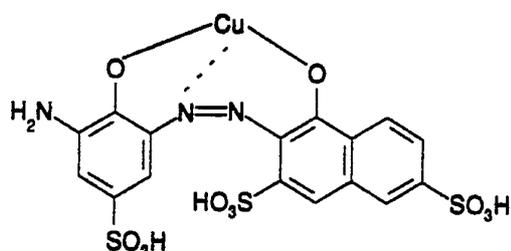
werden in 700 Teilen Wasser neutral gelöst. Man gibt 14,7 Teile 2,4,6-Trifluorpyrimidin zu der Lösung und rührt bei 20–30°, bis keine freie Aminogruppe mehr nachweisbar ist. Während der Reaktion wird die freiwerdende Säure mit 20%iger Natriumcarbonatlösung auf pH 6–7 abgestumpft. Der erhaltene Farbstoff, welcher der Formel (angegeben als freie Säure)



entspricht, wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, abfiltriert und im Vakuum bei 50° getrocknet. Er ergibt auf Baumwolle violette Färbungen und Drucke, die gute Echtheiten aufweisen und betändig sind gegen oxidative Einflüsse.

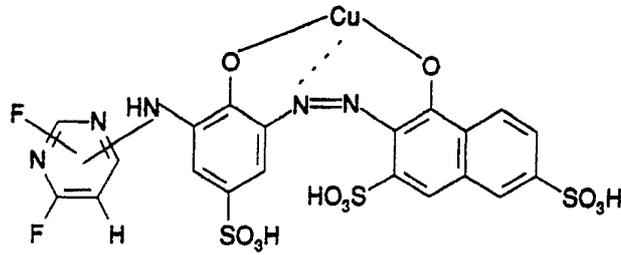
Beispiel 2

58,1 Teile des Aminoazokomplexes der Formel,



der analog zu an sich üblicher Methode hergestellt wurde, werden in 1000 Teilen Wasser gelöst, wobei eine neutrale Lösung (pH 7) erhalten wird. In diese Lösung werden 16,1 Teile 2,4,6-Trifluorpyrimidin getropft, wobei durch beständigen Zusatz von 15%iger Natriumcarbonatlösung ein pH von 6,5–7,0 einge-

halten wird. Nach beendeter Kondensation wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Der gebildete Farbstoff wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, abfiltriert und im Vakuum bei 50° getrocknet. Er entspricht der Formel (angeführt als freie Säure)



und ergibt auf Cellulosematerial und insbesondere auf Baumwolle rubinrote Färbungen. Diese Färbungen zeigen sehr gute Echtheitseigenschaften.

Beispiele 3–51

20 Analog der in Beispiel 1 oder 2 beschriebenen Methode können unter Einsatz entsprechender Ausgangsverbindungen weitere 1:1-Kupferkomplexe der Formel I hergestellt werden, die in den folgenden Tabellen 1–3 zusammengestellt sind. Die für die einzelnen Tabellen zutreffende Strukturformel ist jeweils eingangs der betreffenden Tabelle angeführt, in welcher die Symbole definiert sind.

25 In den Tabellen 1 und 3 ist unter der Kolonne –W₁– das mit * markierte N-Atom an ein C-Atom des Triazinringes gebunden.

30 Mit den Farbstoffen der Beispiele 3–51 können Substrate, welche aus Cellulosefasern bestehen oder diese enthalten, und insbesondere Textilmaterial aus Baumwolle in rubinroten bis violetten Tönen nach üblichen Auszieh- und Druckverfahren gefärbt oder bedruckt werden. Die erhaltenen Färbungen und Drucke auf Baumwolle sind gut licht- und nassecht und beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

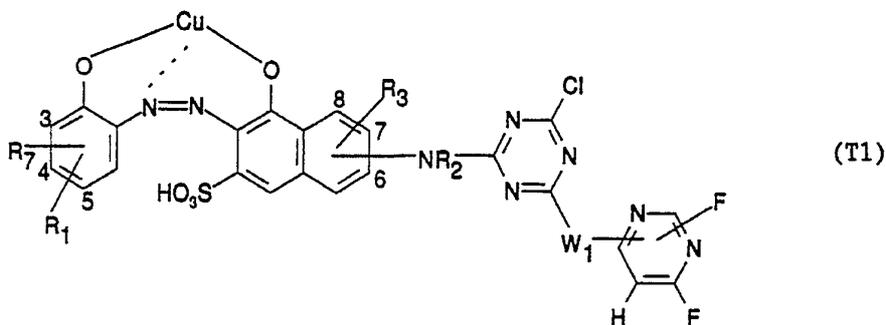
Tabelle 1 / Beispiele 3-20

Verbindungen der Formel (T1)

5

10

15

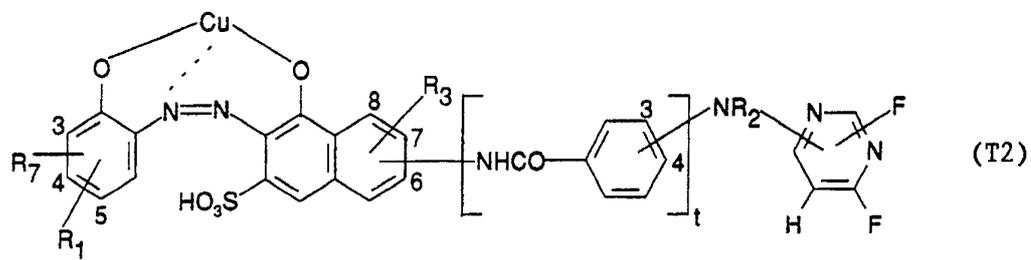


20

Bsp.Nr.	R ₁	R ₇	R ₃	R ₂	Stellung -NR ₂ -	-W ₁ -	
25	3	H	5-SO ₃ H	6-SO ₃ H	H	8	-NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH-
	4	H	do.	H	H	6	do.
	5	H	do.	H	H	6	-*NHCH ₂ CHNH- CH ₃
30	6	H	do.	H	H	7	do.
	7	3-COOH	H	H	H	7	do.
35	8	H	5-SO ₃ H	H	CH ₃	6	do.
	9	H	do.	H	do.	6	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ NH-
40	10	3-Cl	do.	6-SO ₃ H	H	8	do.
	11	H	do.	do.	H	8	do.
	12	H	do.	H	H	7	do.
45	13	3-COOH	H	H	CH ₃	6	do.
	14	H	5-SO ₃ H	H	-CH ₂ CH ₃	7	do.
	15	H	do.	H	H	6	do.
50	16	3-SO ₃ H	H	6-SO ₃ H	H	8	-*NHCH ₂ CHNH- CH ₃
	17	3-Cl	5-SO ₃ H	H	CH ₃	6	do.
55	18	H	do.	6-SO ₃ H	H	8	
60	19	H	do.	H	H	6	do.
	20	H	do.	H	CH ₃	7	-NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH-

65

Tabelle 2 / Beispiele 21-34
Verbindungen der Formel (T2)



Bsp.Nr.	R ₁	R ₇	R ₃	t	Stellung -NHCO-	R ₂	Stellung -NR ₂ -
21	H	5-SO ₃ H	H	0	-	H	6
22	3-SO ₃ H	do.	H	0	-	H	6
23	do.	do.	H	0	-	H	7
24	H	do.	6-SO ₃ H	0	-	H	8
25	H	do.	H	0	-	H	7
26	3-Cl	do.	H	0	-	H	6
27	3-SO ₃ H	H	H	0	-	CH ₃	6
28	3-CH ₃	5-SO ₃ H	H	0	-	H	7
29	3-Cl	do.	6-SO ₃ H	1	8	H	4
30	H	do.	do.	1	8	H	3
31	3-SO ₃ H	do.	do.	1	8	H	3
32	H	do.	do.	1	8	CH ₃	4
33	3-SO ₃ H	do.	do.	1	8	do.	4
34	3-COOH	H	do.	1	8	H	3

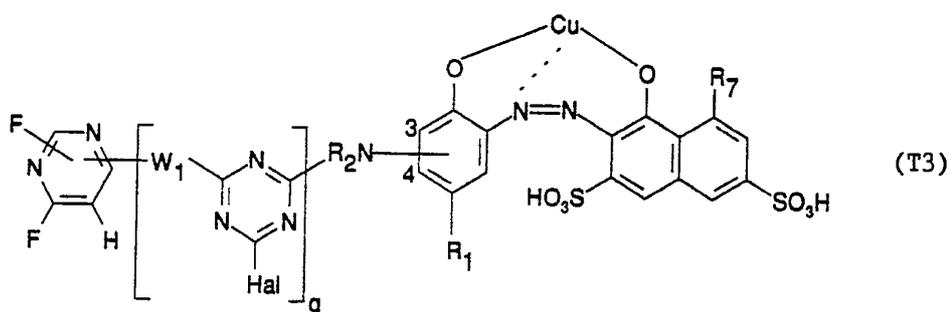
Tabelle 3 / Beispiele 35-51

Verbindungen der Formel (T3)

5

10

15



20

Bsp.Nr.	R ₁	R ₂	Stellung -NR ₂ -	R ₇	q	Hal	-W ₁ -	
25	35	H	H	4	SO ₃ H	0	-	-
	36	SO ₃ H	H	3	do.	0	-	-
	37	do.	CH ₃	3	H	0	-	-
30	38	do.	do.	3	SO ₃ H	1	Cl	-NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH-
	39	H	H	4	do.	1	Cl	do.
	40	SO ₃ H	H	3	H	1	Cl	do.
35	41	do.	H	3	H	1	Cl	-*NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ N- CH ₃
	42	do.	H	3	H	1	F	do.
40	43	do.	H	3	H	1	Cl	-*NHCH ₂ CHNH- CH ₃
	44	H	H	4	SO ₃ H	1	Cl	do.
45	45	H	CH ₃	3	do.	1	Cl	do.
	46	H	H	4	do.	1	F	do.
50	47	H	H	4	do.	1	Cl	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH
	48	SO ₃ H	H	3	do.	1	Cl	do.
55	49	do.	H	3	H	1	Cl	do.
	50	do.	H	3	H	1	Cl	
60	51	do.	-CH ₂ CH ₂ OH	3	H	1	Cl	do.

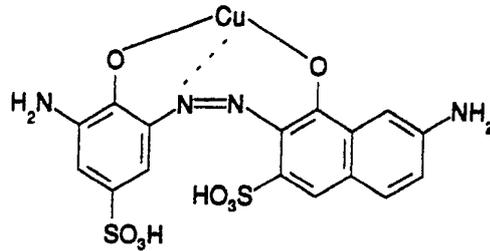
65

Beispiel 52

51,6 Teile des auf übliche Weise hergestellten Aminoazokomplexes der Formel

5

10



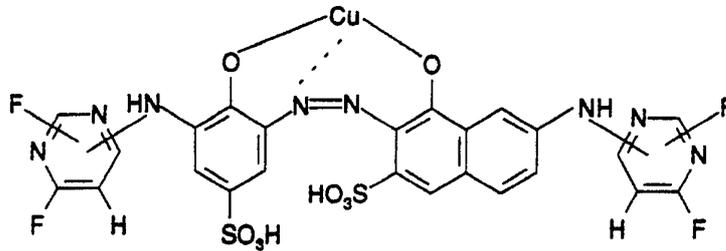
15

werden in 1000 Teilen Wasser neutral gelöst. Bei 40–45° werden dann 34,5 Teile 2,4,6-Trifluorpyrimidin zugetropft, wobei der pH durch ständigen Zusatz von 15%iger Natriumcarbonatlösung zwischen 6,5 und 7,0 gehalten wird. Nach beendeter Kondensation lässt man die Reaktionsmischung abkühlen. Der erhaltene Farbstoff, welcher der Formel

20

25

30



entspricht, wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, abfiltriert und im Vakuum bei 50° getrocknet. Er färbt Cellulosematerial und insbesondere Baumwolle in sehr echten Rubinoltönen.

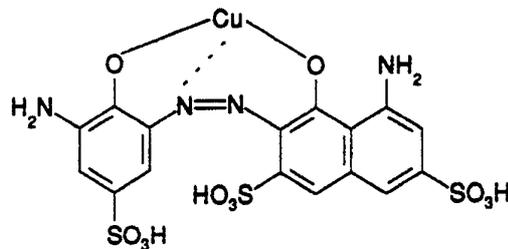
35

Beispiel 53

59,6 Teile der auf üblichem Wege hergestellten Aminoazoverbindung der Formel

40

45



50

werden in 700 Teilen Wasser gelöst und bei 15–20° zu einer Suspension von 37 Teilen Cyanurchlorid in 300 Teilen Wasser getropft, wobei der pH durch ständigen Zusatz von 15%iger Natriumcarbonatlösung zwischen 6,0 und 7,0 gehalten wird. Nach beendeter Kondensation erhitzt man auf 50–60° und setzt bei pH 6,5–7,5 dann 29,5 Teile N-Äthyl-2-methylanilin zu. Das Reaktionsprodukt wird mit Natriumchlorid ausgesalzen, abfiltriert und im Vakuum bei 50° getrocknet. Der erhaltene Farbstoff entspricht der Formel

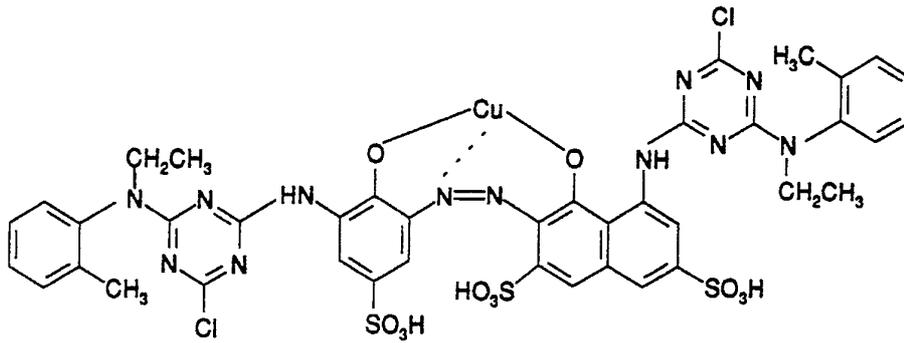
55

60

65

5

10



15

und ergibt auf Cellulosematerial und insbesondere Baumwolle violette Färbungen. Die Färbungen besitzen sehr gute Echtheitseigenschaften.

Beispiele 54–134

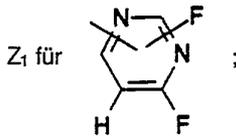
20

Analog der in Beispiel 52 oder 53 beschriebenen Methode können unter Einsatz entsprechender Ausgangsverbindungen weitere 1:1-Kupferkomplexe der Formel I hergestellt werden, die in den folgenden Tabellen 4 und 5 zusammengestellt sind. Die Komplexe entsprechen den Formeln (T4) und (T5). Die Strukturformel ist jeweils eingangs der zutreffenden Tabelle angeführt, in welcher die einzelnen Symbole definiert sind.

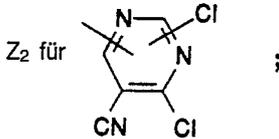
25

In diesen beiden Tabellen werden die Symbole in folgender Bedeutung verwendet:

30

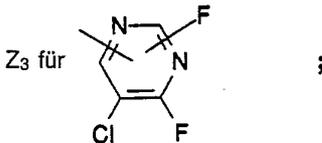


35



40

45



50

X_T für -CH₂CH₂OSO₃H.

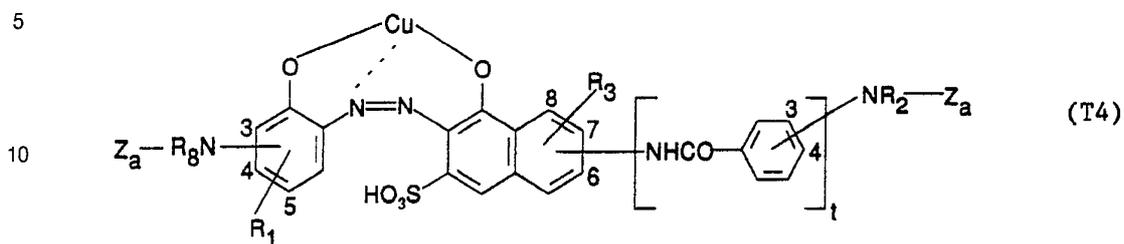
55

Mit den Farbstoffen der Beispiele 54–134 können Substrate, welche aus Cellulosefasern bestehen oder diese enthalten, und insbesondere Textilmaterial aus Baumwolle in rubinroten bis violetten Tönen nach üblichen Auszieh- und Druckverfahren gefärbt oder bedruckt werden. Die erhaltenen Färbungen und Drucke auf Baumwolle sind gut licht- und nassecht und beständig gegenüber oxidativen Einflüssen.

60

65

Tabelle 4 / Beispiele 54-69
Verbindungen der Formel (T4)



15 worin die beiden Reste Z_a identisch sind.

20

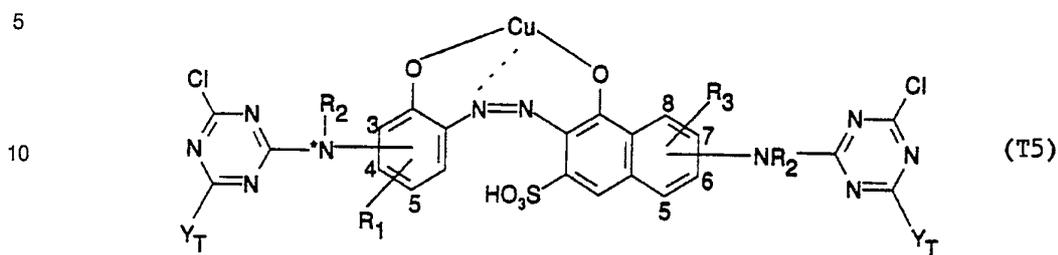
Bsp.Nr.	Z_a	R_8	Stellung - NR_8 -	R_1 (Stellung)	R_3 (Stellung)	t	Stellung -NHCO-	R_2	Stellung - NR_2 -	
25	54	Z_1	H	3	5-SO ₃ H	H	0	-	H	6
	55	do.	H	3	do.	6-SO ₃ H	0	-	H	8
	56	do.	CH ₃	3	do.	H	0	-	H	6
30	57	do.	H	4	H	6-SO ₃ H	0	-	H	8
	58	do.	H	4	H	H	0	-	CH ₃	6
	59	do.	H	3	5-SO ₃ H	H	0	-	do.	7
35	60	do.	H	4	H	6-SO ₃ H	1	8	do.	4
	61	do.	H	3	5-SO ₃ H	H	1	6	H	4
	62	do.	H	3	do.	H	1	7	H	3
40	63	Z_3	H	3	do.	H	0	-	H	7
	64	Z_2	H	3	do.	H	0	-	H	7
	65	Z_3	H	3	do.	H	0	-	H	6
45	66	Z_2	H	3	do.	H	0	-	H	6
	67	Z_3	H	3	do.	6-SO ₃ H	0	-	H	8
	68	Z_2	CH ₃	3	do.	do.	0	-	CH ₃	8
50	69	Z_3	H	5	3-SO ₃ H	5-SO ₃ H	0	-	H	8

55

60

65

Tabelle 5 / Beispiele 70-134
Verbindungen der Formel (T5)



worin die beiden Reste Y_T ebenso wie die beiden Reste R_2 identisch sind.

20

Bsp.Nr.	Y_T	R_2	Stellung - NR_2 -	R_1 (Stellung)	R_3	Stellung - NR_2 -
25		H	3	5-SO ₃ H	H	7
30		H	3	do.	H	7
35		H	3	do.	H	7
40	do.	H	3	do.	6-SO ₃ H	8
40	do.	H	5	3-SO ₃ H	H	6
45		H	3	5-SO ₃ H	H	7
50		H	3	do.	6-SO ₃ H	8
55		H	5	3-SO ₃ H	5-SO ₃ H	8
60		H	3	5-SO ₃ H	H	7

65

Tabelle 5 / Fortsetzung

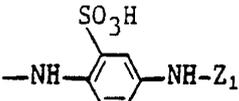
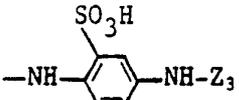
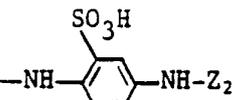
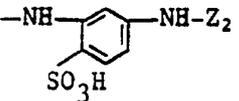
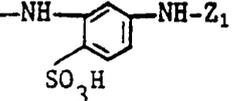
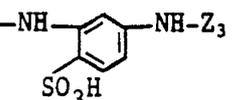
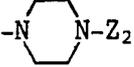
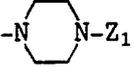
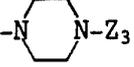
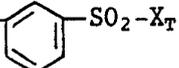
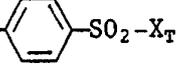
Bsp.Nr.	Y_T	R_2	Stellung - *NR_2 -	R_1 (Stellung) R_3	Stellung - NR_2 -
79		H	5	3-SO ₃ H H	6
80	do.	H	3	5-SO ₃ H 6-SO ₃ H	8
81		H	3	do. H	7
82	do.	CH ₃	3	do. H	6
83	do.	H	3	do. 6-SO ₃ H	8
84		H	5	3-SO ₃ H 5-SO ₃ H	8
85		H	3	5-SO ₃ H 6-SO ₃ H	8
86		H	3	do. H	7
87	do.	H	5	3-SO ₃ H H	7
88	do.	CH ₃	3	5-SO ₃ H H	6
89	do.	H	3	do. 6-SO ₃ H	8
90	do.	H	5	3-SO ₃ H 5-SO ₃ H	8
91		H	3	5-SO ₃ H H	7
92	do.	H	5	3-SO ₃ H 6-SO ₃ H	8

Tabelle 5 / Fortsetzung

	Bsp.Nr.	Y_T	R_2	Stellung - *NR_2 -	R_1 (Stellung) R_3	Stellung - NR_2 -
5						
10	93	$-NH(CH_2)_3NH-Z_1$	H	3	5-SO ₃ H H	7
	94	do.	CH ₃	3	do. H	6
	95	do.	H	3	do. 6-SO ₃ H	8
15	96	do.	H	3	do. 5-SO ₃ H	8
	97	$-NH(CH_2)_3NH-Z_3$	H	3	do. H	7
	98	do.	CH ₃	3	do. H	6
20	99	do.	H	3	do. H	6
	100	do.	H	5	3-SO ₃ H 6-SO ₃ H	8
25	101	$-NH(CH_2)_3NH-Z_2$	H	3	5-SO ₃ H do.	8
	102	$-NHCH_2\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}NH-Z_1$	H	3	do. H	7
30	103	do.	H	3	do. 6-SO ₃ H	8
	104	do.	H	5	3-SO ₃ H H	6
35	105	$-NHCH_2\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}NH-Z_3$	H	3	5-SO ₃ H H	7
	106	do.	H	5	3-SO ₃ H H	7
40	107	do.	CH ₃	3	5-SO ₃ H H	6
	108	do.	H	3	do. 6-SO ₃ H	8
	109	$-NHCH_2\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}NH-Z_2$	H	3	do. do.	8
45	110	$-NHCH_2\underset{\begin{array}{c} \\ OH \end{array}}{CH}CH_2NH-Z_1$	H	3	do. H	7
50	111	do.	CH ₃	3	do. H	6
	112	do.	H	3	do. 6-SO ₃ H	8
	113	do.	H	5	3-SO ₃ H do.	8
55	114	$-NHCH_2\underset{\begin{array}{c} \\ OH \end{array}}{CH}CH_2NH-Z_3$	H	3	5-SO ₃ H H	7
	115	do.	H	3	do. 6-SO ₃ H	8
60	116	do.	H	5	3-SO ₃ H do.	8
65						

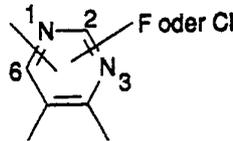
Tabelle 5 / Fortsetzung

Bsp.Nr.	Y _T	R ₂	Stellung - [*] NR ₂ -	R ₁ (Stellung)	R ₃	Stellung -NR ₂ -
117	$\text{-NHCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{NH-Z}_2$	H	3	5-SO ₃ H	6-SO ₃ H	8
118		H	3	do.	do.	8
119		H	3	do.	do.	8
120	do.	H	5	3-SO ₃ H	do.	8
121		H	3	5-SO ₃ H	do.	8
122	do.	H	5	3-SO ₃ H	do.	8
123	do.	H	3	5-SO ₃ H	H	7
124	-NH-  $\text{-SO}_2\text{-X}_T$	H	3	do.	6-SO ₃ H	8
125	do.	H	3	do.	H	7
126	do.	CH ₃	3	do.	H	6
127	-NH-  $\text{-SO}_2\text{-X}_T$	do.	3	do.	H	6
128	do.	H	3	do.	6-SO ₃ H	8
129	do.	H	3	do.	H	7
130	$\text{-NH(CH}_2)_3\text{SO}_2\text{-X}_T$	H	3	do.	H	7
131	do.	H	5	3-SO ₃ H	H	7
132	do.	H	3	5-SO ₃ H	H	6
133	do.	H	3	do.	6-SO ₃ H	8
134	do.	H	5	3-SO ₃ H	5-SO ₃ H	8

65

Gemäss der vorstehend beschriebenen Methode werden die Farbstoffe der Beispiele 1 bis 134 als Natriumsalze erhalten. Sie können in Abhängigkeit von den gewählten Umsetzungs- und Isolierungsbedingungen oder auch durch nachträgliche Massnahmen in an sich bekannter Weise in Form der freien Säure oder in einer anderen Salzform oder auch gemischten Salzform hergestellt werden und dann beispielsweise eines oder mehrere der in der Beschreibung weiter aufgeführten Kationen enthalten.

Wie bereits in der Beschreibungseinleitung erwähnt, stellen die Farbstoffe der vorstehenden Beispiele, welche einen Pyrimidinylrest mit nicht fixiertem Fluor- oder Chlorsubstituenten entsprechend der Formel



enthalten, bezüglich dieses Restes Isomerenmische dar; sie enthalten den Verbindungsteil, in welchem der nicht fixierte Fluor- oder Chlorsubstituent im Pyrimidinring sich in 2-Stellung befindet, neben dem entsprechenden Verbindungsteil, worin der Substituent sich in 6-Stellung befindet.

Die erhaltenen Gemische von isomeren Farbstoffen können in allen herkömmlichen Färb- und Druckverfahren eingesetzt werden. Eine Auftrennung in die einzelnen Isomere ist normalerweise unnötig.

Nachstehend sind Anwendungsmöglichkeiten der beschriebenen Farbstoffe illustriert.

Anwendungsvorschrift A

In ein Färbebad, das in 100 Teilen entmineralisiertem Wasser 0,3 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 2 und 8 Teile Glaubersalz (kalziniert) enthält, werden bei 50° 10 Teile Baumwollgewebe (gebleicht) eingetragen. Nach 30 Minuten bei 50° erfolgt der Zusatz von 0,4 Teilen Soda (kalziniert), wobei die Temperatur bei 50° gehalten wird. Man steigert dann die Temperatur auf 60° und lässt während einer Stunde bei 60° weiterfärben. Anschliessend wird das gefärbte Material 3 Minuten in fliessendem kaltem Wasser, dann 3 Minuten in fliessendem heissem Wasser gespült. Die Färbung wird während 15 Minuten in 500 Teilen entmineralisiertem Wasser in Gegenwart von 0,25 Teilen Marseiller Seife kochend gewaschen. Nach dem Spülen in fliessendem Wasser (3 Minuten heiss) wird zentrifugiert und die Färbung im Trockenschrank bei ca. 70° getrocknet. Man erhält eine rubinrote Baumwollfärbung von sehr guten Echtheiten, die insbesondere hohe Nassechtheiten zeigt und stabil ist gegenüber oxidativen Einflüssen.

Anwendungsvorschrift B

Einem Färbebad, das 5 Teile Glaubersalz (kalziniert) in 100 Teilen entmineralisiertem Wasser enthält, werden 10 Teile Baumwollmaterial (gebleicht) zugesetzt. Das Bad wird innerhalb von 10 Minuten auf 50° aufgeheizt, sodann werden 0,5 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 2 zugefügt. Nach weiteren 30 Minuten bei 50° wird 1 Teil Soda (kalziniert) zugegeben, anschliessend wird die Temperatur auf 60° erhöht und dann noch 45 Minuten lang bei 60° weitergefärbt.

Das gefärbte Material wird mit fliessendem kaltem Wasser, dann mit heissem Wasser gespült und analog wie für Vorschrift A angeführt kochend gewaschen. Nach dem Spülen und Trocknen wird eine rubinrote Baumwollfärbung erhalten, welche die in Vorschrift A angeführten Eigenschaften besitzt.

Auf analoge Weise wie in den Vorschriften A und B beschrieben können auch die Farbstoffe der Beispiele 1, 3–52, 54–69 und 78–134 oder entsprechende Farbstoffgemische zum Färben verwendet werden. Die erhaltenen rubinroten bis violetten Färbungen besitzen gute Echtheitseigenschaften.

Anwendungsvorschrift C

Einem Färbebad bestehend aus 1000 Teilen Wasser, 20 Teilen Glaubersalz (kalziniert), 2,5 Teilen Soda (kalziniert) und 1,0 Teilen 1-nitrobenzol-3-sulfonsaurem Natrium werden 50 Teile mercerisierte Baumwolle zugefügt. Das Bad wird auf 40° erwärmt, dann werden 1,0 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 53 zugesetzt. Innert 45 Minuten wird das Bad auf 98° erhitzt; dabei werden zweimal nach jeweils 15 Minuten 20 Teile Glaubersalz (kalziniert) zugesetzt. Am Ende der 45 Minuten werden noch 7,5 Teile Soda (kalziniert) zugefügt. Anschliessend wird 45 bis 60 Minuten lang kochend weitergefärbt, dann wird das gefärbte Material aus dem Färbebad entfernt, unter fliessendem Wasser heiss gespült und während 15 Minuten in 500 Teilen entmineralisiertem Wasser in Gegenwart von 0,25 Teilen Marseiller Seife kochend gewaschen. Nach dem Spülen und Trocknen erhält man eine violette Baumwollfärbung mit guten Echtheiten.

Anwendungsvorschrift D

1,0 Teile des Farbstoffes aus Beispiel 53 werden in 2000 Teilen Wasser gelöst. Dem Färbebad werden 100 Teile Baumwollgewebe zugegeben, die Temperatur wird innerhalb von 10 Minuten auf 80° gestellt. 30 Minuten nach der Zugabe von 100 Teilen Glaubersalz (kalziniert) werden dem Färbebad 20 Teile Soda (kalziniert) zugesetzt. Man lässt während einer Stunde bei 80° weiterfärben. Anschliessend wird das gefärbte Material aus dem Färbebad entfernt, unter fliessendem Wasser zuerst kalt, dann heiss gespült und analog wie für Vorschrift C angeführt kochend gewaschen. Nach dem Spülen und Trocknen erhält man eine violette Färbung mit guten Echtheiten.

Auf analoge Weise wie in den Vorschriften C und D beschrieben können auch die Farbstoffe der Beispiele 70–77 oder entsprechende Farbstoffgemische zum Färben von Baumwolle verwendet werden. Es werden rubinrote bis violette Färbungen erhalten, die gute Echtheitseigenschaften aufweisen.

Anwendungsvorschrift E

Eine Druckpaste mit den Bestandteilen

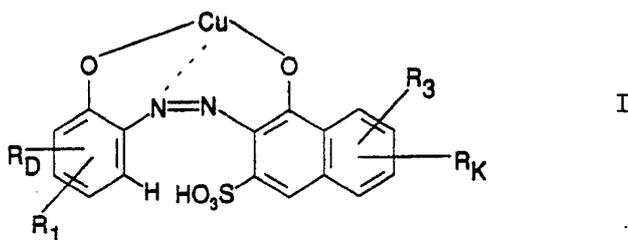
40	Teile des Farbstoffes aus Beispiel 2
100	Teile Harnstoff
350	Teile Wasser
500	Teile einer 4%igen Natriumalginatverdickung
10	Teile Natriumbicarbonat
1000	Teile insgesamt

wird auf Baumwollmaterial nach den üblichen Druckverfahren aufgebracht. Das bedruckte Material wird 4–8 Minuten bei 102–104° gedämpft und dann kalt und heiss gespült. Anschliessend wird das fixierte Baumwollmaterial kochend gewaschen (analog Vorschrift A) und getrocknet. Der erhaltene violette Druck zeigt gute Allgemeinechtheiten.

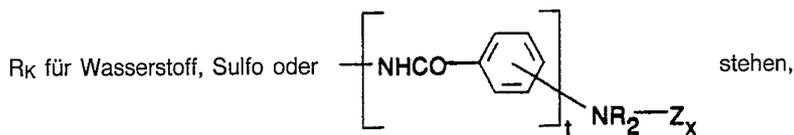
Analog der Vorschrift E können auch die Farbstoffe der Beispiele 1 und 3–134 oder entsprechende Farbstoffmischungen für das Bedrucken von Baumwolle eingesetzt werden. In allen Fällen werden rubinrote bis violette Drucke mit guten Echtheitseigenschaften erhalten.

Patentansprüche

1. 1:1-Kupferkomplexe der Formel I

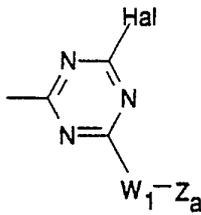


und deren Salze, worin
 R_1 für Wasserstoff, Halogen, C_{1-4} Alkyl, C_{1-4} Alkoxy, Carboxy oder Sulfo,
 R_3 für Wasserstoff oder Sulfo;
 R_D für Wasserstoff, Sulfo oder $-NR_2-Z_x$, und



worin
 jeder Rest R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-4} Alkyl oder C_{2-4} Hydroxyalkyl bedeutet,
 t für 0 oder 1, und

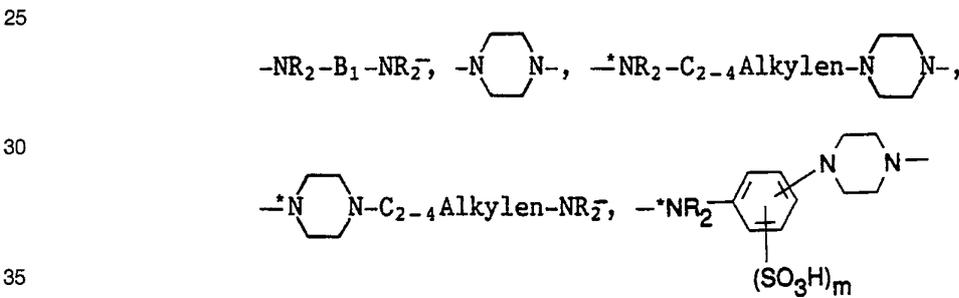
5 jeder Rest Z_x unabhängig voneinander für Z_a oder W_1 stehen,



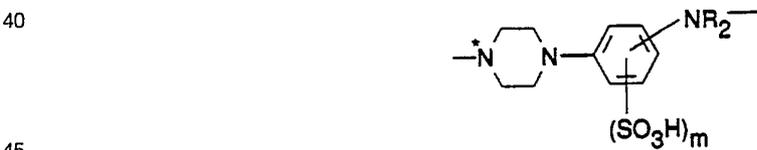
10 worin
 Z_a den Rest der Formel



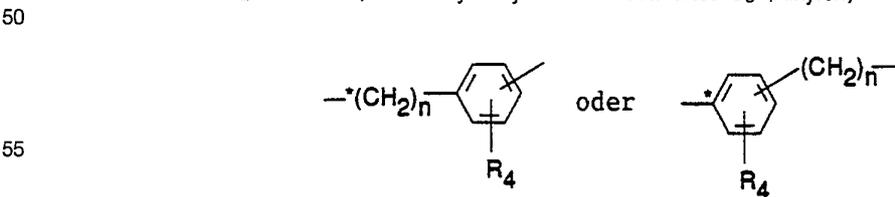
bedeutet, worin T_1 für Wasserstoff, Chlor oder Cyan steht, und die zwei T_2 die gleiche Bedeutung haben und jedes T_2 für Fluor oder Chlor steht; Hal Fluor oder Chlor, und W_1



oder



bedeuten, worin
 m für 0 oder 1 steht, und das mit * markierte N-Atom an ein C-Atom des Triazinringes gebunden ist,
 B_1 für $C_{2-6}Alkylen$; $-C_{2-3}Alkylen-Q-C_{2-3}Alkylen$, worin
 Q $-O-$ oder $-NR_2-$ bedeutet; durch Hydroxy monosubstituiertes $C_{3-4}Alkylen$,

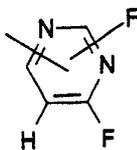


steht, worin
 n 0 oder eine Zahl 1 bis 4,
 R_4 Wasserstoff, $C_{1-4}Alkyl$, $C_{1-4}Alkoxy$, Carboxy oder Sulfo bedeuten, und das mit * markierte C-Atom an die NR_2 -Gruppe gebunden ist, welche am C-Atom des Triazinringes gebunden ist;

65

mit der Massgabe, dass mindestens eines von R_D und R_K einen Z_x -enthaltenden Rest bedeutet, in welchem Z_a für

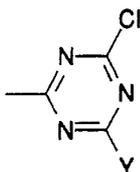
5



10

steht;
oder R_D und R_K , wenn R_1 Wasserstoff oder Sulfo bedeutet, für $-NR_2-Z_y$ stehen, worin beide Z_y die gleiche Bedeutung haben und jedes Z_y für Z_b
oder

15



20

steht, worin

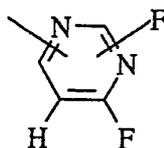
25

Y eine unsubstituierte oder substituierte Aminogruppe, $-W_1-Z_b$ oder $-NR_2-W_2-SO_2-X$ bedeutet, worin W_1 und R_2 wie oben definiert sind, W_2 für ein aliphatisches oder aromatisches Brückenglied, das weiter unsubstituiert oder substituiert ist, oder für ein aliphatisches Brückenglied, das durch $-O-$ oder $-NR_2-$ unterbrochen ist, und X für $-CH=CH_2$ oder $-CH_2CH_2-T_x$ stehen, worin T_x Hydroxy oder einen unter alkalischen Bedingungen abspaltbaren Rest bedeutet; und Z_b für einen Pyrimidinylrest steht, der einen labilen Fluor- oder Chlorsubstituenten enthält,

30

mit der Massgabe, dass jedes Z_b eine andere Bedeutung als

35



hat.

2. 1:1-Kupferkomplexe nach Anspruch 1, welche der Formel Ia oder Ib entsprechen,

40

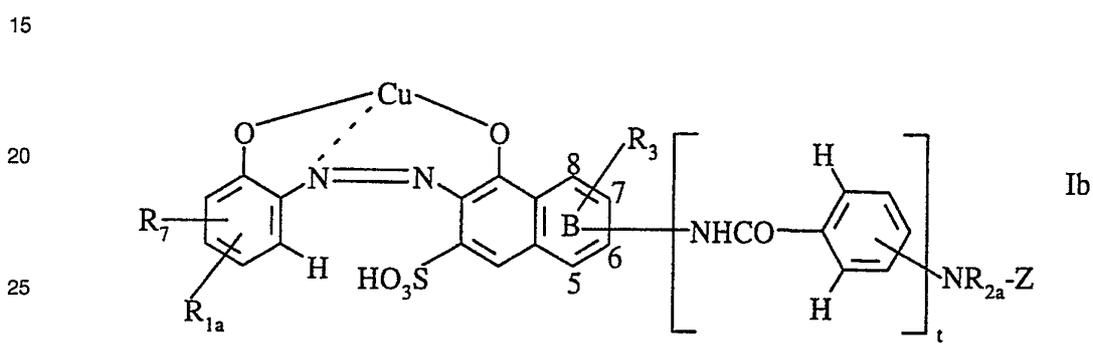
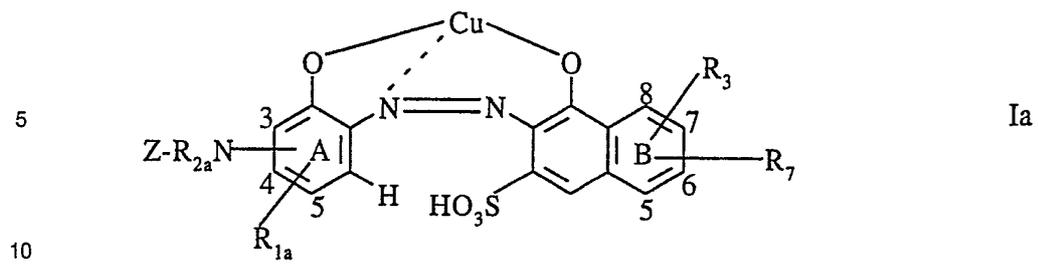
45

50

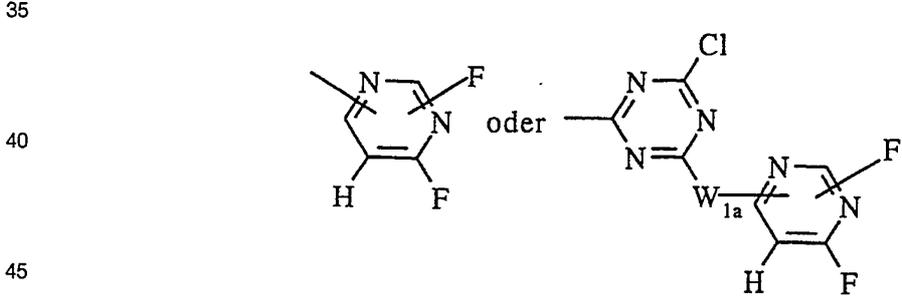
55

60

65



30 und Salze davon, worin
 R_{1a} für Wasserstoff, Chlor, Methyl, Methoxy, Carboxy oder Sulfo,
 R_{2a} für Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder 2-Hydroxyäthyl,
 jeder der Reste R₃ und R₇ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Sulfo
 t für 0 oder 1, und
 Z für



stehen, worin

50

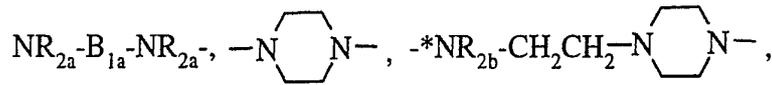
55

60

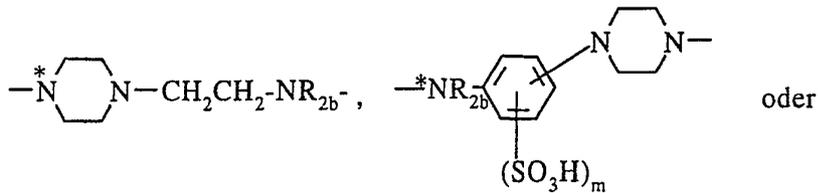
65

W_{1a}

5

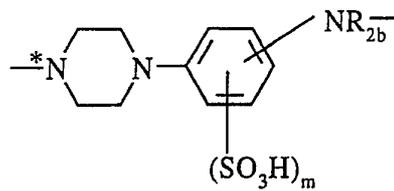


10



15

20



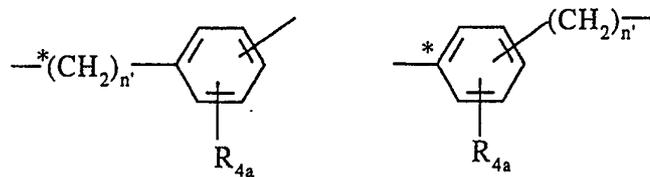
25

bedeutet, in welchem jedes R_{2a} unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder 2-Hydroxyäthyl, R_{2b} Wasserstoff oder Methyl, und

30

B_{1a} C₂₋₃Alkylen, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NR_{2b}-CH₂CH₂-, monohydroxysubstituiertes C₃₋₄Alkylen,

35



40

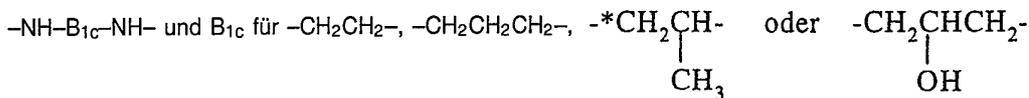
bedeuten mit

R_{4a} als Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Carboxy oder Sulfo, und n' als 0 oder 1, wobei das mit * markierte C-Atom sich an der NR_{2a}-Gruppe befindet, welche an ein C-Atom des Triazinringes gebunden ist; und m für 0 oder 1 steht, und das mit * markierte N-Atom sich an einem C-Atom im Triazinring befindet.

45

3. 1:1-Kupferkomplexe nach Anspruch 2, worin W_{1a} für W_{1c} steht als

50



steht, worin das mit * markierte C-Atom sich an der NH-Gruppe befindet, die an ein C-Atom im Triazinring gebunden ist.

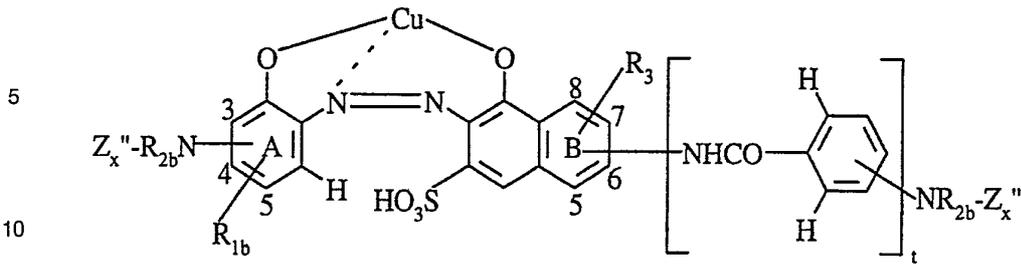
55

4. 1:1-Kupferkomplexe nach der Formel Ia nach Anspruch 2, worin im Ring B des Naphthylrestes einer der Reste R₃ und R₇ Wasserstoff, und der andere Sulfo in Position 6 bedeuten.

5. 1:1-Kupferkomplexe nach Anspruch 1, welche der Formel Ic entsprechen,

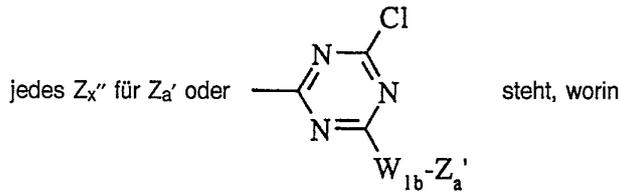
60

65

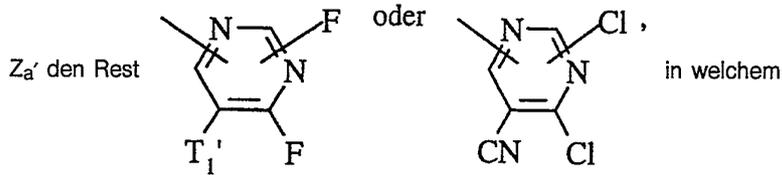


und Salze davon, worin die zwei Reste $Z_{x''}$ identisch oder verschieden sind, und

15

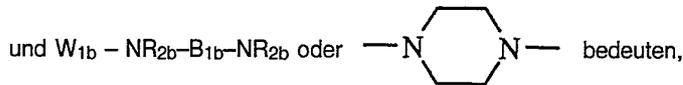


25

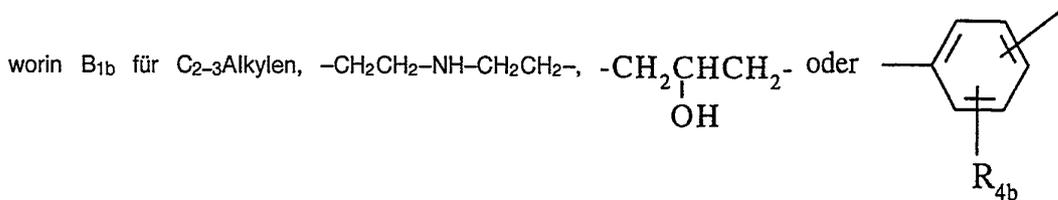


T_1' Wasserstoff oder Chlor bedeutet,

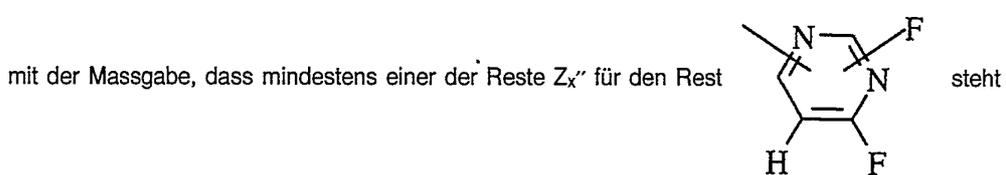
35



40



50

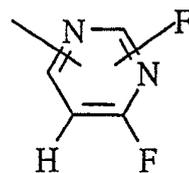


R_{1b} für Wasserstoff oder Sulfo, jedes R_{2b} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl, R_3 für Wasserstoff oder Sulfo, und t für 0 oder 1 stehen.

60

65

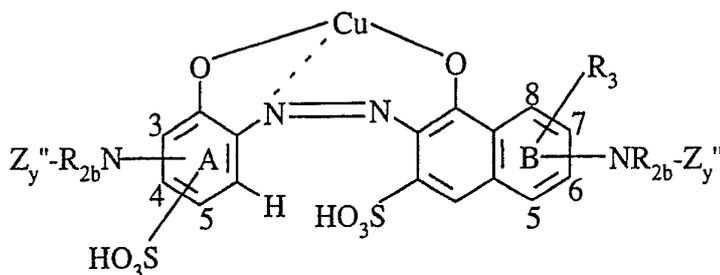
6. 1:1-Kupferkomplexe nach Anspruch 5, worin beide Z_x''' den Rest



bedeuten,

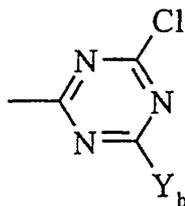
R_3 für Wasserstoff und t für 0 stehen und $-NR_{2b}-Z_x'''$ sich in Position 7 des Ringes B befinden.

7. 1:1-Kupferkomplexe nach Anspruch 1, die der Formel Id entsprechen,

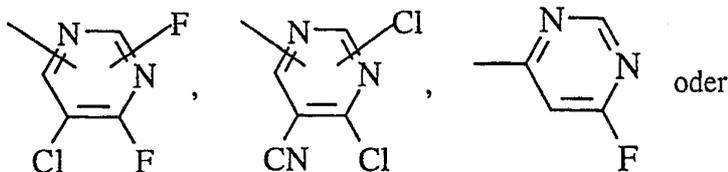


Id

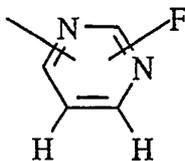
und Salze davon, worin jedes R_{2b} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl, R_3 für Wasserstoff oder Methyl, die zwei Reste Z_y'' identisch sind und jedes Z_y'' für Z_b' oder



steht, worin Z_b einen Rest



oder



bedeutet, und

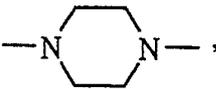
Y_b für $-NR_{5a}R_{6a}$, $-W_{1b}-Z_b'$ oder $-NR_{2b}-W_{2b}-X_b$ steht, in welchem

R_{2b} und Z_b' wie oben definiert sind,

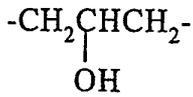
R_{5a} Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder 2-Hydroxyäthyl, und

R_{6a} Wasserstoff, Methyl, Äthyl, 2-Hydroxyäthyl, Phenyl oder durch einen oder zwei Substituenten aus der Reihe Methyl und Sulfo substituiertes Phenyl, oder

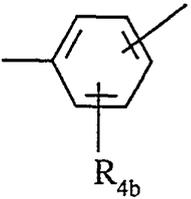
$-NR_{5a}R_{6a}$ Morpholino,

W_{1b} -NR_{2b}-B_{1b}-NR_{2b}- oder  , worin jedes R_{2b} unabhängig voneinander Was-

5

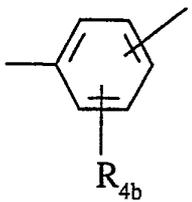
serstoff oder Methyl, und B_{1b} für C₂₋₃Alkylen, -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-,  -

10

oder  mit R_{4b} als Wasserstoff oder Sulfo stehen,

15

20

W_{2b} -(CH₂)₂₋₄- oder  , worin R_{4b} wie oben definiert ist

25

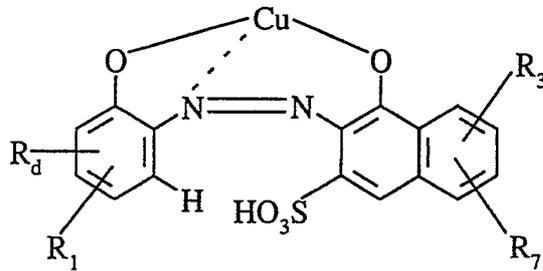
und der Phenylenrest in 1,3- oder 1,4-Stellung gebunden ist, und X_b -CH=CH₂ oder -CH₂CH₂OSO₃H bedeuten.

30

8. Gemische von 1:1-Kupferkomplexen der Formel I, nach Anspruch 1.

9. Verfahren zur Herstellung von 1:1-Kupferkomplexen der Formel I, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der Formel II oder III,

35

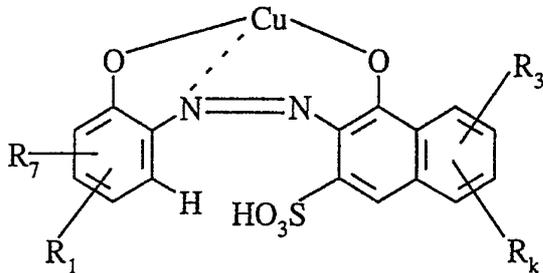


II

40

45

50



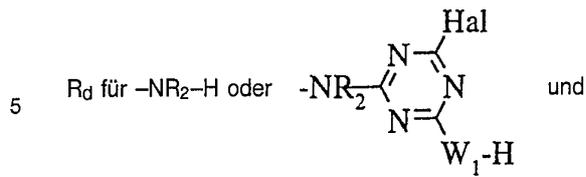
III

55

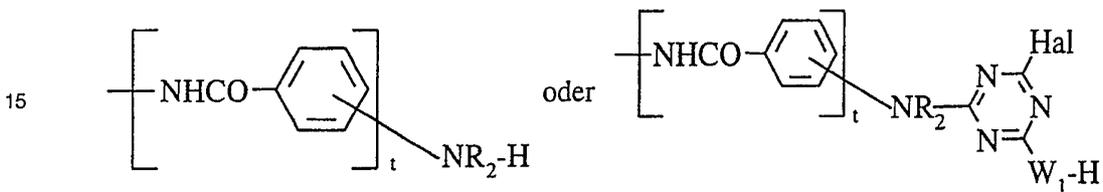
60

worin R₁, R₃ und R₇ wie in Anspruch 1 definiert sind,

65



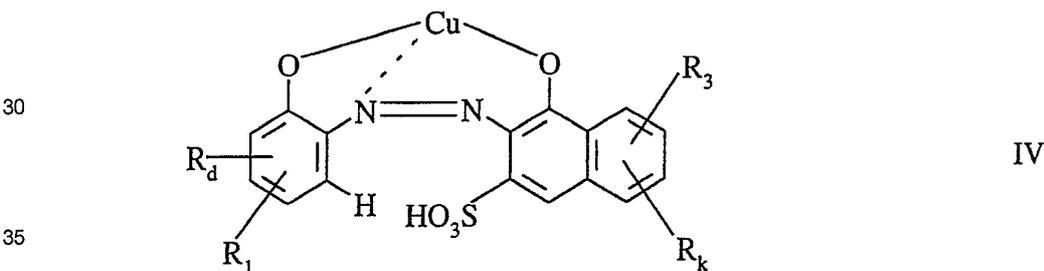
10 R_k für



20 stehen, worin R_2 , W_1 , Hal und t wie in Anspruch 1 definiert sind, mit mindestens 1 Mol 2,4,6-Trifluorpyrimidin kondensiert.

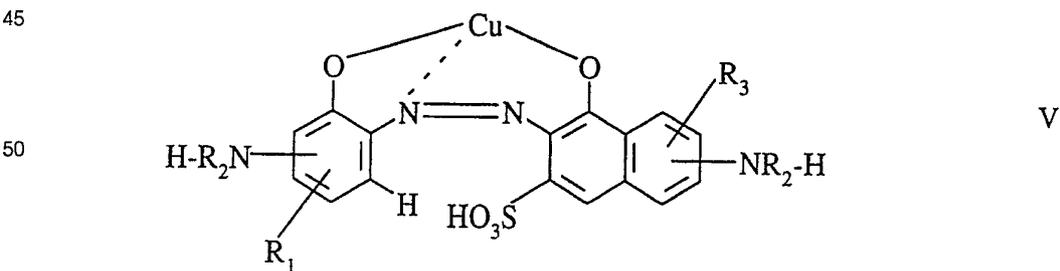
10. Verfahren zur Herstellung von 1:1-Kupferkomplexen der Formel I, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der Formel IV,

25



35 worin R_1 , R_3 , R_d und R_k wie in Anspruch 9 definiert sind, mit mindestens 1 Mol 2,4,6-Trifluorpyrimidin und mindestens 1 Mol einer Verbindung Z_a-Hal , worin Hal für Fluor oder Chlor steht und Z_a wie in Anspruch 1 definiert ist, umsetzt.

40 11. Verfahren zur Herstellung von 1:1-Kupferkomplexen der Formel I, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol einer Verbindung der Formel V,



50 worin R_1 , R_2 und R_3 wie in Anspruch 1 definiert sind, mit mindestens 2 Mol einer Verbindung Z_y-Hal , worin Z_y wie in Anspruch 1 definiert ist und Hal Fluor oder Chlor bedeutet, umsetzt.

60

65