



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 D 231/06  
D 06 L 3/12  
C 09 K 11/06  
G 01 T 1/164



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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

624 940

⑳ Gesuchsnummer: 8671/76

㉔ Anmeldungsdatum: 06.07.1976

㉓ Priorität(en): 15.07.1975 DE 2531495

㉔ Patent erteilt: 31.08.1981

④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 31.08.1981

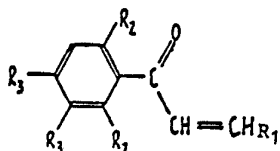
⑦③ Inhaber:  
Kernforschungszentrum Karlsruhe Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung, Karlsruhe 1 (DE)

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

⑦④ Vertreter:  
Max Kieser, Zürich

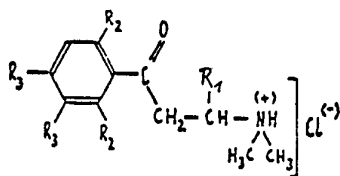
⑤④ Verfahren zur Herstellung von Pyrazolinverbindungen und Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten Verbindungen.

⑤⑦ Pyrazolinverbindungen der Formel I werden hergestellt durch Umsetzung eines Phenylvinylketons der Formel



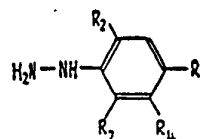
II

bzw. eines Dimethylamino-propiophenon-hydrochlorids der Formel



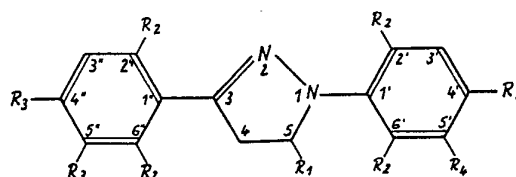
III

mit einem Phenylhydrazin der Formel



IV

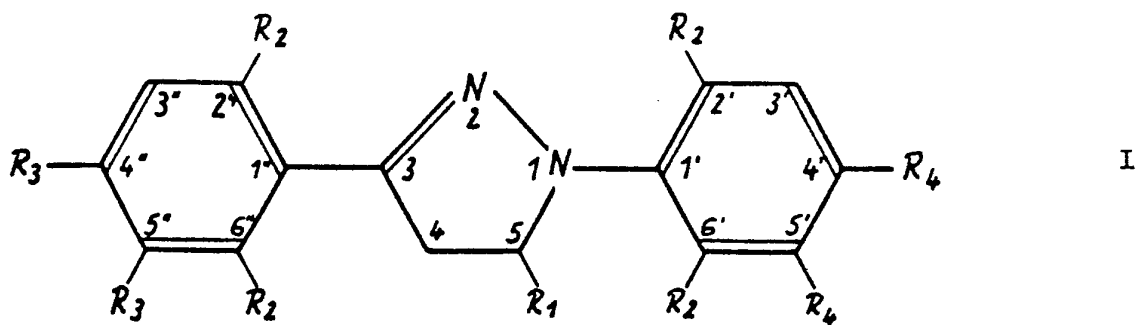
Die Bedeutung der einzelnen Symbole ist dem Anspruch 1 zu entnehmen. Die Verbindungen mit den genannten Substituenten in 2',6'-Stellung und/oder in 2'',6''-Stellung haben folgende Eigenschaften: ungewöhnlich grosse Stokes'sche Verschiebungen ohne Änderung des Frequenzbereiches und der Intensität der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



I

## PATENTANSPRÜCHE

## 1. Verfahren zur Herstellung von Pyrazolinverbindungen der Formel



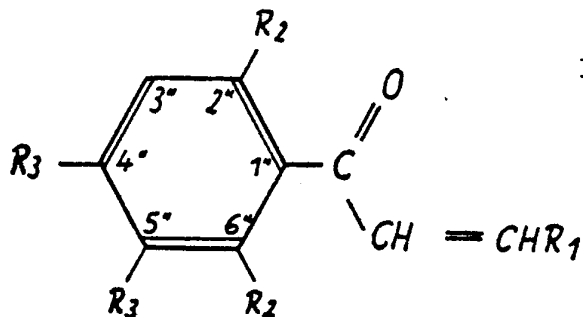
worin

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

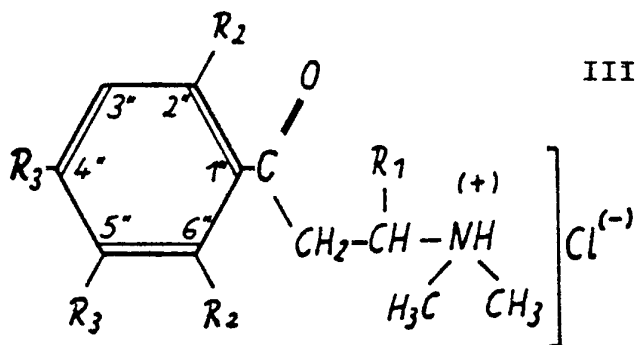
$R_2$  ein Wasserstoffatom oder ein Hydroxyl-, Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Methoxy- oder Äthoxy-Radikal oder ein Chlor- oder Brom-Atom,

$R_3$  ein Wasserstoffatom oder ein Hydroxyl-, Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Methoxy-, Äthoxy-, Phenoxy-, Naphthoxy-,  $\text{SCH}_3$ -,  $\text{SC}_6\text{H}_5$ -,  $\text{C}_6\text{H}_5$ -,  $\text{NHCOCH}_3$ -Radikal oder ein Chlor- oder Brom-Atom oder, ausschliesslich in 4''- oder 5''-Stellung ein  $\text{CF}_3$ -Radikal,

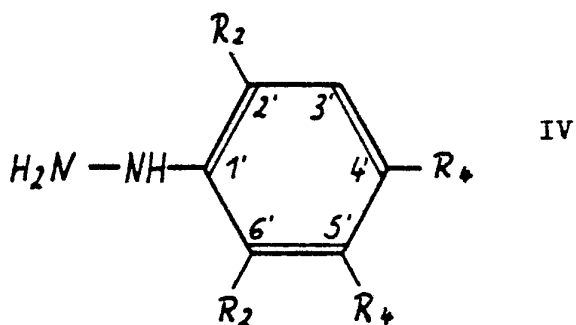
$R_4$  ein Wasserstoffatom oder ein  $\text{CN}$ -,  $\text{CONH}_2$ -,  $\text{COCH}_3$ -,  $\text{CF}_3$ -,  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ -,  $\text{COOCH}_3$ -,  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ -,  $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Radikal oder ein Fluor-, Chlor- oder Brom-Atom oder ein  $\text{SO}_2$ -( $\text{CH}_2$ ) $_n$ - $\text{SO}_3\text{H}$ -,  $\text{SO}_2$ -NH-( $\text{CH}_2$ ) $_n$ - $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$  [ $\text{Cl}^-$ - oder  $\text{SO}_2$ -NH-( $\text{CH}_2$ ) $_n$ - $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ ]  $\text{Br}^-$ -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



oder eines Dimethylamino-propiophenon-hydrochlorids der Formel



mit einem Phenylhydrazin der Formel



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.

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.

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.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste  $R_2$  bzw.  $R_3$  in 2'',5''-Stellung  $\text{OCH}_3$ -Radikale und die Reste  $R_2$  in 2',6'-Stellung  $\text{CH}_3$ -Radikale bedeuten.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste  $R_2$  in 2'',6''-Stellung  $\text{CH}_3$ -Radikale, die Reste  $R_3$  in 4''-Stellung ein Chloratom und der Rest  $R_4$  in 4'-Stellung  $\text{SO}_2\text{NH}_2$  bedeuten.

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

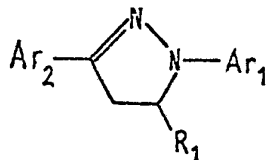
8. Verwendung gemäss Patentanspruch 7 als optische Aufheller.

9. Verwendung gemäss Patentanspruch 7 als Szintillator-Substanzen.

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.

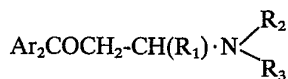
In der DE-PS 919 411, ausgegeben am 21. 10. 1954, ist beispielsweise ein Verfahren zur Herstellung von arylsubstituierten Pyrazolinverbindungen der allgemeinen Formel



in der  $Ar_1$  ein aromatischer Rest, der eine Sulfonsäuregruppe enthält,  $Ar_2$  ein aromatischer Rest und  $R_1$  ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe ist, offenbart. In dieser Patentschrift heisst es, dass  $Ar_1$  und  $Ar_2$  z. B. Phenyl-, Diphenyl-, Diphenyläther- oder Naphthalin- oder entsprechend substituierte Gruppen und  $R_1$  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

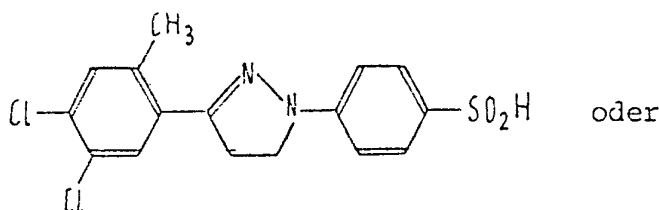
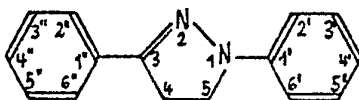


oder eine entsprechende Dialkylamin-Additionsverbindung der allgemeinen Formel

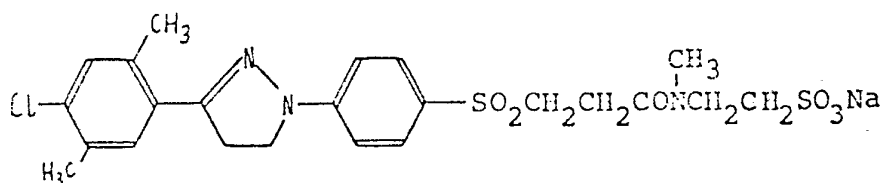


in der  $R_2$  und  $R_3$  Alkylgruppen sind, mit einer Arylhydrazin-sulfonsäure kondensiert wird. Die Reaktion wird vorzugsweise in wässriger alkalischer Lösung ausgeführt, wobei mildes Alkali, z. B. Alkalicarbonat oder Alkaliacetat, bevorzugt wird.

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



oder

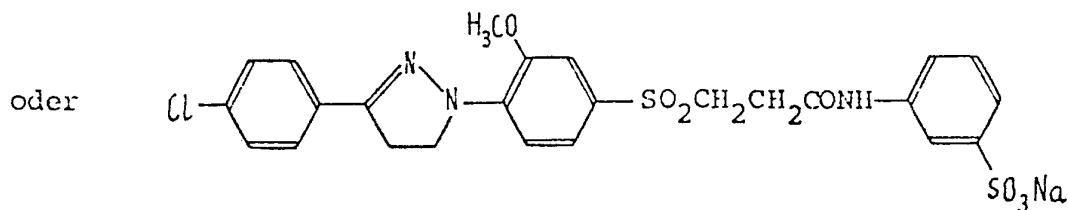


genannt, die substituiert sind entweder in 5- und 4'-Stellung, oder in 5- und 5'-Stellung, oder nur in 4'-Stellung, oder in 4'- und 4''-Stellung, 5-, 4'- und 4''-Stellung, 5-, 5'- und 4''-Stellung, 5-, 4'- und 5'-Stellung, 5-, 2'- und 4'-Stellung, 5-, 2', 4'- und 5'-Stellung.

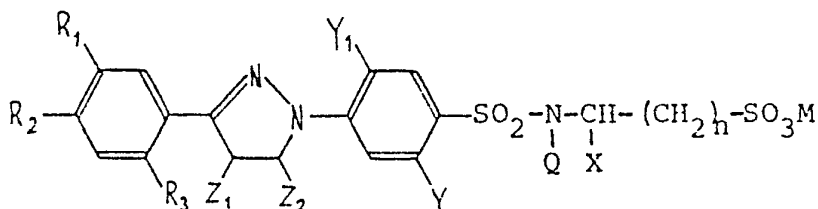
In der DE-PS 1 080 963, ausgegeben am 20. 10. 1960, ist die Verwendung von 1,3-Diaryl- bzw. 1,3,5-Triaryl-pyrazolinen, die mindestens eine Sulfonamidgruppe enthalten, als Aufhellungsmittel, z. B. für Textilmaterialien, Papier, Leder, Seifen, synthetische Fasern und in Kombination mit Waschmitteln, unter 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- $\Delta^2$ -pyrazoline als optische Aufhellungsmittel» (Angewandte Chemie, 78. Jahrgang 1966, Nr. 16, Seiten 769 bis 774) werden Di- und Triaryl- $\Delta^2$ -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 beobachtet 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, Y<sub>1</sub> Wasserstoff, Fluor oder Chlor, R<sub>1</sub> Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R<sub>2</sub> Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R<sub>3</sub> Wasserstoff, Fluor, Chlor, Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit Z<sub>1</sub> einen Äthylenrest, Z<sub>1</sub> Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit R<sub>3</sub> einen Äthylenrest und Z<sub>2</sub> 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. überkompensiert, 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 Weissstones kann nur durch Verminderung der Aufhellerkonzentration kompensiert werden. Die Konzentrationserniedrigung 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 Zähl- ausbeute wird hierdurch in unerwünschtem Masse reduziert.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, Strahlen- 25 umwandler-Substanzen mit besseren physikalischen Eigenschaften 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<sub>F</sub> 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 40 Fluoreszenzquantenausbeute Q<sub>F</sub> und damit die hohe Zähl- ausbeute innerhalb des für die Szintillationsmessung gewünschten Bereiches beibehalten werden,

sowie ein Verfahren zur Herstellung solcher Strahlenum- 45 wandler-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.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass sich bei 50 den als erfolgreiche optische Aufheller eingesetzten Di- und Triarylpyrazolinen durch Einbau geeigneter sterischer Gruppen zusammen mit ausgewählten Substituenten ungewöhnlich grosse Stokesche Verschiebungen erreichen lassen, ohne dass 55 sich der Frequenzbereich und die Intensität der Fluoreszenz- emission ändert.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss durch das im kenn- zeichnenden Teil des Patentanspruches 1 angegebene Verfah- ren gelöst.

Vorteilhafte Ausbildungen des erfindungsgemässen Ver- 60 fahrens sind in den Patentansprüchen 2 bis 6 angegeben.

Zur Herstellung einer erfindungsgemässen Verbindung mit einem Substituenten R<sub>1</sub> in 5-Stellung des Pyrazolin-Ringes wird mit Vorteil ein Phenyl-vinylketon, bei welchem ein β- 65 ständiges Wasserstoffatom der Vinylkette durch einen Substituenten R<sub>1</sub> ersetzt ist, der die angegebene Bedeutung hat, oder ein β-Dimethylamino-propiphenon-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 Fluoreszenzeigenschaften 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-Diphe-

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 Aufhellersubstanz ein oder mehrere Substituenten eingeführt und wurde hierdurch eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach 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 Stokes-shift  $\Delta\lambda$  (das ist der Abstand des Absorptionsmaximums vom Fluoreszenzmaximum) praktisch unverändert liess oder nur gering veränderte, wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, wirkte die erfindungsgemässe gezielte Einführung der genannten Substituenten  $R_2$  sowie gegebenenfalls zusätzlich  $R_3$  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 gehörender Derivate sowie von 1,3,5-Triphenyl-2-pyrazolin

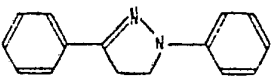
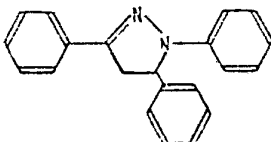
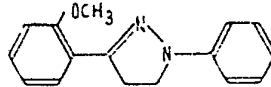
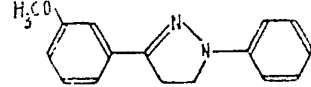
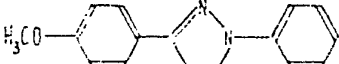
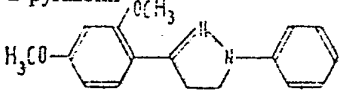
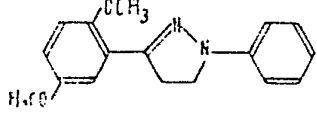
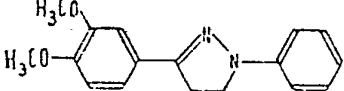
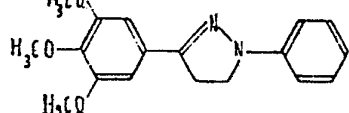
	Verbindung gelöst in Benzol	Absorpt.- Max. $\lambda_{A, \max.}$ [nm]	Fluoresz.- Max. <sup>1</sup> $\lambda_{E, \max.}$ [nm]	Stokes- shift <sup>1</sup> $\Delta\lambda$ [nm]	Quanten- Ausbeute <sup>1,2</sup> $Q_F$
A	1,3-Diphenyl-2-pyrazolin 	363	443	80	0,92
B	1,3,5-Triphenyl-2-pyrazolin 	362	445	83	0,90
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. $\lambda_{A, \max.}$ [nm]	Fluoresz.- Max. <sup>1</sup> $\lambda_{E, \max.}$ [nm]	Stokes- shift <sup>1</sup> $\Delta\lambda$ [nm]	Quanten- Ausbeute <sup>1,2</sup> $Q_F$
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

<sup>1</sup> korrigierte, absolute Fluoreszenzdaten

<sup>2</sup> 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 R<sub>2</sub>-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 R<sub>3</sub>-Resten mit Elektronendonator-Wirkung in p- und/oder m-Stellung des 3-Phenylringes sowie mit R<sub>4</sub>-Resten mit Elektronenacceptor-Wirkung in p- und/oder m-Stellung des 1-Phenylringes wird vorbestimmbar 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 erfindungsgemässen 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 40 vermittelt wird.

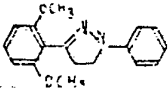
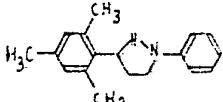
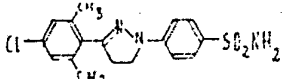
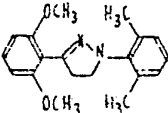
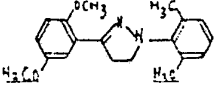
Während es zur Vermeidung einer Vergrünung wünschenswert ist, dass das Absorptionsmaximum etwa in den Bereich von 320 bis 350 nm zu liegen kommt, so dass die Verbindung die Eigenfarbe weiss zeigt, sollte das Fluoreszenzmaximum zwischen 420 und 440 nm liegen. Durch die Einführung von Substituenten mit Elektronenacceptor-Wirkung R<sub>4</sub> in den 1ständigen Phenylring eines mit R<sub>2</sub> 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:  
SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> > CN > SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> oder  
SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > CF<sub>3</sub> > COCH<sub>3</sub> > COOCH<sub>3</sub> > CONH<sub>2</sub> > 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	Absorptions- maximum $\lambda_{A, \max.}$ [nm]	Fluoreszenz- maximum $\lambda_{E, \max.}$ [nm]	Stokes- shift <sup>1</sup> $\Delta\lambda$ [nm]	Quanten- ausbeute <sup>1, 2</sup> $Q_F$
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

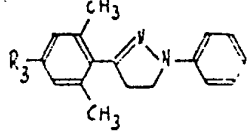

<sup>1</sup> korrigierte, absolute Fluoreszenzdaten

<sup>2</sup> 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 $\lambda_{A, \max.}$ [nm]	Fluoreszenzmaximum $\lambda_{E, \max.}$ [nm]	Stokesshift <sup>1</sup> $\Delta\lambda$ [nm]
				
6	$R_3 = \text{OCH}_3$	294	423	129
7	$R_3 = \text{CH}_3$	297	425	128
8	$R_3 = \text{Br}$	306	432	126
9	$R_3 =$ 	315	449	134

<sup>1</sup> korrigierte, absolute Fluoreszenzdaten

## Beispiel 10

Mir einigen nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Pyrazolin-Verbindungen wurden direkt in  $^{14}\text{C}$ -Toluol ( $0,03 \mu\text{Ci}$ ) Szintillationsmessungen durchgeführt. Die 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin-Derivate wurden dabei in  $10^{-2}$  molaren Konzentrationen angewendet. Gemessen wurden die Abklingzeiten  $\tau$  der sauerstofffreien und der sauerstoffhaltigen Lösungen, sowie die relativen Impulshöhen (RPH gegen den internen Gerätestandard und den Vergleichsszintillator,  $10^{-2}\text{M}$  2,5-Diphenyloxazol (PPO) mit ca.  $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$  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 erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Pyrazolin-Verbindungen damit verglichen. Die Messwerte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

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

Verbindungen	$\tau_0$ nsec	$\tau_1$ 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'-Dimethylphenyl)-3-(2'',5''-dimethoxyphenyl)-2-pyrazolin	3,31	2,95	1,12	98
1-(2',6'-Dimethylphenyl)-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

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

1,3,5-Triphenyl-2-pyrazolin

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

Die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten, die kurzen Abklingzeiten und die hohen relativen Impulsraten zeigen, dass die nach dem erfindungsgemässen 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 Stokesche 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 Szintillatorlösungen, 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  $50 \text{ cm}^3$  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  $95\text{--}96^\circ\text{C}$ . In Dimethylformamid ist die Stokesche Verschiebung grösser als im unpolaren Benzol (s. Tabelle 2). Das Absorptionsmaximum in Dimethylformamid liegt bei  $293 \text{ nm}$ , das Maximum der Fluoreszenz bei  $442 \text{ nm}$ . 1 g dieser Verbindung wird mit 100 g Polystyrol gut gemischt und unter Luftausschluss im Vakuumtrockenschrank bei  $200^\circ\text{C}$  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 Filtrieren, Waschen und Umkristallisieren aus Äthanol in reinen weissen Kristallen vom Schmp.  $149\text{--}150^\circ\text{C}$  erhalten. In organischen Lösungsmitteln zeigt das 1-Phenyl-3-(2'',4'',6''-trimethoxyphenyl)-2-pyrazolin eine blaviolette Fluoreszenz. In Benzol liegt das Absorptionsmaximum bei  $300 \text{ nm}$ , das Maximum der Fluoreszenz bei  $430 \text{ nm}$ . In Dimethylformamid liegen die entsprechenden Werte bei  $296$  und  $437 \text{ nm}$ .

## Beispiel 13

Äquivalente Mengen (0,05 Mol) von  $\beta$ -Dimethylamino-2,6-dimethoxy-propiphenon-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 erkalteten Lösung auskristallisierte Masse wird aus verdünntem Äthanol umkristallisiert. Das 1-Phenyl-3-(2'',6''-dimethoxyphenyl)-2-pyrazolin, Schmp.  $130\text{--}131^\circ\text{C}$ , 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)
- 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  $60^\circ\text{C}$  erwärmt. Danach wird bei dieser Temperatur ein ca. 3 g schweres Nylongewebe für eine Zeit von 20 Minuten hineingegeben. Das Gewebe wird anschliessend 2 Minuten in kaltem Wasser gespült und danach bei  $50^\circ\text{C}$  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  $\beta$ -Dimethylamino-2,5-dimethoxy-propiphenon-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 derselben Waschlösung ohne diesen Aufheller behandelten Vergleichsgewebe einen starken Aufhelleffekt.