



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 16 135 T2** 2004.04.22

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 123 929 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 16 135.1**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 111 295.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **14.03.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.08.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.04.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C07D 251/68**
D06L 3/12

(30) Unionspriorität:

9706110 **25.03.1997** **GB**

9709980 **17.05.1997** **GB**

(73) Patentinhaber:

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IT, LI, NL,
PT, SE

(72) Erfinder:

Rohringer, Peter, 4124 Schönenbuch, CH;
Metzger, Georges, 68480 Moernach, FR; Reinehr,
Dieter, 79400 Kandern, DE

(54) Bezeichnung: **4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäurederivate**

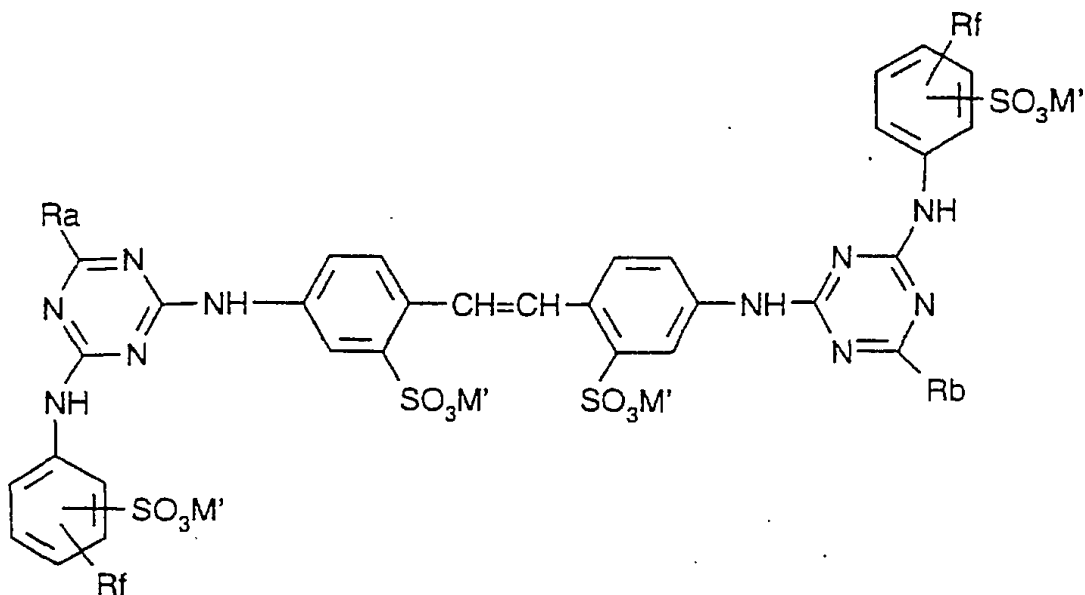
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Verbindungen, insbesondere neue 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäureverbindungen, welche brauchbar sind zum Inhibieren (Quenchen) der Wirkung anionischer Fluoreszenzweißmacher auf Substraten.

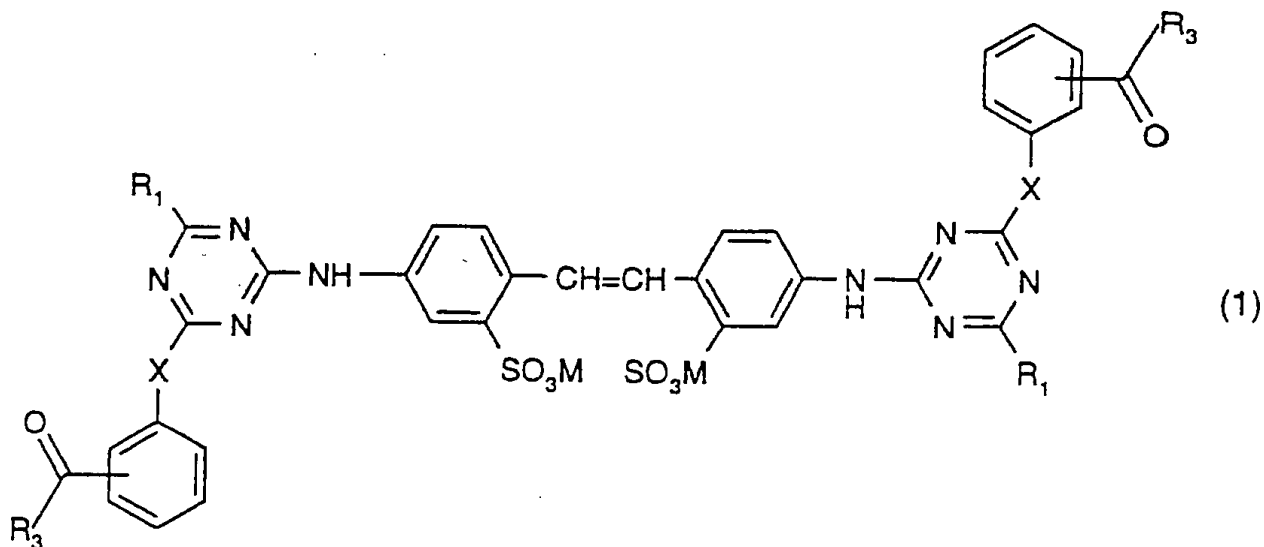
[0002] In WO 96/00221 werden optische Aufheller für Textilien, Papier etc. beschrieben. Die offenbarten Verbindungen besitzen die Formel:



worin R_a und R_b gleich oder verschieden sind und jeweils die Formel $-NR_cR_d$ besitzen, worin R_c Wasserstoff; C_1 - C_6 -Alkyl, das wahlweise substituiert ist durch mindestens eines aus Mercapto, C_1 - C_6 -Thioalkyl, OH und SO_3M' , worin M' Wasserstoff, ein farbloses Kation oder ein von Amin abgeleitetes Kation ist; oder $-R_e(CO_2M')_x$, worin R_e eine aliphatische Gruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen ist, dessen Wertigkeiten, welche nicht mit CO_2M' -Gruppen gebunden sind, mit mindestens einem aus Wasserstoff, Mercapto, C_1 - C_6 -Thioalkyl, OH und SO_3M' gebunden sind, worin M' die vorangehende Bedeutung hat, und x eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, vorausgesetzt dass, wenn R_c C_1 - C_6 -Alkyl ist, das wahlweise substituiert ist durch mindestens eines aus Mercapto, C_1 - C_6 -Thioalkyl, OH und SO_3M' , R_c substituiert ist mit mindestens beiden aus OH und SO_3M' ; R_d R_c , Wasserstoff oder C_3 - C_6 -Alkyl ist, vorausgesetzt, dass R_c und R_d nicht beide Wasserstoff sein können und dass, wenn eines von R_c und R_d Wasserstoff ist, das Andere nicht $-(NHCH_2CO_2H)$ sein kann; oder R_c und R_d zusammen mit dem Stickstoffatom einen Ring mit nur 5-6 Gliedern, von denen eines heterocyclisch ist, bilden, welcher Ring einfach substituiert ist mit $-COOM'$ oder $-SO_3M'$; und jedes R_f unabhängig Wasserstoff, Methyl, C_1 - C_6 -Alkoxo oder Halogen ist.

[0003] Es wurde nun eine Klasse von 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäureverbindungen gefunden, welche brauchbar sind zum Inhibieren (Quenchen) der Wirkung anionischer Fluoreszenzweißmacher auf Substraten.

[0004] Demzufolge sieht die vorliegende Erfindung neue Verbindungen vor mit der Formel:



worin X O oder NH ist, vorzugsweise NH; M Wasserstoff, ein Alkalimetallatom, Ammonium oder ein aus einem Amin gebildetes Kation ist; jedes R_1 unabhängig ein Aminosäurerest ist, von welchem ein Wasserstoffatom an der Aminogruppe entfernt worden ist; wobei die Aminosäure, von welchem die Aminosäurereste R_1 abgeleitet sind, Glycin, Alanin, Sarcosin, Serin, Cystein, Phenylalanin, Tyrosin (4-Hydroxyphenylalanin), Diiodotyrosin, Tryptophan (β -Indolylalanin), Histidin (β -Imidazolylalanin), α -Aminobuttersäure, Methionin, Valin (α -Aminoisovalerinsäure), Norvalin, Leucin (α -Aminoisocapronsäure), Isoleucin (α -Amino- β -methylvalerinsäure), Norleucin (α -Amino-n-capronsäure), Arginin, Ornithin (α,δ -Diaminoverinsäure), Lysin (α,ϵ -Diaminocapronsäure), Asparaginsäure (Aminobernsteinsäure), Glutaminsäure (α -Aminoglutarsäure), Threonin, Hydroxyglutaminsäure oder Taurin oder eine Mischung oder ein optisches Isomer hiervon oder Iminodiessigsäure ist, und jedes R_3 unabhängig C_1 - C_3 -Alkyl oder Phenyl ist.

[0005] Vorzugsweise ist M Wasserstoff, Na, K, Ca, Mg, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- C_1 - C_4 -alkylammonium, Mono-, Di- oder Tri- C_1 - C_4 -hydroxyalkylammonium oder Ammonium, das di- oder trisubstituiert ist mit einer Mischung aus C_1 - C_4 -Alkyl und C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppen. Vorzugsweise ist jedes M Na.

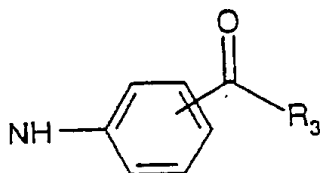
[0006] Vorzugsweise ist jeder der Aminosäurereste R_1 gleich.

[0007] Spezifische Beispiele von Aminosäuren, von welchen solche bevorzugten Aminosäurereste R_1 abgeleitet sind, umfassen Glycin, Alanin, Sarcosin, Serin, Cystein, Phenylalanin, Tyrosin (4-Hydroxyphenylalanin), Diiodotyrosin, Tryptophan (β -Indolylalanin), Histidin (β -Imidazolylalanin), α -Aminobuttersäure, Methionin, Valin (α -Aminoisovalerinsäure), Norvalin, Leucin (α -Aminoisocapronsäure), Isoleucin (α -Amino-(3-methylvalerinsäure), Norleucin (α -Amino-n-capronsäure), Arginin, Ornithin (α,δ -Diaminoverinsäure), Lysin (α,ϵ -Diaminocapronsäure), Asparaginsäure (Aminobernsteinsäure), Glutaminsäure (α -Aminoglutarsäure), Threonin, Hydroxyglutaminsäure und Taurin, sowie Mischungen und optische Isomere hiervon. Von diesen Aminosäuren, von welchen solche bevorzugten Aminosäurereste R_1 abgeleitet sind, sind Sarcosin, Taurin, Glutaminsäure und Asparaginsäure besonders bevorzugt.

[0008] Ein weiteres bevorzugtes Beispiel einer Aminosäure, von welcher ein Aminosäurerest R_1 abgeleitet sein kann, ist Iminodiessigsäure.

[0009] Die Verbindungen der Formel (1) sind nützlich zum Inhibieren (Quenchen) der Wirkung anionischer Fluorezenzweißmacher auf Substraten.

[0010] Die Verbindungen der Formel (1) können hergestellt werden durch Umsetzen, unter bekannten Reaktionsbedingungen, von Cyanurchlorid, aufeinanderfolgend in beliebig erwünschter Abfolge, mit jeder aus 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäure, einer Aminoverbindung, welche in der Lage ist, eine Gruppe

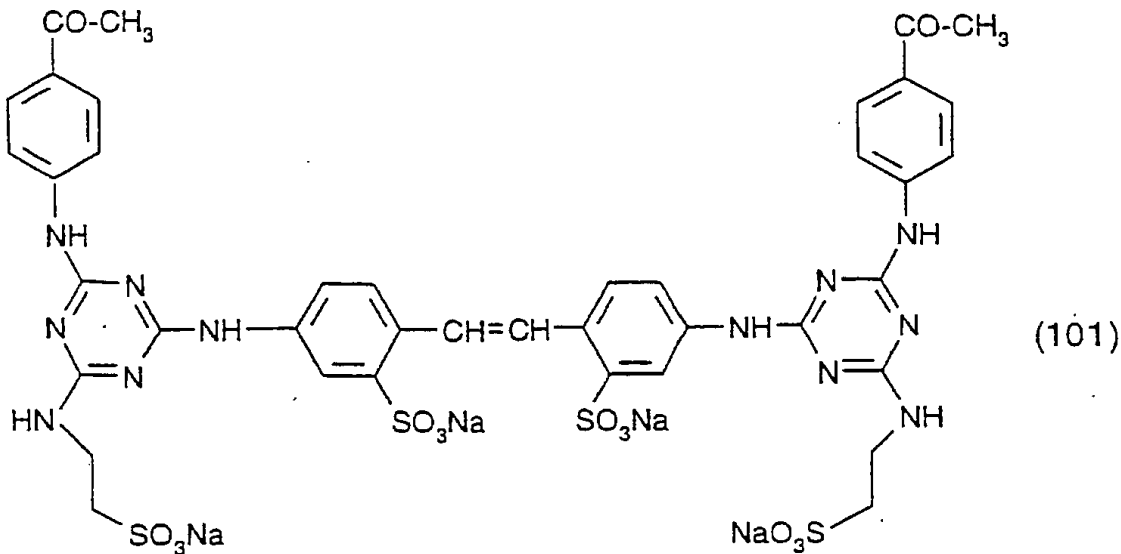


einzuführen, worin R_3 die vorangehende Bedeutung hat, und einer Verbindung, welche in der Lage ist, eine Gruppe R_1 einzuführen, worin R_1 die vorangehende Bedeutung besitzt.

[0011] Die Ausgangsmaterialien sind bekannte Verbindungen, welche leicht verfügbar sind.

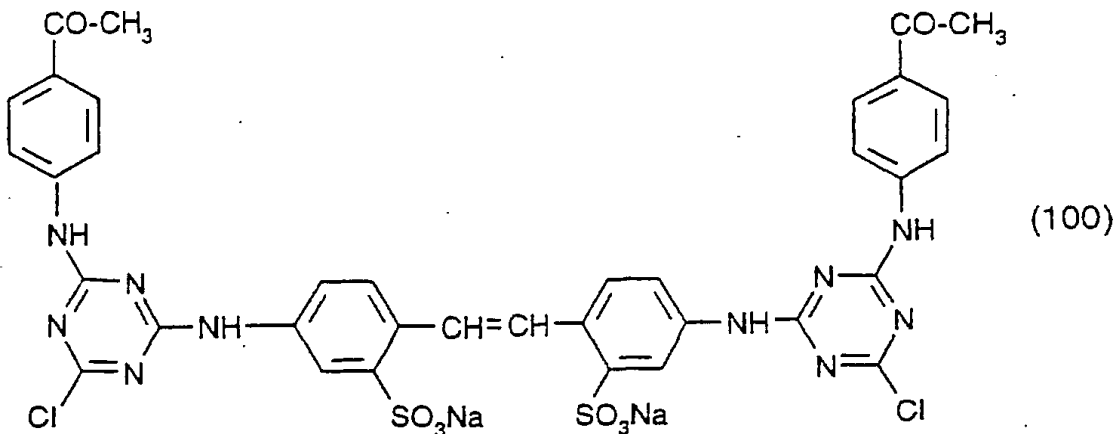
[0012] Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung. Darin angegebene Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1



[0013]

A) 18,81 g Cyanurchlorid (98% Reinheit) werden in 95 ml Aceton gelöst und zu 100 g einer Mischung aus Eis und Wasser gegossen. Über 30 Minuten wird eine Lösung aus 18,5 g Diaminostilbendisulfonsäure (100% Reinheit) tropfenweise zu 320 g einer Mischung aus Eis und Wasser bei einer Temperatur im Bereich von -5°C bis 0°C zugesetzt. Schließlich werden während 15 Minuten 50 ml einer 1-molaren Sodalösung tropfenweise bei dieser Temperatur zugesetzt und das Ganze eine weitere Stunde gerührt. Es werden 13,5 g 4-Aminoacetophenon zugegeben und die Mischung auf 50°C während 90 Minuten erwärmt. Während dieser Prozedur wird der pH der Reaktionsmischung bei 7–8 gehalten durch die Zugabe von Natriumcarbonat. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird das Aceton abdestilliert, bis die Temperatur der Reaktionsmischung 66°C erreicht hat. Der ausgefällte Niederschlag wird warm unter Saugung filtriert, mit verdünntem, wässrigem Natriumchlorid (2%) und danach mit 300 ml kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen verbleiben 44,8 g (88% Theorie) der Verbindung der Formel



[0014] Die Elementaranalyse der Verbindung der Formel (100) und mit der empirischen Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{Cl}_2\text{S}_2\text{Na}_2 \cdot 6,0 \text{H}_2\text{O}$ ergibt:

Berechnet% C 42,57; H 3,77; N 13,79.

Gefunden% C 42,59; H 3,85; N 13,74.

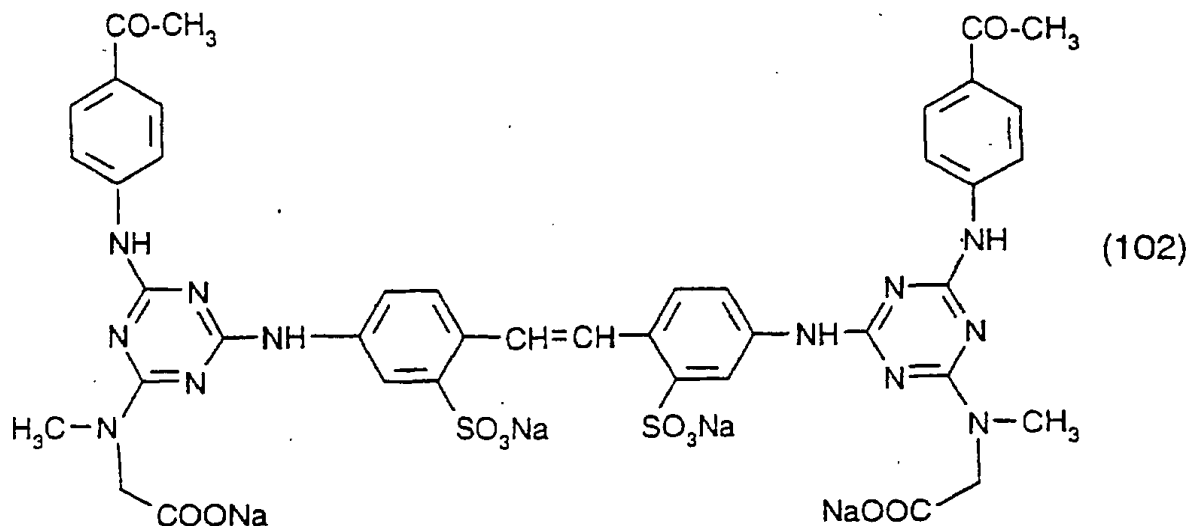
B) 5 g der Verbindung der in Teil A) erhaltenen Verbindung der Formel (100) werden in 100 ml Wasser suspendiert. Es werden 1,3 g Taurin zugegeben und die Reaktionsmischung auf 90°C erwärmt, und der pH unter Verwendung von Natriumcarbonat bei 9–10 gehalten. Die Reaktanten lässt man weiter bei diesem pH und Temperatur während 15 Stunden reagieren. Schließlich wird die Reaktionsmischung konzentriert und die Verbindung (113) mit Aceton ausgefällt. Nach der Filtration unter Saugung, Waschen mit Aceton und Trocknen, verbleiben 5,9 g (81% Theorie) der Verbindung (101).

[0015] Die Elementaranalyse der Verbindung der Formel (101) und der empirischen Formel

$C_{40}H_{36}N_{12}Na_2O_{14}S_4 \cdot 0,66 NaCl \cdot 16,5 H_2O$ ergibt:
 Berechnet% C 32,8; H 4,74; N 11,47; S 8,75; Cl 1,60; Na 7,32.
 Gefunden% C 32,7; H 4,7; N 11,5; S 9,1; Cl 1,6; Na 7,4.

[0016] Die Verbindung der Formel (101) bewirkt eine signifikante Verringerung des Weißgrades und der Fluoreszenz von vor-aufgehelltem Papier, das mit der Verbindung behandelt wird.

Beispiel 2

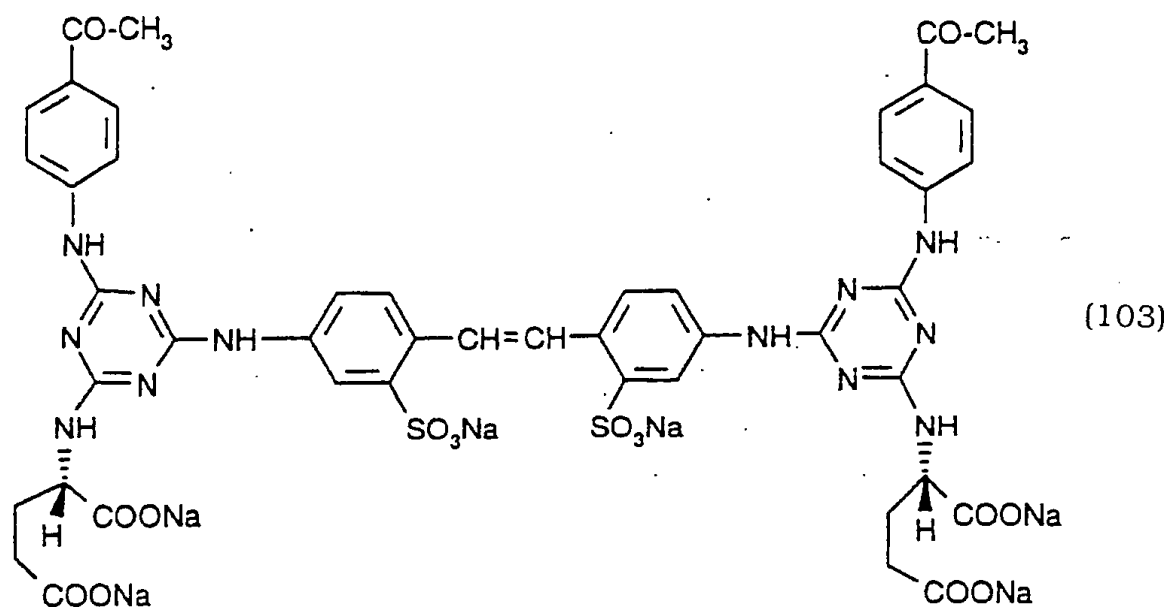


[0017] Unter Anwendung einer analogen Prozedur wie der in Beispiel 1 beschriebenen, wird die Verbindung (102) hergestellt durch Umsetzen der Verbindung (100) mit 0,9 g Sarcosin anstelle von Taurin. Die Umsetzung ist nach 6 Stunden komplett, und die Ausbeute der Verbindung (102) beträgt 93% der Theorie.

[0018] Die Elementaranalyse der Verbindung der Formel (102) und mit der empirischen Formel $C_{42}H_{36}N_{12}Na_4O_{12}S_2 \cdot 15 H_2O$ ergibt:
 Berechnet%: C 38,02; H 5,01; N 12,66.
 Gefunden%: C 38,10; H 4,87; N 12,65.

[0019] Die Verbindung der Formel (102) bewirkt eine signifikante Verringerung des Weißgrades und der Fluoreszenz von vor-aufgehelltem Papier, das mit der Verbindung behandelt wird.

Beispiel 3



[0020] 10 g der Verbindung der Formel (100) werden mit 5,8 g L-Glutaminsäure in einer Mischung aus Wasser und Methylcellosolve im Gewichtsverhältnis 6 : 9 bei 120°C in einem Ölbad umgesetzt, wobei der pH unter Zugabe von Natriumcarbonat bei 8–9 gehalten wird. Nach 6 Stunden ist die Umsetzung vollständig. Die Reaktionsmischung wird in Aceton, das HCl angesäuert ist, getropft, woraufhin die Verbindung der Formel (103) als

freie Säure ausfällt. Nach Filtration unter Saugung und Waschen mit Aceton-Wasser wird der Filterkuchen in das korrespondierende Hexanatriumsalz umgewandelt durch Zugabe der berechneten Menge an wässrigem Natriumhydroxid und Eindampfen zur Trockne. Die Ausbeute beträgt 90% der Theorie.

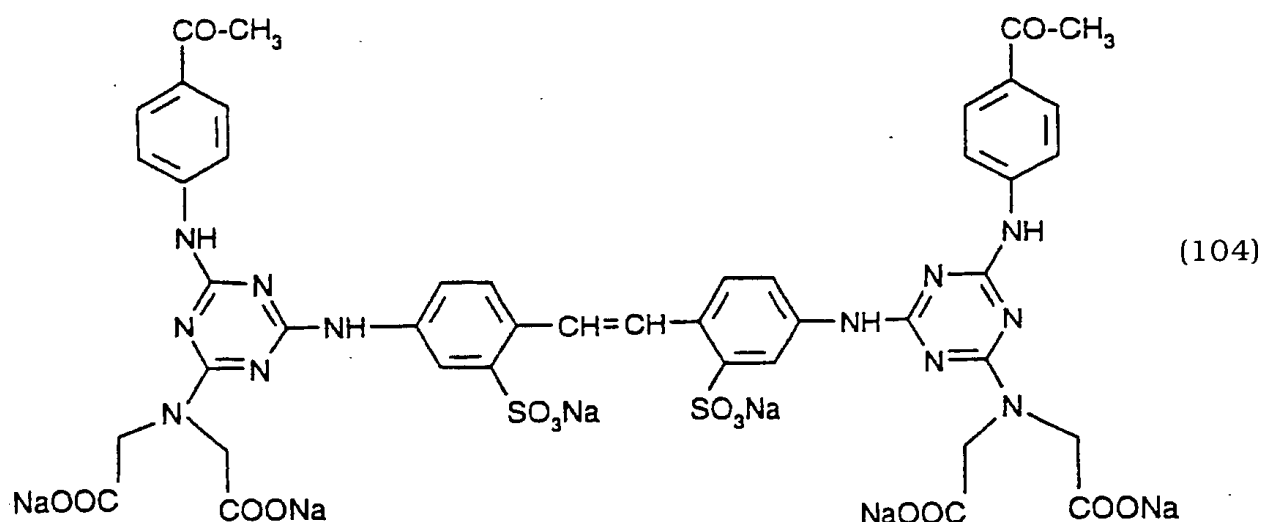
[0021] Die Elementaranalyse der Verbindung der Formel (103) und der empirischen Formel $C_{46}H_{38}N_{12}Na_6O_{10}S_2 \cdot 0,3 NaCl \cdot 17 H_2O$ ergibt:

Berechnet% C 35,9; H 4,71; N 10,92; S 4,16.

Gefunden% C 36,0; H 4,7; N 10,9; S 4,1.

[0022] Die Verbindung der Formel (103) bewirkt eine signifikante Verringerung des Weißgrades und der Fluoreszenz von vor-aufgehelltem Papier, das mit der Verbindung behandelt wird.

Beispiel 4



[0023] Die Verbindung der Formel (104) wird in einer Ausbeute von 87% der Theorie unter Anwendung der in Beispiel 3 beschriebenen Prozedur erhalten, mit der Ausnahme, dass L-Glutaminsäure durch Iminodiessigsäure ersetzt wird.

[0024] Die Elementaranalyse der Verbindung der Formel (104) und mit der empirischen Formel $C_{44}H_{34}N_{12}Na_6O_{16}S_2 \cdot 0,8 NaCl \cdot 15 H_2O$ ergibt:

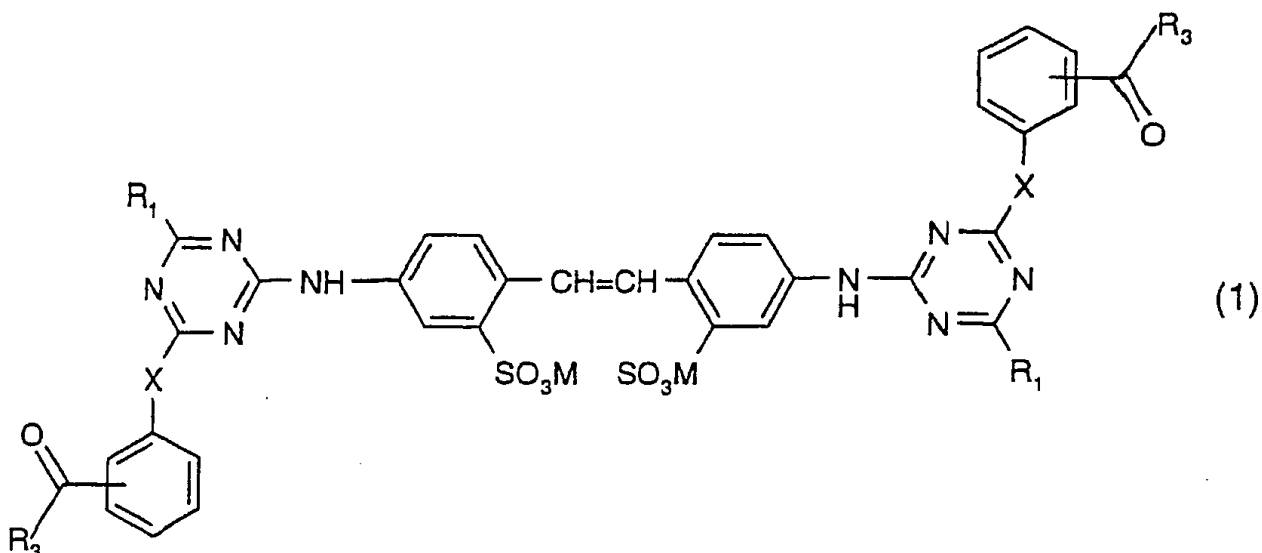
Berechnet% C 35,1; H 4,28; N 11,16; S 4,26.

Gefunden% C 35,0; H 4,3; N 11,2; S 4,4.

[0025] Die Verbindung der Formel (104) bewirkt eine signifikante Verringerung des Weißgrades und der Fluoreszenz von vor-aufgehelltem Papier, das mit der Verbindung behandelt wird.

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel:



worin X O oder NH ist; M Wasserstoff, ein Alkalimetallatom, Ammonium oder ein aus einem Amin gebildetes

Kation ist; jedes R_1 unabhängig ein Aminosäurerest ist, von welchem ein Wasserstoffatom an der Aminogruppe entfernt worden ist; wobei die Aminosäure, von welchem die Aminosäurereste R_1 abgeleitet sind, Glycin, Alanin, Sarcosin, Serin, Cystein, Phenylalanin, Tyrosin (4-Hydroxyphenylalanin), Diiodotyrosin, Tryptophan (β -Indolylalanin), Histidin (β -Imidazolylalanin), α -Aminobuttersäure, Methionin, Valin (α -Aminoisovalerinsäure), Norvalin, Leucin (α -Aminoisocapronsäure), Isoleucin (α -Amino- β -methylvalerinsäure), Norleucin (α -Amino-n-capronsäure), Arginin, Ornithin (α,δ -Diaminovalerinsäure), Lysin (α,ϵ -Diaminocapronsäure), Asparaginsäure (Aminobernsteinsäure), Glutaminsäure (α -Aminoglutarsäure), Threonin, Hydroxyglutaminsäure oder Taurin oder eine Mischung oder ein optisches Isomer hiervon oder Iminodiessigsäure ist, und jedes R_3 unabhängig C_1 - C_3 -Alkyl oder Phenyl ist.

2. Verbindung nach Anspruch 1, wobei X NH ist.

3. Verbindung nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, wobei jeder der Aminosäurereste R_1 gleich ist.

4. Verbindung nach Anspruch 3, wobei die Aminosäure, von welchem die Aminosäurereste R_1 abgeleitet sind, Glycin, Alanin, Sarcosin, Serin, Cystein, Phenylalanin, Tyrosin (4-Hydroxyphenylalanin), Diiodotyrosin, Tryptophan (β -Indolylalanin), Histidin (β -Imidazolylalanin), α -Aminobuttersäure, Methionin, Valin (α -Aminoisovalerinsäure), Norvalin, Leucin (α -Aminoisocapronsäure), Isoleucin (α -Amino-(3-methylvalerinsäure), Norleucin, (α -Amino-n-capronsäure), Arginin, Ornithin (α,δ -Diaminovalerinsäure), Lysin (α,ϵ -Diaminocapronsäure), Asparaginsäure (Aminobernsteinsäure), Glutaminsäure (α -Aminoglutarsäure), Threonin, Hydroxyglutaminsäure oder Taurin oder eine Mischung oder ein optisches Isomer hiervon ist.

5. Verbindung nach Anspruch 4, wobei die Aminosäure, von welcher die Aminosäurereste R_1 abgeleitet sind, Sarcosin, Taurin, Glutaminsäure oder Asparaginsäure ist.

6. Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Aminosäure, von welcher die Aminosäurereste R_1 abgeleitet sind, Iminodiessigsäure ist.

7. Verbindung nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, wobei M Wasserstoff, Na, K, Ca, Mg, Ammonium, Mono-, Di-, Tri- oder Tetra- C_1 - C_4 -alkylammonium, Mono-, Di- oder Tri- C_1 - C_4 -hydroxyalkylammonium oder Ammonium, das di- oder tri-substituiert ist mit einer Mischung aus C_1 - C_4 -Alkyl- und C_1 - C_4 -Hydroxyalkylgruppen, ist.

8. Verbindung nach Anspruch 7, wobei M Na ist.

9. Verwendung der Verbindung der Formel (1) nach Anspruch 1 zur Inhibierung (Quenchung) der Wirkung anionischer Fluoreszenzweißmacher auf Substraten.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen