



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer:

AT 392 494 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1187/83

(51) Int.Cl.⁵ : D06L 3/12

D06M 13/352, C11D 3/42, C08K 5/47

(22) Anmeldetag: 5. 4.1983

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1990

(45) Ausgabetag: 10. 4.1991

(30) Priorität:

6. 4.1982 GB 8210225 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

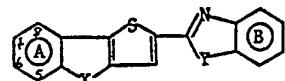
AT-B- 299110 US-A-4022781

(73) Patentinhaber:

SANDOZ-ERFINDUNGEN VERWALTUNGSEGESELLSCHAFT M.B.H.
A-1235 WIEN (AT).

(54) VERWENDUNG VON NEUEN POLYHETEROCYCLISCHEN THIENO(2,3-B)-VERBINDUNGEN ALS OPTISCHE
AUFHELLER

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von neuen
Verbindungen der Formel (I), worin x -O- oder -S-, Y
-O-, -S- oder -NR- und R Wasserstoff oder C₁₋₄ Alkyl
bedeuten und die Ringe A und B gegebenenfalls durch
nicht chromophore Substituenten weitersubstituiert sein
können, als optische Aufheller.



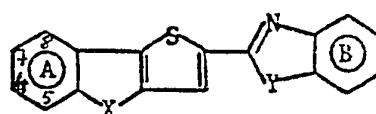
AT 392 494 B

Die Erfindung betrifft die Verwendung von polyheterocyclischen Thieno[2,3-b]-verbindungen als optische Aufheller.

Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung von neuen Verbindungen der allgemeinen Formel

5

10



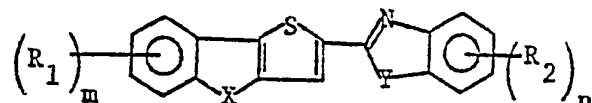
(I),

15

- 20 worin X -O- oder -S-, Y -O-, -S- oder -NR- und R Wasserstoff oder C₁₋₄Alkyl bedeuten und die Ringe A und B gegebenenfalls durch nicht chromophore Substituenten weiterversubstituiert sein können, als optische Aufheller.
Bevorzugt als optische Aufheller verwendbare neue Verbindungen der Formel (I) entsprechen der Formel

25

30



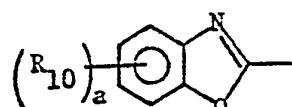
(Ia),

35

- worin m und n jeweils, unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0-3,
R₁ und R₂ jeweils unabhängig voneinander C₁₋₄-Alkyl, Halogen, C₁₋₄-Alkoxy, Cyan, -CONH₂, -COOR₃,
40 Methylsulfonyl oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkoxy monosubstituiertes Phenyl
oder, wenn m bzw. n 2 bedeuten und die entsprechenden Substituenten R₁ bzw. R₂ orthoständig zueinander
sind, die beiden orthoständigen Reste R₁ bzw. die beiden orthoständigen Reste R₂ zusammen die zur Bildung
eines ankondensierten Benzorings notwendigen Atome und Atomgruppen bedeuten
oder, wenn m bzw. n = 1 ist, R₁ bzw. R₂ auch die Gruppe der Formel

45

50



(a),

55

- R₃ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl,
R₁₀ Halogen oder C₁₋₄-Alkyl
60 und a 0 oder 1

bedeuten, und wenn zwei orthoständige Symbole R_1 bzw. zwei orthoständige Symbole R_2 einen ankondensierten Benzoring bilden, dieser gegebenenfalls durch Halogen oder C_{1-4} -Alkyl monosubstituiert sein kann.

Steht der Index m bzw. n für eine Zahl, die größer als 1 ist, und sind die entsprechenden Substituenten nicht zur Benzoringbildung aneinander kondensiert, dann können die Symbole R_1 bzw. die Symbole R_2 jeweils

5 untereinander die gleiche Bedeutung oder verschiedene Bedeutungen haben, vorzugsweise steht dann höchstens einer der Substituenten R_1 bzw. höchstens einer der Substituenten R_2 für einen der erwähnten Elektronenakzeptoren; besonders bevorzugt bedeutet keiner der Substituenten R_1 und R_2 einen Elektronenakzeptor.

10 Halogen steht für Fluor, Chlor oder Brom, vorteilhaft Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor. Unter den im Molekül vorkommenden C_{1-4} -Alkoxygruppen ist die Methoxygruppe bevorzugt. Unter den C_{1-4} -Alkylresten als R oder R_3 , sind die Methyl- und Ethylgruppen bevorzugt; von den übrigen im Molekül vorkommenden C_{1-4} -Alkylresten ist die Methylgruppe bevorzugt. Bilden zwei zueinander orthoständige Symbole R_1 bzw. R_2 ankondensierte Benzoringe, dann ist dieser vorzugsweise unsubstituiert; der ankondensierte Benzoring am Ring A befindet sich vorzugsweise in den Stellungen 7 und 8. Der Index m steht vorzugsweise für m' , d. h. für 0, 1 oder 15 2, insbesondere für m'' , d. h. für 0 oder 1. Der Index n steht vorzugsweise für n' , d. h. für 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt für 0. Der Index a steht vorzugsweise für 0.

15 R_1 steht vorzugsweise für R_1' , d. h. für C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy und/oder Chlor, oder wenn $m = 2$ ist und die beiden Symbole R_1' orthoständig zueinander sind, auch für die zur Bildung eines ankondensierten Benzorings notwendigen Atome und Atomgruppen.

20 R_2 steht vorzugsweise für R_2' , d. h. für C_{1-4} -Alkyl, C_{1-4} -Alkoxy und/oder Chlor, oder wenn $n = 2$ ist und die beiden Symbole R_2' orthoständig zueinander sind, auch für die zur Bildung eines ankondensierten Benzorings notwendigen Atome und Atomgruppen.

Besonders bevorzugt steht R_1 bzw. R_1' für R_1'' , d. h. für Methyl oder Chlor.

Besonders bevorzugt steht R_2 bzw. R_2' für R_2'' , d. h. für Methyl oder Chlor.

25 Das Symbol X steht vorzugsweise für $-O-$.

Das Symbol Y steht vorzugsweise für Y' , d. h. für $-O-$ oder $-S-$, insbesondere für $-S-$.

Bevorzugt als optische Aufheller verwendbare neue Verbindungen der Formel (Ia) entsprechen der Formel

30

35

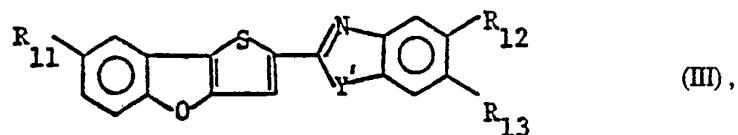


40

Besonders bevorzugt als optische Aufheller verwendbare neue Verbindungen der Formel (Ia) bzw. (II) entsprechen der Formel

45

50



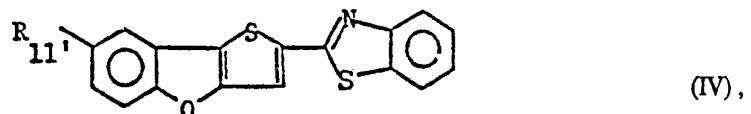
55

worin Y' -O- oder -S-, R₁₁ Wasserstoff, Chlor oder Methyl, R₁₂ Wasserstoff oder Methyl und R₁₃ Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

Besonders bevorzugt als optische Aufheller verwendbare neue Verbindungen der Formel (III) entsprechen der Formel

5

10



15

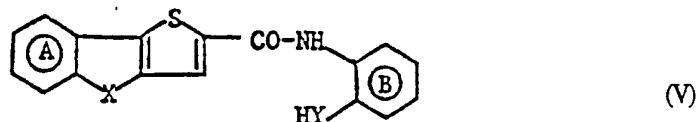
20 worin R₁₁' Wasserstoff oder Chlor bedeuten.

Die Verbindungen der Formel (I) können hergestellt werden, indem man

a) eine entsprechende Verbindung der Formel

25

30



35

40 in Gegenwart eines sauren Katalysators unter Wasserabspaltung zyklisiert oder

b) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), worin Y Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, ein Alkalimetallsulfid oder -hydrosulfid mit einer Verbindung der Formel

45

50



55

60

und eine Verbindung der Formel

5



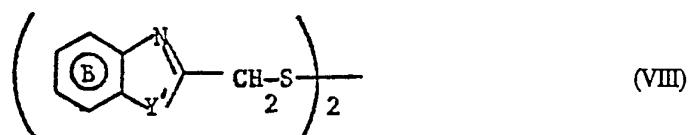
10

15 worin Hal Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Chlor oder Brom bedeutet, nacheinander in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig, unter Zusatz einer Base, umgesetzt,

oder

20 c) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), worin Y Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, ein Disulfid der Formel

25



30

35

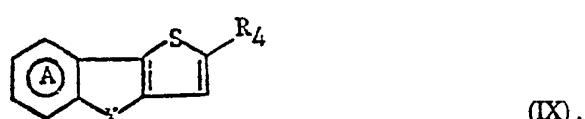
mit einem Aldehyd der Formel (VI) unter reduktiven Bedingungen umgesetzt, und gegebenenfalls in den Reaktionsprodukten der Verfahrensvarianten a), b) und c) an den Ringen A und/oder B vorhandene Substituenten gegebenenfalls durch andere auf an sich bekannte Weise ersetzt und/oder, wenn Y -NH- bedeutet, dieses gegebenenfalls zur Einführung einer N gebundenen C1-4-Alkylgruppe alkyliert.

40 Der Ringschluß gemäß Verfahrensvariante a) erfolgt auf an sich bekannte Weise zweckmäßig durch Erhitzen in einem inerten Lösungsmittel, wie z. B. Sulfolan, Toluol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol oder Trichlorbenzol, vorzugsweise im Temperaturbereich von 100-290 °C, insbesondere 130-240 °C, in Gegenwart eines sauren Katalysators, wie z. B. Borsäure oder Paratoluolsulfinsäure. Für den Ringschluß von Verbindungen, worin Y Sauerstoff bedeutet, werden im allgemeinen höhere Temperaturen bevorzugt als für Verbindungen, worin Y Schwefel bedeutet. Die Reaktionsdauer kann je nach Verbindung, Lösungsmittel und Temperatur stark variieren und liegt im allgemeinen im Bereich von 1-24 Stunden, vorzugsweise 2-4 Stunden.

45 Die Amide der Formel (V) können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden, vornehmlich durch Umsetzung einer Verbindung der Formel

50

55



60

worin R_4 die Carbonsäuregruppe, eine Carbonsäureestergruppe oder eine -CO-Hal-Gruppe bedeutet, mit einer Verbindung der Formel

5

10



15

wobei der Ring B in Formel (X) zweckmäßig keine Carboxygruppe trägt.

Als Carbonsäureestergruppen R_4 kommen vornehmlich Methyl- und Ethylester in Frage.

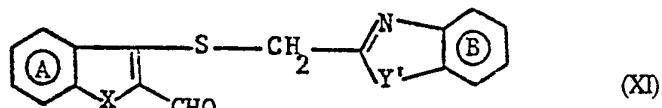
20 Die Umsetzung der Verbindung der Formel (IX) mit der Verbindung der Formel (X) erfolgt auf an sich bekannte Weise, zweckmäßig durch Erwärmen, vorzugsweise in einem geeigneten inerten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Hilfsmittels (z. B. eines sauren Katalysators wie z. B. Borsäure). Der Rest -CO-Hal steht vorzugsweise für -CO-Cl. Vorzugsweise wird das Säurechlorid (R_4 bedeutet -CO-Cl) eingesetzt; das Säurechlorid wird günstigerweise aus der entsprechenden Carbonsäure (R_4 bedeutet Carboxy) durch 25 Umsetzung mit Thionylchlorid in einem inerten Lösungsmittel, wie z. B. Chloroform, Toluol oder Chlorbenzol, bei Temperaturen zwischen 40 und 140 °C, bevorzugt zwischen 50 und 110 °C hergestellt. Die Amidierungsreaktion der Verbindungen der Formel (IX) mit den Aminen der Formel (X) erfolgt auf an sich bekannte Weise, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel (z. B. wie oben erwähnt) in einem Temperaturbereich vorteilhaft zwischen Raumtemperatur und 200 °C, wobei, wenn R_4 Carbonylchlorid bedeutet, 30 die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen erfolgen kann als wenn R_4 die Carboxygruppe oder die Carbonsäureestergruppe bedeutet. Die erste Reaktionsstufe wird vorteilhaft bei Temperaturen von 80-200 °C, vorzugsweise 120-180 °C vervollständigt (Reaktionszeit etwa 1/2 h bis 8 h). Gewünschtenfalls kann das Amid vor der Zyklisierung vom Reaktionsgemisch isoliert und getrocknet werden; nach der von SEHA und WEIS in Helvetica Chimica Acta 63 (1980), 413 beschriebenen Methode erfolgt die Chlorierung der Carboxygruppe, die 35 Amidierung und der Ringschluß mit Vorteil in einem einzigen Arbeitsgang.

35 Enthält der Ring A eine Carboxygruppe, so kann auch diese gleichzeitig zu einem entsprechenden Benzoxazolrest umgesetzt werden; in den Ringen A und/oder B vorhandene Estergruppen können gewünschtenfalls auf an sich bekannte Weise in Säuregruppen umgesetzt werden, z. B. durch Kochen am Rückfluß in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart von wäßriger Alkalilauge. Bevorzugt tragen die Ringe A und B keine Carboxygruppen und auch keine Carbonsäurederivate, die mit der Reaktion auf ungewünschte Weise konkurrieren könnten.

40 Die Umsetzung b) erfolgt auch auf an sich bekannte Weise zweckmäßig in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Ethanol. Vorteilhaft wird das Alkalimetallsulfid oder -hydrosulfid erst mit einer der Verbindungen der Formeln (VI) und (VII) und dann mit der anderen dieser zwei 45 Verbindungen unter Entstehung des Thioäthers der Formel

50

55



60

- umgesetzt (vorteilhaft bei 0-30 °C, vorzugsweise 1-2 Stunden); nach Zugabe einer Base (bevorzugt eines tertiären Amins, insbesondere Triäthylamin) erfolgt der Ringschluß vorteilhaft bei 80-160 °C, vorzugsweise 140-160 °C, in 1-6 Stunden. Gewünschtenfalls kann die Umsetzung der Verbindungen (VI) oder (VII) mit dem Sulfid oder Hydrosulfid in einem wäßrigen Zweiphasensystem (z. B. Wasser und einem chlorierten Kohlenwasserstoff, insbesondere Wasser/Dichlormethan, Wasser/Dichloräthan oder Wasser/Chlorbenzol) in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators, z. B. eines üblichen aliphatischen, quaternären Ammoniumsalzes (insbesondere eines Tetraalkylammoniumhalogenids, vorzugsweise N-Butyl-trimethylammoniumchlorid) oder eines üblichen Kronenäthers erfolgen.
- Die Umsetzung c) erfolgt auf an sich bekannte Weise, zweckmäßig in einem organischen Lösungsmittel, analog wie für die Umsetzung b), wobei als Reduktionsmittel günstigerweise ein Metall, wie z. B. Natrium oder Zink verwendet wird. Die Disulfide der Formel (VIII) können durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (VII) mit einem Alkalimetalldisulfid unter analogen Bedingungen, wie die Umsetzung der Verbindungen der Formel (VII) mit den Sulfiden bei der Verfahrensvariante b), hergestellt werden.
- Die Reaktionsprodukte können vom Reaktionsgemisch auf an sich bekannte Weise getrennt werden, z. B. durch Abkühlen und Filtrieren; gewünschtenfalls können die Verbindungen z. B. durch Umkristallisieren oder Umlösen gereinigt werden.
- Gewünschtenfalls können im Reaktionsprodukt vorhandene Substituenten auf an sich bekannte Weise durch andere ersetzt werden; so kann z. B. eine Verbindung, worin Y für -NH- steht, auf an sich bekannte Weise zur Einführung eines Alkylrestes R alkyliert oder; wenn in den Ringen A oder B ein Bromatom als Substituent vorhanden ist, kann dieses z. B. mit Kupfer(I)cyanid (z. B. in Chinolin) durch eine Nitrilgruppe ersetzt werden; Carboxygruppen können gewünschtenfalls verestert werden oder mit entsprechenden Orthoaminophenolen zur Einführung des Restes (a) umgesetzt werden; Nitrilgruppen können gewünschtenfalls zu Carbamoylgruppen umgesetzt werden und Carbamoyl- oder Carbonsäureestergruppen können gewünschtenfalls zu Carboxygruppen verseift werden.
- Die Verbindungen der Formel IX können erhalten werden, indem man eine Verbindung der Formel (VI) mit einem entsprechenden Thioglykolsäurealkylester umsetzt und gewünschtenfalls die Carbonsäureestergruppe anschließend verseift und gegebenenfalls zum Säurechlorid auf übliche Weise chloriert. Die Umsetzung mit dem Thioglykolsäureester (vorzugsweise Thioglykolsäuremethylester) erfolgt vorteilhaft in einem Lösungsmittel unter basischen Bedingungen und unter milden Temperaturbedingungen; die Hydrolyse der Estergruppe zur Carboxygruppe erfolgt auf an sich bekannte Weise zweckmäßig durch Erhitzen in Gegenwart von Alkali und anschließendes Ansäuern mit einer anorganischen Säure (am besten Salzsäure).
- Die Verbindungen der Formeln (VI), (VII) und (X) sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden aus bekannten Produkten hergestellt werden.
- Die Verbindungen der Formel (I), und insbesondere die bevorzugten darunter, haben Aufhellercharakter und dienen zum optischen Aufhellen von textilen und nicht-textilen Substraten, wobei insbesondere diejenigen, die frei von wasserlöslichmachenden Gruppen sind, zum optischen Aufhellen von synthetischen und halbsynthetischen, faserbildenden Polymeren, insbesondere von Polyamid, Polypropylen, Polyester, Cellulose-2 1/2-acetat und Cellulose-triacetat geeignet sind; besonders bevorzugt wird Polyester optisch aufgehellt. Die Substrate können in der Masse (insbesondere in der Spinnschmelze oder Spinnlösung) vor der Formgebung optisch aufgehellt werden oder es kann das bereits geformte Fasermaterial aus wäßrigem Medium optisch aufgehellt werden, wobei die von wasserlöslichmachenden Gruppen freien optischen Aufheller zweckmäßig als wäßrige Dispersion vorliegen. Das Fasermaterial kann in einer beliebigen geeigneten Verarbeitungsform vorliegen, z. B. als lose Fasern, Filamente, Fäden, Stränge, Gewebe, Gewirke, Tuftingware, Faservliese oder Filze. Die Applikation aus wäßrigem Medium ist bevorzugt, insbesondere Ausziehverfahren und Thermosolverfahren, wobei die Behandlungsflotte übliche Zusätze enthalten kann, wie z. B. Carrier, Dispergiermittel, Ausziehhilfsmittel, Antischäummittel und/oder Lauffaltenverhinderungsmittel (wenn in Düsenfärbegeräten optisch aufgehellt wird); besonders hervorzuheben ist, daß mit den erfindungsgemäß verwendeten optischen Aufhellern auch ohne Carrier-Zusatz optisch aufgehellt werden kann.
- Wäßrige Aufhellerpräparate besitzen einen Gehalt an Verbindungen der Formel (I), gegebenenfalls neben weiteren in entsprechenden Aufhellerpräparaten üblichen Zusätzen, insbesondere wäßrige Dispersionen von von wasserlöslichmachenden Gruppen freien Verbindungen der Formel (I) und geeigneten Dispergatoren, wie z. B. ethoxylierten Fettalkoholen oder Alkylphenolen und/oder sulfonierten aliphatischen Estern. Ein besonderer Aspekt sind entsprechende Aufhellerpräparate, die neben Verbindungen der Formel (I) als optisch aufhellende Aktivsubstanz weitere optisch aufhellende Aktivsubstanzen enthalten, die mit den Verbindungen der Formel (I) kompatibel sind, insbesondere optische Aufheller, wie in den deutschen Auslegeschriften 1,040.555, 1,235.255, 1,282.021, 1,112.072 und 1,273.479, in der FR-PS 1,154.529 und in den deutschen Offenlegungsschriften 22 47 791 und 26 02 750 beschrieben. Das Gewichtsverhältnis der Verbindungen der Formel (I) zu den übrigen optischen Aufhellern beträgt in solchen Präparaten vorteilhaft 1:9 bis 9:1. Auch diese Aufhellergemische (wobei die Verbindungen der Formel (I) vorteilhaft frei von wasserlöslichmachenden Gruppen sind) liegen vorteilhaft in Form von wäßrigen Dispersionen vor, die günstigerweise übliche Dispergatoren, wie oben erwähnt, enthalten. Diese Dispersionen können, z. B. für konzentrierte Handelsformen, ein Aufhellergehalt von vorteilhaft 1 bis 20 Gewichtsprozent aufweisen; in Stammdispersionen ist die Konzentration entsprechend niedriger.

In den folgenden Beispielen und Herstellungsvorschriften sind die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben, und die Prozentangabe bezieht sich auf das Gewicht.

Beispiel 1:

5 8 g eines Polyester gewebes werden durch 50 ml einer wäßrigen Flotte, die 120 mg der Verbindung der Formel (2) gemäß Herstellungsvorschrift 1 und 75 mg eines ethoxylierten Di-tert.butylphenols enthält, geklotzt und bis zu einer 80 %igen Trockengewichtszunahme abgequetscht. Die Verbindung der Formel (2) von Herstellungsvorschrift 1 wird in Form einer 0,1 %igen wäßrigen Dispersion, die einen sulfonierten aliphatischen Ester und einen mit 10 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Fettalkohol als Dispergiermittel enthält, eingesetzt. Das geklotzte Gewebe wird für 30 Sekunden bei 190° thermosoliert. Das so behandelte Gewebe ist brillant weiß optisch aufgehellt.

Beispiel 2:

15 5 g eines Polyester gewebes werden bei 40° in 200 ml einer wäßrigen Flotte gegeben, die 50 mg der Verbindung der Formel (4) gemäß Herstellungsvorschrift 15 und 200 mg eines mit 30 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Rizinusöls enthält. Die Verbindung der Formel (4) gemäß Herstellungsvorschrift 15 wird in Form einer 0,1 %igen wäßrigen Dispersion (analog wie im Beispiel 1) dem Aufhellbad zugegeben. Die Temperatur des Aufhellbades wird unter ständigem mechanischen Bewegen des Gewebes im Verlauf von 30 Minuten auf 95-98° erhöht und dann für weitere 45 Minuten bei 95-98° gehalten. Dann wird das Gewebe aus dem Bad genommen, gründlich mit Wasser gespült und bei 80° in einem Spannrahmen getrocknet. Das so behandelte Gewebe ist brillant weiß optisch aufgehellt.

Beispiel 3:

25 5 g eines Polyester gewebes wird in einem geschlossenen Gefäß mit einem wäßrigen Gemisch, das 75 mg der Verbindung gemäß Herstellungsvorschrift 3 und 75 mg eines emulgierten Gemisches isomerer Trichlorbenzole enthält, 45 Minuten lang bei 100° ständig bewegt. Die Verbindung gemäß Herstellungsvorschrift 3 wird in Form einer 0,1 %igen wäßrigen Dispersion (analog wie im Beispiel 1) eingesetzt. Das Gewebe wird dann aus dem Gefäß genommen, gründlich mit Wasser gewaschen und bei 80° in einem Spannrahmen getrocknet. Das so behandelte Gewebe ist brillant weiß optisch aufgehellt.

30 Beispiel 4:

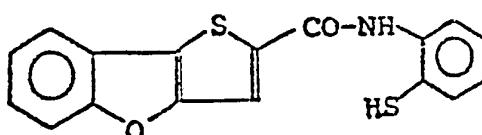
35 Man verfährt wie im Beispiel 1 beschrieben, setzt aber anstelle der 120 mg Verbindung der Formel (2), ein Gemisch aus 60 mg der Verbindung der Formel (2) gemäß Herstellungsvorschrift 1 und 60 mg 4,4'-Bis-(β-ethoxycarbonyl-vinyl)-stilben [= Verbindung der Formel (4) von Beispiel 2 der DE-AS 26 02 750] ein. Die beiden Aufheller werden in Form einer 0,1 %igen Dispersion des Aufheller gemisches (analog wie im Beispiel 1) eingesetzt.

40 Analog wie in den Beispielen 1-4 beschrieben, werden die übrigen Verbindungen gemäß den Herstellungsvorschriften 1-45 eingesetzt.

Herstellungsvorschriften:

Herstellungsvorschrift 1:

45 Eine Suspension von 15,5 g Thieno[3,2-b]benzofuran-2-carbonsäure und 16,9 g Thionylchlorid in 150 ml Chloroform und 1 ml Dimethylformamid wird 5 Stunden am Rückfluß gekocht, wonach das Reaktionsgemisch filtriert wird; nach Entfernung des Lösungsmittels vom Filtrat erhält man das Thieno[3,2-b]benzofuran-2-carbonsäurechlorid als braunes festes Produkt. 5,1 g dieses Säurechlorids werden im Verlaufe von 30 Min. portionenweise einem mit einem Eisbad gekühlten Gemisch von 7,2 g 2-Aminothiophenol, 50 ml Toluol und 5 ml Pyridin, unter Rühren zugegeben; nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 17 Std. bei Raumtemperatur weitergeführt, dann abgekühlt und filtriert; der Filterrückstand wird mit Ligroin gewaschen und ergibt das Amid der Formel

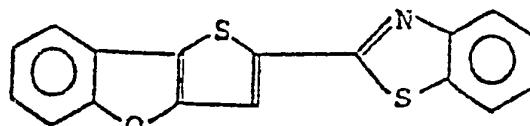


in Form eines braunen festen Produktes.

Ein Gemisch vom Amid der Formel (1), Borsäure und Sulfolan wird unter Stickstoff im Verlaufe von 3 Std. auf 230 °C erhitzt, wonach es eine weitere Stunde bei 230 °C gehalten wird; anschließend wird es abgekühlt und in 60 ml Wasser gegossen, worauf ein dunkelbraunes Produkt ausfällt, welches abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Cellosolve kristallisiert wird; zur weiteren Reinigung wird das Produkt noch über eine Silicagelkolonne chromatographiert und schließlich aus Chlorbenzol umkristallisiert, worauf man die Benzothiazolverbindung der Formel

10

15



(2)

20

in Form von hellgelben Nadeln mit Schmelzpunkt 249-250 °C erhält.

25

Die als Ausgangsverbindung verwendete Thieno[3,2-b]benzofuran-2-carbonsäure wird wie folgt hergestellt:

Ein Gemisch von 27,1 g 3-Chlor-2-formyl-benzofuran (Chemical Abstracts 59 15239b), 19,1 g Thioglykolsäuremethylester, 150 ml Pyridin und 18,9 g Wasser wird verrührt und auf 15 °C abgekühlt; danach werden im Verlaufe von 15 Minuten bei 15 °C 30 ml Triäthylamin unter Rühren tropfenweise zugegeben. Danach wird das Reaktionsgemisch erst 1 Std. lang bei Raumtemperatur, dann 1 Std. bei 45 °C gerührt und danach unterhalb 20 °C abgekühlt, während im Verlauf von 15 Min. 30 ml einer 50 %igen Kaliumhydroxidlösung tropfenweise zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 1 Std. lang bei Raumtemperatur gerührt und dann in 1500 ml Wasser gegeben und filtriert. Das feste Produkt wird 4 Std. lang mit einem Gemisch von 6,75 g Kaliumhydroxid und 100 ml Ethanol am Rückfluß gekocht, worauf 25 ml Wasser zugegeben werden, und das Gemisch eine weitere Stunde am Rückfluß gehalten wird; danach wird das Reaktionsgemisch in 250 ml heißes Wasser gegossen, und das erhaltene Gemisch wird zu Siedetemperatur erhitzt und filtriert. Das erhaltene Filtrat wird mit Salzsäure sauergestellt, und die ausgefällte Thieno[3,2-b]benzofuran-2-carbonsäure wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

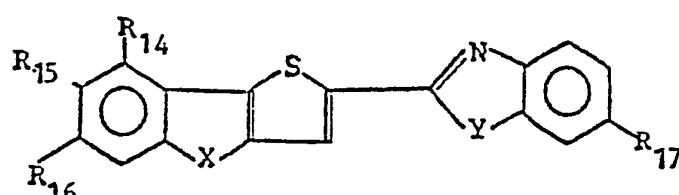
Herstellungsvorschrift 2 bis 14:

40

In der folgenden Tabelle sind Verbindungen der Formel

45

50



(3)

55

aufgeführt, die analog wie in Herstellungsvorschrift 1 beschrieben hergestellt werden und die durch die Substituenten R₁₄-R₁₇, die Heteroatome X und Y und den Schmelzpunkt gekennzeichnet sind.

60

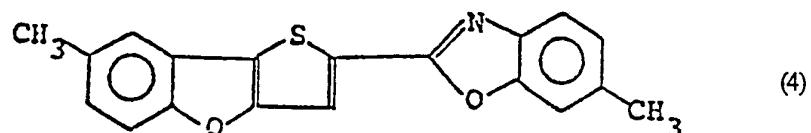
Herstellungs- vorschrift	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	X	Y	Schmelzpunkt in °C
5	2	H	CH ₃	H	H	O	198 - 9
	3	H	Cl	H	H	O	222
	4	H	H	H	-OCH ₃	O	187
	5	H	H	H	H	O	239
10	6	CH ₃	Cl	CH ₃	H	O	253 - 5
	7	CH ₃	Cl	CH ₃	H	O	237 - 9
	8	H	H	H	H	S	200 - 1
	9	H	H	H	H	S	207 - 8
	10	H	H	H	Br	S	196 - 202
15	11	H	H	H	-OCH ₃	S	212
	12	H	H	Br	H	S	248 - 58
	13	H	H	Br	-OCH ₃	S	278 - 85
	14	H	H	CH ₃	H	O	220 - 22

20

Herstellungsvorschrift 15:

Ein Gemisch von 8 g 7-Methyl-thieno[3,2-b]benzofuran-2-carbonsäure, 4,2 g 2-Amino-5-methylphenol, 0,5 g Borsäure und 20 ml Sulfolan wird erst 1 Std. bei 160-170 °C und dann 3 Std. bei 230-240 °C unter Stickstoff leicht gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit 50 ml Wasser versetzt. Das teerartige Produkt wird über Aluminiumoxid chromatographiert und dann aus Aceton, Isopropanol und Benzol umkristallisiert, wodurch man das Produkt der Formel

30



35

40

als lachsfarbenes, festes Produkt mit Schmelzpunkt 205-206 °C erhält.

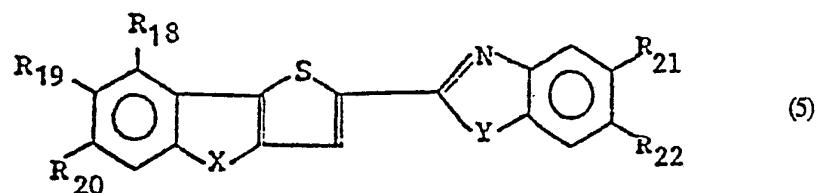
Die als Ausgangsprodukt verwendete 7-Methyl-thieno[3,2-b]benzofuran-2-carbonsäure wird analog wie die Thieno[3,2-b]benzofuran-2-carbonsäure, die in Herstellungsvorschrift 1 beschrieben ist, hergestellt.

45

Herstellungsvorschrift 16 - 27:

In der folgenden Tabelle sind weitere Verbindungen der Formel

50



55

aufgeführt, die analog Herstellungsvorschrift 15 hergestellt werden und durch die Substituenten R₁₈-R₂₂, die Heteroatome X und Y und die Schmelzpunkte gekennzeichnet sind.

5	Herstellungs- vorschrift	R ₁₈	R ₁₉	R ₂₀	R ₂₁	R ₂₂	X	Y	Schmelzpunkt in °C
10	16	H	H	H	H	CH ₃	O	O	223
	17	H	CH ₃	H	CH ₃	H	O	O	214 - 5
	18	H	H	CH ₃ O	H	H	O	O	196 - 7
	19	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	O	O	245
15	20	H	H	H	CH ₃	CH ₃	O	O	266
	21	H	CH ₃	H	Cl	H	O	O	254 - 5
	22	(-CH=) ₄		H	H	H	O	O	241
	23	H		H	H	H	O	O	228 - 9
20	24	H		H	H	SO ₂ CH ₃	O	S	315
	25	H	H	H	H	OCH ₃	O	S	224 - 6
	26	H	H	H	H	H	O	NH	305 - 6
	27	H	H	H	H	H	S	NH	264 - 5

Herstellungsvorschrift 28:

5 g Thieno[3,2-b]benzofuran-2-carbonsäure, 30 ml N-Methylpyrrolidon und 3 g Thionylchlorid werden 25 miteinander bei 0-10 °C vermischt und das Gemisch bei Raumtemperatur 30 Min. lang weitergeführt. Danach werden 3,2 g 2-Aminothiophenol zugegeben und das Reaktionsgemisch wird im Verlaufe von 2 Std. auf 140 °C erhitzt und dann 2 weitere Std. bei dieser Temperatur gehalten, wonach es abgekühlt wird; der Niederschlag wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und aus Xylol umkristallisiert, wodurch man die Verbindung der Formel (2) von Herstellungsvorschrift 1 in Form von hellgelben Nadeln mit Schmelzpunkt von 248-249 °C erhält.

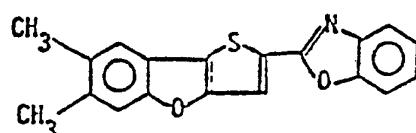
30

Herstellungsvorschrift 29:

Ein Gemisch von 6,5 g 6,7-Dimethyl-2-methoxycarbonyl-thieno[3,2-b]benzofuran, 3,0 g Orthoaminophenol und 0,1 g Borsäure wird allmählich unter Stickstoff bis auf 180 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird für 30 Min. bei 180 °C gehalten und dann auf 220-230 °C weiter erhitzt. Weitere 1 1/2 Std. bei 220-230 °C gehalten; danach wird auf 100 °C abgekühlt und es werden 10 ml Methanol langsam zugegeben. Das braune, 35 feste Produkt wird filtriert und chromatographisch über eine Aluminiumoxidkolonne gereinigt und dann aus Cellosolve kristallisiert, wodurch man die Verbindung der Formel

40

45



(6)

50

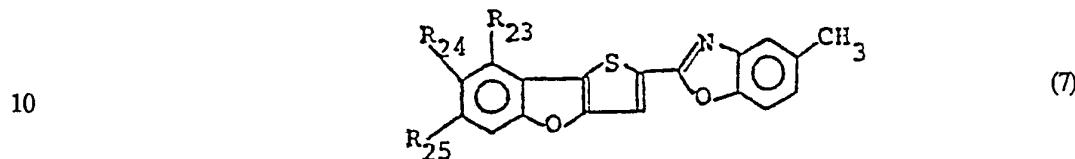
in Form von hellgelben Nadeln mit Schmelzpunkt 223-225 °C erhält.

55

Herstellungsvorschriften 30 und 31:

In der folgenden Tabelle sind die Verbindungen der Formel

5



15

aufgeführt, die analog der Herstellungsvorschrift 29 hergestellt werden und durch die Substituenten R₂₃, R₂₄ und R₂₅ und die Schmelzpunkte gekennzeichnet sind.

20

	Herstellungs- vorschrift	R ₂₃	R ₂₄	R ₂₅	Schmelzpunkt in °C
25	30	CH ₃	H	CH ₃	242 - 44
	31	H	CH ₃	CH ₃	236 - 39

30

Herstellungsvorschrift 32:

Eine Lösung von 4,1 g Natriumsulfiddihydrat in 200 ml Wasser wird im Verlaufe von 15 Min. einer Lösung von 6,5 g 3,5-Dichlor-2-formyl-benzofuran in 50 ml Dimethylformamid bei 0-5 °C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 30 Min. bei 0-5 °C gerührt und im Verlaufe von 15 Min. wird bei 0-10 °C eine Lösung von 6,6 g 2-Chlormethylbenzothiazol (Chem. Abs. 49 13223e) in 80 ml Dimethylformamid tropfenweise zugegeben, wonach das Reaktionsgemisch eine Std. lang bei Raumtemperatur weitergerührt wird. Dann werden 6,1 g Triäthylamin zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur für 30 Min. weitergerührt und dann eine Std. lang am Rückfluß gekocht; dann wird das Gemisch abgekühlt und in Wasser gegossen; der feste Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen, getrocknet und aus Cellosolve umkristallisiert, wodurch man die Verbindung von Herstellungsvorschrift 3 als hellgelbes festes Produkt erhält.

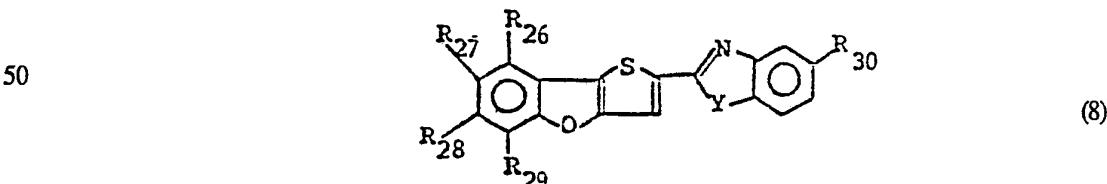
40

Das als Ausgangsprodukt verwendete 3,5-Dichlor-2-formyl-benzofuran wird aus 5-Chlorcumaronon auf analoge Weise wie das 3-Chlor-2-formylbenzofuran (cf. Chem. Abs. 59 15239d) hergestellt.

Herstellungsvorschriften 33 - 39:

In der folgenden Tabelle sind weitere Verbindungen der Formel

45



55

60

AT 392 494 B

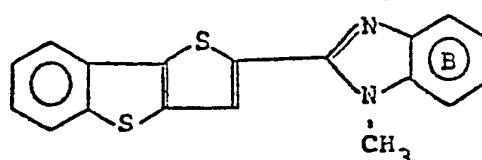
aufgeführt, die analog wie in Herstellungsvorschrift 32 beschrieben hergestellt werden und durch die Substituenten R_{26-30} , das Heteroatom Y und den Schmelzpunkt gekennzeichnet sind.

5	Herstellungs- vorschrift	R ₂₆	R ₂₇	R ₂₈	R ₂₉	R ₃₀	Y	Schmelzpunkt in °C
10	33	CH ₃	H	CH ₃	H	H	S	195 - 6
	34	CH ₃	H	CH ₃	H	H	O	213
	35	H	CH ₃	H	CH ₃	H	O	208 - 9
	36	H	Cl	H	CH ₃	H	S	214 - 5
	37	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	O	178 - 9
	38	H	H	H	CH ₃	CH ₃	O	199 - 200
15	39	H	(CH ₃) ₂ C	H	H	H	O	239

Herstellungsvorschrift 40:

Ein Gemisch von 1,85 g der Verbindung gemäß Herstellungsvorschrift 27, 30 ml Dioxan, 1 ml einer 30 %igen Natriumhydroxidlösung und 3,05 g Dimethylsulfat wird erst 3 Std. bei Raumtemperatur und dann 2 Std. unter Rückfluß gerührt; dann wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und der feste Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol gewaschen, getrocknet und aus Isopropanol umkristallisiert, wodurch man die Verbindung der Formel

25



(9)

35

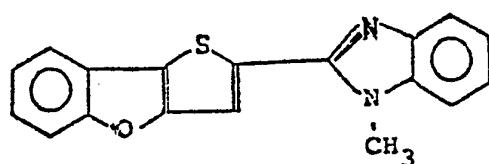
in Form von hellgelbem, festen Produkt mit Schmelzpunkt 247-251 °C erhält.

40

Herstellungsvorschrift 41:

Analog wie in Herstellungsvorschrift 40 beschrieben, wird aus der Verbindung gemäß Herstellungsvorschrift 26 die Verbindung der Formel

45



(10)

55

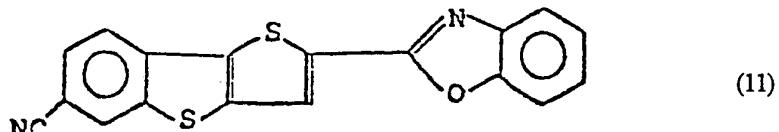
mit Schmelzpunkt 185-187 °C erhalten.

Herstellungsvorschrift 42:

Ein Gemisch von 1,5 g der Verbindung gemäß Herstellungsvorschrift 12, 0,7 g Kupfer-(I)-cyanid und 20 ml Chinolin wird 17 Std. lang am Rückfluß gekocht, dann abgekühlt und in ein Gemisch von 20 ml konzentrierter Salzsäure und 20 ml Wasser gegossen. Dieses Gemisch wird nun für 30 Min. auf 70 °C erhitzt, dann abgekühlt und das feste Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit heißem Xylool extrahiert und schließlich aus einem Gemisch von Dimethylformamid und Wasser und dann aus Butanol kristallisiert, wodurch man die Verbindung der Formel

10

15



20

in Form von dunkelgelbem, festen Produkt mit Schmelzpunkt > 330 °C erhält.

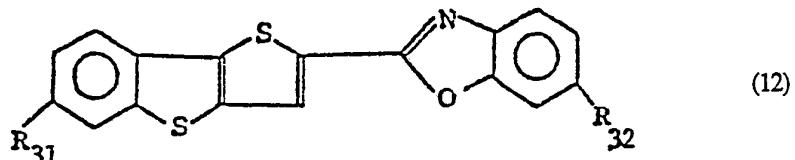
25

Herstellungsvorschriften 43 und 44:

In der folgenden Tabelle sind 2 weitere Verbindungen der Formel

30

35



40

45

aufgeführt, die analog wie in Herstellungsverfahren 42 hergestellt werden und durch Substituenten R₃₁ und R₃₂ und durch den Schmelzpunkt gekennzeichnet sind.

50

Herstellungs- vorschrift	R ₃₁	R ₃₂	Schmelzpunkt in °C
43	H	CN	273 - 4
44	NC	OCH ₃	> 360

55

Herstellungsvorschrift 45:

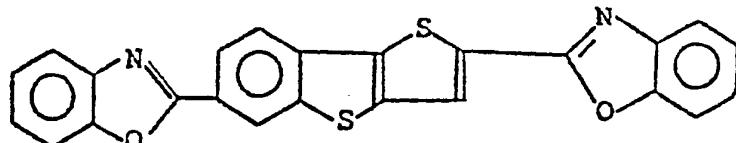
Ein Gemisch von 6,6 g Thieno[3,2-b]benzothiophen-2,6-dicarbonsäure, 150 ml Toluol, 11,9 g Thionylchlorid und 1 ml Dimethylformamid wird 3 Std. lang am Rückfluß gekocht und dann abgekühlt; der Niederschlag wird abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und getrocknet. 6,6 g des getrockneten festen Produktes wird portionenweise einem eisgekühlten Gemisch von 4,6 g Orthoaminophenol, 40 ml Toluol und 16,5 ml

Pyridin zugegeben. Dieses Gemisch wird 3 Std. lang bei Raumtemperatur gerührt und dann 30 Min. lang am Rückfluß gehalten, wonach es abgekühlt wird und anschließend mit soviel Ethanol versetzt, daß der Niederschlag granuliert, wonach das feste Diamid abfiltriert und getrocknet wird.

Ein Gemisch von 3,7 g dieses festen Diamids, 0,5 g Borsäure und 15 ml Sulfolan wird unter Stickstoff im Verlaufe von 3 Std. bis auf 230 °C erhitzt und dann eine weitere Std. bei 230 °C gehalten, wonach es auf 90 °C abgekühlt wird, mit 50 ml Wasser versetzt und dann auf Raumtemperatur weitergekühlt wird; das Produkt wird filtriert und getrocknet, dann aus Chlorbenzol, Nitrobenzol und Orthodichlorbenzol umkristallisiert, wodurch man die Verbindung der Formel

10

15



(13)

20

mit Schmelzpunkt 350 °C erhält.

25

PATENTANSPRÜCHE

30

1. Verwendung von neuen Verbindungen der Formel

35

40



(I),

45

worin X -O- oder -S-, Y -O-, -S- oder -NR- und R Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl bedeuten und die Ringe A und B gegebenenfalls durch nicht chromophore Substituenten weitersubstituiert sein können, als optische Aufheller.

50

2. Verwendung von neuen Verbindungen der Formel

55



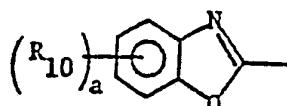
(Ia),

60

worin X -O- oder -S-, Y -O-, -S- oder -NR-, R Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl,
 m und n jeweils, unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 3,
 R₁ und R₂ jeweils unabhängig voneinander C₁₋₄-Alkyl, Halogen, C₁₋₄-Alkoxy, Cyan, -CONH₂, -COOR₃,
 Methylsulfonyl oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkoxy monosubstituiertes Phenyl
 5 oder, wenn m bzw. n 2 bedeuten und die entsprechenden Substituenten R₁ bzw. R₂ orthoständig zueinander sind,
 die beiden orthoständigen Reste R₁ bzw. die beiden orthoständigen Reste R₂ zusammen die zur Bildung eines
 ankondensierten Benzoringes notwendigen Atome und Atomgruppen bedeuten
 oder, wenn m bzw. n = 1 ist, R₁ bzw. R₂ auch die Gruppe der Formel

10

15



(a),

20

R₃ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl,
 R₁₀ Halogen oder C₁₋₄-Alkyl und
 a 0 oder 1

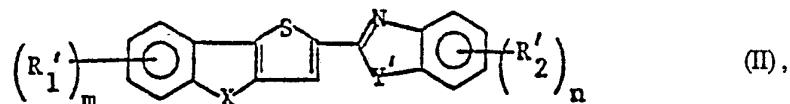
25

bedeuten, und wenn zwei orthoständige Symbole R₁ bzw. zwei orthoständige Symbole R₂ einen ankondensierten Benzoring bilden, dieser gegebenenfalls durch Halogen oder C₁₋₄-Alkyl monosubstituiert sein kann, als optische Aufheller.

30 3. Verwendung von neuen Verbindungen der Formel (I) und (Ia) gemäß den Ansprüchen 1 und 2, worin die Ringe A und B in Formel (I) frei von Elektronenakzeptoren sind bzw. R₁ und R₂ in der Formel (Ia) keine Elektronenakzeptoren bedeuten, als optische Aufheller.

35 4. Verwendung von neuen Verbindungen der Formel

40



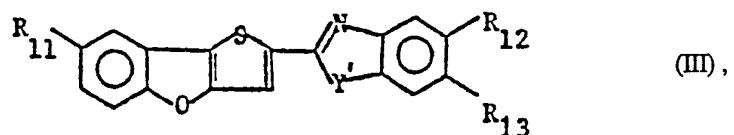
45

50 worin m und n jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 3, R₁' C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy und/oder Chlor bedeutet oder, wenn m = 2 ist und die beiden Symbole R₁' orthoständig zueinander sind, diese die zur Bildung eines ankondensierten Benzoringes notwendigen Atome und Atomgruppen bilden können, R₂' C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy und/oder Chlor bedeutet oder, wenn n = 2 ist und die beiden Symbole R₂' orthoständig zueinander sind, diese auch die zur Bildung eines ankondensierten Benzoringes notwendigen Atome und Atomgruppen bilden können, X -O- oder -S- und Y' -O- oder -S- bedeuten, als optische Aufheller.

55 5. Verwendung von neuen Verbindungen der Formel (Ia) und (II) gemäß den Ansprüchen 3 und 4, worin m 0, 1 oder 2 bedeutet und n 0, 1 oder 2 bedeutet, als optische Aufheller.

6. Verwendung von neuen Verbindungen der Formel

5



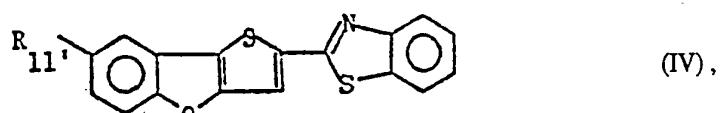
10

15

worin Y' -O- oder -S-, R₁₁ Wasserstoff, Chlor oder Methyl, R₁₂ Wasserstoff oder Methyl und R₁₃ Wasserstoff oder Methyl bedeuten, als optische Aufheller.

20 7. Verwendung von neuen Verbindungen der Formel

25



30

35

worin R₁₁' Wasserstoff oder Chlor bedeutet, als optische Aufheller.

40 8. Verwendung der neuen Verbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 7 zum optischen Aufhellen von textilen und nicht-textilen Substraten.

45 9. Verwendung nach Anspruch 8 von optischen Aufhellern gemäß Ansprüchen 1 bis 7, die frei von wasserlöslichmachenden Gruppen sind, zum optischen Aufhellen von synthetischen und halbsynthetischen Fasermaterialien aus wäßrigem Medium, ohne Carrier.

10. Wäßrige Aufhellerpräparate, die durch einen Gehalt an Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, gegebenenfalls neben weiteren in entsprechenden Aufhellerpräparaten üblichen Zusätzen und/oder gegebenenfalls neben weiteren optischen Aufhellern gekennzeichnet sind.

50 11. Wäßrige Dispersionen gemäß Anspruch 10, die neben von wasserlöslichmachenden Gruppen freien optischen Aufhellern der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mindestens einen geeigneten Dispergator enthalten.