



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 D 413/00
C 08 K 5/45
D 01 F 1/10
D 06 L 3/12

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **AUSLEGESCHRIFT** A3

⑪

623 704 G

②① Gesuchsnummer: 14051/76

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

②② Anmeldungsdatum: 08.11.1976

⑦② Erfinder:
Dr. Günter Prossel, Kelkheim (DE)
Dr. Rüdiger Erckel, Lorsbach (DE)
Dr. Erich Schinzel, Hofheim (DE)
Dr. Dieter Günther, Kelkheim (DE)
Günther Rösch, Altenhain (DE)

④② Gesuch
bekanntgemacht: 30.06.1981

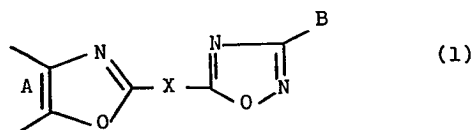
⑦④ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

④④ Auslegeschrift
veröffentlicht: 30.06.1981

⑤⑥ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤④ **Verfahren zur Herstellung neuer 1,2,4-Oxadiazolderivate und deren Verwendung als optische Aufheller.**

⑤⑦ Neue Verbindungen der Formel 1



werden durch Umsetzung von einem Mol eines entsprechenden Carbonsäurechlorids mit einem Mol Amidoxim hergestellt. Vorzugsweise arbeitet man in Gegenwart eines säurebindenden Mittels in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 20 und 200°C. Die Symbole in der Formel 1 haben die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung.

Die neuen Verbindungen der Formel 1 sind aufgrund ihres Fluoreszenzvermögens zum optischen Aufhellen von synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen makromolekularen Materialien geeignet.



Bundesanmt für geistiges Eigentum
Office fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellettuale

RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

14 051/76

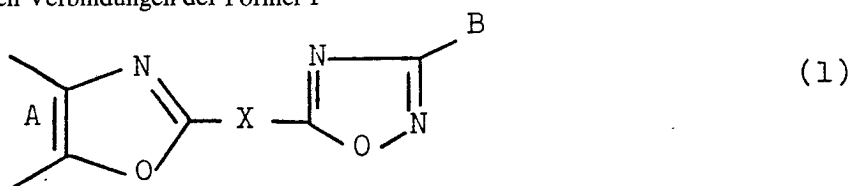
I.I.B. Nr.:

HO 12 379

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 con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
A	<u>FR - A - 1 539 827 (CIBA)</u> * Resumée A; Seite 4, linke Spalte 2 und 3; Absatz *	8
	<u>DT - A - 1 770 875 (OSAKA SEIKA KOGYO K.K.)</u> * Patentanspruch 1; Seite 3, 2. Absatz; Seite 41,43,45,49,51,53 *	8
	<u>FR - A - 2 069 777 (BASF)</u> * Patentansprüche 1,3,5 * -----	5,8
Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL. ²) C 07 D 413/06 C 07 D 413/10 D 06 L 3/12		
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 Erfindung 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		
Etendue de la recherche/Umfang der Recherche		
Revendications ayant fait l'objet de recherches Recherchierte Patentansprüche: 1-9 Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches Nicht recherchierte Patentansprüche: Raison: Grund:		
Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche		Examineur I.I.B./I.I.B. Prüfer
27.7.1977		

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von neuen Verbindungen der Formel 1

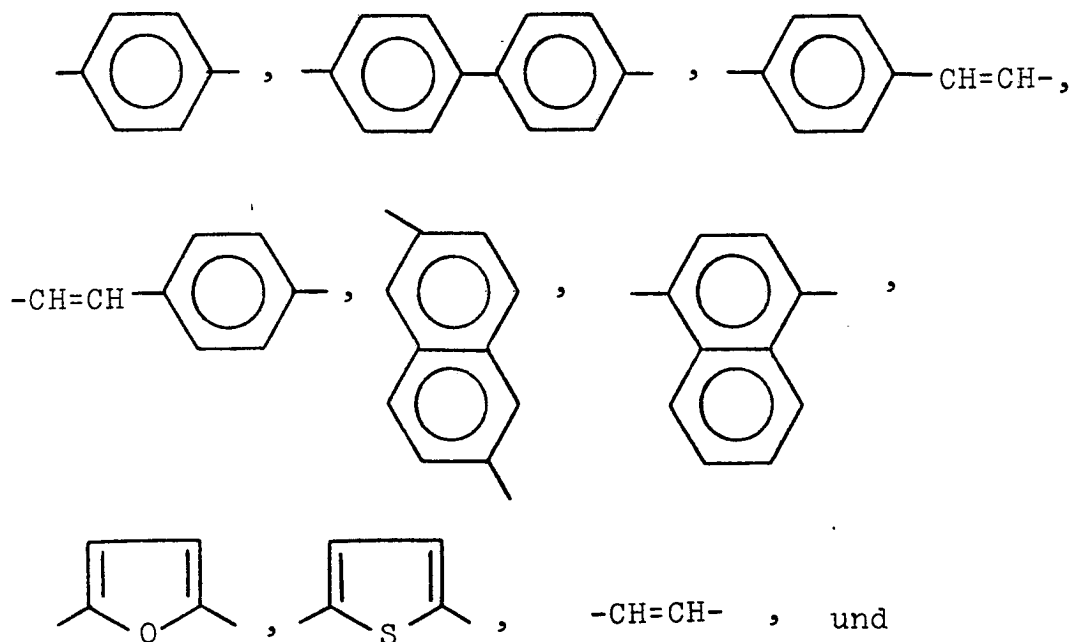


mit der Bedeutung von

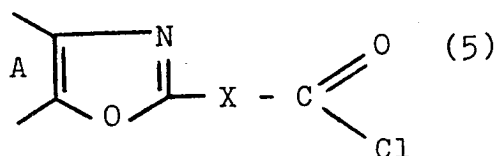
A ein aromatisches ein- oder zweikerniges Ringsystem,

10 das mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen mit dem Oxazolring kondensiert ist,

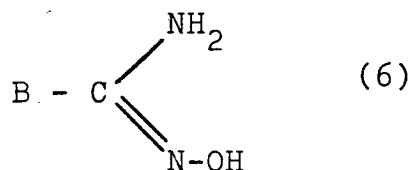
X einen der folgenden zweiwertigen Reste



B eine geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol eines Carbonsäurechlorids der Formel 5

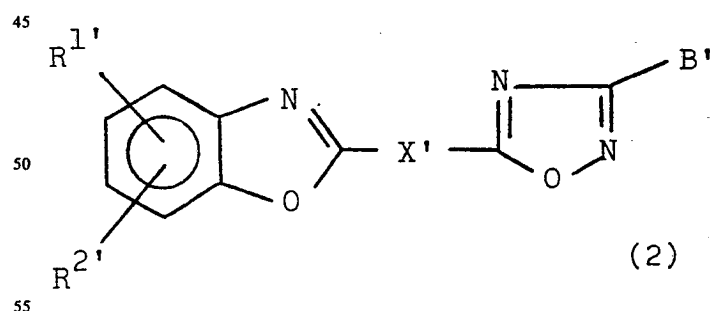


mit 1 Mol eines Amidoxims der Formel 6

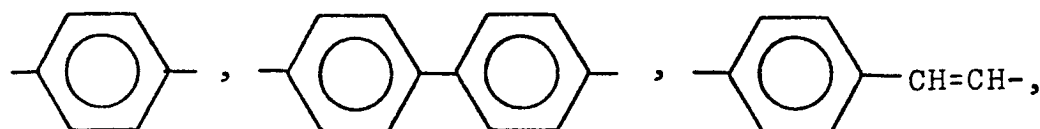


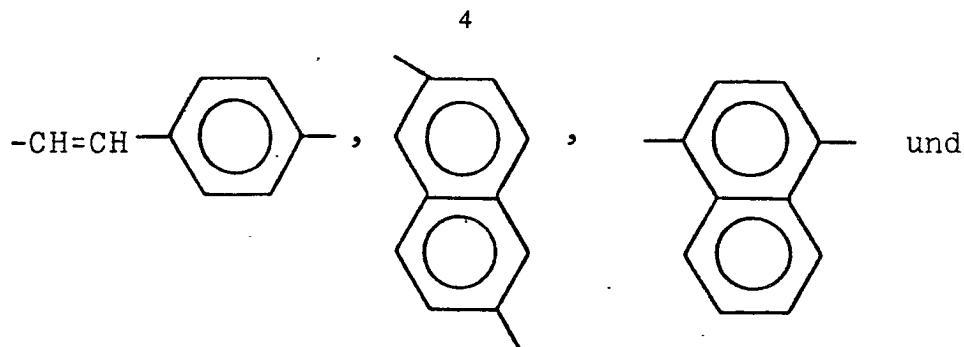
oder dessen Salz umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel 2



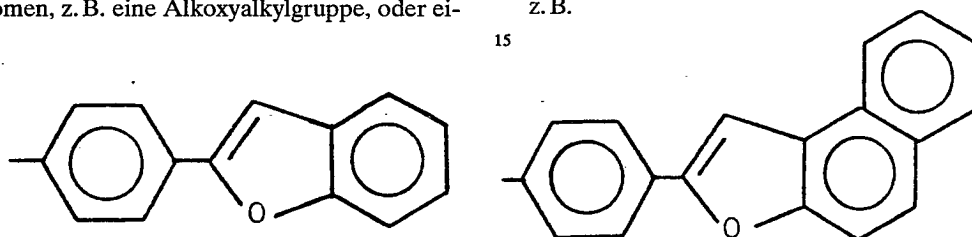
herstellt, worin R^{1'} und R^{2'} H, niedere Alkyl-, niedere Alkoxygruppen, Halogenatome, gegebenenfalls substituierte Phenylgruppen, Carboxy-, Cyan-, Carbonamido-, Mono- oder Dialkylcarbonamido- oder Carboalkoxygruppen oder R^{1'} und R^{2'} gemeinsam einen ankondensierten Benzolkern, X' die folgenden zweiwertigen Reste





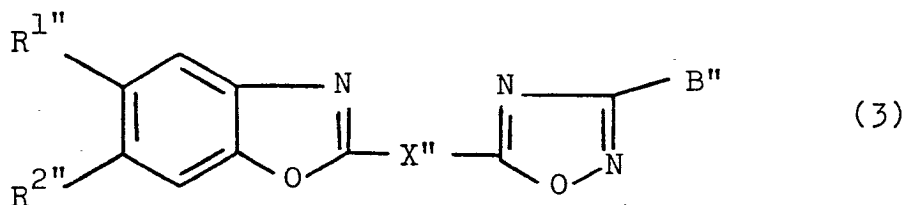
B' eine niedere, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, z. B. eine Alkoxyalkylgruppe, oder ei-

nen gegebenenfalls nichtchromophor substituierten Phenylrest, z. B.

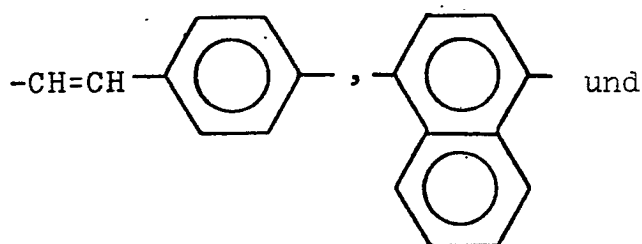
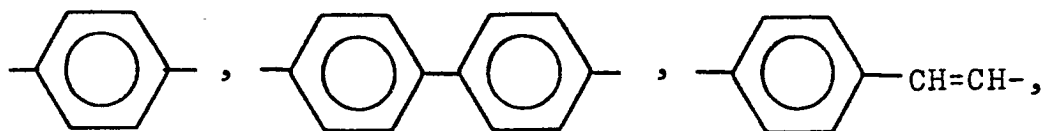


bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel 3

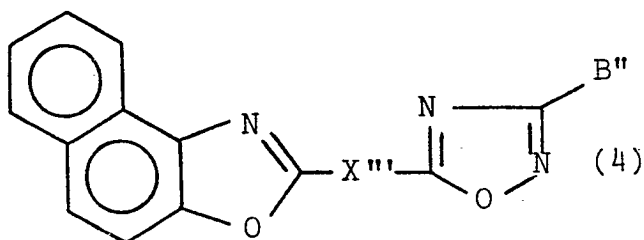


herstellt, worin R^{1''} und R^{2''} ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxygruppe, ein Halogenatom, X'' die folgenden zweiwertigen Brückenglieder



B'' eine C₁-C₆-Alkyl-, Alkoxy-alkyl(C₁-C₄-), Phenyl-, C₁-C₄-Alkylphenyl-, Halogenphenyl- oder C₁-C₄-Carboalkoxyphenylgruppen bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel 4



herstellt, worin X''' Phenylen oder Biphenylylen bedeutet und B'' die unter Anspruch 3 genannte Bedeutung hat.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart eines säurebindenden Mittels in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 20 bis 200° C, bevorzugt bei 160 bis 180° C, umsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als inerte Lösungsmittel o-Dichlorbenzol, Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon verwendet.

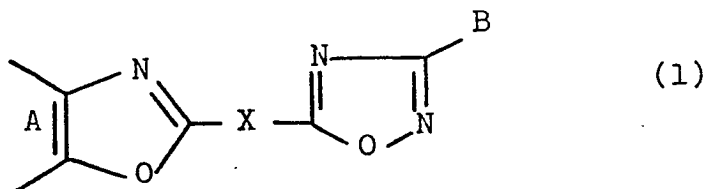
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als säurebindende Mittel tertiäre aliphatische Amine verwendet.

8. Verwendung der Verbindungen der Formel 1, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1, als optische Aufheller.

9. Verwendung nach Anspruch 8 zum optischen Aufhellen für Polyester.

Aus der FR-PS 1 539 827 und der DE-OS 1 770 875 sind bereits optische Aufheller bekannt, die eine 1,3,4-Oxadiazolgruppe als Mittelkomponente enthalten. Diese 1,3,4-Oxadiazolgruppe verlängert jedoch aufgrund ihrer Anordnung der beiden Doppelbindungen die Konjugation des gesamten Moleküls. Daraus resultieren in vielen Fällen für optische Aufheller unzureichende optische Eigenschaften dieser Verbindungen.

Es wurden nun neue 1,2,4-Oxadiazole der Formel 1

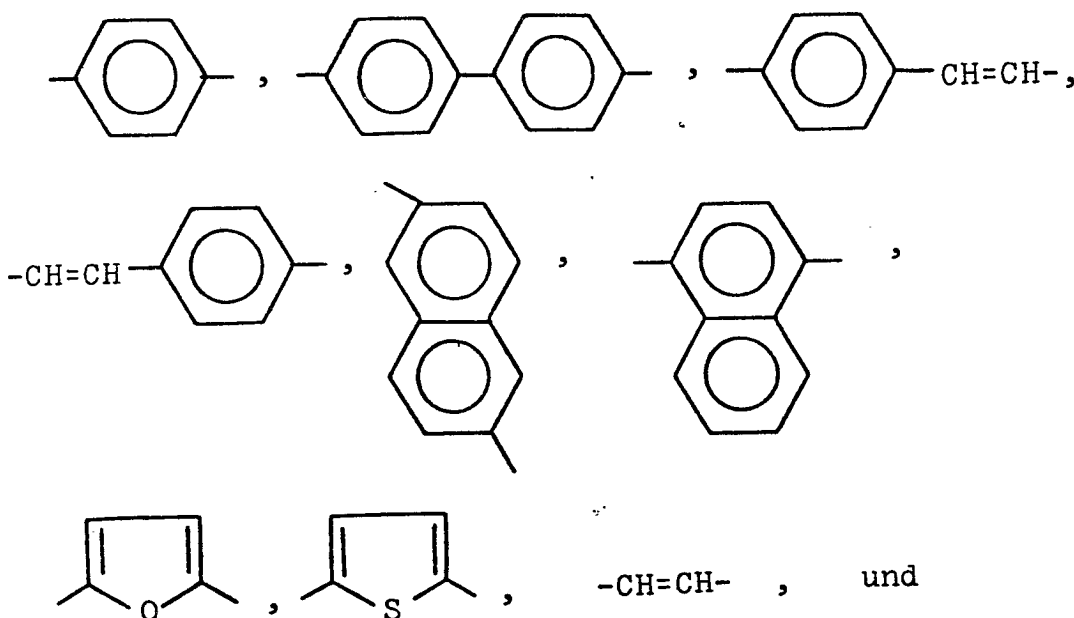


gefunden, die in 5-Stellung über verschiedene Brückenglieder X mit Benzoxazolgruppen verbunden sind. Diese neuen 1,2,4-Oxadiazole sind farblos bis schwach gelb gefärbt, haben in dem Bereich von 410 bis 450 nm ihr Fluoreszenzmaximum und eignen sich gut als optische Aufheller für hochmolekulare organische Substrate.

In der Formel 1 bedeuten:

A ein aromatisches ein- oder zweikerniges Ringsystem, das mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen mit dem Oxazolring kondensiert ist,

X einen der folgenden zweiwertigen Reste



B eine geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe.

An das aromatische Ringsystem A können nichtchromophore Substituenten gebunden sein, nämlich vorzugsweise niedere Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryl-, vorzugsweise Phenyl-, Carboxy-, Cyan-, Carbonamido-, Mono- oder Dialkylcarbonamido- oder Carboalkoxy-, Sulfo-, Sulfonsäureester- oder Sulfonamidgruppen, Acyl-, Acylamino- oder Sulfonylgruppen sowie Halogenatome. Von den genannten Gruppen können auch mehrere gleichzeitig, die untereinander gleich oder verschieden sind, an A gebunden sein.

Der im Zusammenhang mit aliphatischen Resten verwendete Ausdruck «nieder» soll Gruppen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen bezeichnen.

Bei der unter A angegebenen Definition ist unter Carboxygruppe auch deren Salze mit farblosen Kationen zu verstehen, wobei Alkalimetall- oder Ammoniumionen bevorzugt sind. Unter Carbonsäureestergruppen sind insbesondere solche der Formel COOR^1 zu verstehen, in welcher R^1 einen Phenylrest oder eine gegebenenfalls verzweigte niedere Alkylgruppe dar-

stellt, wobei diese Reste weitere Substituenten, wie eine vorzugsweise niedermolekulare Dialkylamino-, Trialkylammonium- oder Alkoxygruppe enthalten können. Unter einer Carbonsäureamidgruppe ist insbesondere eine solche der Formel CONR^2R^3 zu verstehen, in welcher die Reste R^2 und R^3 Wasserstoffatome oder niedere, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen bedeuten, die auch gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen hydroaromatischen Ring bilden können, ferner Säurehydrazide der Formel $\text{CONHNR}^2\text{R}^3$, in welcher R^2 und R^3 die obengenannten Bedeutungen haben, und die analogen Thioderivate.

Unter einer Sulfogruppe sind – in Analogie zu den vorstehenden Ausführungen – auch die Salze mit farblosen Kationen, vorzugsweise Alkalimetall- oder Ammoniumionen, zu verstehen. Unter Sulfonsäureestergruppe ist insbesondere eine solche der Formel SO_2OR^1 zu verstehen, in der R^1 die oben angegebene Bedeutung hat, und unter Sulfonsäureamidgruppe eine solche der Formel $\text{SO}_2\text{NR}^2\text{R}^3$, in welcher R^2 und R^3 die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben.

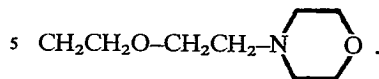
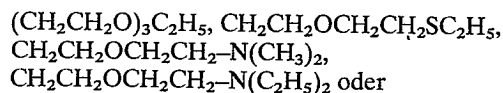
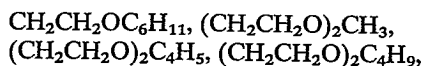
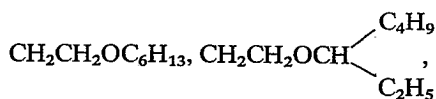
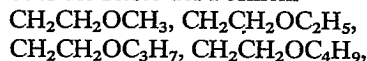
Unter einer Acylgruppe ist insbesondere eine solche der Formel COR^4 zu verstehen, in welcher R^4 für einen gegebene-

nenfalls substituierten, vorzugsweise niederen Alkylrest oder Phenylrest steht.

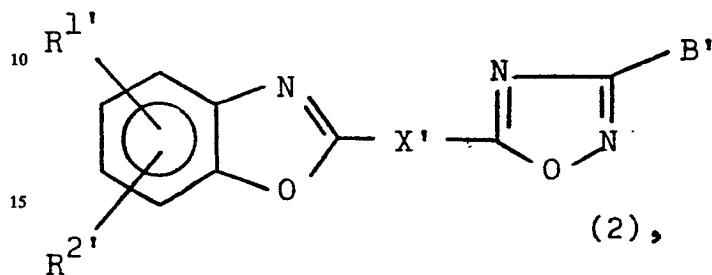
Unter Sulfonylrest ist insbesondere ein solcher der Formel SO_2R^5 zu verstehen, in welcher R^5 für eine gegebenenfalls substituierte niedere Alkyl- oder Phenylgruppe steht, wobei diese Gruppe als Substituenten bevorzugt eine niedere Dialkylamino-, Trialkylammonium-, Acylamino- oder Sulfogruppe enthalten können.

Unter den für B angegebenen Definitionen sind im einzelnen zu verstehen:

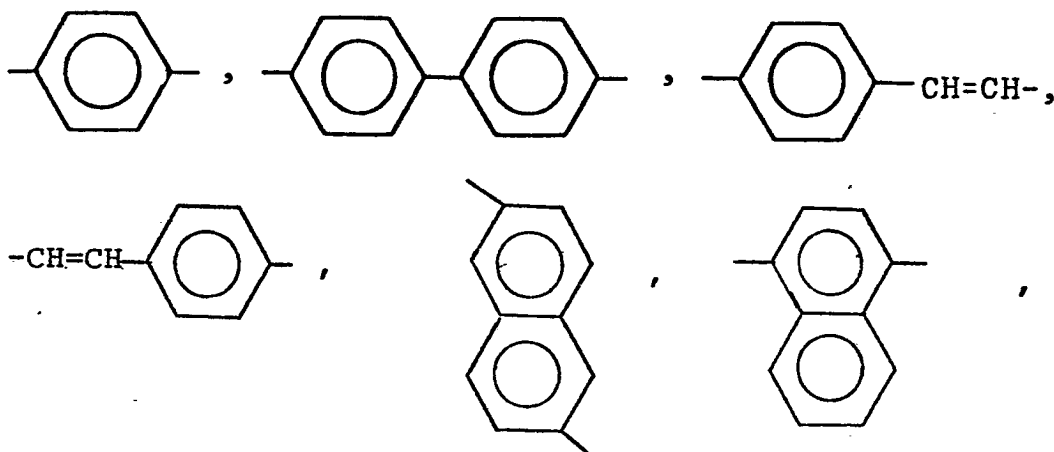
Methyl, Äthyl, n- oder i-Propyl, n- oder i-Butyl, Pentyl, β -Chloräthyl, β -Dimethyl- oder β -Diäthylaminoäthyl, N- β -Morpholinoäthyl, N- β -Piperidinoäthyl, N- β -(N'-Methylpiperazino)-äthyl, Benzyl, Phenoxyethyl, β -Phenoxyäthyl, β -Chlorphenoxyäthyl, β -Äthylmercaptoäthyl, β -Phenylmercaptoäthyl, oder die Reste der Formeln



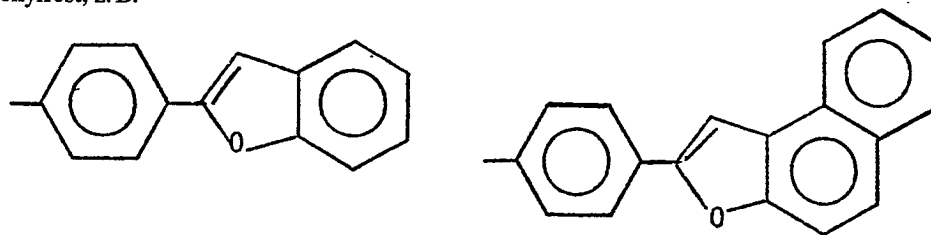
Bevorzugt sind die Verbindungen der Formel 2



worin $\text{R}^{1'}$ und $\text{R}^{2'}$ H, niedere Alkyl-, niedere Alkoxygruppen, Halogenatome, gegebenenfalls substituierte Phenylgruppen, Carboxy-, Cyan-, Carbonamido-, Mono- oder Dialkylcarbonamido- oder Carboalkoxygruppen oder $\text{R}^{1'}$ und $\text{R}^{2'}$ gemeinsam einen ankondensierten Benzolkern, X' die folgenden zweiwertigen Reste

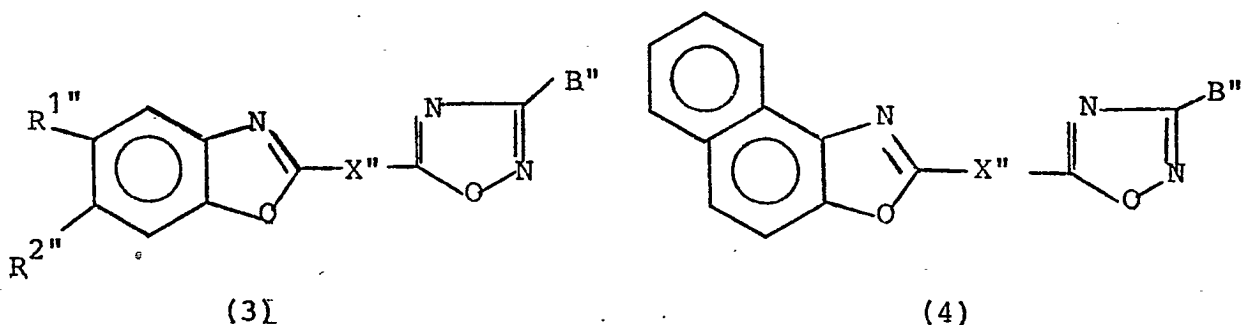


und B' eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, eine Alkoxyalkylgruppe oder einen gegebenenfalls nichtchromophor substituierten Phenylrest, z. B.



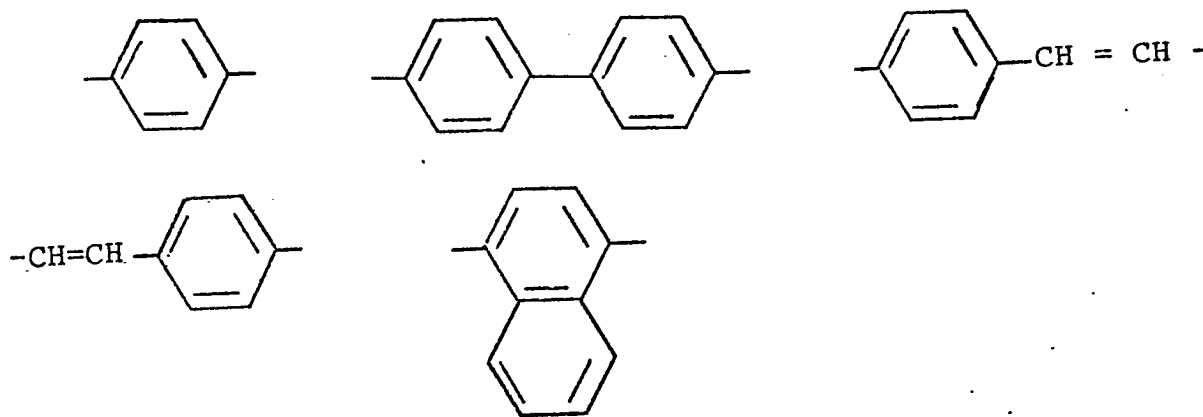
bedeuten.

Von besonderem Interesse sind die Verbindungen der Formeln (3) und (4)



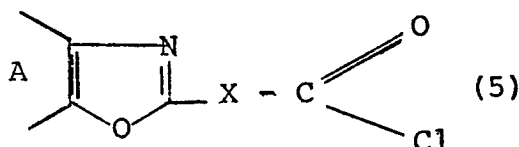
worin $\text{R}^{1''}$ und $\text{R}^{2''}$ ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_4 -Alkyl-, C_1 - C_4 -Alkoxygruppe, ein Halogenatom sind,

X'' die folgenden zweiwertigen Brückenglieder

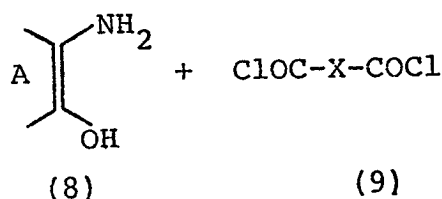
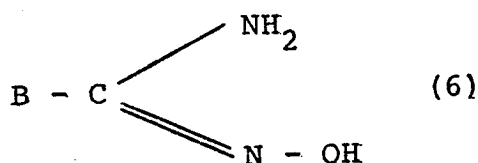


und B'' eine C₁-C₆-Alkyl-, Alkoxyalkyl(C₁-C₄)-, Phenyl-, C₁-C₄-Alkylphenyl-, Halogenphenyl- oder C₁-C₄-Carboalkoxyphenylgruppe bedeuten.

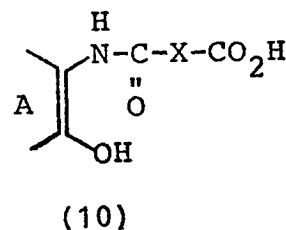
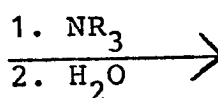
Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol eines Carbonsäurechlorids der Formel (5)



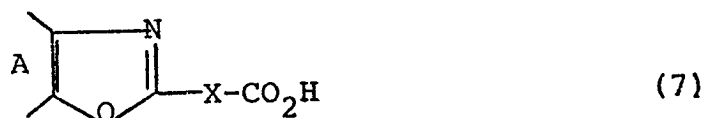
mit 1 Mol eines Amidoxims der Formel (6)



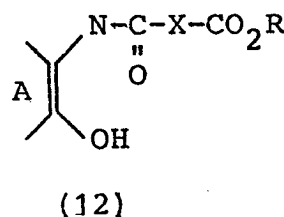
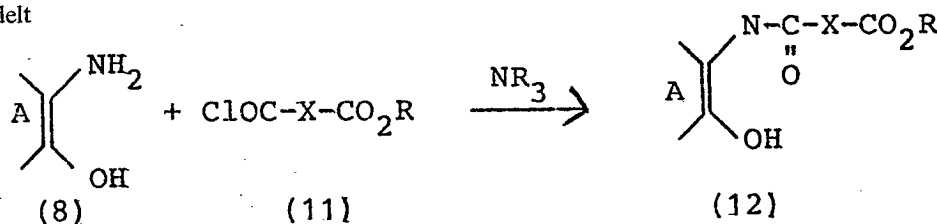
(9)



die dann unter den üblichen Bedingungen, sauer katalysiert, durch Erhitzen in inerten organischen Lösungsmitteln bei 100 bis 300° C zu (7) cyclisiert werden.



2. Die aus den Diestern RO₂C-X-CO₂R durch partielle Verseifung hergestellten Halbestere werden in die Säurechloride (11) umgewandelt



oder dessen Salz umsetzt, vorzugsweise in Gegenwart eines säurebindenden Mittels in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 20 bis 200° C, bevorzugt bei 160 bis 180° C, wobei in den Formeln (5) und (6) A, B und X die unter Formel (1) angegebene Bedeutung haben.

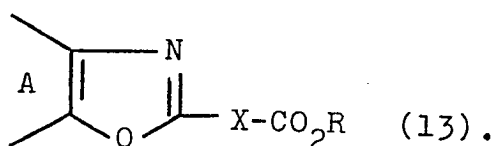
Als Lösungsmittel für die Reaktion eignen sich z. B. Äthylchlorid, Chlorbenzol, Di- oder Trichlorbenzol und insbesondere Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Nitrobenzol. Säurebindende Mittel sind beispielsweise Na₂CO₃, K₂CO₃ oder tert.-Amine. Nach ein- bis zweistündiger Reaktionszeit entstehen unter Abspaltung von HCl und H₂O direkt die Verbindungen der Formel (1), die beim Abkühlen des Reaktionsgemisches in guter Ausbeute und nahezu rein auskristallisieren.

Die Ausgangsstoffe der Formeln (5) und (6) sind bekannt oder werden in Analogie zu an sich bekannten Verfahren hergestellt.

So erhält man die den Säurechloriden (5) entsprechenden Carbonsäuren (7) folgendermassen:

1. Die aus den Dicarbonsäuren HO₂C-X-CO₂H erhaltenen Säurechloride (9) werden mit den Aminophenolen (8) zu den Monoacylaminoverbindungen (10) umgesetzt,

welche durch Kondensation mit den o-Aminophenolen (8) die Acylaminoverbindungen (12) ergeben, aus denen durch Was-
serabspaltung in der üblichen Weise die Benzoxazol-Carbon-
säureester (13) entstehen, die dann zu (7) verseift werden.



Die Herstellung der Verbindungen der Formel (6) erfolgt vorteilhaft durch Reaktion der Cyanverbindungen B-CN mit Hydroxylaminhydrochlorid in Äthanol/Wasser bei 80° C. Anschliessend werden die Basen (6) durch Zugaben von Soda freigesetzt und in reiner Form abfiltriert [Chem. Rev. 62 (1962), 155].

An den Reaktionsprodukten der vorstehenden Verfahren können noch weitere an sich bekannte Umwandlungen vorgenommen werden. Zum Beispiel Sulfonierungen mit sulfonierenden Mitteln, wie beispielsweise H₂SO₄, Gemischen aus H₂SO₄ und SO₃ oder Chlorsulfonsäure, ausserdem solche Umwandlungen, die beispielsweise ausgehend von sulfo- oder carboxy-haltigen Molekülen zu Verbindungen, deren Salzen, zu Carboxy-, Cyan-, Carbonamido-, Mono- oder Dialkylcarbonamido- oder Carboalkoxygruppen, Sulfonsäureester- oder Sulfonamidogruppen führen bzw. die Umwandlungen solcher Gruppen in andere Gruppen dieser Art oder in die freien Säuren. Weiterhin können z. B. auch in bekannter Weise Chlormethylgruppen eingeführt oder Methylgruppen oxydiert werden. Ebenso gelingen Halogenierungen und weitere Umsetzungen der eingeführten Halogenatome, so z. B. der Austausch von Chlor oder Brom gegen die C≡N-Gruppe oder Amin-Funktion.

Die neuen Verbindungen 1 haben aufgrund ihres Fluoreszenzvermögens ein weites Anwendungsgebiet. Vor allem dienen sie zum optischen Aufhellen der verschiedensten synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen hochmolekularen Materialien.

Unter synthetischen organischen hochmolekularen Materialien sind Polymerisations-, Polykondensations- und Polyadditionsprodukte sowie deren Nachbehandlungsprodukte zu verstehen, z. B.:

Polymerisate auf Basis von α,β-ungesättigten Carbonsäuren, von Olefin-Kohlenwasserstoffen oder von halogenierten Kohlenwasserstoffen (wie Polyolefine, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyacrylnitril u. a.),

Polykondensate auf Basis bi- oder polyfunktioneller Verbindungen mit kondensationsfähigen Gruppen, deren Homo- und Mischkondensationsprodukte (wie Polyester, Polyamide, Maleinatharze, Polycarbonate, Siliconharze u. a.),

Polyadditionsprodukte, wie z. B. vernetzte oder unvernetzte Polyurethane sowie Epoxydharze.

Als halbsynthetische organische Materialien seien z. B. Celluloseester und -äther, Nitrocellulose, regenerierte Cellulose und Kunststoffe auf Casein-Basis genannte.

Optische aufhellbare natürliche Materialien sind z. B. Proteinmaterialien, wie Wolle, Seide und Leder; Cellulosematerialien wie Baumwolle, Papier, Holzmassen in feiner Verteilung; ferner Kautschuk, Guttapercha oder Balata.

Die optisch aufzuhellenden organischen Materialien können in den verschiedensten Verarbeitungszuständen (Rohstoffe, Halbfabrikate oder Fertigfabrikate) und Aggregatzuständen vorliegen, z. B. als Platten, Blätter, Formkörper, Schnitzel, Granulate, Schaumstoffe, Filme, Folien, Lacke, Bänder; Fäden, Fasern z. B. in Form von endlosen Fäden, Stapelfasern, Flocken, Garnen, Strangwaren, Zwirnen, Faservliesen, Filzen, Watten, textilen Geweben, Verbundstoffen und Gewirken;

weiterhin auch als Pulver, Kitte, Pasten, Wachse, Kleb- und Spachtelmassen usw.

Die neuen optischen Aufheller können selbstverständlich auch überall dort eingesetzt werden, wo organische Materialien der oben angedeuteten Art mit anorganischen Materialien in irgendeiner Form kombiniert werden.

Die Verbindungen 1 werden jedoch bevorzugt für die optische Aufhellung von Fasern, Textilien, Kunststoffen verwendet.

In Wasser unlösliche Verbindungen 1, die sich insbesondere für die optische Aufhellung von Polyester- und Polyamidfasern sowie von Cellulose-, Cellulose regeneratfasern und mit Kunstharzen zum Zwecke der Pflegeleichtigkeit ausgerüsteten Cellulose- und Cellulose regeneratfasern allein sowie in Mischung mit Synthefasern eignen, können gelöst in organischen Lösungsmitteln zum Einsatz kommen oder in wässriger Dispersion, vorteilhaft unter Zuhilfenahme von Dispergierungsmitteln. Als Dispergierungsmittel kommen beispielsweise Seifen, Polyglykoläther, die sich von Fettalkoholen, Fettaminen oder Alkylphenolen ableiten, Cellulosesulfitaugen oder Kondensationsprodukte von gegebenenfalls alkylierten Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd in Frage.

Die Verbindungen 1 zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass sie in Gegenwart von oxidativen und reduktiven Bleichmitteln, z. B. Wasserstoffperoxid, Natriumhypochlorit und Natriumchlorit sowie Natriumdithionit, ohne Beeinträchtigung der optischen Aufhellwirkung eingesetzt werden können. Die optischen Aufhellungsmittel können mit anderen Ausrüstungsmitteln zum Zwecke der Effektverbesserung oder der Verfahrensvereinfachung kombiniert werden. Solche Hilfsmittel sind z. B. Retarder, Carrier, Dispergiermittel, Weichmacher, oleophob und hydrophob wirkende Verbindungen, Präparationsmittel, Emulgatoren, Wasch- und Netzmittel.

Besonders gute Aufhelleffekte erhält man zuweilen auch dann, wenn die erfindungsgemässen Verbindungen 1 mit anderen optischen Aufhellern kombiniert werden. Solche Kombinationen sind insbesondere dann von Interesse, wenn man Nuancenverschiebungen der Aufhelleffekte erzielen will.

Die Aufhellung des Fasermaterials mit der wässrigen oder eventuell organischen Aufhellerflotte erfolgt entweder im Ausziehverfahren bei Temperaturen von vorzugsweise etwa 20 bis 150° C oder unter Thermoisolierbedingungen, wobei das Textilmaterial mit der Aufhellerlösung bzw. -dispersion durch Imprägnieren und Abquetschen oder Besprühen auf einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 50 bis 120% gebracht wird. Anschliessend wird das Textilmaterial etwa 10 bis 300 Sekunden einer Temperaturbehandlung, vorzugsweise mittels Trockenhitze bei etwa 120 bis 240° C, unterzogen. Dieser Thermoisolierprozess kann auch mit anderen Ausrüstungsoperationen, z. B. mit Kunstharzen zum Zwecke der Pflegeleichtigkeit, kombiniert werden. Die Aufheller 1 zeichnen sich durch hohe Beständigkeit gegenüber den hierbei üblichen Katalysatoren und Additiven wie Magnesiumchlorid, Zinknitrat oder auch Polyäthylendispersionen aus.

Benzoxazole der Formel (1) können auch Waschmitteln zugesetzt werden. Diese können die üblichen Füll- und Hilfsstoffe, wie Alkalisilikate, Alkali-polyphosphate und -polymetaphosphate, Alkaliborate, Alkalisalze der Carboxymethylcellulose, Schaumstabilisatoren, wie Alkanolamide höherer Fettsäuren, oder Komplexbildner, wie lösliche Salze der Äthylendiamintetraessigsäure oder Diäthylentriaminpentaessigsäure, sowie chemische Bleichmittel, wie Percarbonate, enthalten. Sehr gute Ergebnisse werden auch bei perborathaltigen Waschmitteln in Gegenwart von Perborataktivatoren erhalten.

Auch die üblichen, in Waschmitteln verwendeten Desinfektionsmittel beeinträchtigen die Aufhellungswirkungen der erfindungsgemässen Verbindungen nicht.

Ferner können die Verbindungen 1 hochmolekularen or-

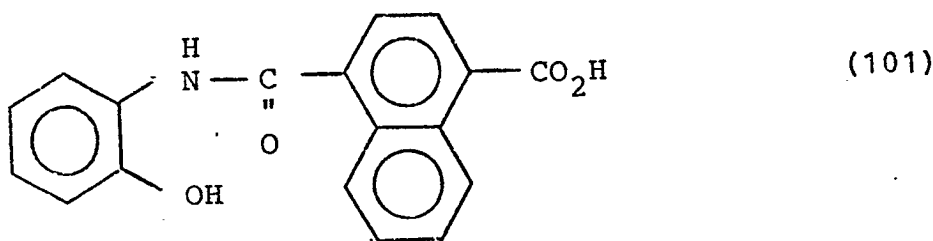
ganischen Materialien vor bzw. während deren Verformung zugesetzt werden. So kann man sie beispielsweise bei der Herstellung von Filmen, Folien, Bändern oder Formkörpern von Pressmassen beifügen oder vor dem Verspinnen in der Spinnmasse lösen. Geeignete Verbindungen können auch vor der Polykondensation oder Polymerisation, wie im Falle von Polyamid-6, Polyamid-6,6 oder linearen Polyestern vom Typ des Polyäthylenglykolteterephthalats, den niedermolekularen Ausgangsmaterialien zugesetzt werden. Verbindungen 1, die durch eine oder vorzugsweise zwei Carboxy- oder Carbalkoxygruppen substituiert sind, können an lineare Polyester-moleküle 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 Aufheller zeichnen sich durch eine ausserordentlich hohe Sublimier- und Lösungsmittel-lechtigkeit aus.

Die Menge der erfindungsgemäss zu verwendenden Verbindungen der Formel (1), bezogen auf das optisch aufzuhe-

lende Material, kann je nach Einsatzgebiet und gewünschtem Effekt in weiten Grenzen schwanken. Sie kann durch einfache Vorversuche leicht ermittelt werden und liegt im allgemeinen zwischen etwa 0,01 und 2%.

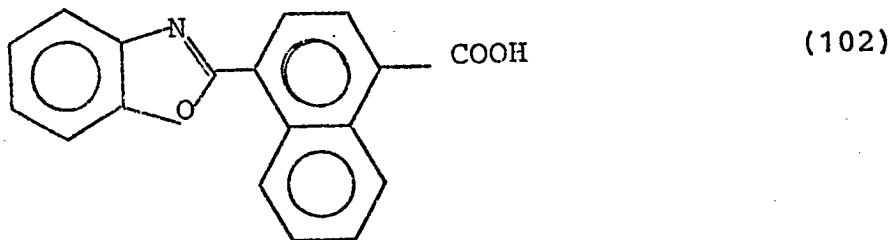
Beispiel 1

216 g (1 Mol) Naphthalin-dicarbonsäure-(1,4) werden in 1 Liter Toluol mit 274 g (2,3 Mol) Thionylchlorid und 2 g DMF 4 Stunden bei 70 bis 105° C erhitzt. Aus der klaren Lösung destilliert man das überschüssige Thionylchlorid und das Toluol ab bis zu einer Innentemperatur von 150° C. Man kühlt das entstandene Säurechlorid bis auf 50° C ab und gibt 700 ml trockenes Aceton dazu. Zur siedenden acetonischen Säurechloridlösung lässt man nun eine 40° C warme Lösung von 109 g 2-Aminophenol, 300 g Dimethylanilin und 1,4 Liter Aceton innerhalb einer 3/4 Stunde zulaufen und kocht 2 weitere Stunden unter Rückfluss, lässt abkühlen, gibt 2 l 2n-H₂SO₄ dazu und saugt die ausgefallene Acylaminoverbindung der Formel (101) ab.



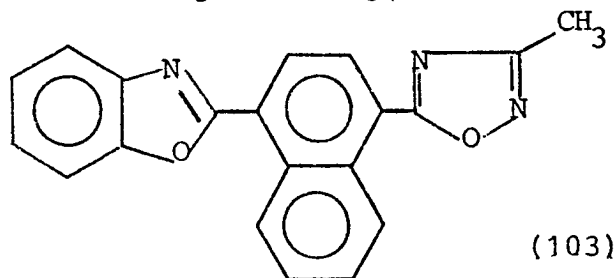
Man erhält so 307 g dieser Verbindung mit einem Schmp. von 150 bis 155° C, die ohne Reinigung in 1,2 l Trichlorbenzol

mit 1 g p-Toluol-sulfonsäure durch 4stündiges Erhitzen auf 210 bis 212° C zum Benzoxazolderivat (102)



ringgeschlossen wird. Man kühlt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur ab, saugt das ausgefallene Rohprodukt ab, wäscht mit Methanol und Wasser nach und reinigt es über sein Natriumsalz durch Umkristallisieren aus Wasser. Man erhält so 140 g hellgelbes Produkt vom Schmp. 271 bis 274° C.

14,5 g (0,05 Mol) der Carbonsäure (102), 7,6 ml Thionylchlorid und 1 Tropfen DMF werden in 80 ml Toluol 1,5 Stunden auf 80 bis 100° C erhitzt. Das Reaktionsgemisch kühlt man auf 0 bis 5° C ab, saugt das entstandene Säurechlorid ab, wäscht nur mit Toluol und Hexan. Dieses rohe Säurechlorid 14,2 g (0,46 Mol) wird mit 3,4 g (0,46 Mol) Acetamidoxim und 4,6 g Triäthylamin in 70 ml N-Methylpyrrolidon 2 Stunden auf 160 bis 180° C erhitzt. Bei 0 bis 5° C werden die entstandenen Kristalle abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Man erhält so 8,9 g der Verbindung (103)



die nach Umkristallisieren aus Butanol unter Zugabe von Ton-sil einen Schmelzpunkt von 171,5 bis 173,5° C hat.

Analyse: C₂₀H₁₃N₃O₂ (327,3)

ber.: C 73,4 H 4,0 N 12,8

gef.: C 73,6 H 4,0 N 12,7

In ähnlicher Weise können die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formeln (104) bis (107) hergestellt werden.

Das p-Carbomethoxy-benzamidoxim für die Verbindung (106) wurde folgendermassen hergestellt:

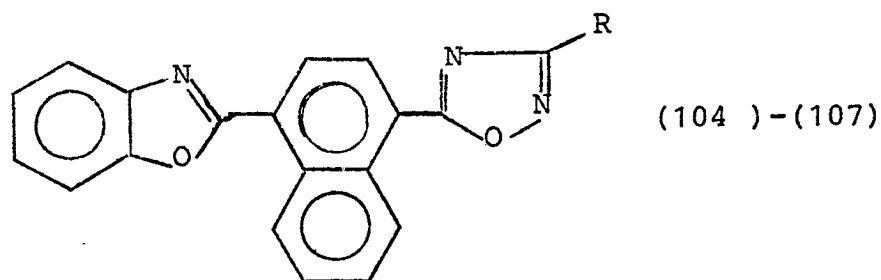
16,1 g p-Carbomethoxy-benzonitril (Schmp. 67 bis 68° C), 13,9 g Hydroxylammonium-chlorid, 10,6 g Soda werden in 60 ml EtOH/H₂O (1:1) 1 Stunde bei 70 bis 80° C erhitzt. Man kühlt ab, verdünnt mit 300 ml H₂O, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Wasser, Ausbeute 17,8 g (91,6%) p-Carbomethoxy-benzamidoxim.

Schmp.: 166 bis 177° C.

Das p-Benzofuranyl(2)-benzamidoxim für die Verbindung (107) wird entsprechend aus dem p-Benzofuranyl-(2)-benzonitril (Schmp.: 144 bis 145° C, Herst. DOS 2 238 628) und Hydroxylammonium-chlorid hergestellt.

Ausbeute 89%; Schmp.: 227° C (Z.)

Tabelle 1

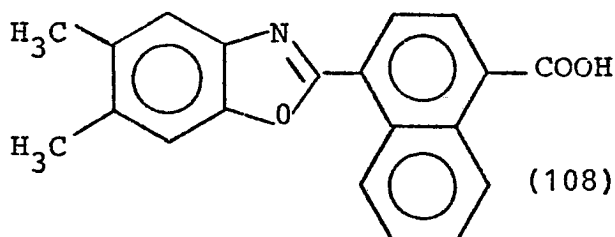


Bei- spiel	R	Formel- Nr.	Analyse (%) C	H	N	Schmp. °C	unter. aus.
2		(104)	ber.: 77,2 gef.: 77,7	3,88 4,0	10,8 10,6	177-178	Tol.
3		(105)	ber.: 77,4 gef.: 77,9	4,2 4,2	10,4 10,1	198-201	Tol.
4		(106)	ber.: 72,4 gef.: 72,8	3,8 3,9	9,4 9,3	236-237	Tol.
5		(107)	ber.: 78,4 gef.: 78,3	3,8 3,8	8,3 8,2	243-244 trüb* 263 klar	DMF

* flüssig-kristallines Verhalten

Beispiel 6

Entsprechend, wie unter Beispiel 1 beschrieben, wird die Carbonsäure (108)

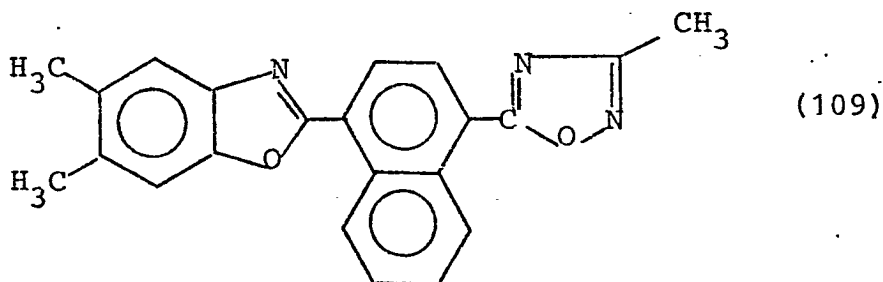


40 durch Umsetzung von 1 Molekül 4,5-Dimethyl-2-aminophenol mit einem Molekül Naphthalincarbonsäuredichlorid hergestellt.

Schmp.: 274 bis 276° C.

45 Analog nach Beispiel 1 werden 15,8 g (0,050 Mol) der Carbonsäure (108) mit Thionylchlorid und katal. Mengen DMF in deren Säurechlorid umgewandelt, das in 87%iger Ausbeute entsteht (0,043 Mol) und mit 3,2 g (0,043 Mol) Acetamidoxim zu der Verbindung (109) umgesetzt wird.

50



Beispiel 7

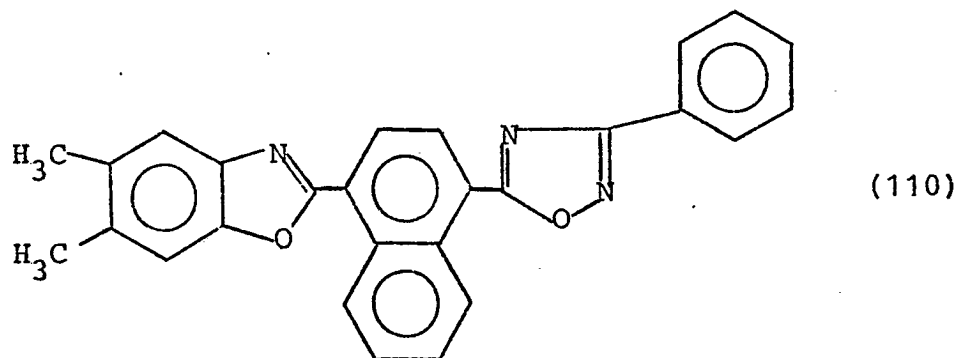
Ausbeute: 11,8 g (72,4%) hellgelb-grüne Nadeln vom Schmp. 192 bis 194° C (umkristallisiert aus Butanol).

Analyse: C₂₂H₁₇N₃O₂ (355,4)

ber.: C 74,5 H 4,8 N 11,8

gef.: C 74,6 H 4,9 N 11,8

65 Analog nach Beispiel 6 wird durch Umsetzung von 15,0 g (0,045 Mol) des Säurechlorids von (108) mit 6,2 g (0,45 Mol) Benzamidoxim die Verbindung (110) erhalten.



Ausbeute: 15,1 g (79,3%) grünlich-gelbe Nadeln vom Schmp. 229,5 bis 231° C (umkristallisiert aus Toluol).

Analyse: $C_{27}H_{19}N_3O_2$ (423,44)

ber.: C 76,6 H 4,5 N 11,3

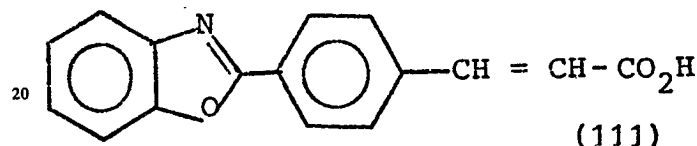
gef.: C 76,3 H 4,4 N 11,2

Beispiel 8

Durch Bromierung von 2-(p-Tolyl)-benzoxazol mit N-Bromsuccinimid und anschließender Sommelet-Reaktion entsteht in guter Ausbeute 2-Benzoxazolyl-phenyl-(4')-carbaldehyd (Schmp. 171 bis 172° C).

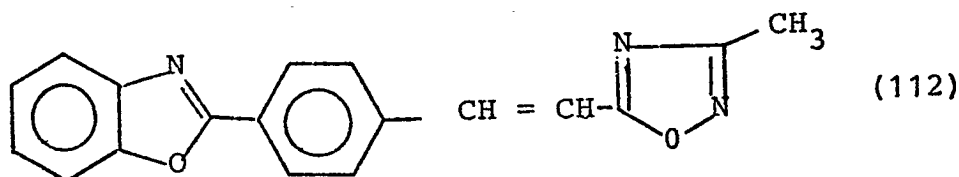
16,8 g dieses Aldehydes werden mit 9,4 g Malonsäure und 0,75 ml Piperidin in 37 ml Pyridin 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 350 ml 2n-HCl versetzt, der Niederschlag abgesaugt, mit Was-

ser gewaschen, der Filtrerrückstand nochmals in verd. NaOH heiss gelöst und mit HCl ausgefällt. Man erhält so in 95%iger Ausbeute 18,9 g der Carbonsäure der Formel (111)



vom Schmp. 299 bis 300° C.

Analog nach Beispiel 1 wird aus der Carbonsäure (111) das entsprechende Säurechlorid hergestellt und durch Umsetzung von 12,4 g dieses Säurechlorids mit 3,4 g Acetamidoxim die Verbindung (112) hergestellt.



Man erhält 7,5 g dieser Verbindung als hellgelbe Nadeln vom Schmp. 216 bis 217,5° C (umkristallisiert aus Toluol).

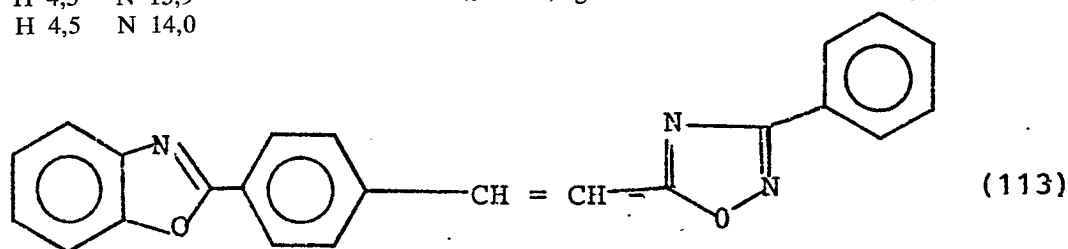
Analyse: $C_{18}H_{13}N_3O_2$ (303,20)

ber.: C 71,3 H 4,3 N 13,9

gef.: C 71,3 H 4,5 N 14,0

Beispiel 9

Entsprechend nach Beispiel 8 erhält man durch Umsetzung von 11,5 g des Carbonsäurechlorids der Carbonsäure (111) mit 5,8 g Benzamidoxim die Verbindung (113).



Man erhält 11,4 g hellgelbe Nadeln dieser Verbindung vom Schmp. 227,5 bis 228° C (umkristallisiert aus Toluol).

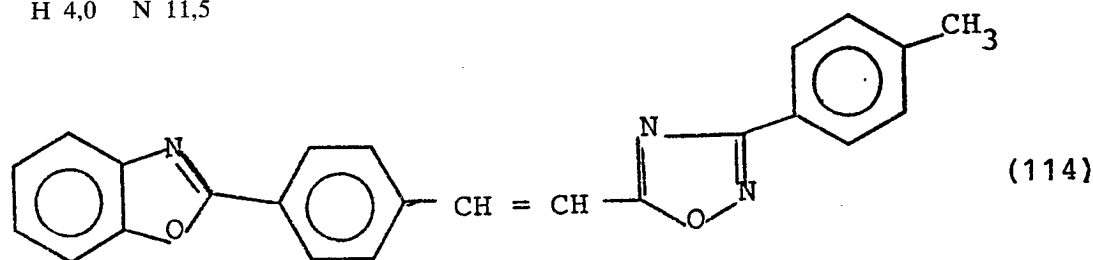
Analyse: $C_{23}H_{15}N_3O_2$ (365,37)

ber.: C 75,8 H 4,1 N 11,5

gef.: C 75,5 H 4,0 N 11,5

Beispiel 10

Entsprechend nach Beispiel 8 erhält man durch Umsetzung von 11,0 g des Säurechlorids der Carbonsäure (111) mit 6,0 g p-Tolamidoxim 7,2 g der Verbindung (114)



als farblose Nadeln mit einem Schmp. von 206 bis 207° C (trüb, flüssigkristallines Verhalten, 269° C klar).

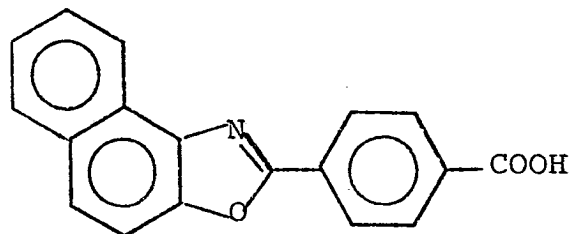
Analyse: $C_{24}H_{17}N_3O_2$ (385,40)

ber.: C 74,8 H 4,4 N 12,5

gef.: C 74,6 H 4,3 N 12,5

Beispiel 11

Entsprechend wie in Beispiel 1 beschrieben, erhält man durch Umsetzung von 1 Mol 1-Amino-2-naphthol mit einem Mol Terephthalsäure-dichlorid die Carbonsäure (115)

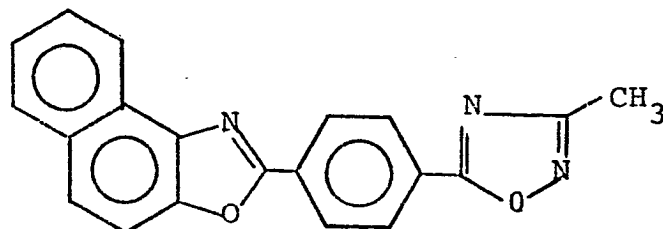


(115)

Schmp. 325 bis 327° C.

Analog nach Beispiel 1 erhält man durch Umsetzung von 14,1 g des Säurechlorids dieser Carbonsäure (115) mit 3,4 g

10 Acetamidoxim 13,3 g hellgelbe-grüne Nadeln der Verbindung (116).



(116)

Schmp.: 260 bis 261° C (umkristallisiert aus DMF).

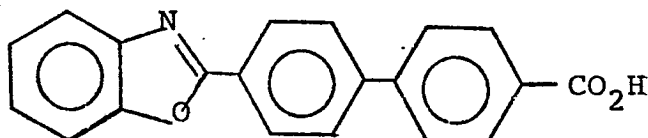
Analyse: C₂₀H₁₃N₃O₂ (372,32)

ber.: C 73,6 H 4,0 N 12,9

gef.: C 73,6 H 3,9 N 12,8

Beispiel 12

Entsprechend wie in Beispiel 1 beschrieben, erhält man durch Umsetzung von 1 Mol Aminophenol mit einem Mol Di-
25 phenyldicarbonylsäuredichlorid die Carbonsäure (117)

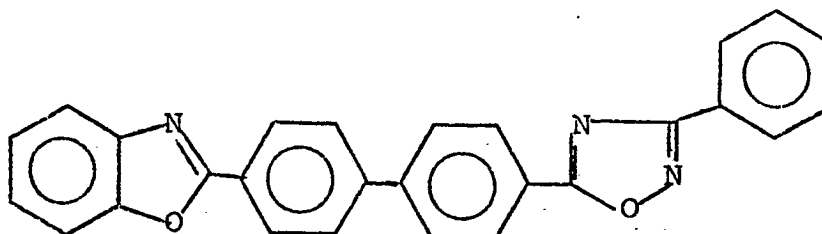


(117)

Schmp.: 351 bis 353° C.

Analog nach Beispiel 1 erhält man durch Umsetzung von

14,2 g des Säurechlorids dieser Carbonsäure (115) mit 5,8 g Benzamidoxim 12,5 g hellgelbe Nadeln der Verbindung (118)



(118)

mit einem Schmp. von 252 bis 254° C (trüb, flüssigkristallines Verhalten, bei 321° C klar).

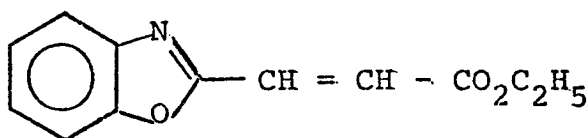
Analyse: C₂₇H₁₇N₃O₂ (415,4)

ber.: C 78,1 H 4,1 N 10,2

gef.: C 78,2 H 4,1 N 10,4

Beispiel 13

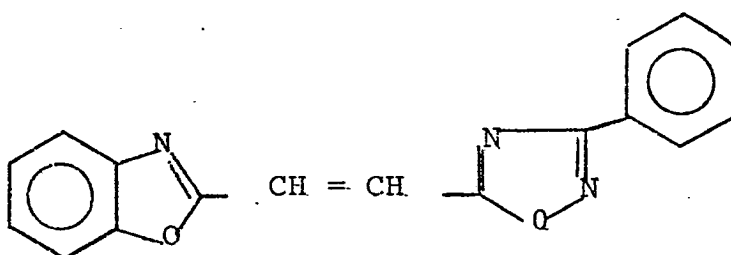
Fumarsäurediäthylester wird zu Fumarsäuremonoäthylester partiell verseift (Schmp. 65 bis 66° C), dessen Säurechlorid hergestellt und unter den üblichen Bedingungen mit o-Amino-
50 phenol umgesetzt und zu der Verbindung (119) cyclisiert.



(119)

Dieser Ester wird zu dessen Carbonsäure verseift. 9,5 g dieser Carbonsäure werden in das entsprechende Säurechlorid

umgewandelt, das mit 6,8 g Benzamidoxim analog Beispiel 1 zu der Verbindung (120) umgesetzt wird.



(120)

Man erhält 8 g dieser Verbindung vom Schmp. 163 bis 164,5/C (umkristallisiert aus Cyclohexan und A-Kohle).

Analyse: $C_{17}H_{11}N_3O_2$

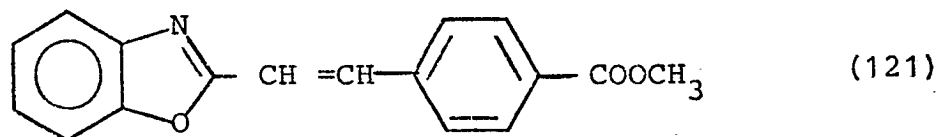
ber.: C 70,8 H 3,8 N 14,6

gef.: C 70,7 H 4,0 N 14,6

Beispiel 14

212 g (1 Mol) p-Carbomethoxystyryl-2-styryl-4-carbonsäuremethyl-ester werden in 500 ml Toluol mit 142 g Thionylchlorid und 0,5 g Dimethylformamid am Rückfluss erhitzt, bis Lösung eingetreten ist. Das über-

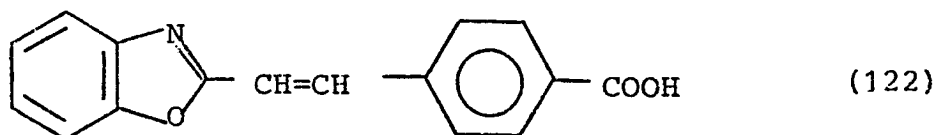
schüssige Thionylchlorid wird mit Toluol abdestilliert, bis eine Innentemperatur von 112° C erreicht ist. Diese Lösung wird zu einer Lösung von 109 g (1 Mol) o-Aminophenol in 600 ml Trichlorbenzol bei 100° C zugetropft, 3 Stunden bei 150° C nachgerührt und nach Zugabe von 5 g Borsäure unter Abdestillieren des Reaktionswassers auf 210° C aufgeheizt, bis die Wasser-Entwicklung beendet ist. Es wird in 1800 ml Methanol gegossen, gut durchgerührt, abgesaugt und mit Methanol nachgewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 150 g (57% d. Th.) einer Verbindung der Formel (121)



mit einem Schmelzpunkt von 161 bis 162° C, welche ohne Reinigung weiter umgesetzt wird.

28 g (0,1 Mol) Benzoxazolyl-2-styryl-4-carbonsäuremethyl-ester werden in 150 ml Dimethylformamid mit 50 ml einer

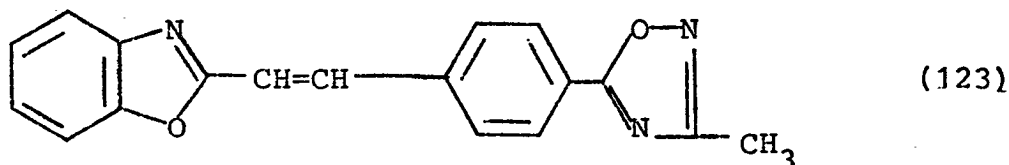
25%igen methanolischen Kaliumhydroxydlösung 1 Stunde am Rückfluss gerührt, nach dem Abkühlen mit konz. Salzsäure auf pH = 2 gestellt. Nach dem Absaugen erhält man 25 g (94% d.h.) einer Verbindung der Formel (122)



in Form eines hellgelben Pulvers, welche oberhalb 300° C schmilzt und ohne Reinigung weiter umgesetzt wird.

14 g (0,05 Mol) Benzoxazolyl-(2)-styryl-4-carbonsäure werden in 250 ml Toluol mit 22 ml Thionylchlorid und 0,1 ml Dimethylformamid am Rückfluss gehalten, bis Lösung eingetreten ist. Es wird 1 Stunde nachgerührt und anschliessend das überschüssige Thionylchlorid mit Toluol abdestilliert, bis eine Innentemperatur von 112° C erreicht ist. Es wird eiskalt abgesaugt, mit Toluol und anschliessend mit Benzin gewaschen. Dieser Rückstand wird in eine Lösung von 4,2 g (0,057 Mol)

Acetamidoxim in 100 ml Dimethylformamid eingetragen. Nach Zutropfen von 5 g (0,05 Mol) Triäthylamin wird 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt und anschliessend zum Sieden erhitzt. Ein Gemisch von Dimethylformamid, Benzin, Wasser wird abdestilliert, bis die Innentemperatur 150° C erreicht hat, und es wird bei dieser Temperatur weitere 30 Minuten am Rückfluss gerührt. Es wird eiskalt abgesaugt, nacheinander mit Dimethylformamid, Methanol und Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 12,0 g (79,2% d. Th.) der Verbindung der Formel (123)



welche nach Umkristallisieren aus Dimethylformamid/Tierkohle einen Schmelzpunkt von 204 bis 205° C hat.

Analyse: $C_{18}H_{13}N_3O_2$ (303,2)

ber.: C 71,3 H 4,3 N 13,9

gef.: C 71,2 H 4,3 N 13,9