



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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

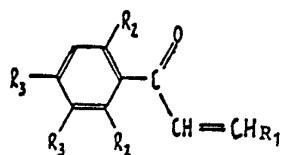
⑪ Gesuchsnummer: 8671/76

⑬ Inhaber:
Kernforschungszentrum Karlsruhe Gesellschaft
mit beschränkter Haftung, Karlsruhe 1 (DE)

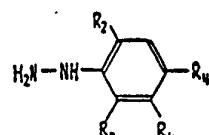
⑪ Anmeldungsdatum: 06.07.1976

⑭ Erfinder:
Dr. Dipl.-Chem. Hans Güsten, Speyer (DE)

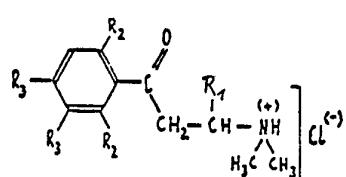
⑪ Patent erteilt: 31.08.1981

⑪ Patentschrift
veröffentlicht: 31.08.1981⑪ Vertreter:
Max Kieser, Zürich⑫ Verfahren zur Herstellung von Pyrazolinverbindungen und Verwendung der nach diesem Verfahren
hergestellten Verbindungen.⑫ Pyrazolinverbindungen der Formel I werden herge-
stellt durch Umsetzung eines Phenylvinylketons der
Formel

II

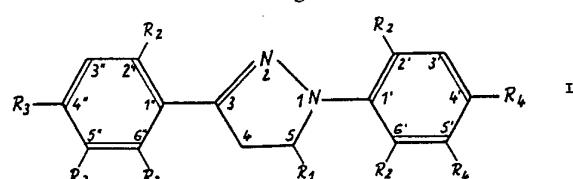


IV

bzw. eines Dimethylamino-propiophenon-hydrochlorids
der Formel

III

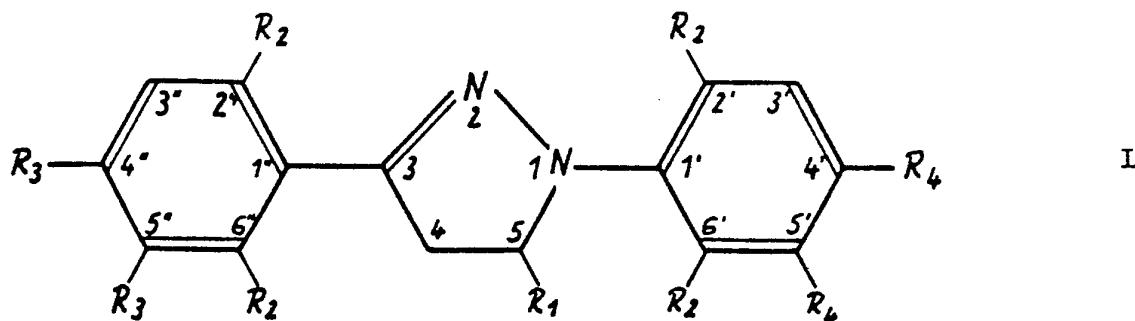
Die Bedeutung der einzelnen Symbole ist dem Anspruch 1 zu entnehmen. Die Verbindungen mit den genannten Substituenten in 2',6'-Stellung und/oder in 2'',6''-Stellung haben folgende Eigenschaften: ungewöhnlich grosse Stokesche Verschiebungen ohne Änderung des Frequenzbereiches und der Intensität der Fluoreszenzemission, hohe Emissions-Quantenausbeute und kein Überlappen des Absorptionsbereiches und des Fluoreszenzbe-
reiches. Sie können verwendet werden für die Strahlen-
umwandlung, insbesondere für die optische Aufhellung
und die Szintillations-Messung.



mit einem Phenylhydrazin der Formel

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Pyrazolinverbindungen der Formel



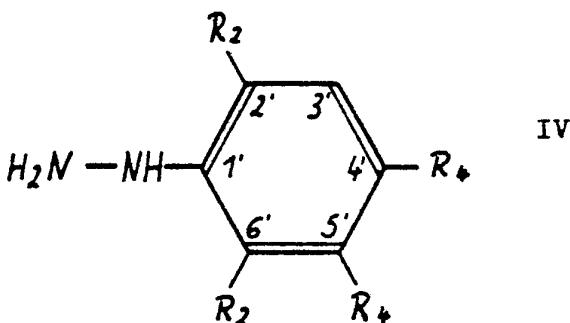
worin

R_1 ein Wasserstoffatom oder ein Alkyl- oder ein Aryl-Radikal,

R_2 ein Wasserstoffatom oder ein Hydroxyl-, Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Methoxy- oder Äthoxy-Radikal oder ein Chlor- oder Brom-Atom,

R_3 ein Wasserstoffatom oder ein Hydroxyl-, Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Methoxy-, Äthoxy-, Phenoxy-, Naphthoxy-, SCH_3 -, SC_6H_5 -, C_6H_5 -, $NHCOCH_3$ - Radikal oder ein Chlor- oder Brom-Atom oder, ausschliesslich in 4''- oder 5''-Stellung ein CF_3 -Radikal,

R_4 ein Wasserstoffatom oder ein CN -, $CONH_2$ -, $COCH_3$ -, CF_3 -, SO_2CH_3 -, $COOCH_3$ -, SO_2NH_2 -, $SO_2N(CH_3)_2$ -Radikal oder ein Fluor-, Chlor- oder Brom-Atom oder ein SO_2 - $(CH_2)_nSO_3H$ -, $SO_2-NH-(CH_2)_nN^+(CH_3)_2$ [Cl^- oder $SO_2-NH-(CH_2)_nN^+(CH_3)_2$] Br^- -Substituent, bei welchem n eine der Zahlen 1, 2 oder 3 ist, bedeuten, mit der Massgabe, dass die Reste R_2 entweder in 2',6''-Stellung oder in 2'',6''-Stellung oder aber in 2',6''- und 2'',6''-Stellung nicht Wasserstoffatome sind, dadurch gekennzeichnet, dass äquivalente Mengen eines Phenylvinylketons der Formel



30 worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 die oben angegebene Bedeutung haben, in einem Lösungsmittel erhitzt werden und die hierbei entstehende Verbindung nach dem Abkühlenlassen der Reaktionslösung aus der Lösung abgetrennt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Phenylvinylketone der Formel II oder Dimethylamino-propiophenon-hydrochloride der Formel III mit Phenylhydrazinen der Formel IV zur Reaktion gebracht werden, bei denen die Reste R_2 in 2',6''-Stellung nicht Wasserstoffatome und die Reste R_2 in 2',6''-Stellung Wasserstoffatome sind.

35 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Phenylvinylketone der Formel II oder Dimethylamino-propiophenon-hydrochloride der Formel III mit Phenylhydrazinen der Formel IV zur Reaktion gebracht werden, bei denen die Reste R_2 in 2',6''-Stellung Wasserstoffatome und die Reste R_2 in 2',6''-Stellung nicht Wasserstoffatome sind.

40 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Phenylvinylketone der Formel II oder Dimethylamino-propiophenon-hydrochloride der Formel III mit Phenylhydrazinen der Formel IV zur Reaktion gebracht werden, bei denen die Reste R_2 bzw. R_3 in 2'',5''-Stellung und die Reste R_2 in 2',6''-Stellung nicht Wasserstoffatome sind.

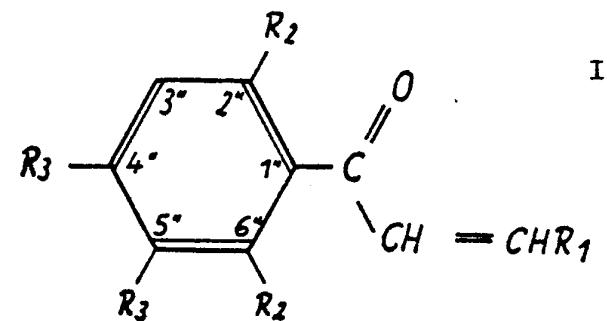
45 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R_2 bzw. R_3 in 2'',5''-Stellung OCH_3 -Radikale und die Reste R_2 in 2',6''-Stellung CH_3 -Radikale bedeuten.

55 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R_2 in 2'',6''-Stellung CH_3 -Radikale, die Reste R_3 in 4''-Stellung ein Chloratom und der Rest R_4 in 4'-Stellung SO_2NH_2 bedeuten.

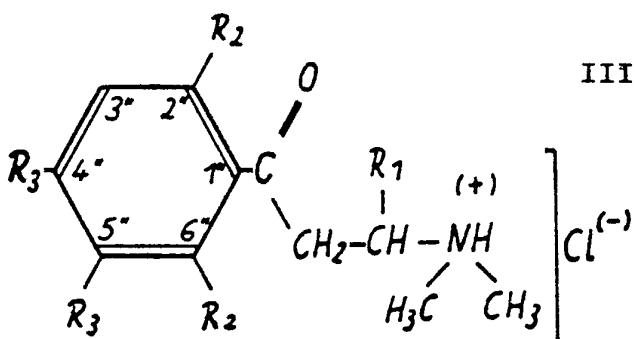
7. Verwendung der nach dem Verfahren nach Patentanspruch 1 hergestellten Verbindungen als Strahlenumwandler-Substanzen.

60 8. Verwendung gemäss Patentanspruch 7 als optische Aufheller.

9. Verwendung gemäss Patentanspruch 7 als Szintillator-Substanzen.



oder eines Dimethylamino-propiophenon-hydrochlorids der Formel

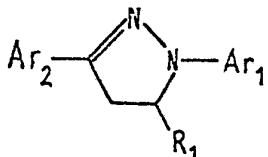


mit einem Phenylhydrazin der Formel

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pyrazolinverbindungen nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 und die Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten Verbindungen.

1,3-Diphenyl-2-pyrazolin und bestimmte, von dieser Verbindung abgeleitete Derivate sowie Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung solcher Verbindungen als Aufhellungsmittel für Fasern und seit langem bekannt.

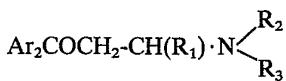
In der DE-PS 919 411, ausgegeben am 21.10.1954, ist beispielsweise ein Verfahren zur Herstellung von arylsubstituierten Pyrazolinverbindungen der allgemeinen Formel



in der Ar₁ ein aromatischer Rest, der eine Sulfonsäuregruppe enthält, Ar₂ ein aromatischer Rest und R₁ ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe ist, offenbart. In dieser Patentschrift heisst es, dass Ar₁ und Ar₂ z. B. Phenyl-, Diphenyl-, Diphenyläther- oder Naphthalin- oder entsprechend substituierte Gruppen und R₁ eine Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe oder eine entsprechend substituierte Gruppe, z. B. Methyl-, Äthyl- oder höhermolekulare Alkyl-, Phenyl- oder Naphthyl- oder Benzylgruppe sein können. Solche Verbindungen können dadurch erhalten werden, dass ein Keton der allgemeinen Formel

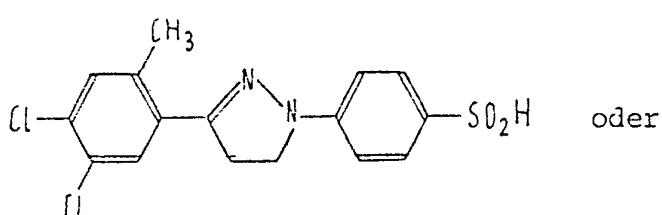
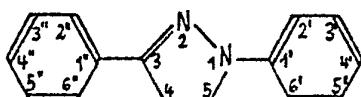


oder eine entsprechende Dialkylamin-Additionsverbindung der allgemeinen Formel



in der R₂ und R₃ Alkylgruppen sind, mit einer Arylhydrazinsulfonsäure kondensiert wird. Die Reaktion wird vorzugsweise in wässriger alkalischer Lösung ausgeführt, wobei mildes Alkali, z. B. Alkalicarbonat oder Alkaliacetat, bevorzugt wird.

In der weiteren Beschreibung der DE-PS 919 411 werden in den Beispielen 1,3-Diphenyl-2-pyrazoline

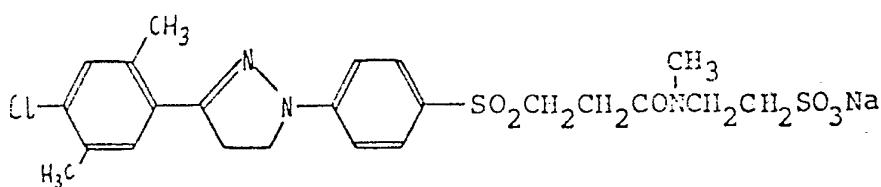


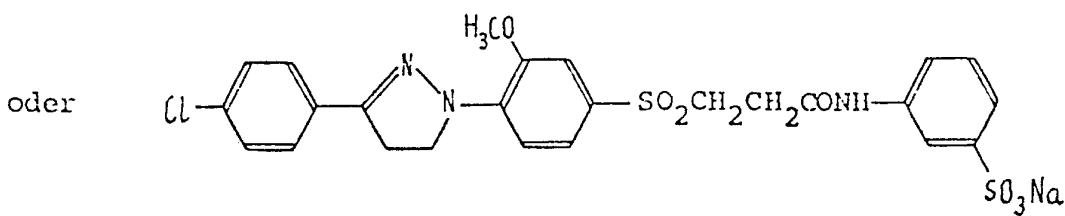
genannt, die substituiert sind entweder in 5- und 4'-Stellung, oder in 5- und 5'-Stellung, oder nur in 4'-Stellung, oder in 4'- und 4''-Stellung, 5-, 4'- und 4''-Stellung, 5-, 5'- und 4''-Stellung, 5-, 4'- und 5'-Stellung, 5-, 2'- und 4'-Stellung, 5-, 2', 4'- und 5'-Stellung.

In der DE-PS 1 080 963, ausgegeben am 20.10.1960, ist die Verwendung von 1,3-Diaryl- bzw. 1,3,5-Triaryl-pyrazolinen, die mindestens eine Sulfonamidgruppe enthalten, als Aufhellungsmittel, z. B. für Textilmaterialien, Papier, Leder, Seifen, synthetische Fasern und in Kombination mit Waschmitteln, unter Schutz gestellt. Bevorzugt werden Pyrazolinverbindungen, die eine Sulfonamidgruppe in p-Stellung des am Stickstoff gebundenen Arylrestes tragen. In den Beispielen werden 1,3-Diphenyl-2-pyrazoline genannt, die in 4'- und 4''-Stellung, oder in 5- und 4'-Stellung, oder in 4'', 5''- und 4'-Stellung substituiert sind.

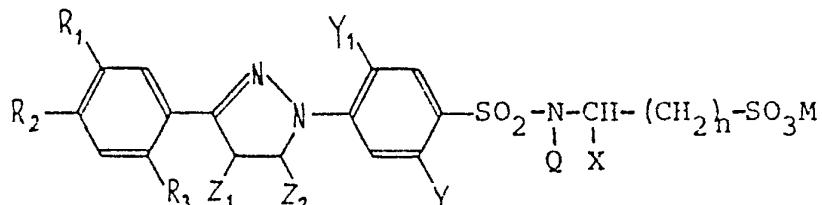
In der Veröffentlichung von A. Wagner, C.-W. Schellhammer und S. Petersen «Aryl- Δ^2 -pyrazoline als optische Aufhellungsmittel» (Angewandte Chemie, 78. Jahrgang 1966, Nr. 16, Seiten 769 bis 774) werden Di- und Triaryl- Δ^2 -pyrazoline und Derivate beschrieben und ihre Herstellung sowie Verwendung als optische Aufhellungsmittel für synthetische Fasern und Kunststoffe behandelt. Die Autoren stellen in ihrer Arbeit fest, dass die zur Erzeugung der Fluoreszenz-Eigenschaft des Moleküls notwendigen aromatischen Ringe in 1- und 3-Stellung über mesomere Grenzzustände miteinander in Wechselwirkung treten. Die für die Fluoreszenz notwendige ebene Einstellung des Moleküls, so heisst es, werde gestört, wenn die Phenylreste der Arylpyrazoline grosse Substituenten in o-Stellung tragen würden (Seite 772, linke Spalte oben). Man beobachte in solchen Fällen einen starken Fluoreszenzabfall. Verbindungen, die ein Ringglied mehr besitzen, z. B. 1,3-Diphenyl-1,4,5,6-tetrahydro-1,2-diazin, würden keine Fluoreszenz mehr aufweisen, weil sie nicht mehr eben gebaut sind. – In einer Tabelle sind optische Eigenschaften von Pyrazolinverbindungen aufgeführt, die im 1ständigen Phenylring in p- oder in m- und p-Stellung substituiert sind und/oder im 3ständigen Phenylring in p-Stellung substituiert sind.

Die Auffassung der Autoren, dass grosse Substituenten in o-Stellung der Phenylreste einen starken Fluoreszenzabfall gegenüber dem unsubstituierten Molekül zur Folge haben würden, veranlasste wohl die Fachwelt auf ihrer Suche nach besseren und kommerziell verwendbaren optischen Aufheller-Substanzen, keine in o,o'-Stellung in ihren 1- und/oder 3ständigen Phenylringen substituierten 1,3-Diphenyl-2-pyrazoline oder 1,3,5-Triphenyl-2-pyrazoline herzustellen und auf ihre Brauchbarkeit als optische Aufheller zu untersuchen. Zwar wurden in der DE-OS 2 429 168 unter einer grossen Anzahl von Pyrazolinverbindungen Verbindungen mit einem o-ständigen Substituenten an einem der Phenylreste, wie z. B.





aufgeführt, bzw. in der DE-OS 2 441 158 unter anderen, Pyrazolinverbindungen lediglich der allgemeinen Formel



worin Y Wasserstoff, Fluor oder Chlor, Y₁ Wasserstoff, Fluor oder Chlor, R₁ Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R₂ Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R₃ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit Z₁ einen Äthylenrest, Z₁ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit R₃ einen Äthylenrest und Z₂ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls mit Chlor, uws. darstellen. beansprucht; nirgendwo wurde jedoch eine Pyrazolinverbindung beschrieben, bei welcher Substituenten in o- und o'-Stellung in einem oder in beiden Phenylresten der 1- und 3ständigen Phenylreste eingeführt waren.

Alle bekannten Pyrazolinverbindungen weisen bei ihrer Verwendung als optische Aufheller die nachfolgend beschriebenen Nachteile auf.

Durch den optischen Aufhelleffekt wird die gräuliche Eigenfarbe oder die gelbliche Verfärbung eines Substrats (Textil- und Kunstfasern, Papier, Spinnmassen) durch die Fluoreszenzstrahlung des optischen Aufhellers im blauen bis violetten Bereich kompensiert bzw. überkompenziert, so dass durch eine Erhöhung der gesamten Remission ein höheres Weiss erzielt wird. Um eine wünschenswerte Fluoreszenzemission engbandig im Bereich zwischen 425 und 440 nm mit möglichst hoher Fluoreszenzquantenausbeute zu erzielen, sind den UV-Absorptionseigenschaften der fluoreszierenden, als optische Aufheller eingesetzten organischen Moleküle notwendigerweise durch die Gesetzmässigkeiten der Stokes'schen Verschiebung enge Grenzen gesetzt. Das führt dazu, dass die Mehrzahl der optischen Aufheller zwischen 360–370 nm ihre Absorptionsmaxima haben und deshalb bei den Anwendungskonzentrationen von etwa 0,3% dem aufzuhellenden Substrat die gelbliche Eigenfarbe der optischen Aufheller verleiht.

Besonders bei der wiederholten Anwendung von aufhellerhaltigen Waschmitteln in der Waschmaschine erfolgt ein sich verstärkender Aufzieheffekt auf die Faser. Durch diese zunehmende Aufhellerkonzentration auf der Faser tritt dessen gelbe Eigenfarbe mehr und mehr in Erscheinung und eine unerwünschte Farbtonänderung beim optischen Aufhelleffekt ist die Folge. Dieser auch als «Vergrünung» bezeichnete Vorgang der bathochromen Verschiebung des neutralen Weisstones kann nur durch Verminderung der Aufhellerkonzentration kompensiert werden. Die Konzentrationerniedrigung hat aber zur Folge, dass mit diesen spezifischen Aufhellern kein besserer Weisseffekt mehr erreichbar ist.

Bei der Verwendung der bekannten Pyrazolinverbindungen als Szintillator-Substanzen tritt ein Überlappen des Absorptionsbereiches und des Fluoreszenzbereiches ein, d.h. es wird

20 ein Teil der emittierten Fluoreszenzquanten ebenfalls absorbiert und so der Messung bzw. Registrierung entzogen. Die Zählausbeute wird hierdurch in unerwünschtem Masse reduziert.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, Strahlen-25 umwandler-Substanzen mit besseren physikalischen Eigen-
schaften bereitzustellen, das heisst, dass

A. für den Fall, dass die Strahlenumwandler-Substanzen zur optischen Aufhellung verwendet werden, der Vergrünungseffekt sowie eine Beschränkung der Konzentration der 30 die optische Aufhellung bewirkenden Substanz, bezogen auf das Gewicht des aufzuhellenden Substrats, vermieden werden, wobei jedoch sowohl die Lage des Maximums der Fluoreszenz-Emission als auch die hohe Emissions-Quantenausbeute Q_F innerhalb der für die optische Aufhellung gewünschten Be-35 reiche beibehalten werden,

B. für den Fall, dass die Strahlenumwandler-Substanzen zur Szintillationsmessung verwendet werden, die Reabsorption der Fluoreszenzquanten, die bei bekannten Szintillatoren durch Überlappen des Absorptionsbereiches und des Fluoreszenzbereiches auftritt, vermieden wird, wobei jedoch die hohe Fluoreszenzquantenausbeute Q_F und damit die hohe Zählausbeute innerhalb des für die Szintillationsmessung gewünschten Bereiches beibehalten werden,

sowie ein Verfahren zur Herstellung solcher Strahlenumwandler-Substanzen zu schaffen.

Die Herstellung solcher Strahlenumwandler-Substanzen soll, im Vergleich zu der Herstellung der zum Stand der Technik gehörigen Substanzen, ohne grösseren Aufwand an Kosten und Zeit durchführbar sein.

50 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass sich bei den als erfolgreiche optische Aufheller eingesetzten Di- und Triarylpyrazolinen durch Einbau geeigneter sterischer Gruppen zusammen mit ausgewählten Substituenten ungewöhnlich grosse Stokessche Verschiebungen erreichen lassen, ohne dass sich der Frequenzbereich und die Intensität der Fluoreszenz-
emission ändert.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss durch das im kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 1 angegebene Verfahren gelöst.

60 Vorteilhafte Ausbildungen des erfindungsgemässen Verfahrens sind in den Patentansprüchen 2 bis 6 angegeben.

Zur Herstellung einer erfindungsgemässen Verbindung mit einem Substituenten R₁ in 5-Stellung des Pyrazolin-Ringes wird mit Vorteil ein Phenyl-vinylketon, bei welchem ein β-65 ständiges Wasserstoffatom der Vinylkette durch einen Substituenten R₁ ersetzt ist, der die angegebene Bedeutung hat, oder ein β-Dimethylamino-propiophenon-hydrochlorid verwendet, bei welchem in β-Stellung zur Ketogruppe ein Wasserstoff-

atom durch einen Substituenten R_1 ersetzt ist, der die angegebene Bedeutung hat.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pyrazolin-Verbindungen sind als Strahlenumwandler, insbesondere als optische Aufheller oder als Szintillator-Substanzen verwendbar.

Durch die gezielte Einführung der genannten Substituenten in den Grundkörper in der erfindungsgemäßen Art und Weise werden für das Auge nahezu farblose optische Aufheller erhalten. Eine Steigerung der Aufhellerkonzentration über den Anwendungsbereich von 0,3 % oder Akkumulierung des optischen Aufhellers durch wiederholtes Waschen führt nicht mehr zu einer sichtbaren Verstärkung der Eigenfarbe des optischen Aufhellers.

Durch die Kombination geeigneter sterischer Gruppen in die 2- und 6-Stellung der 1- und 3ständigen Phenyl-Gruppen in den 2-Pyrazolinen mit ausgewählten Substituenten in der p- und m-Stellung der 1- und 3ständigen Phenylringe wird eine vorbestimmte Lichtabsorption mit unveränderten Fluoreszeigenschaften gegenüber dem Grundkörper der Di- und Triaryl-2-pyrazoline erreicht.

Es wurde also festgestellt, dass, entgegen der bisherigen Meinung der Fachwelt, die Fluoreszenzquantenausbeute Q_F nicht absinkt, wenn R_2 -Substituenten in 2',6'-Stellung und/oder 2'',6''-Stellung des Grundkörpers 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin eingeführt werden. Dagegen wird das Absorptionsmaximum, das bei bekannten optischen Aufhellern im Bereich zwischen etwa 360 und etwa 370 nm liegt, z.B. bei 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin.

5 nyl-2-pyrazolin bei 363 nm, 1,3,5-Triphenyl-2-pyrazolin bei 362 nm, zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben, während das Maximum der emittierten Fluoreszenzquanten im Bereich von 420 bis etwa 450 nm verbleibt (1,3-Diphenyl-2-pyrazolin bei 443 nm, 1,3,5-Triphenyl-2-pyrazolin bei 445 nm).

Wurden mit Hilfe eines zum Stand der Technik gehörigen Verfahrens bisher bei einer bekannten optischen Aufheller-Substanz ein oder mehrere Substituenten eingeführt und wurde hierdurch eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach 10 kürzeren Wellenlängen (<360 nm) wie gewünscht erreicht, so wurde das Fluoreszenzmaximum in unerwünschter Weise gleichfalls zu kürzeren Wellenlängen (<420 nm) verschoben und/oder die Fluoreszenzquantenausbeute Q_F merklich erniedrigt. Während somit bisher das Substituieren von Radikalen, Restgruppen oder Atomen in bekannte Grundmoleküle die Spanne für die Stokesshift $\Delta\lambda$ (das ist der Abstand des Absorptionsmaximums vom Fluoreszenzmaximum) praktisch unverändert liess oder nur gering veränderte, wie aus Tabelle 1 zu erkennen ist, erwirkte die erfindungsgemäße gezielte Einführung der genannten Substituenten R_2 sowie gegebenenfalls zusätzlich R_2 , R_3 und/oder R_4 zu den erfindungsgemäßen Verbindungen eine Erweiterung von $\Delta\lambda$ um bis zu 75 %, bezogen auf 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin.

In Tabelle 1 werden photophysikalische Daten der Absorption und Fluoreszenz einiger nicht zur Erfindung gehöriger Verbindungen, die z.T. bekannte optische Aufheller sind, in Benzol gelöst und bei Raumtemperatur gemessen, aufgeführt.

Tabelle 1
Photophysikalische Daten von 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin und einiger seiner nicht zur Erfindung gehörenden Derivate sowie von 1,3,5-Triphenyl-2-pyrazolin

	Verbindung gelöst in Benzol	Absorpt.-Max. $\lambda_{A, \text{max.}} [\text{nm}]$	Fluoresz.-Max. ¹ $\lambda_{E, \text{max.}} [\text{nm}]$	Stokes-shift ¹ $\Delta\lambda [\text{nm}]$	Quanten-Ausbeute ^{1,2} Q_F
A	1,3-Diphenyl-2-pyrazolin 	363	443	80	0,92
B	1,3,5-Triphenyl-2-pyrazolin 	362	445	83	0,90
C	1-Phenyl-3-(2''-methoxyphenyl)-2-pyrazolin 	361	447	86	0,90
D	1-Phenyl-3-(3''-methoxyphenyl)-2-pyrazolin 	364	442	78	0,91
E	1-Phenyl-3-(4''-methoxyphenyl)-2-pyrazolin 	358	437	79	0,93

Tabelle 1 (Fortsetzung)
Photophysikalische Daten von 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin und einiger seiner nicht zur Erfindung gehörender Derivate sowie von 1,3,5-Triphenyl-2-pyrazolin

	Verbindung gelöst in Benzol	Absorpt.-Max. $\lambda_{A, \text{max.}} [\text{nm}]$	Fluoresz.-Max. ¹ $\lambda_{E, \text{max.}} [\text{nm}]$	Stokes-shift ¹ $\Delta\lambda [\text{nm}]$	Quanten-Ausbeute ^{1,2} Q_F
F	1-Phenyl-3-(2'',4''-dimethoxyphenyl)-2-pyrazolin 	358	445	87	0,90
G	1-Phenyl-3-(2'',5''-dimethoxyphenyl)-2-pyrazolin 	368	450	82	0,91
H	1-Phenyl-3-(3'',4''-dimethoxyphenyl)-2-pyrazolin 	360	437	77	0,90
I	1-Phenyl-3-(3'',4'',5''-trimethoxyphenyl)-2-pyrazolin 	363	440	77	0,78

¹ korrigierte, absolute Fluoreszenzdaten

² Fluoreszenzquantenausbeuten in sauerstofffreier Lösung

Die in Tabelle 1 aufgeführten Beispiele zeigen, dass der Effekt einer einzigen sterischen Gruppe in einer der ortho- oder ortho'-ständigen Positionen der Phenylgruppen den gewünschten Effekt der hypsochromen Verschiebung der Lichtabsorption nicht herbeiführt.

Erst die Einführung von R₂-Substituenten in 2',6'-Stellung und/oder 2'',6''-Stellung in das Grundmolekül bringt eine Verschiebung des Absorptionsmaximums bis knapp unter 300 nm mit sich. Durch Kombination mit R₃-Resten mit Elektronendonator-Wirkung in p- und/oder m-Stellung des 3-Phenylringes sowie mit R₄-Resten mit Elektronenacceptor-Wirkung in p- und/oder m-Stellung des 1-Phenylringes wird vorbestimmtbar eine Verschiebung der Lichtabsorption in den Bereich von etwa 310 bis etwa 330 nm erreicht.

Diese im voraus erwogene Verschiebung der Lichtabsorption berücksichtigt, dass der Lichtquantenstrom der Sonne im unsichtbaren UV-Bereich unterhalb 330 nm stark abfällt. Da die Absorptionsspektren der erfundungsgemässen Verbindungen nur bis etwa 380 bis 400 nm auslaufen, kann durch Konzentrationserhöhung die gleiche effektive Lichtabsorption er-

zielt werden, ohne dass dem Substrat eine gelbe Eigenfarbe vermittelt wird.

Während es zur Vermeidung einer Vergrünung wünschenswert ist, dass das Absorptionsmaximum etwa in den Bereich von 320 bis 350 nm zu liegen kommt, so dass die Verbindung die Eigenfarbe weiss zeigt, sollte das Fluoreszenzmaximum zwischen 420 und 440 nm liegen. Durch die Einführung von Substituenten mit Elektronenacceptor-Wirkung R₄ in den 1ständigen Phenylring eines mit R₂ in 2',6'- und/oder 2'',6''-Stellung zwei- oder vierfach substituierten 1,3-Diphenyl-2-pyrazolins wird die Verschiebung des Absorptionsmaximums bis zu Wellenlängen von etwa 300 nm oder knapp darunter in erwünschter Weise abgeschwächt bzw. verringert. Die Elektronenacceptor-Wirkung der verschiedenen Substituenten nimmt in folgender Reihenfolge ab:

SO₂CH₃ > CN > SO₂NH₂ oder

SO₂N(CH₃)₂ > CF₃ > COCH₃ > COOCH₃ > CONH₂ > Br oder Cl oder F.

Im folgenden sind zur Erläuterung der Erfindung Beispiele aufgeführt, die jedoch die Erfindung in keiner Weise beschränken.

Beispiele 1 bis 5

Tabelle 2

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Pyrazolin-Verbindungen und deren physikalische Daten der Absorption und Fluoreszenz. Die Verbindungen wurden in Benzol gelöst und bei Raumtemperatur gemessen.

Beispiel	Verbindungen	Absorptionsmaximum $\lambda_{A, \text{max.}} [\text{nm}]$	Fluoreszenzmaximum $\lambda_{E, \text{max.}} [\text{nm}]$	Stokes-shift ¹ $\Delta\lambda [\text{nm}]$	Quantenausbeute ^{1, 2} Q_F
1	1-Phenyl-3-(2'',6''-dimethoxyphenyl)-2-pyrazolin 	297	438	141	0,87
2	1-Phenyl-3-(2'',4'',6''-trimethylphenyl)-2-pyrazolin 	295	425	130	0,88
3	1-(4'-Sulfonamidophenyl)-3-(2'',6''-dimethyl-4''-chlorophenyl)-2-pyrazolin 	308	431	123	(nicht gemessen)
4	1-(2',6'-Dimethylphenyl)-3-(2'',6''-dimethoxyphenyl)-2-pyrazolin 	284	431	147	(nicht gemessen)
5	1-(2',6'-Dimethylphenyl)-3-(2'',5''-dimethoxyphenyl)-2-pyrazolin 	343	444	101	0,87

¹ korrigierte, absolute Fluoreszenzdaten

² Fluoreszenzquantenausbeuten in sauerstofffreier Lösung

Beispiele 6 bis 9

Tabelle 3

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Pyrazolin-Verbindungen und deren Daten der Absorption und Fluoreszenz. Die Verbindungen wurden in Iso-octan gelöst und bei Raumtemperatur gemessen.

Beispiel	Verbindungen	Absorptionsmaximum $\lambda_{A, \text{max.}} [\text{nm}]$	Fluoreszenzmaximum $\lambda_{E, \text{max.}} [\text{nm}]$	Stokesshift ¹ $\Delta\lambda [\text{nm}]$
6	R ₃ = OCH ₃	294	423	129
7	R ₃ = CH ₃	297	425	128
8	R ₃ = Br	306	432	126
9	R ₃ =	315	449	134

¹ korrigierte, absolute Fluoreszenzdaten

Beispiel 10

Mit einigen nach dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Pyrazolin-Verbindungen wurden direkt in ^{14}C -Toluol (0,03 μCi) Szintillationsmessungen durchgeführt. Die 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin-Derivate wurden dabei in 10^{-2} molaren Konzentrationen angewendet. Gemessen wurden die Abklingzeiten τ der sauerstofffreien und der sauerstoffhaltigen Lösungen, sowie die relativen Impulshöhen (RPH) gegen den internen Gerätestandard und den Vergleichsszintillator, 10^{-2} M 2,5-Diphenyloxazol (PPO) mit ca. $5 \cdot 10^{-4}$ M 1,4-Di-(5'-phenyl-oxazolyl-2')-benzol (POPOP), bei Raumtemperatur. Die RPH-Werte des kommerziellen Vergleichsszintillators (PPO + POPOP) wurden zu 100% angesetzt und die RPH-Werte der nach dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Pyrazolin-Verbindungen damit verglichen. Die Messwerte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Abklingzeiten in sauerstofffreier Lösung τ_0 (nsec) und in sauerstoffhaltiger Lösung τ_1 (nsec), Verhältniswerte $L_q = \tau_0/\tau_1$ und RPH-Werte von ^{14}C -Toluol-Lösungen von Pyrazolin-Verbindungen (10^{-2} M).

Verbindungen	τ_0 nsec	τ_1 nsec	L_q	RPH %
1-Phenyl-3-(2'',6''-dimethoxy-phenyl)-2-pyrazolin	2,55	2,28	1,12	96
1-Phenyl-3-(2'',4'',6''-trimethylphenyl)-2-pyrazolin	3,01	2,64	1,14	100
1-(2',6'-Dimethyl-phenyl)-3-(2'',5''-dimethoxyphenyl)-2-pyrazolin	3,31	2,95	1,12	98
1-(2',6'-Dimethyl-phenyl)-3-(2'',6''-dimethoxyphenyl)-2-pyrazolin	1,87	1,66	1,13	91

Im Vergleich hierzu die entsprechenden Werte für 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin

$$\tau_0 = 3,25 \quad \tau_1 = 2,58 \quad L_q = 1,25 \quad \text{RPH} = 96\% \\ \text{nsec} \quad \text{nsec}$$

1,3,5-Triphenyl-2-pyrazolin

$$\tau_0 = 3,68 \quad \tau_1 = 2,71 \quad L_q = 1,35 \quad \text{RPH} = 96\% \\ \text{nsec} \quad \text{nsec}$$

Die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten, die kurzen Abklingzeiten und die hohen relativen Impulsraten zeigen, dass die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Pyrazolin-Verbindungen sehr gute organische Szintillatoren sind. Die Verwendung von 1,3,5-Triaryl-2-pyrazolinen als organische Szintillatoren ist bereits seit langem bekannt (R. H. Wiley, C. H. Jarboe, F. N. Hayes, E. Hansbury, J. T. Nielsen, P. X. Callahan und M. C. Sellars, [J. Org. Chem. 23, 732 (1958)]; S. R. Sandler und K. C. Tsou, [J. Chem. Phys. 39, 1062 (1963)]. Die gemäss der Erfindung hergestellten Szintillatoren zeichnen sich durch die ungewöhnlich grosse Stokessche Verschiebung aus. Dadurch ist im Bereich des O,O-Übergangs keine Überlappung von Absorption und Emission mehr vorhanden, so dass eine Reabsorption der Szintillationsfluoreszenz nicht mehr gegeben ist. Dies ist besonders für grossvolumige Szintillatorenlösungen, z. B. bei Neutrinomessungen, wichtig, da die Konzentration der gelösten Pyrazolin-Verbindungen gegenüber den herkömmlichen Szintillatoren ohne Nachteil der Zählwirksamkeit erhöht werden kann.

Beispiel 11

0,05 Mol 2,4,6-Trimethylphenyl-vinylketon werden mit 0,05 Mol Phenylhydrazin in 50 cm³ Äthanol 2–3 Stunden am Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert das Reaktionsprodukt aus. Nach dem Abfiltrieren, Waschen und Umkristallisieren aus Äthanol erhält man das in organischen Lösungsmitteln intensiv violett fluoreszierende 1-Phenyl-3-(2'',4'',6''-Trimethylphenyl)-2-pyrazolin in weissen Kristallen vom Schmelzpunkt 95–96 °C. In Dimethylformamid ist die Stokessche Verschiebung grösser als im unpolaren Benzol (s. Tabelle 2). Das Absorptionsmaximum in Dimethylformamid liegt bei 293 nm, das Maximum der Fluoreszenz bei 442 nm. 1 g dieser Verbindung wird mit 100 g Polystyrol gut gemischt und unter Luftausschluss im Vakuumtrockenschrank bei 200 °C in einem Rohr von 1 cm Durchmesser geschmolzen. Die erhaltene Polystyrolmasse zeigt gegenüber der ohne Aufheller hergestellten Masse einen starken optischen Aufhellereffekt.

Beispiel 12

Äquivalente Mengen (0,01 Mol) von 2,4,6-Trimethoxyphenyl-vinylketon und Phenylhydrazin werden in 50 ml 40%igem Äthanol 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die beim Abkühlen auskristallisierte Masse wird nach dem Filtern, Waschen und Umkristallisieren aus Äthanol in reinen weissen Kristallen vom Schmp. 149–150 °C erhalten. In organischen Lösungsmitteln zeigt das 1-Phenyl-3-(2'',4'',6''-trimethoxyphenyl)-2-pyrazolin eine blauviolette Fluoreszenz. In Benzol liegt das Absorptionsmaximum bei 300 nm, das Maximum der Fluoreszenz bei 430 nm. In Dimethylformamid liegen die entsprechenden Werte bei 296 und 437 nm.

Beispiel 13

Äquivalente Mengen (0,05 Mol) von β -Dimethylamino-2,6-dimethoxy-propiophenon-hydrochlorid werden mit Phenylhydrazin in 30 ml Äthanol und 45 ml Wasser, in dem 1 g NaOH gelöst ist, 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Die aus der erkaltenen Lösung auskristallisierte Masse wird aus verdünntem Äthanol umkristallisiert. Das 1-Phenyl-3-(2'',6''-dimethoxyphenyl)-2-pyrazolin, Schmp. 130–131 °C, kristallisiert in beige-weißen Nadeln. Ihre organischen Lösungen zeigen noch bei Konzentrationen von 0,1 Molarität eine starke violette Fluoreszenz.

1 g dieses optischen Aufhellers wird in 100 ml Dimethylformamid gelöst und 3 ml dieser Lösung zu einer aufhellerfreien Waschlösung von 100 ml folgender Zusammensetzung gegeben:

14 % Natriumalkylbenzolsulfonat
3,7% Talgseife (88%ig)
50 1,1% Cocosseife (81%ig)
4,0% Talgfettalkohol
40,0% Natriumtripolyphosphat
18,0% Natriumperborat
4,0% Relatin 215 A
8,0% Natriumdisilikat
6,5% Natriumsulfat.

Die wässrige Dispersion mit dem optischen Aufheller wird auf 60 °C erwärmt. Danach wird bei dieser Temperatur ein ca. 3 g schweres Nylongewebe für eine Zeit von 20 Minuten hingehängt. Das Gewebe wird anschliessend 2 Minuten in kaltem Wasser gespült und danach bei 50 °C eine halbe Stunde im Trockenschrank getrocknet. Das so behandelte Nylongewebe zeigt gegenüber dem unbehandelten Gewebe einen deutlichen Aufhellungseffekt.

Beispiel 14

Äquivalente Mengen (0,01 Mol) von β -Dimethylamino-2,5-dimethoxy-propiophenon-hydrochlorid werden mit 2,6-

Dimethylphenylhydrazin-hydrochlorid in 30 ml 50%igem Äthanol 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Benzol an Aluminiumoxyd neutral chromatographiert.

Die erste stark fluoreszierende Fraktion enthält das 1-(2',6'-Dimethylphenyl)-3-(2'',5''-dimethoxyphenyl)-

2-pyrazolin,
das umkristallisiert aus Propanol bei 82 °C schmilzt.

Ein nach dem in Beispiel 13 beschriebenen Verfahren mit diesem Aufheller behandeltes Gewebe zeigt gegenüber dem in 5 derselben Waschlösung ohne diesen Aufheller behandelten Vergleichsgewebe einen starken Aufhelleffekt.