



CH 681 889 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 681 889 A5

⑤① Int. Cl.⁵: C 07 D 231/06
G 01 T 1/204
G 01 N 23/223

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

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑫① Gesuchsnummer: 1999/91

⑫② Anmeldungsdatum: 05.07.1991

⑫③ Priorität(en): 27.07.1990 DE 4023859

⑫④ Patent erteilt: 15.06.1993

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.06.1993

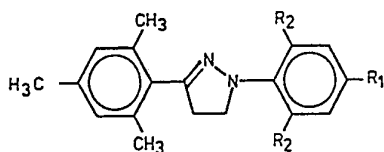
⑦③ Inhaber:
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1 (DE)

⑦② Erfinder:
Güsten, Hans, Dr., Speyer (DE)

⑦④ Vertreter:
Rottmann, Zimmermann + Partner AG, Zürich

⑤④ **Sterisch gehinderte 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin-Derivate.**

⑤⑦ Beschrieben werden sterisch gehinderte 1,3-Diphenyl-
2-pyrazolin-Derivate der Formel



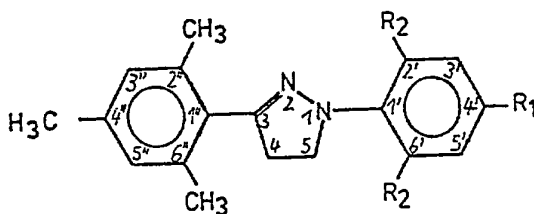
worin die Substituenten R₁ einen Elektronendonator-Substituenten und R₂ eine CH₃- oder OCH₃-Gruppe oder ein H-Atom darstellen; ein Verfahren zur Herstellung der Derivate sowie deren Verwendung. Diese Derivate eignen sich in Lösung und in festen Polymeren als Szintillatorsubstanzen, also zur Verwendung beim Nachweis von Elementarteilchen und/oder ionisierender Strahlung.



CH 681 889 A5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft sterisch gehinderte 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin-Derivate der allgemeinen Formel



worin die Substituenten R_1 einen Elektronendonator-Substituenten und R_2 eine CH_3 - oder OCH_3 -Gruppe oder ein H-Atom darstellen. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieser Derivate und hieraus bestehende Szintillatoren.

1,3-Diphenyl-2-pyrazolin-Derivate und ihre Verwendung als optische Aufheller und Szintillatoren sind aus der DE-OS 2 531 495 bekannt. Insbesondere sind aus dieser Offenlegungsschrift solche Derivate bekannt, die in 3-Stellung des Pyrazolin-Rings eine Mesitylgruppe und in 1-Stellung des Pyrazolin-Ringes eine substituierte Phenylgruppe tragen. Durch die Mesitylgruppe wird eine sterische Hinderung im Molekül aufgebaut.

Die Phenylgruppe kann in den beiden ortho-Stellungen (2', 6') entweder unsubstituiert sein oder einen Methyl- oder Methoxysubstituenten enthalten. Ferner sind Phenylgruppen definiert, die in p-Stellung (4') einen Elektronenakzeptorsubstituenten enthalten. Weiterhin umfasst die Definition solche Phenylgruppen, die in ortho-Stellung (2', 6') einen Methyl- oder Methoxysubstituenten und zusätzlich in 4'- und 5'-Stellung einen Substituenten mit Elektronenakzeptorwirkung aufweisen.

Aus der eingangs genannten Offenlegungsschrift ist ausserdem ein Herstellungsverfahren bekannt, bei dem äquivalente Mengen eines Phenylvinylketons und eines Phenylhydrazins umgesetzt werden.

Solche 1,3-Diphenylpyrazolin-Derivate zeigen eine verhältnismässig hohe Stokes'sche Verschiebung im Bereich von bis zu 130 nm. Als Stokes'sche Verschiebung $\Delta\lambda$ wird die Differenz des Fluoreszenz-Maximums $\lambda_{E,\max}$ und des Absorptions-Maximums $\lambda_{A,\max}$ angegeben.

Diese Derivate eignen sich in Lösung und in festen Polymeren als Szintillatorsubstanzen, also zur Verwendung beim Nachweis von Elementarteilchen und/oder ionisierender Strahlung, da hierbei Fluoreszenzstrahlung emittiert wird, deren Wellenlänge sich von Strahlung derjenigen Wellenlänge, die von der Substanz selbst absorbiert wird, deutlich unterscheidet.

Mit zunehmender Konzentration der Szintillationssubstanz in der Lösung verbreitern sich die Wellenlängenbereiche, in denen einerseits Fluoreszenzstrahlung emittiert und andererseits Licht reabsorbiert wird, so dass beide Bereiche sich zu überlappen beginnen. Hierdurch wird die Intensität der Fluoreszenzstrahlung geschwächt.

Für empfindliche Messungen der Elementarteilchen oder ionisierender Strahlung ist meist eine verhältnismässig hohe Konzentration der Szintillatorsubstanz ($> 10^{-2}$ M) erforderlich, woraus sich der beschriebene Nachteil ergibt.

Trotz der notwendig hohen Konzentration kann die Transparenz im Überlappungsbereich von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum vergrössert werden, wenn die Stokes'sche Verschiebung des Szintillators grösser wird.

Aufgabe der Erfindung ist daher, 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin-Derivate anzugeben, die im Vergleich zu den bekannten Derivaten eine noch höhere Stokes'sche Verschiebung zeigen.

Demgemäss wurden die eingangs definierten Derivate gefunden.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass eine besonders hohe Stokes'sche Verschiebung erzielt wird, wenn die 1,3-Diphenylpyrazolin-Derivate an ihrer 1-ständigen Phenylgruppe in 4'-Stellung nicht einen Substituenten mit Elektronenakzeptorwirkung, sondern einen solchen mit Elektronendonatorwirkung enthalten.

Substituenten mit Elektronendonatorwirkung sind insbesondere die Gruppen $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$ und $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Die höchsten Werte für die Stokes'sche Verschiebung erhält man, wenn die 1-ständige Phenylgruppe zusätzlich in ihren ortho-Stellungen einen Methyl- oder Methoxysubstituenten enthält. Diese Pyrazolin-Verbindungen sind besonders stark sterisch gehindert.

Mit den erfindungsgemässen 1,3-Diphenylpyrazolin-Derivaten werden die Wellenlängenbereiche der Fluoreszenzemission und der Absorption noch weiter voneinander getrennt, so dass eine Überlappung nur noch bei sehr hohen Konzentrationen der Szintillatorsubstanz in der Lösung auftritt. Die Fluoreszenz-Quantenausbeute und die Fluoreszenz-Abklingzeit bleiben dabei in den günstigen Bereichen der bekannten Derivate. Die erfindungsgemässen Derivate sind daher in besonderem Masse als Szintillatoren, z.B. in grossvolumigen Kammern oder in polymeren Szintillationsfasern geeignet.

Erfindungsgemäss werden die eingangs definierten Derivate hergestellt, indem Mesitylvinylketon mit einem Hydrazin-Derivat, das die gewünschte 1-ständige Phenylgruppe als Substituenten enthält, umge-

setzt wird. Dabei wird der Fünfring des Pyrazolins aus der Vinylketon- und der Hydrazin-Gruppe aufgebaut.

Die Synthese der erfindungsgemässen Diphenylpyrazolin-Derivate kann wie folgt vorgenommen werden.

5 0,3 Mol Mesitylvinylketon (Herstellung nach J. Amer. Chem. Soc. 62, 2088–91 (1940)) und 0,35 Mol des entsprechenden Hydrazin-Hydrochlorids werden in einem Gemisch von 500 ml Ethanol und 100 ml Wasser mit der äquivalenten Menge NaOH versetzt und vier bis sechs Stunden unter Rückfluss gekocht. Der Umsatz wird durch Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Beim Abkühlen des Ansatzes kristallisiert das Reaktionsprodukt meist aus und kann durch Filtration abgetrennt werden. Aus der Mutterlaug
10 zur Entfernung von NaCl mit Wasser gewaschen und danach durch zweimaliges Umkristallisieren aus Ethanol, eventuell unter Verwendung von Aktivkohle, gereinigt. Die Kristalle des Produkts sind schneeweiss bzw. farblos. Die Ausbeute beträgt 50 bis 60%.

15 In der Tabelle sind eine bekannte, eine neue und zwei der erfindungsgemässen 1-Phenyl-3-mesityl-2-pyrazolin-Verbindungen einander gegenübergestellt.

Die Verbindung I ist in der Tabelle 1 der eingangs genannten Offenlegungsschrift aufgeführt. Verbindung II unterscheidet sich von Verbindung I durch einen Elektronenakzeptor in 4'-Stellung. In den Verbindungen III und IV ist die 4'-Stellung erfindungsgemäss durch einen Elektronendonator besetzt.

20 Die Quantenausbeute wird dabei auf eine sauerstoffhaltige Toluol-Lösung bezogen. Die in der eingangs genannten Offenlegungsschrift angegebenen Quantenausbeuten bezogen sich auf eine sauerstofffreie Lösung.

25

30

35

40

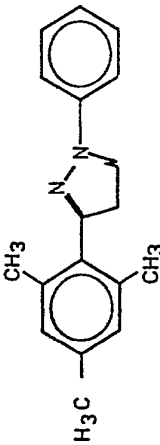
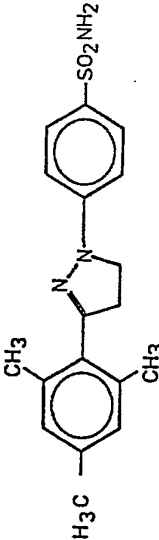
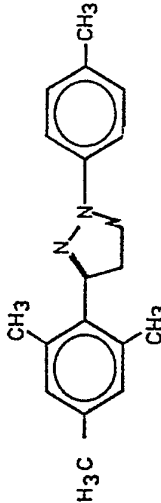
45

50

55

60

65

1,3-Diphenyl-2-pyrazolin-Derivat	Nr.	Smp. (°C)	$\lambda_{A,max}$ (nm)	$\lambda_{E,max}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	Q_F	γ (ns)
 I 1-Phenyl-3-mesityl-2-pyrazolin	I	96	295	425	130	0,75	2,64
 II 1-p-(4'-Sulfonamidophenyl)-3-mesityl-2-pyrazolin	II	185	312	413	101	0,86	1,79
 III 1-p-Tolyl-3-mesityl-2-pyrazolin	III	106	298	437	139	0,79	2,73

5

10

15

20

25

30

35

40

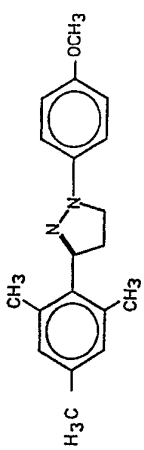
45

50

55

60

65

1,3-Diphenyl-2-pyrazolin-Derivat	Nr.	Smp. (°C)	$\lambda_{A,max}$ (nm)	$\lambda_{E,max}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	Q_F	γ (ns)
 1-p-Anisyl-3-mesityl-2-pyrazolin	IV	89	301	453	152	0,74	3,57

In der Tabelle bedeuten:

Smp.: Schmelzpunkt in °C

$\lambda_{A,max}$: Absorptionsmaximum in Nanometern

$\lambda_{E,max}$: Fluoreszenzmaximum in Nanometern

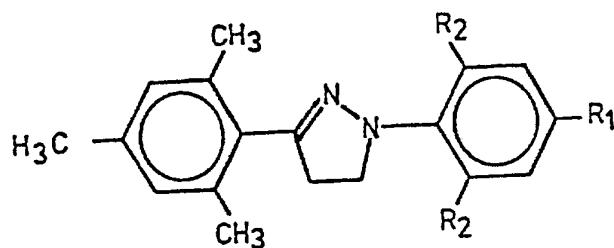
$\Delta\lambda$: Stokes'sche Verschiebung in Nanometern

QF: Quantenausbeute, bezogen auf eine sauerstoffhaltige Lösung (dimensionslos)

τ : Fluoreszenz-Abklingzeit in Nanosekunden

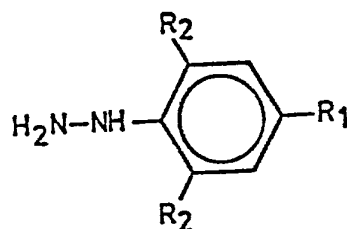
Patentansprüche

1. Sterisch gehinderte 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin-Derivate der Formel



worin die Substituenten R_1 einen Elektronendonator-Substituenten und R_2 eine CH_3 - oder OCH_3 -Gruppe oder ein H-Atom darstellen.

2. Verfahren zur Herstellung der Derivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Mesitylvinylketon mit dem Hydrazin-Derivat der Formel



umgesetzt wird.

3. Szintillatorsubstanz mit einem Diphenylpyrazolin-Derivat nach Anspruch 1.