



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

(12) AUSLEGESCHRIFT A3

(11)

623 705 G

(21) Gesuchsnummer: 2918/76

(71) Patentbewerber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80
(DE)

(22) Anmeldungsdatum: 09.03.1976

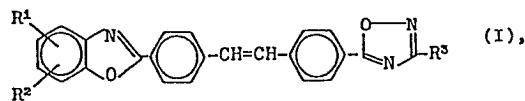
(72) Erfinder:
Dr. Dieter Günther, Kelkheim/Taunus (DE)
Dr. Rüdiger Erckel, Hofheim/Taunus-Lorsbach
(DE)
Dr. Erich Schinzel, Hofheim/Taunus (DE)
Günter Rösch, Altenhain/Taunus (DE)(42) Gesuch
bekanntgemacht: 30.06.1981(74) Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich(44) Auslegeschrift
veröffentlicht: 30.06.1981

(56) Recherchenbericht siehe Rückseite

(54) Verfahren zur Herstellung neuer Stilben-Verbindungen und deren Verwendung als optische Aufheller.

(57) Neue Verbindungen der Formel I werden durch Umsetzung gegebenenfalls entsprechend substituierter 4'-Benzoxazolyl-2-stilben-4-carbonsäurechloride mit Amidoximen hergestellt. Die Substituenten in Formel I haben die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung.

Die neuen Verbindungen der Formel I sind nahezu farblose fluoreszierende Substanzen, die als optische Aufheller verwendet werden können.





RAPPORT DE RECHERCHE

RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

2918/76

I.I.B. Nr.:

HO 11 939

| Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente | | |
|---|---|--|
| Catégorie Kategorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile | Revendications concernées Betrifft Anspruch Nr. |
| | <p><u>CH - B - 420 046 (CIBA)</u></p> <p>- Unteranspruch 1</p> <p>-----</p> <p><u>FR - A - 2 069 777 (BASF)</u></p> <p>- Anspruch 3</p> <p>-----</p> | <p>3</p> <p>2</p> |
| | | <p>Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.²)</p> <p>Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente: X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfahrung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument &: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument </p> |

Etendue de la recherche/Umfang der Recherche

Revendications ayant fait l'objet de recherches
Recherchierte Patentansprüche:

Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches
Nicht recherchierte Patentansprüche:

Raison:
Grund:

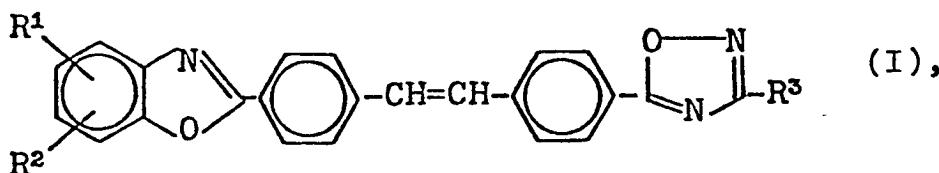
Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche

18-10-1976

Examinateur I.I.B./I.I.B Prüfer

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von neuen Verbindungen der Formel I

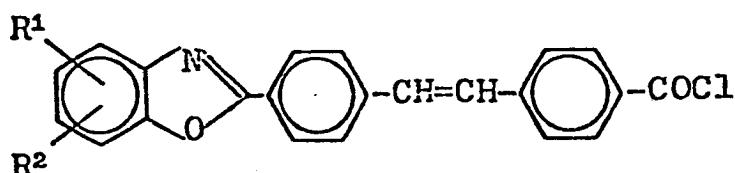


worin

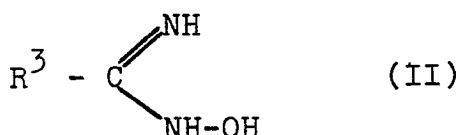
R¹ und R² gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Wasserstoff und nichtchromophore Reste der Reihe Fluor-, Chlor- oder Bromatome, eine niedere Alkyl-, niedere Alkoxy-, niedere Dialkylamino-, niedere Trialkylammonium-, Acylamino-, Carboxy-, Cyano-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Mono- und Dialkylcarbonamid-, Sulfo-, Sulfonsäureester- und Mono- oder Dialkylsulfonamidgruppe, wobei zwei benachbarte Reste R¹ und R² zusammen auch für eine niedere Alkylen- oder eine 1,3-Dioxapropylengruppe stehen können; und

R³ eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, die durch Halogenatome, Dialkylamino-,

Aryloxy-, Alkylmercapto- oder Arylmercaptogruppen oder Arylreste einfach oder mehrfach substituiert sein kann, N-β-Morpholinoäthyl, N-β-Piperidinoäthyl-, N-β-(N'-Methylpiperazino)-äthyl, eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe, die Naphthylgruppe, eine Alkoxyalkylgruppe, eine Gruppe der Formel -(CH₂CH₂O)_n-R mit R = niederes Alkyl und n 2 oder 3, eine Alkylthioalkoxyalkylgruppe oder eine Dialkylaminoalkoxyalkylgruppe ist, in der die beiden Alkylgruppen zusammen mit dem N-Atom einen Piperidin-, Pyrrolidin-, Hexamethylenimin-, Morphin- oder Piperazinring bilden können, bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man 4'-Benzoxazolyl-2-stilben-4-carbonsäurechloride der Formel



mit Amidoximen der Formel II



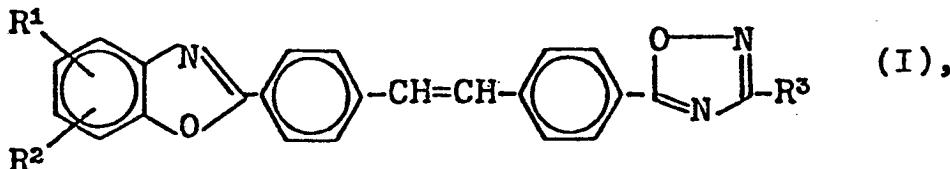
oder deren Salzen in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 20 bis 200°C umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart eines säurebindenden Mittels umsetzt.
3. Verwendung der Verbindungen der Formel I, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Patentanspruch 1 als optische Aufheller.

Aus der CH-PS 420 046 sind bereits Benzoxazolyl-1,3,4-oxdiazolyl-2-stilbene als optische Aufheller bekannt. Diese Verbindungen zeigen jedoch eine schlechtere Aufhellwirkung

als die im folgenden beschriebenen Benzoxazolylstilbene mit einer 1,2,4-Oxdiazolyl-5-gruppe als Substituent.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung neuer Verbindungen der Formel I



worin

R¹ und R² gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Wasserstoff und nichtchromophore Reste der Reihe Fluor-, Chlor- oder Bromatome, eine niedere Alkyl-, niedere Alkoxy-, niedere Dialkylamino-, niedere Trialkylammonium-, Acylamino-, Carboxy-, Cyano-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Mono- und Dialkylcarbonamid-, Sulfo-, Sulfonsäureester- und Mono- oder Dialkylsulfonamidgruppe, wobei zwei benachbarte Reste R¹ und R² zusammen auch für eine niedere Alkylen- oder eine 1,3-Dioxapropylengruppe stehen können; und

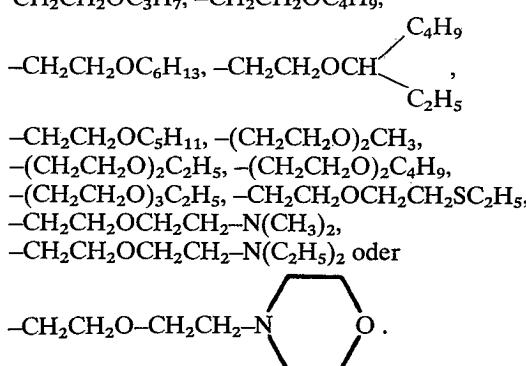
R³ eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, die durch Halogenatome, Dialkylamino-, Aryloxy-, Alkylmercapto- oder Arylmercaptogruppen oder Arylreste einfach oder mehrfach substituiert sein kann, N-β-

Morpholinoäthyl, N-β-Piperidinoäthyl, N-β-(N'-Methylpiperazino)-äthyl, eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe, die Naphthylgruppe, eine Alkoxyalkylgruppe, eine Gruppe der Formel -(CH₂CH₂O)_n-R mit R = niederes Alkyl und n 2 oder 3, eine Alkylthioalkoxyalkylgruppe oder eine Dialkylaminoalkoxyalkylgruppe ist, in der die beiden Alkylgruppen zusammen mit dem N-Atom einen Piperidin-, Pyrrolidin-, Hexamethylenimin-, Morphin- oder Piperazinring bilden können.

Die Arylreste sind vorzugsweise Phenylreste, die z. B. durch Chlor, Brom, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen substituiert, vorzugsweise ein- bis dreimal substituiert, sein können. Niedere Alkylreste enthalten 1 bis 4 C-Atome.

Im einzelnen seien z. B. folgende Reste R³ genannt:

Methyl, Äethyl, n- oder i-Propyl, n- oder i-Butyl, Pentyl, β -Chloräethyl, β -Dimethyl- oder β -Diäthylaminoäethyl, N- β -Morpholinoäethyl, N- β -Piperidinoäethyl, N- β -(N'-Methylpiperazino)-äethyl, Benzyl, Phenoxymethyl, β -Phenoxyäethyl, β -Chlorphenoxyäethyl, β -Äthylmercaptoäethyl, β -Phenylmercaptoäethyl oder die Reste der Formeln



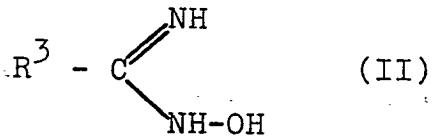
Bevorzugte Reste R³ sind Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen, äthergruppenhaltige aliphatische Substituenten, und besonders bevorzugte Reste sind gegebenenfalls substituierte Phenylreste, wie beispielsweise Phenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, p-Bromphenyl, Methoxyphenyl, Hexoxyphenyl, α -Naphthyl, β -Naphthyl.

Insbesondere sind bevorzugte Reste R^3 :

Methyl, Äthyl, n- oder i-Propyl, n- oder i-Butyl, Benzyl, Phenyl, o-Toluyl, p-Toluyl, 2,4-Dimethylphenyl, o-Chlorphenyl, p-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, α -Naphthyl, β -Naphthyl.

Bevorzugte Reste R¹ und R² sind Wasserstoff, Chlor, niederes Alkyl, niederes Alkoxy und gegebenenfalls funktionell abgewandelte Carboxy- oder Sulfogruppen.

Das erfundungsgemäss Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man 4'-Benzoxazolyl-2-stilben-4-carbonsäurechloride, welche nach an sich in der Literatur bekannten Verfahren hergestellt werden können, mit Amidoximen der Formel II



oder deren Salzen, wobei R³ die angegebene Bedeutung hat, vorzugsweise in Gegenwart eines säurebindenden Mittels in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 20–200°C umgesetzt. Als Lösungsmittel für die Reaktion eignen sich z. B. Äthylchlorid, Chlorbenzol, Di- oder Trichlorbenzol, und insbesondere Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Nitrobenzol. Als säurebindende Mittel sind beispielsweise Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Calciumcarbonat, Triäthylamin oder Äthyldiisopropylamin verwendbar.

Die Verbindungen der Formel II erhält man vorteilhaft aus den entsprechenden Nitrilen durch Umsetzung mit Hydroxylamin vorzugsweise in Alkoholen oder N-Methylpyrrolidon.

Die neuen Verbindungen der Formel I sind nahezu farblose, fluoreszierende Substanzen, die sich als optische Aufheller eignen.

Als aufzuhellende Substrate seien beispielsweise folgende Materialien genannt: Lacke, natürliche oder synthetische Fasern, wie z. B. solche aus natürlicher oder regenerierter Cellulose, Acetylcellulose, natürlichen und synthetischen Polyamiden, wie Wolle, Polyamid-6 und -6,6, Polyester, Polyolefine, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polystyrol oder Polyacrylnitril sowie Folien, Filme, Bänder oder Formkörper aus solchen Materialien.

Die in Wasser unlöslichen Verbindungen (I) können gelöst in organischen Lösungsmitteln zum Einsatz kommen oder in wässriger Dispersion, vorteilhaft unter Zuhilfenahme eines Dispergierungsmittels, eingesetzt werden. Als Dispergierungsmittel kommen beispielsweise Seifen, Polyglykoläther, die sich von Fettalkoholen, Fettaminen oder Alkylphenolen ableiten, Cellulosesulfatblaugen oder Kondensationsprodukte von gegebenenfalls alkylierten Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd in Frage.

- 10 Verbindungen der Formel I können auch Waschmitteln zugesetzt werden. Diese können die üblichen Füll- und Hilfsstoffe, wie Alkalisilikate, Alkali-phosphate und -polymetaphosphate, Alkaliborate, Alkalosalze der Carboxymethylcellulosen, Schaumstabilisatoren, wie Alkanolamide höherer Fettsäuren oder Komplexbildner, wie lösliche Salze der Äthyldiamintetraessigsäure oder Diäthylenetriaminpentaessigsäure, sowie chemische Bleichmittel, wie Perborate oder Percarbonate, enthalten.

20 Die Aufhellung des Fasermaterials mit der wässrigen oder evtl. organischen Aufhellerflotte erfolgt entweder im Ausziehverfahren bei Temperaturen von vorzugsweise etwa 20 bis etwa 150°C oder unter Thermosolierbedingungen, wobei das Textilmaterial mit der Aufhellerlösung bzw. -dispersion imprägniert oder besprührt und zwischen Walzen auf einen Restfeuchtigkeitsgehalt von etwa 50 bis etwa 120% abgequetscht wird. Anschliessend wird das Textilmaterial etwa 10 bis etwa 300 Sekunden einer Temperaturbehandlung, vorzugsweise mittels Trockenhitze bei etwa 120 bis 240°C unterzogen. Dieser Thermosolierprozess kann auch mit anderen Ausrüstungsoperationen, z. B. der Ausrüstung mit Kunstharzen zum Zwecke der Pflegeleichtigkeit, kombiniert werden.

Ferner können die Verbindungen (I) hochmolekularen organischen Materialien vor bzw. während deren Verformung zugesetzt werden. So kann man sie beispielsweise bei der Herstellung von Filmen, Folien, Bändern oder Formkörpern den Pressmassen beifügen oder vor dem Verspinnen in der Spinnmasse lösen. Geeignete Verbindungen können auch vor der Polykondensation oder Polymerisation, wie im Falle von Polyamid-6, Polyamid-6,6 oder linearen Estern vom Typ des Polyäthylenglykolterephthalats, den niedermolekularen Ausgangsmaterialien zugesetzt werden.

Verbindungen (I), die durch eine oder vorzugsweise zwei Carboxy- oder Carbalkoxygruppen substituiert sind, können
45 an lineare Polyestermoleküle und synthetische Polyamide durch eine Ester- oder Amidbindung gebunden werden, wenn sie unter geeigneten Bedingungen diesen Materialien oder bevorzugt deren Ausgangsstoffen zugesetzt werden. Auf diese Weise durch eine chemische Bindung im Substrat verankerte
50 Aufheller zeichnen sich durch eine ausserordentlich hohe Sublimier- und Lösungsmittelechtheit aus.

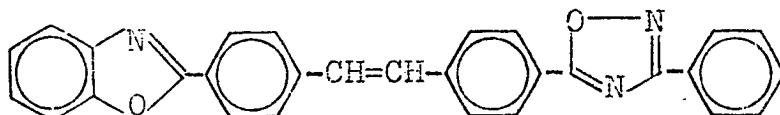
Die Menge der zu verwendenden Verbindungen der Formel I, bezogen auf das optisch aufzuhellende Material, kann je nach Einsatzgebiet und gewünschtem Effekt in weiten Grenzen schwanken. Sie kann durch Versuche leicht ermittelt werden und liegt im allgemeinen zwischen etwa 0,01 und 2%.

Angaben über Teile und Prozente beziehen sich im folgenden, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

Beispiel 1

18 Teile 4'-Benzoxazolyl-2-stilben-4-carbonsäurechlorid und 6,8 Teile Benzamidoxim werden in 300 Teilen o-Dichlorbenzol 7 Stunden am Rückfluss gerührt.

65 Es wird eiskalt abgesaugt und der Filterrückstand mit o-Dichlorbenzol und Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 15,1 Teile (68,4% d. Th.) 3-(4'-Benzoxazolyl-2-stilbenyl-4'')-5-phenyl-1,2,4-oxdiazol

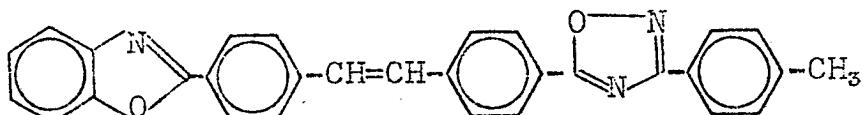


welches nach Umkristallisieren aus Dioxan bei 250–252 °C schmilzt.

Absorption (in DMF): $\lambda_{\max} = 367 \text{ nm}$, $\epsilon = 77\,700$.

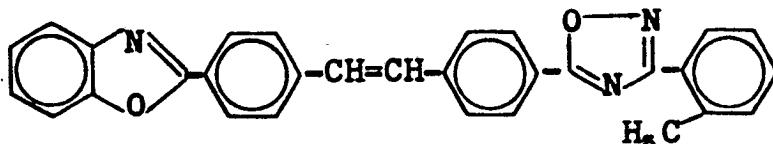
Beispiel 2

Unter den gleichen Verfahrensbedingungen wie im Beispiel 1 erhält man mit 7,5 Teilen p-Tolylamidoxim 16,5 Teile 10 (72,3%) der Verbindung der Formel



Beispiel 3

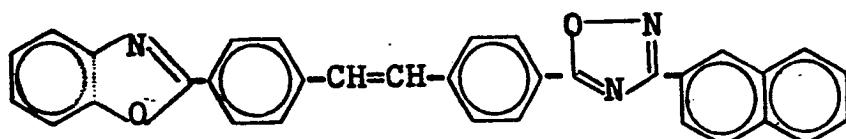
7,5 Teile o-Tolylamidoxim werden in 150 Teilen N-Methylpyrrolidon vorgelegt, 18 Teile 4'-Benzoxazolyl-2-stilben-4-carbonsäurechlorid und 5 Teile Triäthylamin zugegeben und anschliessend 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es wird



welche nach Umkristallisieren aus o-Dichlorbenzol/Bleicherde folgendes Schmelzverhalten zeigt: sintert bei 222 °C, zeigt einen flüssig-kristallinen Übergang bei 229–232 °C und schmilzt bei 293 °C.

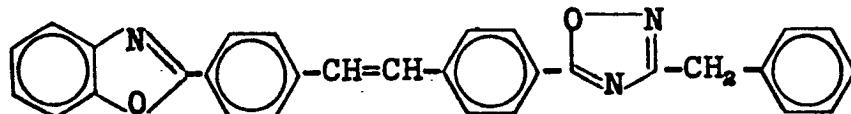
Absorption (in DMF): $\lambda_{\max} = 367 \text{ nm}$, $\epsilon = 70\,200$.

auf 160–170 °C aufgeheizt, 15 Minuten nachgerührt, anschliessend abgekühlt, eiskalt abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Man erhält 16,2 Teile (71% d.Th.) der Verbindung der Formel



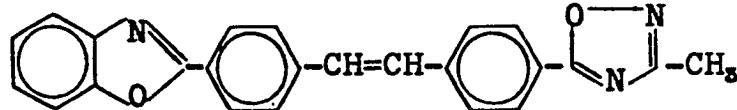
welche nach Umkristallisieren aus Dimethylformamid/Tierkohle folgendes Schmelzverhalten zeigt: sintert bei 242 °C, zeigt einen flüssig-kristallinen Übergang bei 243–268 °C und schmilzt oberhalb 300 °C.

Absorption (in DMF): $\lambda_{\max} = 366 \text{ nm}$, $\epsilon = 75\,500$.



welche nach Umkristallisation aus Dimethylformamid/Tierkohle folgendes Schmelzverhalten zeigt: sintert bei 225 °C, zeigt einen flüssig-kristallinen Übergang bei 237–242 °C und schmilzt bei 249 °C.

Absorption (in DMF): $\lambda_{\max} = 366 \text{ nm}$, $\epsilon = 64\,700$.



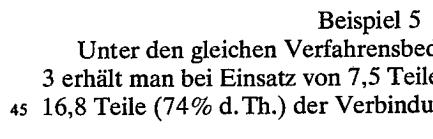
welche nach Umkristallisieren aus Dimethylformamid/Tierkohle folgendes Schmelzverhalten zeigt: sintert bei 195 °C, zeigt einen flüssig-kristallinen Übergang bei 217–225 °C und schmilzt bei 264 °C.

Absorption (in DMF): $\lambda_{\max} = 363 \text{ nm}$, $\epsilon = 65\,400$.

Beispiel 4

Unter den gleichen Verfahrensbedingungen wie in Beispiel 3 erhält man bei Einsatz von 9,3 Teilen 2-Naphthylamidoxim 20,2 Teile (82% d.Th.) der Verbindung der Formel

auf 160–170 °C aufgeheizt, 15 Minuten nachgerührt, anschliessend abgekühlt, eiskalt abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Man erhält 16,2 Teile (71% d.Th.) der Verbindung der Formel



Beispiel 5

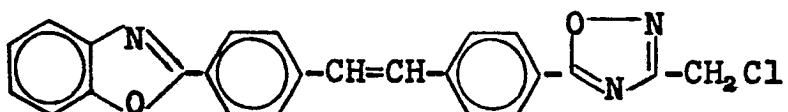
Unter den gleichen Verfahrensbedingungen wie in Beispiel 3 erhält man bei Einsatz von 7,5 Teilen Benzylamidoxim 16,8 Teile (74% d.Th.) der Verbindung der Formel

Beispiel 6

Unter den gleichen Verfahrensbedingungen wie in Beispiel 3 erhält man bei Einsatz von 3,7 Teilen Acetamidoxim 13,8 Teile (73% d.Th.) der Verbindung der Formel

Beispiel 7

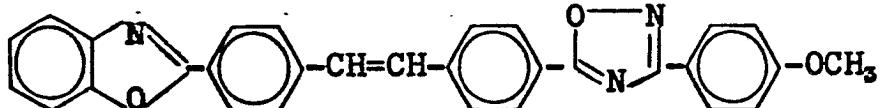
Unter den gleichen Verfahrensbedingungen wie in Beispiel 3 erhält man bei Einsatz von 5,5 Teilen Chloracetamidoxim 9,9 Teile (48% d.Th.) der Verbindung der Formel



welche nach Umkristallisieren aus Methylglykol/Tierkohle folgendes Schmelzverhalten zeigt: sintert bei 205°C , zeigt einen flüssig-kristallinen Übergang bei $240\text{--}244^\circ\text{C}$ und einen Zersetzungspunkt bei ca. 300°C .

Beispiel 8

Unter den gleichen Verfahrensbedingungen wie in Beispiel 3 erhält man bei Einsatz von 8,3 Teilen 4-Methoxybenzamidoxim 14,3 Teile (61% d. Th.) der Verbindung der Formel

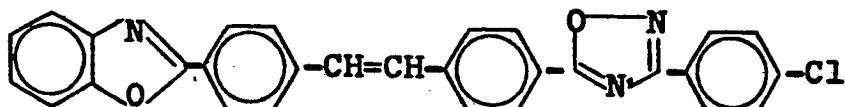


welche nach Umkristallisieren aus Dimethylformamid/Tierkohle folgendes Schmelzverhalten zeigt: sintert bei 229°C , zeigt einen flüssig-kristallinen Übergang bei $270\text{--}280^\circ\text{C}$ und schmilzt oberhalb 300°C .

Absorption (in DMF): $\lambda_{\max} = 368 \text{ nm}$, $\varepsilon = 76\,700$.

Beispiel 9

Unter den gleichen Verfahrensbedingungen wie in Beispiel 3 erhält man bei Einsatz von 8,5 Teilen 4-Chlorbenzamidoxim 16,2 Teile (68% d. Th.) der Verbindung der Formel

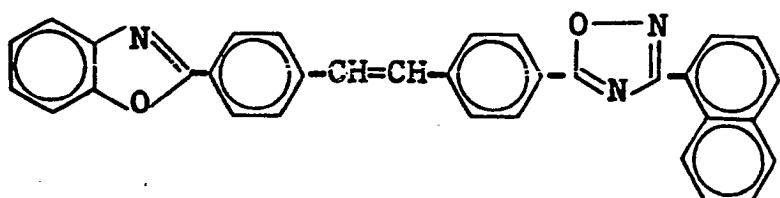


welche nach Umkristallisieren aus Dimethylformamid/Tierkohle folgendes Schmelzverhalten zeigt: sintert bei 225°C , zeigt einen flüssig-kristallinen Übergang bei $230\text{--}234^\circ\text{C}$ und schmilzt oberhalb 300°C .

Absorption (in DMF): $\lambda_{\max} = 367 \text{ nm}$, $\varepsilon = 67\,100$.

Beispiel 10

Unter den gleichen Verfahrensbedingungen wie in Beispiel 3 erhält man bei Einsatz von 9,3 Teilen 1-Naphthylamidoxim 16,0 Teile (65% d. Th.) der Verbindung der Formel



welche nach Umkristallisieren aus Dimethylformamid/Tierkohle folgendes Schmelzverhalten zeigt: sintert bei 233°C ,

zeigt einen flüssig-kristallinen Übergang bei $260\text{--}261^\circ\text{C}$ und schmilzt oberhalb 300°C .

Absorption (in DMF): $\lambda_{\max} = 368 \text{ nm}$, $\varepsilon = 69\,700$.