



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

⑫ AUSLEGESCHRIFT A3

⑪ 632 629 G

⑳ Gesuchsnummer: 8523/77

㉑ Patentbewerber:  
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉒ Anmeldungsdatum: 11.07.1977

㉒ Erfinder:  
Dr. Ian John Fletcher, Magden

㉔ Gesuch bekanntgemacht: 29.10.1982

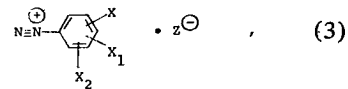
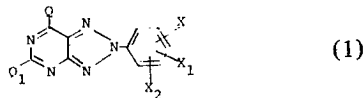
㉖ Auslegeschrift veröffentlicht: 29.10.1982

㉖ Recherchenbericht siehe Rückseite

㉘ Verfahren zur Herstellung von *v*-Triazolyl-(4,5-d)-pyrimidinen und deren Verwendung zum optischen Aufhellen von organischen Materialien.

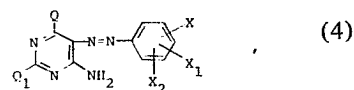
㉙ Neue, für die Verwendung als optische Aufheller für organische Materialien geeignete *v*-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine der Formel

mit einem Diazoniumsalz der Formel



worin Q und Q<sub>1</sub> unabhängig voneinander einen sekundären oder tertiären Aminorest und X bis X<sub>2</sub> Wasserstoff oder die im Patentanspruch 1 angegebenen Substituenten bedeuten, werden dadurch hergestellt, dass man ein Amin der Formel

worin Z ein Anion bedeutet, kuppelt und die erhaltene o-Aminoazoverbindung der Formel



einem oxydativen Ringschluss unterwirft.



## RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:  
Patentgesuch Nr.:

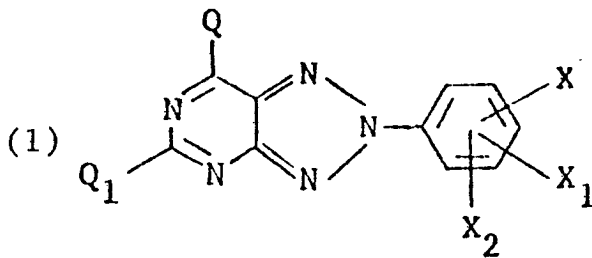
CH 3523/77

I.I.B. Nr.: HO 12 990

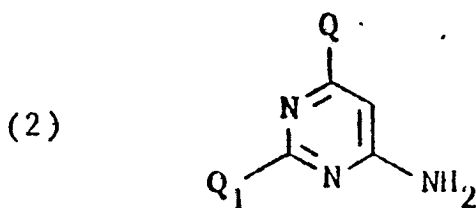
Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
A	<u>US - A - 2 995 525</u> (N.N. CROUNSE)  * Spalte 1, Zeilen 17 - 41 *  ---	2
A	<u>FR - A - 2 293 433</u> (CIBA-GEIGY)  * Patentansprüche 1 und 10 *  ---	2
A	<u>FR - A - 2 099 153</u> (GAF)  * Patentanspruch 1; Seite 3, Zeilen 26 und 27; Seite 4, Zeilen 1-8 *  ---	2
A	<u>CHEMICAL ABSTRACTS</u> 51, 10533b (1957)  * Zusammenfassung *  -----	1
<p>Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.2)</p> <p>C 07 D 487/04// (C 07 D 487/04, 249/00, 239/00)</p> <p>Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente: X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument &amp;: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument</p>		
Etendue de la recherche/Umfang der Recherche		
Revendications ayant fait l'objet de recherches      alle Recherchierte Patentansprüche:		
Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches Nicht recherchierte Patentansprüche: Raison: Grund:		
Date d'achèvement de la recherche: Abschlussdatum der Recherche		Examineur I.I.B./I.I.B. Prüfer
15. Januar 1979		

## PATENTANSPRÜCHE

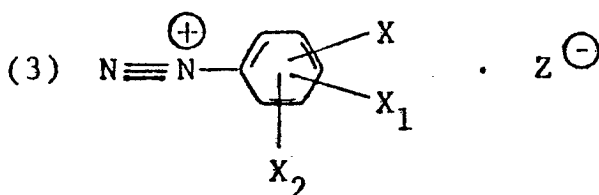
1. Verfahren zur Herstellung von v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidinen der Formel



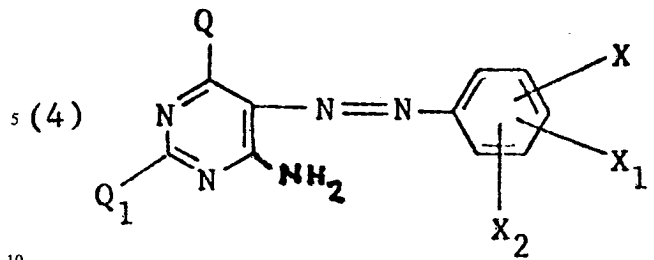
worin Q und Q<sub>1</sub> unabhängig voneinander einen sekundären oder tertiären Aminorest, X Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzylloxy, Phenäthylloxy, Halogen, Phenoxy, Phenoxyalkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Sulfo, Cyano, -COOY, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, -SO<sub>2</sub>NY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> oder -CONY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>, worin Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder X zusammen mit X<sub>1</sub> auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest, X<sub>1</sub> Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen, Sulfo, Cyano, -COOY, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, -SO<sub>2</sub>NY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> oder -CONY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>, worin Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder X<sub>1</sub> zusammen mit X auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest und X<sub>2</sub> Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der Formel



worin Q und Q<sub>1</sub> die vorstehend angegebene Bedeutung haben, mit einem Diazoniumsalz der Formel

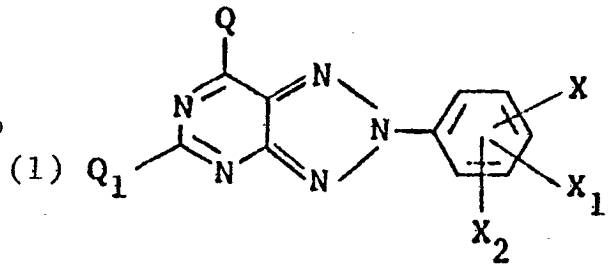


worin Z ein Anion bedeutet und X bis X<sub>2</sub> die vorstehend angegebene Bedeutung haben, kuppelt und die erhaltene o-Aminoazoverbindung der Formel



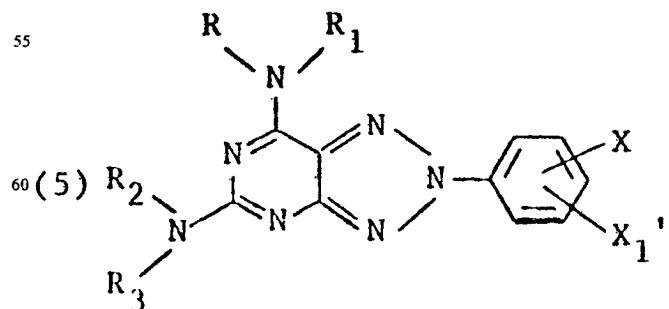
worin Q, Q<sub>1</sub> und X bis X<sub>2</sub> die vorstehend angegebene Bedeutung haben, einem oxydativen Ringschluss unterwirft.

2. Verwendung von v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidinen der Formel



worin Q und Q<sub>1</sub> unabhängig voneinander einen sekundären oder tertiären Aminorest, X Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzylloxy, Phenäthylloxy, Halogen, Phenoxy, Phenoxyalkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Sulfo, Cyano, -COOY, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, -SO<sub>2</sub>NY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> oder -CONY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>, worin Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder X zusammen mit X<sub>1</sub> auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest, X<sub>1</sub> Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen, Sulfo, Cyano, -COOY, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, -SO<sub>2</sub>NY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> oder -CONY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>, worin Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder X<sub>1</sub> zusammen mit X auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest und X<sub>2</sub> Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen bedeuten, zum optischen Aufhellen von organischen Materialien.

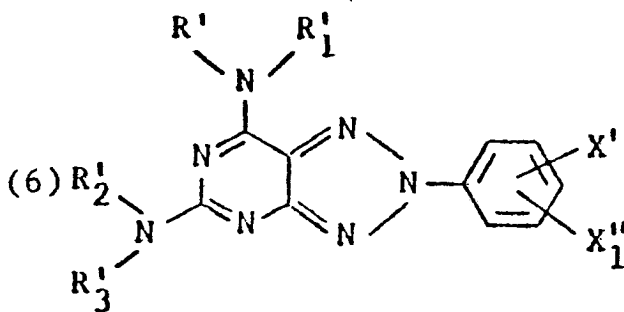
3. Verwendung gemäss Patentanspruch 2 von v-Triazolyl[4,5-d]-pyrimidinen der Formel



worin R und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6

Kohlenstoffatomen, Dialkylaminoalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylteil, oder R bzw. R<sub>2</sub> zusammen mit R<sub>1</sub> bzw. R<sub>3</sub> die Ergänzung zu einem 5- oder 6gliedrigen gesättigten, gegebenenfalls noch weitere Ringheteroatome enthaltenden Heterocyclus, R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder R<sub>1</sub> bzw. R<sub>3</sub> zusammen mit R bzw. R<sub>2</sub> die Ergänzung zu einem 5- oder 6gliedrigen gesättigten, gegebenenfalls noch weitere Ringheteroatome enthaltenden Heterocyclus, X Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Phenäthoxy, Halogen, Phenoxy, Phenoxyalkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Sulfo, Cyano, -COOY, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, -SO<sub>2</sub>NY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> oder -CONY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>, worin Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder X zusammen mit X<sub>1</sub> auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest und X<sub>1</sub>' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen, Sulfo, Cyano, -COOY, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, oder X<sub>1</sub>' zusammen mit X auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest bedeuten.

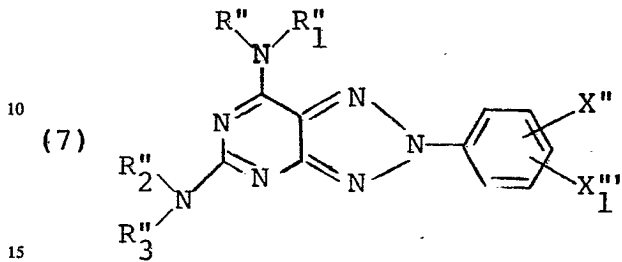
4. Verwendung gemäss Patentanspruch 3 von v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidinen der Formel



worin R' und R<sub>2</sub>' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder R' bzw. R<sub>2</sub>' zusammen mit R<sub>1</sub>' bzw. die Ergänzung zu einem 5- oder 6gliedrigen gesättigten, gegebenenfalls ein weiteres Sauerstoff- oder Stickstoffatom im Ring enthaltenden Heterocyclus, R<sub>1</sub>' und R<sub>3</sub>' unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder R<sub>1</sub>' bzw. R<sub>3</sub>' zusammen mit R' bzw. R<sub>2</sub>' die Ergänzung zu einem 5- oder 6gliedrigen gesättigten, gegebenenfalls ein weiteres Sauerstoff- oder Stickstoffatom im Ring enthaltenden Heterocyclus, X' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Phenäthoxy, Chlor, Phenoxy, Phenoxypropoxy, Sulfo, Cyano, -COOY, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, -SO<sub>2</sub>NY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> oder -CONY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>, worin Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder X' zusammen mit X<sub>1</sub>' auch den Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest und X<sub>1</sub>' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Chlor oder X<sub>1</sub>' zusammen mit X' auch den

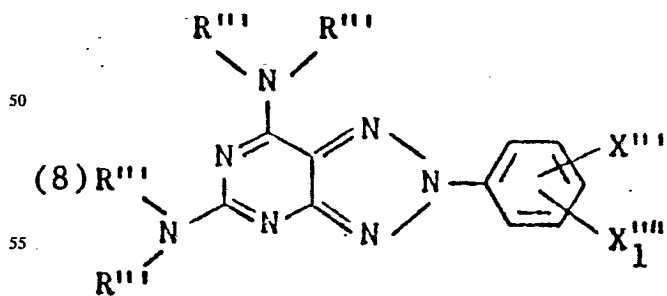
Methylen- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest bedeuten.

5. Verwendung gemäss Patentanspruch 4 von v-Triazolyl [4,5-d]-pyrimidinen der Formel



worin R'' und R<sub>2</sub>'' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyäthyl oder R'' bzw. R<sub>2</sub>'' zusammen mit R<sub>1</sub>'' bzw. R<sub>3</sub>'' Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, N'-Hydroxyäthylpiperazino oder durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen quaterniertes N'-Hydroxyäthylpiperazino, R<sub>1</sub>'' und R<sub>3</sub>'' unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyäthyl oder R<sub>1</sub>'' bzw. R<sub>3</sub>'' zusammen mit R'' bzw. R<sub>2</sub>'' Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, N'-Hydroxyäthylpiperazino oder durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen quaterniertes N'-Hydroxyäthylpiperazino und X'' Wasserstoff, Methyl, Chlor, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Phenoxy, Phenoxypropoxy, Sulfo, Cyano, -COOY, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, -SO<sub>2</sub>NY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> oder -CONY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>, worin Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder X'' und X<sub>1</sub>''' zusammen 3,4-Methylen- oder 3,4-Äthylendioxy oder 3,4-Methylenoxymethylenoxy und X<sub>1</sub>''' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Chlor oder zusammen mit X'' auch 3,4-Methylen- oder 3,4-Äthylendioxy oder 3,4-Methylenoxymethylenoxy bedeuten.

6. Verwendung gemäss Patentanspruch 5 von v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidinen der Formel



worin R''' Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit dem Stickstoffatom Piperidino oder Morpholino, X''' Wasserstoff, Methyl, Allyloxy, Hydroxyäthoxy, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Phenoxypropoxy, Sulfo oder X''' zusammen mit X<sub>1</sub>''' 3,4-Methylen- oder 3,4-Äthylendioxy oder 3,4-Methylenoxymethylenoxy und X<sub>1</sub>''' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Methoxy oder zusammen mit X''' 3,4-Methylen- oder 3,4-Äthylendioxy oder 3,4-Methylenoxymethylenoxy bedeuten.

7. Verwendung gemäss einem der Patentansprüche 2 bis 6 zum optischen Aufhellen von Polyamiden, Celluloseacetaten, Cellulosetriacetat und Polyvinylchlorid als organische Materialien.

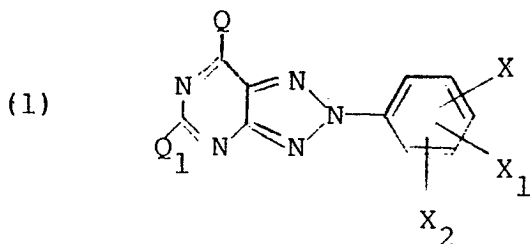
8. Verwendung gemäss einem der Patentansprüche 2 bis 6 von 0,001 bis 2% des Aufhellers, bezogen auf das Gewicht des aufzuhellenden Materials.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine und deren Verwendung zum optischen Aufhellen von organischen Materialien.

Aus C.A. 51, 10533 b (1957) ist ein v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidin bekanntgeworden, das in 5-Stellung durch eine Aminogruppe und in 7-Stellung durch eine Dimethylamino-Gruppe substituiert ist. Diese Verbindung ist aber schlecht löslich und besitzt ein zu kurzweiliges Absorptionsmaximum, um als optischer Aufheller Verwendung zu finden.

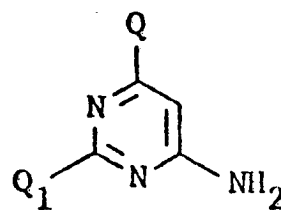
Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von neuen v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidinen zu schaffen, die diesen Nachteil nicht aufweisen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass man erfindungsgemäss neue v-Triazolyl-[4,5-d]-pyrimidine der Formel

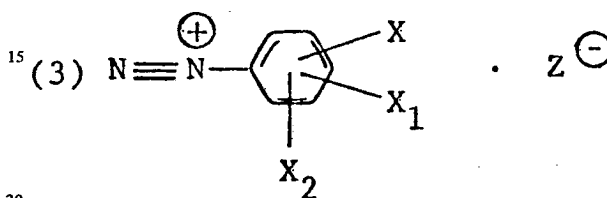


worin Q und  $Q_1$  unabhängig voneinander einen sekundären oder tertiären Aminorest, X Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Penäthylloxy, Halogen, Phenoxy, Phenoxyalkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Sulfo, Cyano,  $-COOY$ , worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht,  $-SO_2NY_1Y_2$  oder  $-CONY_1Y_2$ , worin  $Y_1$  und  $Y_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder X zusammen mit  $X_1$  auch den Methylene- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest,  $X_1$  Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen, Sulfo, Cyano,  $-COOY$ , worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht,  $-SO_2NY_1Y_2$  oder  $-CONY_1Y_2$ , worin  $Y_1$  und  $Y_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder  $X_1$  zusammen mit X auch den Methylene- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest und  $X_2$  Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen bedeuten, durch Kuppeln eines Amins der Formel

5 (2)

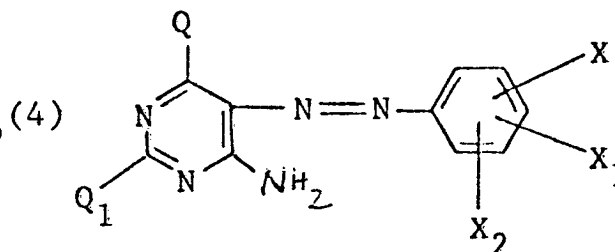


10 worin Q und  $Q_1$  die vorstehend angegebene Bedeutung haben, mit einem Diazoniumsalz der Formel



20 worin Z ein Anion bedeutet und X bis  $X_2$  die vorstehend angegebene Bedeutung haben, herstellt und die erhaltene o-Aminoazoverbindung der Formel

25



35

worin Q,  $Q_1$  und X bis  $X_2$  die vorstehend angegebene Bedeutung haben, einem oxydativen Ringschluss unterwirft.

Unter sekundären und tertiären Aminoresten Q und  $Q_1$  sind Reste zu verstehen, welche den Formeln  $-NR^oR_1^o$  bzw.  $-NR_2^oR_3^o$  entsprechen, worin  $R^o$  und  $R_1^o$  bzw.  $R_2^o$  und  $R_3^o$  unabhängig voneinander unsubstituiertes Alkyl mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, durch Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Dialkylamino mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylteil substituiertes Alkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6gliedrigen, gesättigten, gegebenenfalls andere Heteroatome enthaltenden Heterocyclus und  $R^o$  und  $R_2^o$  auch Wasserstoff bedeuten.

Als Heterocyclus kommen z. B. Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin und Morpholin in Betracht, die unsubstituiert oder durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen substituiert sein können. Piperazinringe können in 4-Stellung durch Alkyl oder Hydroxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert oder auch quaterniert sein.

Unter Sulfo ist jeweils der Rest  $-SO_3M$  zu verstehen, wobei M für Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation steht. Als Kationen kommen im allgemeinen jene von Erdalkalimetalle, z. B. des Calciums, Bariums, Magnesiums sowie besonders von Alkalimetallen, z. B. des Natriums oder Kaliums in Betracht.

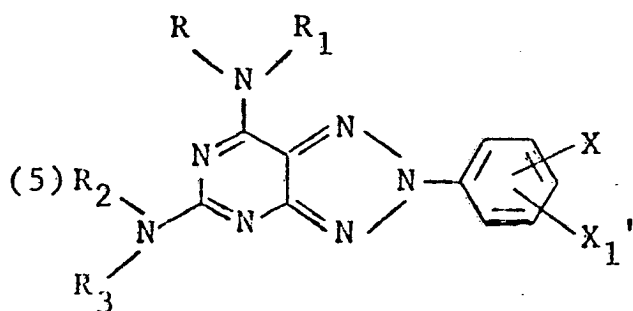
Als Anionen Z kommen z. B. Halogen-, wie Chlorid- oder Bromid-, Sulfat- oder Borfluoration in Betracht.

Die zur Herstellung der Diazoniumsalze der Formel (3) benötigten Amine, worin X einen über ein Sauerstoffatom an den Benzolring gebundenen Rest bedeutet, sind z. T. bekannt und z. T. neu. Die neuen können nach bekannten Methoden hergestellt werden, z. B. durch Umsetzung von p-

Nitrochlorbenzol mit einem Alkohol und anschließende Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe. Geeignete derartige Amine sind z. B. 1-Methoxy-2-(4-aminophenoxy)-, 1-Isopropoxy-2-(4-aminophenoxy)-, 1n-Butoxy-2-(4-aminophenoxy)-äthan, 1-Methoxy-2-(4-aminophenoxy)-isopropan, 1-Hydroxy-2-(4-aminophenoxy)-äthan oder 2-Methoxy-4-(4-aminophenoxy)-sec. butan.

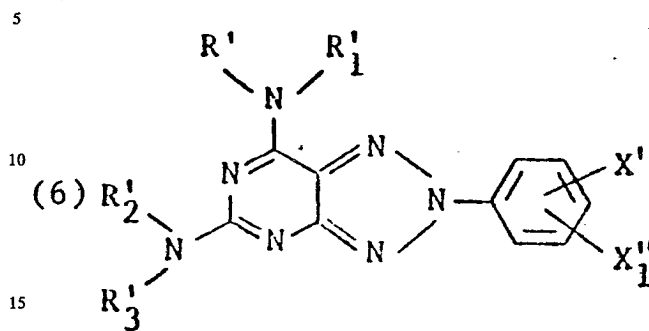
Als Oxydationsmittel kommen die verschiedensten in Betracht, so z. B. Chromsäure, Alkalibichromate, Wasserstoffperoxid, Bleitetraacetat, Kaliumferricyanid, Ferrichlorid und Kupfer-(II)-sulfat. In sauren Lösungsmitteln, z. B. wässriger Essigsäure werden vorzugsweise Alkalibichromate, Wasserstoffperoxid oder Bleitetraacetat und in basischen Lösungsmitteln, z. B. Pyridin-Wassergemisch, vorzugsweise Kaliumferricyanid verwendet. Der oxydative Ringschluss wird vorzugsweise mit Kupfer-(II)-sulfat in einem Pyridin-Wassergemisch bewirkt. Die Oxydation mit Kupfer-(II)-salzen, wie Kupfer-(II)-sulfat oder -chlorid lässt sich mit Vorteil auch in Methanol oder Methanol-Wassergemischen in Gegenwart von Ammonium- oder Aminsalzen, wie Mono- oder Dialkanolaminen durchführen. Die Kupplung einer Verbindung der Formel (2) mit einer der Formel (3) wird bei einer Temperatur von  $-10$  bis  $20^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise von  $0$  bis  $10^{\circ}\text{C}$  vorgenommen. Der oxydative Ringschluss wird bei einer Temperatur von  $70$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $90$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  bewirkt.

Von Bedeutung im Rahmen der Erfindung ist die Verwendung als optische Aufheller von Verbindungen A) der Formel

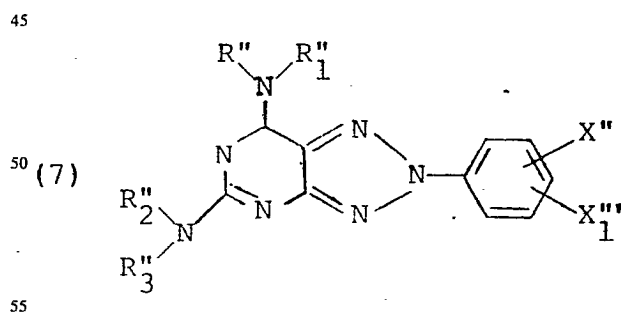


worin R und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Dialkylaminoalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylteil, oder R bzw. R<sub>2</sub> zusammen mit R<sub>1</sub> bzw. R<sub>3</sub> die Ergänzung zu einem 5- oder 6gliedrigen gesättigten, gegebenenfalls noch weitere Ringheteroatome enthaltenden Heterocyclus, R<sub>1</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder R<sub>1</sub> bzw. R<sub>3</sub> zusammen mit R bzw. R<sub>2</sub> die Ergänzung zu einem 5- oder 6gliedrigen gesättigten, gegebenenfalls noch weitere Ringheteroatome enthaltenden Heterocyclus, X Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Phenäthoxy, Halogen, Phenoxy, Phenoxyalkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Sulfo, Cyano, -COOY, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, -SO<sub>2</sub>NY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> oder -CONY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>, worin Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder X zusammen mit X<sub>1</sub> auch den Methylene- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest und X<sub>1</sub> Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen, Sulfo, Cyano, -COOY, worin

Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, oder X<sub>1</sub> zusammen mit X auch den Methylene- oder Äthylendioxyrest oder Methylenoxymethylenoxyrest bedeuten, B) der Formel

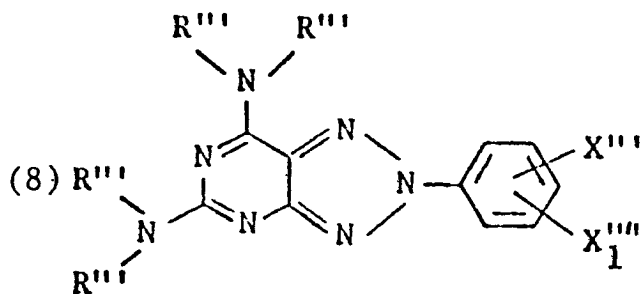


worin R' und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder R' bzw. R<sub>2</sub> zusammen mit R<sub>1</sub> bzw. R<sub>3</sub> die Ergänzung zu einem 5- oder 6gliedrigen gesättigten, gegebenenfalls ein weiteres Sauerstoff- oder Stickstoffatom im Ring enthaltenden Heterocyclus, R<sub>1</sub>' und R<sub>3</sub>' unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder R<sub>1</sub>' bzw. R<sub>3</sub>' zusammen mit R' bzw. R<sub>2</sub>' die Ergänzung zu einem 5- oder 6gliedrigen gesättigten, gegebenenfalls ein weiteres Sauerstoff- oder Stickstoffatom im Ring enthaltenden Heterocyclus, X' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyloxy, Phenäthoxy, Chlor, Phenoxy, Phenoxypropoxy, Sulfo, Cyano, -COOY, worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, -SO<sub>2</sub>NY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> oder -CONY<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>, worin Y<sub>1</sub> und Y<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder X' zusammen mit X<sub>1</sub>' auch den Methylene- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest und X<sub>1</sub>' Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Chlor oder X<sub>1</sub>' zusammen mit X' auch den Methylene- oder Äthylendioxyrest oder den Methylenoxymethylenoxyrest bedeuten, C) der Formel



worin R'' und R<sub>2</sub>'' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyäthyl oder R'' bzw. R<sub>2</sub>'' zusammen mit R<sub>1</sub>'' bzw. R<sub>3</sub>'' Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, N'-Hydroxyäthylpiperazino oder durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen quaterniertes N'-Hydroxyäthylpiperazino, R<sub>1</sub>'' und R<sub>3</sub>'' unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyäthyl oder R<sub>1</sub>'' bzw. R<sub>3</sub>'' zusammen mit R'' bzw. R<sub>2</sub>'' Pyrrolidino, Morpholino, N'-Hydroxyäthylpiperazino oder durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen quaterniertes N'-Hydroxyäthylpiperazino und X'' Wasserstoff, Methyl, Chlor, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Allyloxy, Hydroxyalkoxy

mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkoxy mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Benzylxy, Phenoxy, Phenoxypropoxy, Sulfo, Cyano,  $-\text{COOY}$ , worin Y für Wasserstoff, ein salzbildendes Kation oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,  $-\text{SO}_2\text{NY}_1\text{Y}_2$  oder  $-\text{CONY}_1\text{Y}_2$ , worin  $\text{Y}_1$  und  $\text{Y}_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten oder zusammen mit  $\text{X}_1'''$  auch 3,4-Methylen- oder 3,4-Äthylendioxy oder 3,4-Methylenoxymethylenoxy und  $\text{X}_1'''$  Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Chlor oder zusammen mit  $\text{X}''$  auch 3,4-Methylen- oder 3,4-Äthylendioxy oder 3,4-Methylenoxymethylenoxy bedeuten und D) der Formel



worin  $\text{R}'''$  Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit dem Stickstoffatom Piperidino oder Morpholino,  $\text{X}'''$  Wasserstoff, Methyl, Allyloxy, Hydroxyäthoxy, Alkoxyalkoxy mit insgesamt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Benzylxy, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenoxy, Phenoxypropoxy, Sulfo oder  $\text{X}'''$  zusammen mit  $\text{X}_1'''$  3,4-Methylen- oder 3,4-Äthylendioxy oder 3,4-Methylenoxymethylenoxy und  $\text{X}_1'''$  Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Methoxy oder zusammen mit  $\text{X}'''$  3,4-Methylen oder 3,4-Äthylendioxy oder 3,4-Methylenoxymethylenoxy bedeuten.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen zeigen in gelöstem oder feinverteilterm Zustande eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluoreszenz. Sie können zum optischen Aufhellen der verschiedensten synthetischen, halbsynthetischen oder natürlichen organischen Materialien oder Substanzen, welche solche organischen Materialien enthalten, verwendet werden.

Hierfür seien beispielsweise, ohne dass durch die nachfolgende Übersicht irgendeine Beschränkung hierauf ausgedrückt werden soll, die folgenden Gruppen von organischen Materialien, soweit eine optische Aufhellung derselben in Betracht kommt, genannt:

#### I. Synthetische organische hochmolekulare Materialien:

a) Polymerisationsprodukte auf Basis mindestens eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthaltender organischer Verbindungen, d. h. deren Homo- oder Copolymerisate sowie deren Nachbehandlungsprodukte wie beispielsweise Vernetzungs-, Pfropfungs- oder Abbauprodukte, Polymerisat-Verschnitte oder durch Modifizierung reaktionsfähiger Gruppen erhaltene Produkte, beispielsweise Polymerisate auf Basis von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäuren oder Derivaten solcher Carbonsäuren, insbesondere von Acrylverbindungen (wie z. B. Acrylestern, Acrylnitril, Acrylamiden und deren Derivaten oder deren Methacryl-Analoga), von Olefin-Kohlenwasserstoffen (wie z. B. Äthylen, Propylen, Styrole oder Diene, ferner sogenannte ABS-Polymerisate), Polymerisate auf Basis von Vinyl- und Vinyliden-Verbindungen (wie z. B. Vinylchlorid, Vinylalkohol, Vinylidenchlorid),

b) Polymerisationsprodukte, die durch Ringöffnung erhältlich sind, z. B. Polyamide vom Polycaprolactam-Typ, ferner Polymere, die sowohl unter Polyaddition als auch Po-

lykondensation erhältlich sind, wie Polyäther oder Polyacetale,

c) Polykondensationsprodukte oder Vorkondensate auf Basis bi- oder polyfunktioneller Verbindungen mit kondensationsfähigen Gruppen, deren Homo- und Mischkondensationsprodukte sowie Produkte der Nachbehandlung, wie beispielsweise Polyester, insbesondere gesättigte (z. B. Äthylenglykolterephthalsäure-Polyester) oder ungesättigte (z. B. Maleinsäure-Dialkohol-Polykondensate sowie deren Vernetzungsprodukte mit anpolymerisierbaren Vinylmonomeren), unverzweigte sowie verzweigte (auch auf Basis höherwertiger Alkohole, wie z. B. Alkydharze) Polyester, Polyamide (z. B. Hexamethylendiamin-adipat), Maleinatharze, Melaminharze, deren Vorkondensate und Analoga, Polycarbonat, Silikone,

d) Polyadditionsprodukte wie Polyurethane (vernetzt und unvernetzt), Epoxidharze.

#### II. Halbsynthetische organische Materialien, z. B.

Celluloseester verschiedener Veresterungsgrade (sogenannte 2 1/2-Acetat, Triacetat) oder Celluloseäther, regenerierte Cellulose (Viskose, Kupferammoniak-Cellulose) oder deren Nachbehandlungsprodukte, Casein-Kunststoffe.

III. Natürliche organische Materialien animalischen oder vegetabilischen Ursprungs, beispielsweise auf Basis von Cellulose oder Proteinen wie Baumwolle, Wolle, Leinen, Seide, natürliche Lackharze, Stärke, Casein.

Die optisch aufzuhellenden organischen Materialien können den verschiedenartigsten Verarbeitungszuständen (Rohstoffe, Halbfabrikate oder Fertigfabrikate) angehören. Sie können andererseits in Form der verschiedenartigsten geformten Gebilde vorliegen, d. beispielsweise als vorwiegend dreidimensional ausgedehnte Körper wie Platten, Profile, Spritzgussformlinge, verschiedenartige Werkstücke, Schnitzel, Granulate oder Schaumstoffe, ferner als vorwiegend zweidimensional ausgebildete Körper wie Filme, Folien, Lacke, Überzüge, Imprägnierungen und Beschichtungen oder als vorwiegend eindimensional ausgebildete Körper wie Fäden, Fasern, Flocken, Drähte. Die besagten Materialien können andererseits auch in ungeformten Zuständen in den verschiedenartigsten homogenen oder inhomogenen Verteilungsformen, wie z. B. als Pulver, Lösungen, Emulsionen, Dispersionen, Latices, Pasten oder Wachse vorliegen.

Fasermaterialien können beispielsweise als endlose Fäden (verstreckt oder unverstreckt), Stapelfasern, Flocken, Strangware, textile Fäden, Garne, Zwirne, Faservliese, Filze, Watten, Beflockungsgebilde oder als textile Gewebe oder textile Verbundstoffe, Gewirke sowie als Papiere, Pappen oder Papiermassen vorliegen.

Den erfindungsgemäss anzuwendenden Verbindungen kommt u. a. Bedeutung für die Behandlung von textilen organischen Materialien, insbesondere textilen Geweben, zu. Sofern Fasern, welche als Stapelfasern oder Endlosfäden, in Form von Strängen, Geweben, Gewirken, Vliesen, beflochtenen Substraten oder Verbundstoffen vorliegen können, erfindungsgemäss optisch aufzuhellen sind, geschieht dies mit Vorteil in wässrigem Medium, worin die betreffenden Verbindungen in feinverteilter Form (Suspensionen, sogenannten Mikrodispersionen, gegebenenfalls Lösungen) vorliegen. Gegebenenfalls können bei der Behandlung Dispergier-, Stabilisier-, Netz- und weitere Hilfsmittel zugesetzt werden.

In Abhängigkeit vom verwendeten Aufheller-Verbindungstyp kann es sich als vorteilhaft erweisen, in neutralem oder alkalischem oder saurem Bade zu arbeiten. Die Behandlung wird üblicherweise bei Temperaturen von etwa 20 bis 140 °C, beispielsweise bei Siedetemperatur des Bades oder in deren Nähe (etwa 90 °C) durchgeführt. Für die erfindungsgemässe Veredlung textiler Substrate kommen auch Lösungen oder Emulsionen in organischen Lösungsmitteln

in Betracht, wie dies in der Färbereipraxis in der sogenannten Lösungsmittelfärberei (Foulard-Thermofixierapplikation, Ausziehfarbverfahren in Färbemaschinen) praktiziert wird.

Die erfindungsgemäss verwendbaren Verbindungen können ferner den Materialien vor oder während deren Verformung zugesetzt bzw. einverleibt werden. So kann man sie beispielsweise bei der Herstellung von Filmen, Folien (z. B. Einwalzen in Polyvinylchlorid in der Hitze) oder Formkörpern der Pressmasse oder Spritzgussmasse beifügen.

Sofern die Formgebung voll- oder halbsynthetischer organischer Materialien durch Spinnverfahren bzw. über Spinnmassen erfolgt, können die optischen Aufheller nach folgenden Verfahren appliziert werden:

- Zugabe zu den Ausgangssubstanzen (z. B. Monomeren) oder Zwischenprodukten (z. B. Vorkondensaten, Praepolymeren), d. h. vor oder während der Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition,
- Aufpudern auf Polymerisatschnitzel oder Granulate für Spinnmassen,
- Badfärbung von Polymerisatschnitzeln oder Granulaten für Spinnmassen,
- dosierte Zugabe zu Spinnenschmelzen oder Spinnlösungen,
- Applikation auf Spinnkabel vor dem Verstrecken.

Die erfindungsgemäss verwendbaren Verbindungen können beispielsweise auch in folgenden Anwendungsformen eingesetzt werden:

a) Mischungen mit Farbstoffen (Nuancierung) oder Pigmenten (Farb- oder insbesondere z. B. Weisspigmenten) oder als Zusatz zu Färbepulvern, Druck-, Ätz- oder Reservepasten. Ferner auch zur Nachbehandlung von Färbungen, Drucken oder Ätzdrucken,

b) in Mischungen mit sogenannten «Carriern», Netzmitteln, Weichmachern, Quellmitteln, Antioxydantien, Lichtschutzmitteln, Hitzestabilisatoren, chemischen Bleichmitteln (Chlorit-Bleiche, Bleichbäder-Zusätze),

c) in Mischungen mit Vernetzern, Appreturmitteln (z. B. Stärke oder synthetischen Appreturen) sowie in Kombination mit den verschiedensten Textilveredlungsverfahren, insbesondere Kunstharzausrüstungen (z. B. Knitterfest-Ausrüstungen wie «wash-and-wear», «permanent-press», «no-iron»), ferner Flammfest-, Weichgriff-, Schmutzablöse («anti-soiling»)- oder Antistatisch-Ausrüstungen oder antimikrobiellen Ausrüstungen,

d) Einarbeiten der optischen Aufhellmittel in polymere Trägermaterialien (Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukte) in gelöster oder dispergierter Form für Anwendung z. B. in Beschichtungs-, Imprägnier- oder Bindemitteln (Lösungen, Dispersionen, Emulsionen) für Textilien, Vliese, Papier, Leder,

e) als Zusätze zu sogenannten «master batches»,

f) als Zusätze zu den verschiedensten industriellen Produkten, um dieselben marktfähiger zu machen (z. B. Aspektverbesserung von Seifen, Waschmitteln, Pigmenten,

g) in Kombination mit anderen, optisch aufhellend wirkenden Substanzen,

h) in Spinnbadpräparationen, d. h. als Zusätze zu Spinnbädern, wie sie zur Gleitfähigkeitsverbesserung für die Weiterverarbeitung von Synthese-Fasern verwendet werden, oder aus einem speziellen Bad vor der Verstreckung der Faser.

Die Verbindungen der Formel (1) können auch als Scintillatoren für verschiedene Zwecke photographischer Art, wie z. B. für elektrophotographische Reproduktion oder Super sensibilisierung, oder je nach Substitution als Laser-Farbstoffe verwendet werden.

Wird das Aufhellverfahren mit Textil-Behandlungs- oder Veredlungsmethoden kombiniert, so kann die kombinierte

Behandlung in vielen Fällen vorteilhafterweise mit Hilfe entsprechender beständiger Präparate erfolgen, welche die optisch aufhellenden Verbindungen in solcher Konzentration enthalten, dass der gewünschte Aufhelleffekt erreicht wird.

5 In gewissen Fällen werden die Aufheller durch eine Nachbehandlung zur vollen Wirkung gebracht. Diese kann beispielsweise eine chemische (z. B. Säure-Behandlung), eine thermische (z. B. Hitze) oder eine kombinierte chemisch/thermische Behandlung darstellen. So verfährt man bei-  
10 spielsweise bei der optischen Aufhellung einer Reihe von Fasersubstraten, z. B. von Polyesterfasern, mit den erfindungsgemässen Aufhellern zweckmässig in der Weise, dass man diese Fasern mit den wässrigen Dispersionen (gegebenenfalls auch Lösungen) der Aufhellmittel bei Temperaturen  
15 unter 75 °C, z. B. bei Raumtemperatur, imprägniert und einer trockenen Wärmebehandlung bei Temperaturen über 100 °C unterwirft, wobei es sich im allgemeinen empfiehlt, das Fasermaterial vorher noch bei mässig erhöhter Temperatur, z. B. bei mindestens 60 °C bis etwa 130 °C zu trocken-  
20 nen. Die Wärmebehandlung in trockenem Zustand erfolgt dann vorteilhaft bei Temperaturen zwischen 120 und 225 °C, beispielsweise durch Erwärmen in einer Trockenkammer, durch Bügeln im angegebenen Temperaturintervall oder auch durch Behandeln mit trockenem, überhitztem Wasserdampf. Die Trocknung und trockene Wärmebehandlung können auch unmittelbar nacheinander ausgeführt oder in einen einzigen Arbeitsgang zusammengelegt werden.

Die Menge der erfindungsgemäss zu verwendenden neuen optischen Aufheller, bezogen auf das optisch auf-  
30 zuehellende Material, kann in weiten Grenzen schwanken. Schon mit sehr geringen Mengen, in gewissen Fällen z. B. solchen von 0,0001 Gewichtsprozent, kann ein deutlicher und haltbarer Effekt erzielt werden. Es können aber auch Mengen bis zu etwa 0,8 Gewichtsprozent und gegebenenfalls  
35 bis zu etwa 2 Gewichtsprozent zur Anwendung gelangen. Für die meisten praktischen Belange sind vorzugsweise Mengen zwischen 0,0005 und 0,5 Gewichtsprozent von Interesse.

Aus verschiedenen Gründen ist es oft zweckmässig, die Aufheller nicht als solche, d. h. rein einzusetzen, sondern ver-  
40 mischt mit den verschiedensten Hilfs- und Coupiermitteln, wie z. B. wasserfreiem Natriumsulfat, Natriumsulfat-decahydrat, Natriumchlorid, Natriumcarbonat, Alkalimetallphosphaten, wie Natrium- oder Kaliumorthophosphat, Natrium- oder Kaliumpyrophosphat und Natrium- oder Ka-  
45 liumtripolyphosphate oder Alkalimetallsilicaten.

Die neuen optischen Aufhellmittel eignen sich auch besonders als Zusätze für Waschbäder oder zu Gewerbe- und Haushaltswaschmitteln, wobei sie in verschiedener Weise zu-  
50 gesetzt werden können. Zu Waschbädern werden sie zweckmässig in Form ihrer Lösungen in Wasser oder organischen Lösungsmitteln oder auch in feiner Verteilung als wässrige Dispersionen zugegeben. Zu Haushalts- oder gewerblichen Waschmitteln werden sie vorteilhaft in irgendeiner Phase des Herstellungsprozesses der Waschmittel, z. B. der sogenann-  
55 ten «slurry» vor dem Zerstäuben dem Waschpulver oder bei der Vorbereitung flüssiger Waschmittelkombinationen, zugesetzt. Die Zugabe kann sowohl in Form einer Lösung oder Dispersion in Wasser oder anderen Lösungsmitteln als auch ohne Hilfsmittel als trockenes Aufhellpulver erfolgen.

60 Man kann die Aufhellmittel beispielsweise mit den waschaktiven Substanzen vermischen, verkneten oder vermahlen und so dem fertigen Waschpulver zumischen. Sie können jedoch auch gelöst oder vordispersiert auf das fertige Waschmittel aufgesprüht werden.

65 Als Waschmittel kommen die bekannten Mischungen von Waschaktivsubstanzen wie beispielsweise Seife in Form von Schnitzeln und Pulver, Synthetika, lösliche Salze von Sulfonsäurehalbestern höherer Fettalkohole, höher und/

oder mehrfach alkylsubstituierten Arylsulfonsäuren, Sulfo-carbonsäureester mittlerer bis höherer Alkohole, Fettsäure-acylaminoalkyl- oder -aminoarylglycerinsulfonate, Phosphorsäureester von Fettalkoholen usw. in Frage. Als Aufbaustoffe, sogenannte «Builders», kommen z. B. Alkalipoly- und polymetaphosphate, Alkalipyrophosphate, Alkalisalze der Carboxymethylcellulose und andere «soilrepositions-inhibitoren», ferner Alkalisilikate, Alkalicarbonat, Alkaliborate, Alkaliperborate, Nitrilotriessigsäure, Äthylendi-aminotetraessigsäure, Schaumstabilisatoren wie Alkanolamide höherer Fettsäuren, in Betracht. Ferner können in den Waschmitteln beispielsweise enthalten sein:

antistatische Mittel, rückfettende Hautschutzmittel wie Lanolin, Enzyme, Antimikrobika, Parfüme und Farbstoffe.

Die neuen optischen Aufheller haben den besonderen Vorteil, dass sie auch bei Gegenwart von Aktivchlor-spendern, wie z. B. Hypochlorit, wirksam sind und ohne wesentliche Einbuße der Effekt in Waschbädern mit nichtionogenen Waschmitteln, z. B. Alkylphenolpolyglykoläthern, verwendet werden können.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen werden in Mengen von 0,005–1% oder mehr, bezogen auf das Gewicht des flüssigen oder pulverförmigen, fertigen Waschmittels, zugesetzt. Waschflotten, die die angegebenen Mengen der neuen optischen Aufheller enthalten, verleihen beim Waschen von Textilien aus Cellulosefasern, Polyamidfasern, hochveredelten Cellulosefasern, Polyesterfasern, Wolle usw. einen brillanten Aspekt am Tageslicht.

Die Waschbehandlung wird beispielsweise wie folgt durchgeführt:

Die angegebenen Textilien werden während 1 bis 30 Minuten bei 20 bis 100 °C in einem Waschbad behandelt, das 1 bis 10 g/kg eines aufgebauten, zusammengesetzten Waschmittels und 0,05 bis 1%, bezogen auf das Waschmittelgewicht, der beanspruchten Aufhellmittel enthält. Das Flottenverhältnis kann 1 : 3 bis 1 : 50 betragen. Nach dem Waschen wird wie üblich gespült und getrocknet. Das Waschbad kann als Bleichzusatz 0,2 g/l Aktivchlor (z. B. als Hypochlorit) oder 0,1 bis 2 g/l Natriumperborat enthalten.

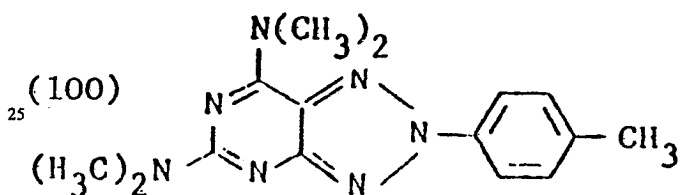
In den Beispielen sind Prozente immer Gewichtsprozente. Schmelz- und Siedepunkte sind, sofern nicht anders vermerkt, unkorrigiert.

#### Beispiel 1

5,9 g p-Toluidin werden in 140 ml Wasser und 16,5 ml konzentrierter Salzsäure unter Rühren gelöst, auf 0 bis 5 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit einer Lösung von 3,8 g Natriumnitrit in 10 ml Wasser innert 15 bis 20 Minuten

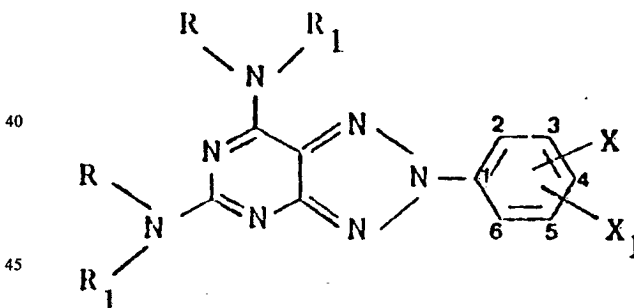
versetzt. Danach wird weitere 30 Minuten bei 0 bis 5 °C gerührt und die Lösung bei 0 bis 5 °C zu einer auf 0 °C vorgekühlten Lösung von 10,0 g 4-Amino-2,6-bis-(dimethylamino)-pyrimidin in 100 ml Pyridin getropft, wobei sich unter exothermer Reaktion eine gelbe Suspension bildet. Nach beendigem Zulauf lässt man die erhaltene Suspension 6 Stunden bei 0 bis 5 °C stehen und rührt sie anschliessend 12 Stunden bei 20 °C. Das entstandene Produkt wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und unter Vakuum bei 70 °C getrocknet. Man erhält 16,3 g (99% der Theorie) des gelben Azokörpers vom Schmelzpunkt: 172 bis 174 °C.

15,0 g der erhaltenen Verbindung werden unter Rühren bei 60 °C in 125 ml Pyridin gelöst und bei dieser Temperatur mit einer Lösung von 31,3 g Kupfer-(II)-sulfat Pentahydrat in 125 ml Wasser versetzt. Das Gemisch wird anschliessend 4 Stunden unter Rückfluss gerührt, auf 20 °C abgekühlt, abgenutscht, mit Wasser gut gewaschen und bei 100 °C unter Vakuum getrocknet. Durch Umkristallisation aus Chlorbenzol unter Behandlung mit Bleicherde werden 10,7 g (72% der Theorie) der Verbindung der Formel



als schwach gelbe Kristalle erhalten. Schmelzpunkt: 209 bis 210 °C.

Auf ähnliche Weise wie vorstehend beschrieben, können unter Verwendung der entsprechenden 4-Amino-2,6-diamino-pyrimidine und substituierten Aniline die in der Tabelle I aufgeführten Verbindungen der Formel



hergestellt werden.

Tabelle I

Nr.	R	R <sub>1</sub>	X	X <sub>1</sub>	Schmelzpunkt unkorrigiert in °C
101	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	H	209–210
102	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	H	270–272
103	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	H	198–199
104	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	199–201
105	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	163–164
106	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	H	150–151
107	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-OCH <sub>3</sub>	H	177,5–179
108	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-OCH <sub>3</sub>	H	188–189,5
109	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O-	H	135–137
110	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-O-	H	216–217
111	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	H	173–174

Tabelle I (Fortsetzung)


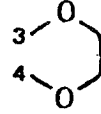
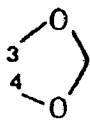


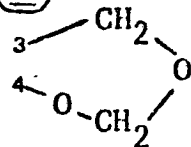
Nr.	R	R <sub>1</sub>	X	X <sub>1</sub>	Schmelzpunkt unkorrigiert in °C
112	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	143,5–144,5
113	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-SO <sub>3</sub> Na	H	> 350
114			H	H	260–261
115			4-CH <sub>3</sub>	H	268,5–270
116			4-OCH <sub>3</sub>	H	245–247
117			4-O- 	H	209–211
118			4-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	H	222–225
119			4-OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	203–205
120	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	315–317
121	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-SO <sub>3</sub> Na	H	> 350
122	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-SO <sub>3</sub> Na	H	> 350
123			4-CH <sub>3</sub>	H	233–236
124			4-OCH <sub>3</sub>	H	236–237,5
125	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	210–212
126	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	204–206
127	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-OCH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	212–213
128	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>			223,5–225
129	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-OCH <sub>3</sub>	4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	135,5–136,5
130	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	207–208
131	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-Cl	4-Cl	272–273
132	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-Cl	5-Cl	209–211
133	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	H	116–117
134	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	H	101–102
135	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-SO <sub>3</sub> Na	4-CH <sub>3</sub>	> 350
136			3-SO <sub>3</sub> Na	4-CH <sub>3</sub>	> 350
137	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-SO <sub>3</sub> Na	4-OCH <sub>3</sub>	> 350
138			3-SO <sub>3</sub> Na	4-OCH <sub>3</sub>	> 350
139	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	160–161
140	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	212–213
141	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	154–155
142	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	175–176

Tabelle I (Fortsetzung)

Nr.	R	R <sub>1</sub>	X	X <sub>1</sub>	Schmelzpunkt unkorrigiert in °C
143	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	162-168
144	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	176-177
145	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	110-112
146	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	118-120
147	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	117-118
148	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	154-156
149	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>			229-231
150	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	
151	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	H	
152	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-O-iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	
153	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-O-sek-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	
154	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	H	
155	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	
156	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	
157	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	
158	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OCH <sub>3</sub>	H	
159	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OH	H	
160	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OH	H	
161	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>2</sub> - 	H	
162	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - 	H	
163	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>			

Das zur Herstellung der Verbindungen (124) und (125) benötigte 4-Amino-2,6-bis-(piperidino)-pyrimidin wird wie folgt hergestellt:

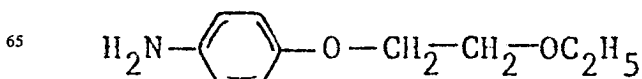
32,8 g 4-Amino-2,6-dichlorpyrimidin werden in 200 ml Piperidin unter gutem Rühren gelöst, wobei die Temperatur bis auf 100 °C steigt. Nach Abklingen der Reaktion wird 12 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Das Gemisch mit dem ausgefallenen Piperidinhydrochlorid wird auf Wasser gegossen. Das sich abscheidende schmierige Produkt wird mit Methylenchlorid extrahiert, die Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet und das Methylenchlorid eingedampft. Der Rückstand wird in Äther gelöst und unter gutem Rühren und Kühlen mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigt. Das hellbeige ausgefallene Hydrochlorid wird abgenutzt und bei 20 °C getrocknet. Nach Umkristallisation aus Isopropanol unter Zusatz von Tierkohle erhält man 34,4 g (58% der Theorie) des 4-Amino-2,6-bis-(piperidino)-pyrimidinhydrochlorid mit einem Schmelzpunkt von 269 bis 273 °C.

Das zur Herstellung der Verbindung (134) benötigte 4-Amino-2,6-bis-(diäthylamino)-pyrimidin wird wie folgt hergestellt:

10,0 g 4-Amino-2,6-dichlorpyrimidin werden mit 40 ml Diäthylamin während 8 Stunden im Autoklav bei 200 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung auf 200 ml 10%ige Natronlauge gegossen und das ausgefallene Öl mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Filtrieren der Ätherlösung wird diese eingedampft und der Rückstand am Hochvakuum destilliert, wobei man 9,4 g (66% der Theorie) des 4-Amino-2,6-bis-(Diäthylamino)-pyrimidins erhält, mit einem Siedepunkt von 132 bis 137 °C / 0,07 mm Hg.

Ersetzt man das im obigen Beispiel eingesetzte Diäthylamin durch Di-n-butylamin, so erhält man das zur Herstellung der Verbindung (135) benötigte 4-Amino-2,6-bis-(di-n-butylamino)-pyrimidin, das einen Siedepunkt von 160 bis 170 °C/0,05 mm Hg aufweist.

Das zur Herstellung der Verbindung (142) benötigte 1-n-Äthoxy-2-(4-aminophenoxy)-äthan der Formel



wird wie folgt hergestellt:

157,6 g 1-Chlor-4-nitrobenzol und 108,1 g Äthylenglykol-monoäthyläther werden in 300 ml Dimethylsulfoxyd gelöst und innerhalb von 30 Minuten unter leichter Kühlung mit Eiswasser, mit 123,42 g einer 50%igen wässrigen Kaliumhydroxydlösung versetzt. Die Reaktion ist schwach exotherm, und die Temperatur steigt nach Entfernung der Kühlung auf etwa 45 °C. Danach wird auf 65 bis 70 °C erhitzt und bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Danach lässt man die Reaktionsmischung unter gutem Rühren in ein Gemisch von 3 Litern Wasser und Eis zufließen. Das ausgefallene Produkt wird noch 15 Minuten eiskalt gerührt, dann abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an 1-n-Äthoxy-2-(4-nitrophenoxy)-äthan beträgt 179 g (85% der Theorie). Fp = 67 bis 68 °C.

Das 1-n-Äthoxy-2-(4-nitrophenoxy)-äthan wird mit Raney-Nickel auf dem üblichen Weg zum 1-n-Äthoxy-2-(4-aminophenoxy)-äthan reduziert.

Das Amin ist ein schwach gelbes Öl.  $K_{p,0,05 \text{ mm}}$  110 °C.

#### Beispiel 2

Vom Aufheller der Formel (100) wird 1 g in 1000 ml Dimethylformamid gelöst. 3 ml dieser Lösung werden 100 ml Wasser zugegeben, die 0,06 g eines Alkylpolyglykoläthers enthalten. Zu dieser auf 60 °C erwärmten Aufhellerlösung gibt man ein 3 g schweres Polyamidgewebe (Polyamid 6 oder 66). Man steigert die Temperatur innerhalb 10 bis 15 Minuten auf 95 bis 97 °C und belässt bei dieser Temperatur 30 Minuten lang. Sodann wird das Gewebe 2 Minuten lang in fließendem kaltem Wasser gespült und anschliessend 20 Minuten lang bei 60 °C getrocknet.

Das so behandelte Gewebe weist einen starken Aufhellereffekt von guter Lichtechtheit auf.

#### Beispiel 3

Vom Aufheller der Formel (100) wird 1 g in 1000 ml Dimethylformamid gelöst. 3 ml dieser Lösung werden 100 ml Wasser zugegeben, die 0,12 ml Ameisensäure 85% enthalten. Zu dieser auf 60 °C erwärmten Aufhellerlösung gibt man ein 3 g schweres Polyamidgewebe (Polyamid 6 oder 66). Man steigert die Temperatur innerhalb 10 bis 15 Minuten auf 95 bis 97 °C und belässt bei dieser Temperatur 30 Minuten lang. Sodann wird das Gewebe 2 Minuten lang in fließendem kaltem Wasser gespült und anschliessend 20 Minuten lang bei 60 °C getrocknet.

Das so behandelte Gewebe weist einen starken Aufhellereffekt von guter Lichtechtheit auf.

#### Beispiel 4

Polyamidfasergewebe (z. B. «Perlon-Helanca») wird im Flottenverhältnis 1 : 20 während 15 Minuten in einer 55 °C warmen Flotte gewaschen, die pro Liter 0,002 g eines Aufhellers der Formel (100) sowie 4 g eines Waschmittels folgender Zusammensetzung enthält:

- 15,7% Alkylarylsulfonat
- 3,7% Fettalkoholsulfat
- 2,7% Kokossäuremonoäthanolamid
- 39,0% Natriumtripolyphosphat
- 4,0% Natriumsilikat
- 2,0% Magnesiumsilikat
- 1,0% Carboxymethylcellulose

0,5% Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA), Natriumsalz

6,7% Wasser

ad 100% Natriumsulfat

5 Danach wird das Gewebe ½ Minute unter fließendem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 60 °C 20 Minuten lang getrocknet.

Das Gewebe weist einen starken Aufhellereffekt von guter Lichtechtheit auf.

10 Das Waschmittel obiger Zusammensetzung kann den Aufheller der Formel (100) auch direkt einverleibt enthalten.

#### Beispiel 5

Vom Aufheller der Formel (100) wird 1 g in 1000 ml Dimethylformamid gelöst. 6 ml dieser Lösung werden 95 ml Wasser zugegeben, die 0,06 ml Essigsäure 40% enthalten. Zu dieser auf 40 °C erwärmten Aufhellerlösung gibt man ein 3 g schweres Celluloseacetatgewebe. Man steigert die Temperatur innerhalb von 10 bis 15 Minuten auf 75 bis 80 °C und belässt 30 Minuten lang bei dieser Temperatur. Sodann wird das Gewebe 2 Minuten lang in fließendem kaltem Wasser gespült und anschliessend 20 Minuten lang bei 60 °C getrocknet.

20 Das so erhaltene Gewebe weist einen starken Aufhellereffekt von guter Lichtechtheit auf.

#### Beispiel 6

Vom Aufheller der Formel (100) wird 1 g in 1000 ml Dimethylformamid gelöst. 6 ml dieser Lösung werden 95 ml Wasser zugegeben, die 0,06 ml Essigsäure 40% enthalten. Zu dieser auf 40 °C erwärmten Aufhellerlösung gibt man ein 3 g schweres Celluloseacetatgewebe. Man steigert die Temperatur innerhalb von 10 bis 15 Minuten auf 95 bis 97 °C und belässt 30 Minuten lang bei dieser Temperatur. Sodann wird das Gewebe 2 Minuten lang in fließendem kaltem Wasser gespült und anschliessend 20 Minuten lang bei 60 °C getrocknet.

30 Das so erhaltene Gewebe weist einen starken Aufhellereffekt von guter Lichtechtheit auf.

#### Beispiel 7

40 Im Knetter werden 67 Teile Polyvinylchloridpuder, 33 Teile Dioctylphthalat, 2 Teile Di-n-butyl-dilauryl-dioxy-stannat, 0,3 Teile Natrium-pentaoctyl-tripolyphosphat mit 0,05 Teilen des optischen Aufhellers der Formel (101) auf dem Mischwalzwerk bei 160 °C während 15 Minuten gelatinisiert und anschliessend zu Folien ausgezogen. Die derart hergestellte Polyvinylchloridfolie zeigt im Tageslicht eine starke Fluoreszenz und einen brillant weissen Aspekt.

#### Beispiel 8

50 In einer Trommel mischt man 1000 Teile Polyamid-schnitzel, erhalten nach bekannter Weise aus Hexamethylen-adipat, mit 5 Teilen Titandioxyd und 0,5 Teilen des optischen Aufhellers der Formel (101) während 10 bis 16 Stunden. Die derart behandelten Schnitzel werden in einer Apparatur unter Sauerstoffausschluss geschmolzen und während kurzer Zeit verrührt. Anschliessend wird die Schmelze unter einer Stickstoffatmosphäre von 5 Atü durch Spinddüsen aus-  
60 weisen einen hohen Weissgrad auf.