

Heterocyclen als Bausteine neuer optischer Aufheller

Von Alfons Dorlars, Carl-Wolfgang Schellhammer und Josef Schroeder^[*]

Herrn Professor Siegfried Petersen zum 65. Geburtstag gewidmet

Optische Aufheller werden in Waschmitteln und Textilien sowie in Papier, Kunststoffen und Lacken angewendet. Die meisten optischen Aufheller enthalten Heterocyclen, z. B. Cumarine, 2-Pyrazoline, Naphthalimide, Pyrazole, Tiazole, Oxadiazole und Tiazine. In diesem Aufsatz werden Synthesen, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten neuer optischer Aufheller anhand der Patentliteratur besprochen.

1. Einleitung

Optische Aufheller sind farblose Fluoreszenzfarbstoffe, die im nahen Ultravioletten (3500–3900 Å) absorbieren und im violetten bis blauen Bereich des Spektrums (4250–4450 Å) fluoreszieren. Mit ihrer Hilfe kann man daher das Remissionsdefizit gelblicher Substrate kompensieren oder überkompensieren. Seit vor 26 Jahren in dieser Zeitschrift der erste zusammenfassende Artikel über organische Fluoreszenzfarbstoffe und ihre technische Verwendung erschienen ist^[1], sind neue aufzuhelende Substrate in Gebrauch gekommen; die gestiegenen Anforderungen an die Lichtechnik und andere Gebrauchseigenschaften konnten befriedigt werden. Diese Fortschritte sind durch Forschungsarbeiten in den Laboratorien der Farbenindustrie möglich geworden; die Ergebnisse sind in Patentschriften niedergelegt. Auf einige Übersichtsarbeiten über das Gesamtgebiet sei verwiesen^[2].

Bis auf einige langgestreckte konjugierte carbocyclische Systeme, z. B. Derivate des Distyrylbenzols oder des 4,4'-Distyrylbiphenyls, enthalten die industriell genutzten optischen Aufheller Heterocyclen. Die Rolle der Heterocyclen kann zweifach sein; einerseits kann es sich beim Grundgerüst des optischen Aufhellers um einen Heterocyclohexen handeln, z. B. bei Cumarin-Derivaten oder Derivaten des 2-Pyrazolins, andererseits kann die Fluoreszenz von konjugierten Systemen durch Heterocyclen verstärkt und bathochrom verschoben werden. Wir können also unterscheiden zwischen fluoreszenzfähigen Heterocyclen und Heterocyclen an fluoreszenzfähigen konjugierten Systemen. Freilich gibt es in vielen Fällen fließende Übergänge. Dennoch wollen wir entsprechend dieser Einteilung versuchen, anhand der Patentliteratur eine Übersicht über Heterocyclen als Bausteine neuer optischer Aufheller zu geben.

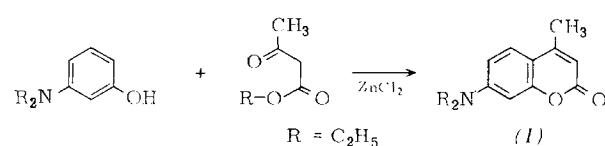
2. Synthesen fluoreszenzfähiger heterocyclischer Systeme

2.1. Cumarin- und 2-Chinolon-Synthesen

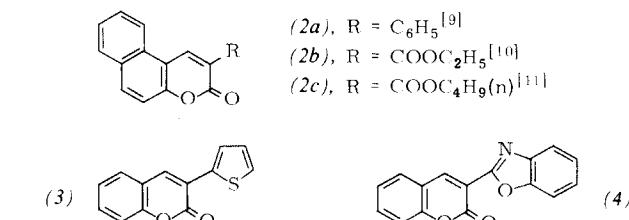
Einer der ältesten optischen Aufheller auf Cumarinbasis ist 7-Diäthylamino-4-methyl-cumarin (1), das durch Pechmannsche Cumarin-Synthese aus *m*-Diäthylamino-phenol und Acetessigester hergestellt wird.

Auch zahlreiche Varianten der Verbindung (1), die anstelle einer *N*-Äthylgruppe Wasserstoff, den Methansulfonsäure-

oder den Butansulfonsäure-Rest tragen, sind brauchbare Aufheller^[3]. Bei Verbindungen vom Typ (1) wird die Beobachtung ausgenutzt, daß Cumarin-Derivate stark fluoreszieren, wenn

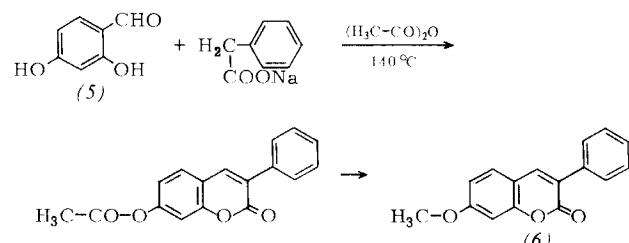


in 7-Stellung ein elektronenliefernder Substituent steht^[4]. Auch Cumarine mit einem an C-5 und C-6^[5] anellierten Benzolring (2a)–(2c) oder dem 2-Thienyl- (3)^[6] oder dem 2-Benzoxazolyl-Rest (4)^[7] in 3-Stellung fluoreszieren kräftig. Die in 3,4-, 6,7- oder 7,8-Stellung benzoanellierte Cumarine fluoreszieren weit schwächer als die Verbindungen vom Typ (2)^[8].



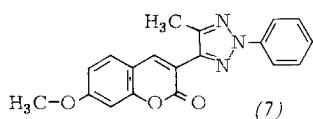
Stärkere Aufhellungseffekte oder bessere Lichtechnik erzielt man mit Derivaten der 3-Phenyl- oder 3-Heterocyclucumarine. Auch diese Verbindungen müssen über elektronenliefernde Substituenten verfügen, um optimal zu fluoreszieren. Geeignet sind Alkoxy-, Alkylthio-^[12] oder Acylamino-Gruppen oder π -Überschüß-Heteroarene; sie können in *p*-Stellung des 3-Phenylkernes oder in 7-Stellung am Cumarin stehen.

7-Alkoxy-3-phenyl-cumarine (6) werden durch Perkin-Oglialoro-Synthese^[13] aus Resorcytaldehyd (5) und Natriumphenylacetat nach Verseifung des Zwischenproduktes durch Alkylierung der Hydroxygruppe hergestellt^[14].

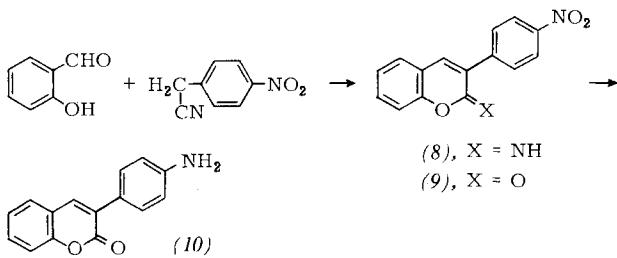


[*] Dr. A. Dorlars, Dr. C.-W. Schellhammer und Dr. J. Schroeder
Bayer AG, Wissenschaftliche Laboratorien
509 Leverkusen

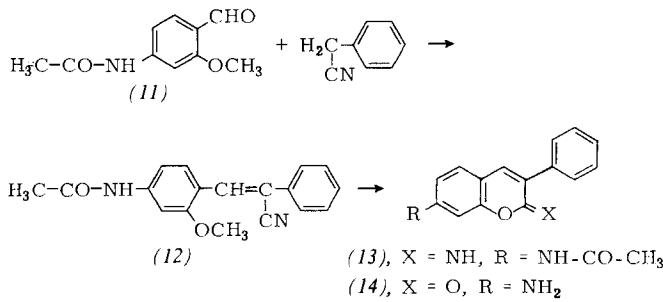
Anstelle von Phenylsigsäure können auch substituierte Phenylsigsäuren^[15] oder 4,4'-Biphenyl-diessigsäure^[16] eingesetzt werden. 7-Alkoxy-3-heterocycl-cumarine wie (7) erhält man aus 4-Alkoxy-salicylaldehyden und entsprechend substituierten Essigsäuren^[17].



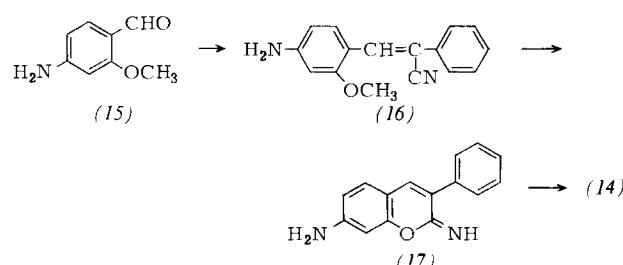
3-(*p*-Aminophenyl)cumarin (10) stellt man durch Knoevenagel-Kondensation^[18] von Salicylaldehyd mit *p*-Nitro-benzylcyanid zum Imino-cumarin (8), Verseifung zu (9) und katalytische Reduktion her^[19].



7-Amino-3-phenyl-cumarin (14) kann durch Knoevenagel-Kondensation des substituierten Benzaldehyds (11) mit Benzylcyanid zum Acrylnitril-Derivat (12), cyclisierende Ätherspaltung mit Aluminiumchlorid in Benzol zu (13) und saure Verseifung^[20] erhalten werden.

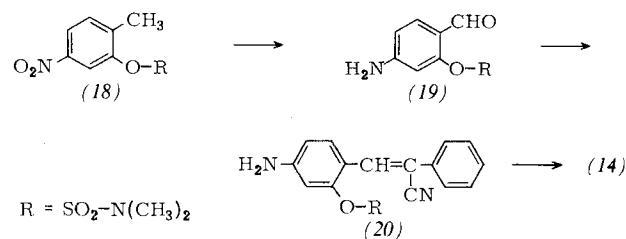


Man kann die Synthese von (14) dadurch vereinfachen, daß man zu einer alkalischen Lösung von 4-Amino-2-methoxybenzaldehyd (15), wie sie bei der Umsetzung von 2-Methoxy-4-nitrotoluol mit Natriumdisulfid in wäßrig-alkoholischem Alkalii^[21] anfällt, Benzylcyanid gibt. Man isoliert dann das Acrylnitril-Derivat (16), das mit Aluminiumchlorid in Benzol zu (17) cyclisiert wird^[22]; durch saure Hydrolyse erhält man daraus schließlich (14).

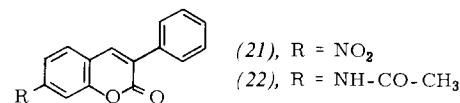


Wenn man zur Synthese von (14) vom Sulfamidsäureester (18) ausgeht, erhält man bei der Umsetzung mit Natriumdisul-

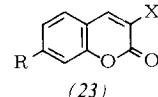
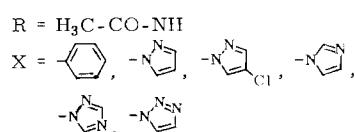
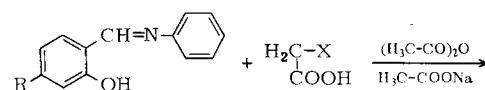
fid den Aldehyd (19), aus dem mit Benzylcyanid (20) entsteht. (20) ergibt beim Erhitzen mit 50proz. Schwefelsäure (14)^[23].



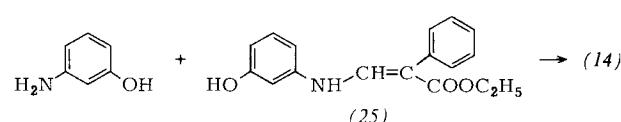
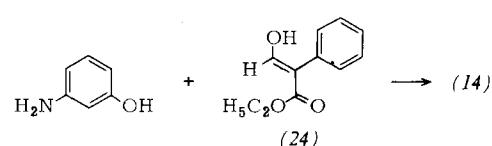
Vorprodukte von (14), nämlich 7-Nitro- (21)^[24] und 7-Acetylamino-3-phenyl-cumarin (22), lassen sich auch durch Perkin-Oglialoro-Synthese darstellen.



Da 4-Nitro- und 4-Acetylamino-salicylaldehyd technisch nicht leicht zugänglich sind, kann man 4-Acetylamino-salicylideneanilin^[25] als Aldehydkomponente verwenden. Diese Synthesevariante liefert 7-Acetylamino-cumarin-Derivate (23)^[26] und ist besonders zur Herstellung von Cumarienen geeignet, die in 3-Stellung über N gebundene heterocyclische Reste tragen.



(14) ist auch durch Verfahren zugänglich, die sich an die Pechmannsche Cumarin-Synthese^[27] anlehnen. So entsteht (14) bei der langsamen Zugabe von 3-Hydroxy-2-phenylacrylsäureester (24) zu *m*-Amino-phenol in siedendem 1,2-Dichlorbenzol^[28] oder in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol^[29]. Beim Erhitzen des Acrylester-Derivates (25) mit *m*-Amino-phenol auf 165°C erhält man (14) ohne Zusatz eines Katalysators^[30].

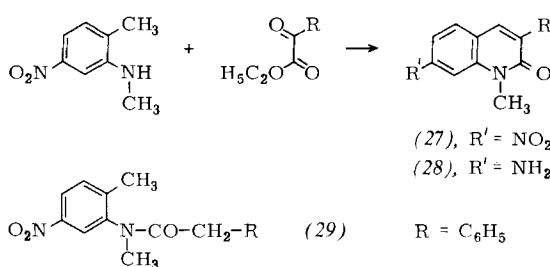


Die Cumarin-Derivate (10) und (14) sind nur Zwischenprodukte; sie werden erst durch Acylierung der Aminogruppe oder durch deren Einbau in π -Überschuß-Heteroaromat en zu optischen Aufhellern (siehe Abschnitt 3.9).

Wie (1) fluoresziert auch das konstitutionell nahestehende 7-Diäthylamino-4-methyl-2-chinolon (26) stark^[4, 31].



Auch bei 2-Chinolon-Derivaten werden die anwendungs-technischen Eigenschaften durch einen Phenylrest in 3-Stellung verbessert. 7-Amino-1-methyl-3-phenyl-2-chinolon (28) kann man durch Kondensation von 2-Methylamino-4-nitro-toluol mit Phenylglyoxylsäureester und Reduktion des Zwischenproduktes (27)^[32] oder durch Umsetzung des Phenylessigsäureamids (29) mit Natriumdisulfid in alkoholisch-alkalischem Milieu herstellen^[33].



Die Fluoreszenzmaxima von 7-Amino-3-phenyl-2-chinolon-Derivaten sind gegenüber denen entsprechender Cumarin-Derivate hypsochrom verschoben. Deshalb ist 1-Äthyl-7-dimethylamino-3-phenyl-2-chinolon, das durch Methylierung der 7-Amino-Verbindung mit Formaldehyd/Wasserstoff hergestellt wird, ein optischer Aufheller^[34], während 7-Dimethylamino-3-phenyl-cumarin zu farbig ist.

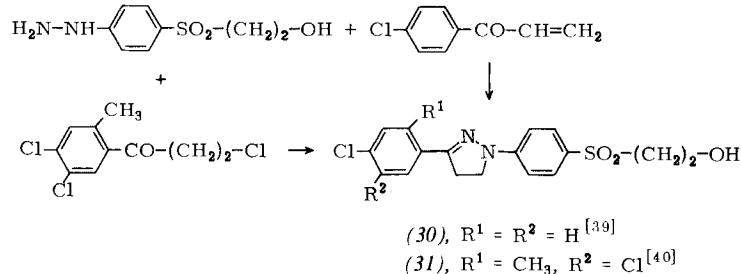
2.2. 2-Pyrazolin-Synthesen

Die technisch verwendeten Aufheller dieser Verbindungs-klasse leiten sich vom 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin ab, einem ei-genständigen Fluoreszenzsystem. Einige Autoren bezeichnen



als Chromophor die abgebildete Gruppierung. Die $2p_z$ -Elektronen des N-Atoms 1 sollen mit den π -Elektronen der $\text{C}=\text{N}$ -Bindung in Wechselwirkung treten^[35]. Andere Bearbeiter glauben mit der Annahme von „intramolecular charge transfer“ (ICT)^[36] im Sinne der eingezeichneten Pfeile die starke Wechselwirkung des 1,3-Diphenyl-2-pyrazolins^[37] mit Licht besser beschreiben zu können. – Einige Arbeiten beschäftigen sich mit strukturellen Einflüssen sowie dem Einfluß von Lösungsmitteln und Temperatur auf die Fluoreszenz^[38].

Zur technischen Synthese der 1,3-Diphenyl-2-pyrazoline verwendet man Phenyl-vinyl- oder Phenyl- β -chloräthyl-ketone sowie Mannich-Basen aus Acetophenonen, Formaldehyd und sekundären Aminen und substituierte Phenylhydrazine als Ausgangsmaterialien.



1,3-Diphenyl-2-pyrazoline mit funktionellen Gruppen werden aus substituierten Phenylhydrazinen oder durch Abwand-lungen am fertigen Molekül synthetisiert. So kann man (32) auf zwei Wegen erhalten.

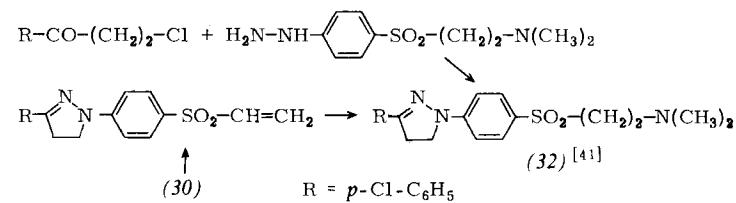


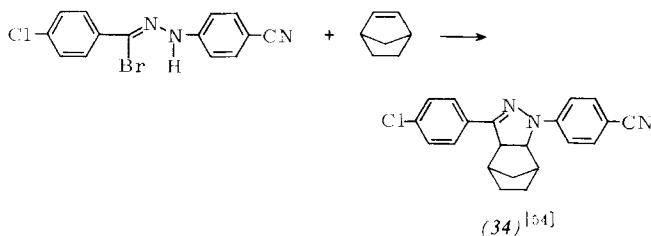
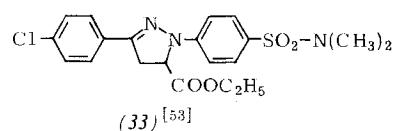
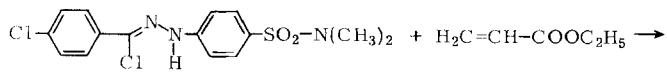
Tabelle 1 gibt im oberen Teil eine Übersicht über die durchgeführten Variationen der Substituenten am 1-Phenylkern; im unteren Teil sind technisch wichtige 2-Pyrazolin-Derivate zusammengestellt.

Tabelle 1. Am 1-Phenylkern substituierte 3-(*p*-Chlorphenyl)-1-phenyl-2-pyrazoline (A^\ominus = Anion). Oben: Überblick über die Variationen; unten: technisch wichtige Aufheller.

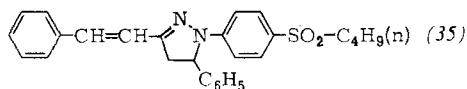
R	Lit.
$\text{COO-CH}_2-\text{CH=CH}_2$	[42]
$\text{COO-CH}_2-\text{COO-C}_2\text{H}_5$	[43]
$\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ A	[44]
$\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_3\text{H}$	[45]
$\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\oplus}{\text{S}}(\text{CH}_3)_2$ A $^\ominus$	[46]
$\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{N}$ Heterocyclicus	[47]
$\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3\text{H}$	[48, 39]
SO_2-OCH_3	[49]
SO_2-N R	[50]
$\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ A $^\ominus$	[51]
$\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\oplus}{\text{S}}(\text{CH}_3)_2$ A $^\ominus$	[52]
COOH	[55]
COOCH ₃	[55]
SO ₂ -NH ₂	[56]
SO ₂ -NH-(CH ₂) ₃ - [⊕] N(CH ₃) ₃ CH ₃ SO ₄ [⊖]	[57]
SO ₂ -(CH ₂) ₂ -SO ₃ H	[39]
SO ₂ -(CH ₂) ₂ -NH-CO-CH ₃	[58]
SO ₂ -(CH ₂) ₂ -SO ₃ H [a]	[40]
SO ₂ -(CH ₂) ₂ -O-CH(CH ₃)-CH ₂ - [⊕] NH(CH ₃) ₂ Cl $^\ominus$	[59]
SO ₂ -CH ₃	[41]
SO ₂ -C ₄ H ₉ (n)	[60]

[a] Weitere Substituenten: 2-Methyl und 5-Chlor am 3-Phenylring.

1,3-Diphenyl-2-pyrazolin-5-carbonsäure-Derivate (33) so-wie in 4,5-Stellung disubstituierte Pyrazolin-Derivate (34) werden gelegentlich durch 1,3-dipolare Addition synthetisiert.



Durch Mischung^[61] von rotstichig fluoreszierenden 1,3-Diphenyl-2-pyrazolinen mit 1,5-Diphenyl-3-styryl-2-pyrazolinien (35), die aus Dibenzylidenaceton und entsprechenden Phenylhydrazinen erhältlich sind, gelingt die Einstellung beliebiger Weißnuancen.



2.3. Synthesen von Naphthalimiden

Naphthalimide mit elektronenliefernden Substituenten an C-4 und C-5 fluoreszieren stark. Während die 4-Acylamino-Derivate (36) bis (38) grünstichig aufhellen, zeigen Alkoxy-Derivate wie (39) und (40) auf synthetischen Materialien neutrale Weißtöne (Tabelle 2).

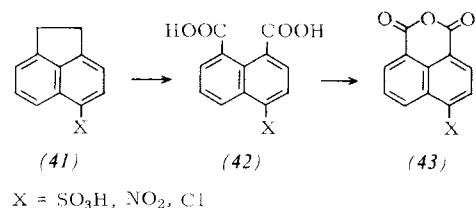
Tabelle 2. Aufheller vom Naphthalimid-Typ.

	R ¹	R ²	R ³	Lit.
(36)	Alkyl	NH—CO—CH ₃	H	[62]
(37)	Alkyl	NH—CO—NH—C ₆ H ₅	H	[62]
(38)	H, Alkyl	N(CH ₃)—CO—CH ₃	H	[63]
(39)	Alkyl	OCH ₃	H	[64]
(40)	Alkyl	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	[65]

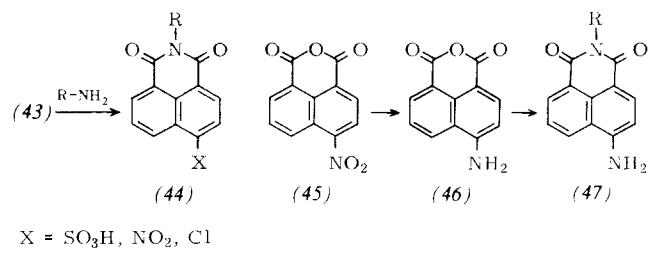
Von den Naphthalimid-Aufhellern vom Typ (39) und (40) sind zahlreiche Abwandlungen bekannt geworden, die eine bessere Anpassung an anwendungstechnische Erfordernisse ermöglichen sollen^[64, 66–73]. Um 4-Methoxy-naphthalimid-Derivate auch für sauer modifizierte Polyacrylnitrilfaser verarbeiten zu können, sind zahlreiche Varianten mit basischen, insbesondere mit quartären Ammoniumgruppen hergestellt worden^[74–81].

Ausgangsmaterial der technischen Synthesen von Naphthalimid-Derivaten ist Acenaphthen, das in 5-Stellung sulfoniert,

nitriert oder chloriert [zu (41)] und anschließend mit Dichromat zu Naphthalsäuren (42) oxidiert wird^[82]. Diese gehen beim Trocknen in die Anhydride (43) über.



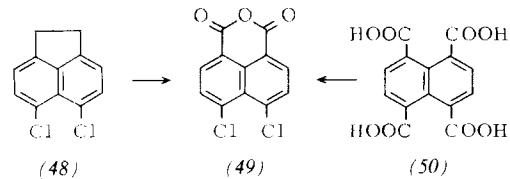
4-Chlor-naphthalsäureanhydrid (43), X=Cl, entsteht auch bei der Chlorierung von Naphthalsäure bei pH = 7.3^[82]. Durch schonende Umsetzung von (43) mit Ammoniak oder aliphatischen Aminen erhält man die Imide (44)^[83].



X = SO₃H, NO₂, Cl

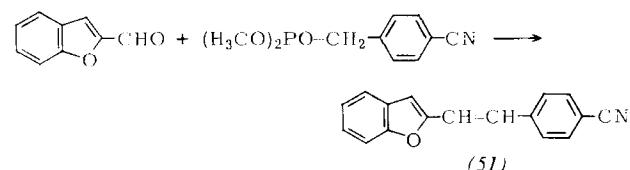
In (44) kann man den Sulfonsäurerest oder das Halogen gegen die Amino-, Hydrazino- oder Hydroxygruppe austauschen^[84]; alle drei Substituenten X in (44) können mit Natriummethanolat zu (39) umgesetzt werden^[85]. Das Amin (47), das zur Herstellung der Aufheller (36)–(38) dient, kann man auch aus (45) über das Amin (46) synthetisieren^[86].

4,5-Dichlor-naphthalsäureanhydrid (49), das Zwischenprodukt für Aufheller vom Typ (40)^[87], erhält man durch Oxidation von 5,6-Dichlor-acenaphthen (48)^[88] oder durch Umsetzung von 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure (50) mit Natriumhypochlorit^[89].

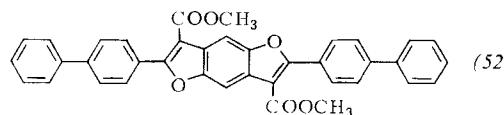


2.4. Synthesen weiterer fluoreszenzfähiger heterocyclischer Systeme

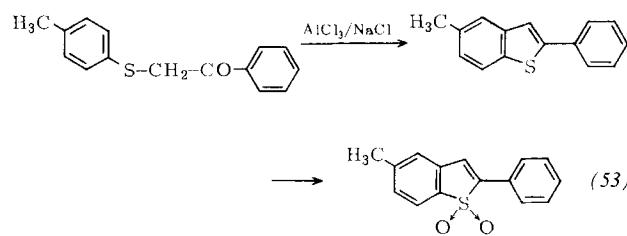
Unter den Heterocyclen mit einem Heteroatom nehmen Derivate des Benzofurans als optische Aufheller einen breiten Raum in der Patentliteratur ein. 2-Phenyl-benzofuran ist formal ein *trans*-fixiertes Stilben^[90]; der 2-Phenyl-Rest kann durch Styryl-, Stilbyl- oder Benzazolyl-Reste ersetzt werden. *p*-(2-Benzofurylvinyl)benzonitril (51) entsteht durch Kondensation von Benzofuran-2-carbaldehyd mit *p*-Cyanobenzylphosphonsäuredimethylester in Gegenwart von Alkalimetallalkoholat^[91].



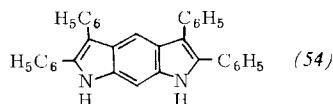
Auch Benzodifurane können brauchbare Aufhellungsmittel sein; z. B. entsteht (52)^[92] aus *p*-Phenylbenzoylessigsäuremethylester und *p*-Benzochinon in einer Redox-Reaktion.



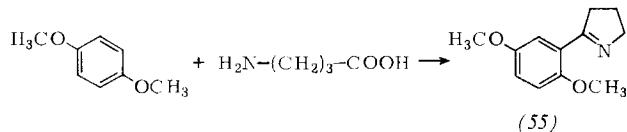
Brauchbare Fluoreszenz zeigen auch Derivate des Benzo-thiophens, z. B. das 5-Methyl-2-phenyl-benzothiophen-S,S-dioxid (53)^[93]. Vom Dibenzothiophen-S,S-dioxid leiten sich besonders chloritbeständige Aufheller ab^[94].



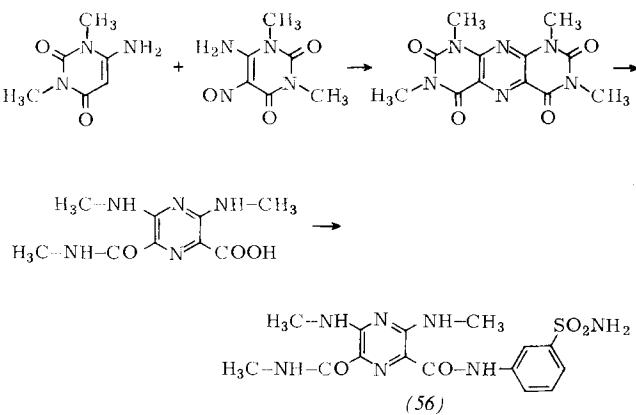
Unter den fluoreszierenden stickstoffhaltigen Heterocyclen ist das Benzodipyrrol (54) aus *m*-Phenyldiamin und Benzoin besonders leicht zugänglich^[95].



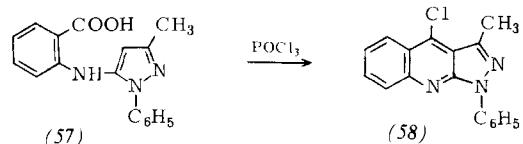
Überraschenderweise fluoresziert auch das 2-(2,5-Dimethoxyphenyl)-1-pyrrolin (55), das durch Kondensation von 4-Amino-buttersäure mit Hydrochinon-dimethyläther in Polyphosphorsäure synthetisiert werden kann^[96].



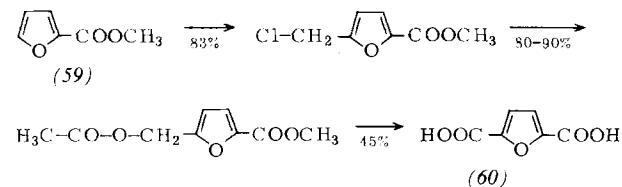
Auch von Derivaten des Pyrazins leiten sich optische Aufhellungsmittel ab, z. B. das Diamino-pyrazin-dicarbonsäure-Derivat (56)^[97].



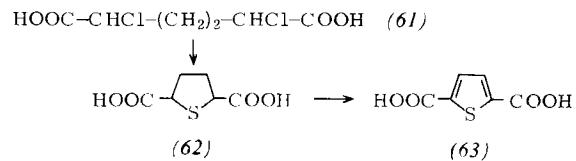
Durch Erhitzen der Pyrazole (57) mit Phosphoroxidchlorid entstehen Pyrazolochinoline (58), die als Aufhellungsmittel geeignet sind^[98].



Einige Aufheller sind Derivate der 2,5-Furan-dicarbonsäure (60) oder der 2,5-Thiophen-dicarbonsäure (63). (60) kann in 50proz. Ausbeute aus Tetrahydroxy-adipinsäure (z. B. Schleimsäure oder Zuckersäure) durch Behandlung mit konzentrierten Säuren^[99] oder aus 2-Furan-carbonsäuremethylester (59)^[100] in mehreren Stufen synthetisiert werden.



(60) und (63) entstehen auch durch Carboxylierung der Kaliumsalze der entsprechenden Monocarbonsäuren (in Gegenwart von CdF2 bei 320°C/50 bar)^[101]. Größere Bedeutung hat die Synthese von (63), die von α,δ-Dichloradipinsäure (61) ausgeht und über die Tetrahydrothiophen-2,5-dicarbonsäure (62) verläuft^[102].

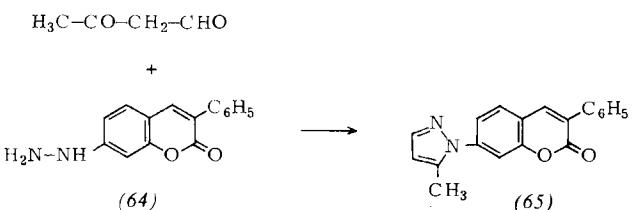


3. Synthesen von Heterocyclen an fluoreszenzfähigen konjugierten Systemen

3.1. Konjugierte Systeme mit 1-Pyrazolyl- oder 2-Indazolyl-Gruppen

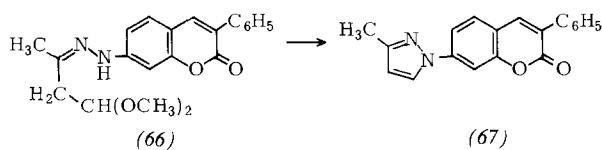
Während Pyrrole als Substituenten an fluoreszenzfähigen konjugierten Systemen bis heute keine Rolle spielen, ist der 1-Pyrazolyl-Rest Bestandteil einiger wichtiger optischer Aufheller. Man synthetisiert 1-Pyrazolyl-Derivate durch Umsetzung von β-Dicarbonylverbindungen mit entsprechend substituierten Hydrazinen.

So reagiert 7-Hydrazino-3-phenyl-cumarin (64), das durch Diazotierung von (14) und anschließende Sulfit-Reduktion hergestellt wird, mit Acetoacetaldehyd zum 5-Methyl-1-pyrazolyl-Derivat (65)^[103].

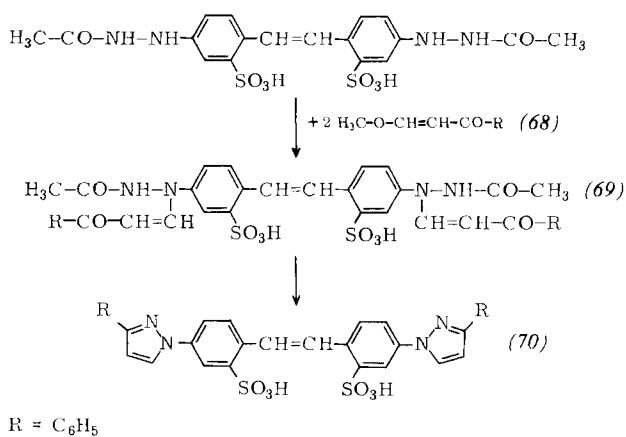


Da solche 5-substituierten 1-Pyrazolyl-Verbindungen aber weniger vorteilhafte Eigenschaften als 3-substituierte besitzen,

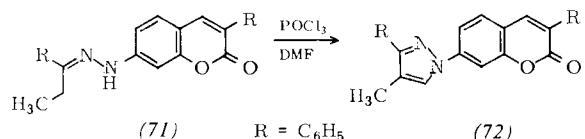
muß man sich spezieller Techniken bedienen, um 3-substituierte 1-Pyrazolyl-Verbindungen zu erhalten. Wenn man statt des Aldehyds sein Dimethylacetal verwendet und erst nach Bildung des Ketonhydrazons (66) Mineralsäure zur Spaltung der Acetalgruppierung hinzugibt, erhält man das 3-Methyl-1-pyrazolyl-Derivat (67)^[103].



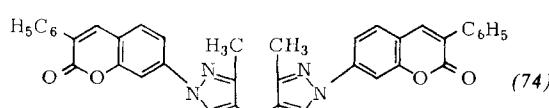
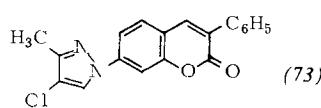
Analog reagieren auch 7-Hydrazino-cumarine mit Heterocyclen wie 1,2,4-Triazol oder 4-Chlorpyrazol in 3-Stellung^[104] sowie 4-Hydrazino-N-alkyl-naphthalimide^[105]. Anstelle von Oxoaldehydacetalen kann man auch Alkyl- oder Aryl- β -chlorvinyl-ketone verwenden. Um mit β -Methoxyvinyl-phenylketon (68) das 3-substituierte 1-Pyrazolyl-Derivat zu synthetisieren, acyliert man das verwendete Hydrazin in β -Stellung und erhält so^[106] über das Zwischenprodukt (69) die gewünschte Verbindung (70).



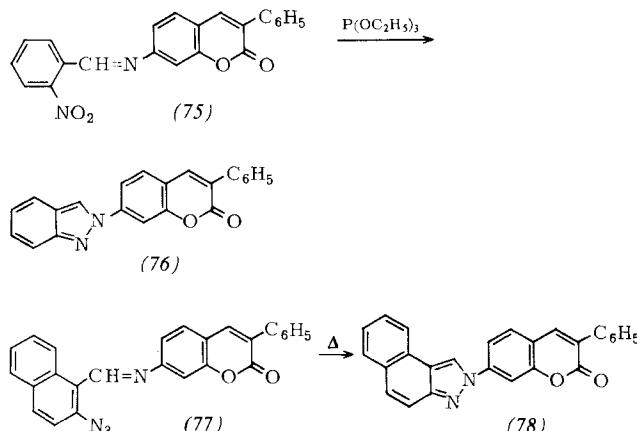
In 3,4-Stellung disubstituierte Pyrazole, z. B. (72), können durch Vilsmeier-Formylierung von Ketonhydrazenen (71)



hergestellt werden^[107]. (67) wird durch Erhitzen mit Sulfurylchlorid in Tetrachloräthan zu (73) chloriert^[108] oder mit Formaldehyd/Toluolsulfonsäure zu (74) umgesetzt^[109].

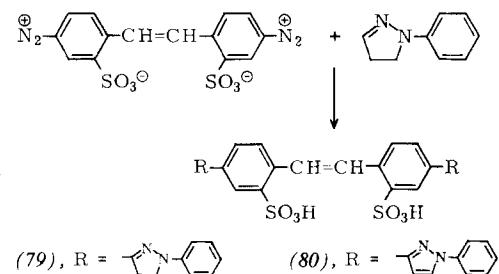


Als optische Aufheller geeignete 7-(2-Indazolyl)cumarine sind durch Umsetzung von (14) mit *o*-Nitro-benzaldehyd zu (75) und Cyclisierung zu (76) durch Erhitzen mit Triäthylphosphit oder durch Kondensation von (14) mit z. B. 2-Azido-1-naphthaldehyd zu (77) und thermische Abspaltung von Stickstoff zu (78) zugänglich¹¹¹⁰.



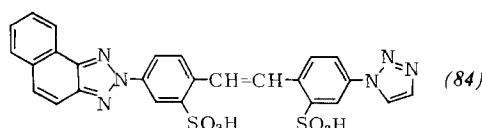
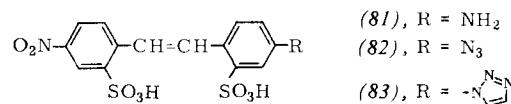
3.2. Konjugierte Systeme mit 3-Pyrazolyl-Gruppen

Durch Kupplung von diazotierter 4,4'-Diamino-stilben-2,2'-disulfonsäure („Flavonsäure“) mit 1-Phenyl-2-pyrazolin erhält man (79), aus dem bei der Dehydrierung (80) entsteht [111].

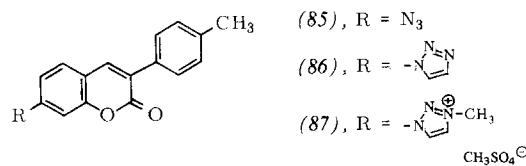


3.3. Konjugierte Systeme mit 1,2,3-Triazol-1-yl-Gruppen^[111a]

Die bekannte Synthese von 1,2,3-Triazol-1-yl-Verbindungen durch Anlagerung von Aziden an Alkine wird auch technisch beherrscht, so daß wir sowohl unter den Stilben- als auch den Cumarin-Derivaten solchen Verbindungen begegnen. Das zur Herstellung des Bis(triazolyl)aufsellers (84) benötigte Zwischenprodukt (83) erhält man aus der technisch leicht zugänglichen 4-Amino-4'-nitro-stilben-2,2'-disulfonsäure (81) durch Diazotierung und Kupplung mit Toluolsulfonamid. Das dabei unter Abspaltung von Toluolsulfinsäure erhaltene Azid (82)^[11,2a] kann man mit Acetylen unter geringem Überdruck zu (83) umsetzen^[11,2].

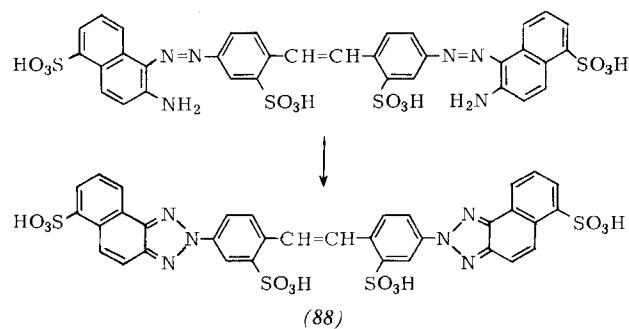


Analog erhält man aus 7-Azido-3-(*p*-tolyl)cumarin (85) durch Acetylenanlagerung (86); (86) kann mit Dimethylsulfat zu (87) quaterniert werden^[11,13].

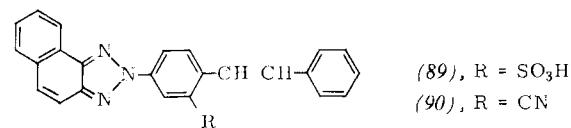


3.4. Konjugierte Systeme mit 1,2,3-Triazol-2-yl-Gruppen

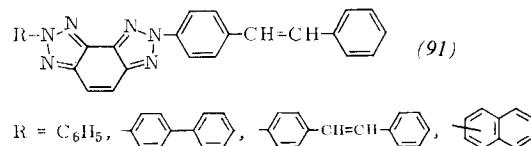
Die hohe Stabilität der am mittleren N-Atom verknüpften 1,2,3-Triazol-2-yl-Gruppe ist im Fall anellierter Triazolylreste, speziell der Benzo- und Naphtho[1,2-*d*]triazole, schon seit langem aus der Chemie der Azofarbstoffe bekannt. Durch Einbeziehen der N-Atome der Flavonsäure in das heteroaromatische System des Naphthotriazols hat man erfolgreich versucht, Beständigkeit gegen Hypochlorit-Bleichlauge und eine verbesserte Lichtechnik zu erzielen. (88), der erste Repräsentant dieser Verbindungsklasse, wird hergestellt durch Kuppeln diazotierter Flavonsäure mit 2-Naphthylamin-5-sulfinsäure und Oxidation des erhaltenen *o*-Amino-azofarbstoffs mit Chlorlauge oder Kupfer(II)-Salzen^[114].



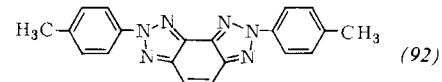
Die stark grünstichige Nuance von (88) kann durch Verzicht auf einen der Naphthotriazolreste in Richtung auf ein neutrales Weiß hin verschoben werden, allerdings auf Kosten der Ergiebigkeit. (89) ist beständig gegen Hypochlorit-Bleichlaugen und Peroxide; es eignet sich zum Aufhellen von Cellulose und Polyamid aus Waschflotten^[115].



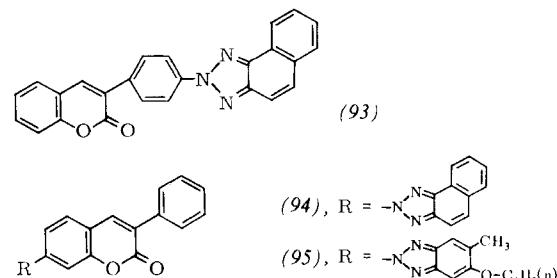
Die Cyanverbindung (90) wird als Polyesteraufheller eingesetzt^[116]. (89) und (90) werden analog (88) hergestellt^[116a]. In der Patentliteratur finden sich zahlreiche Varianten der Verbindungstypen (88)–(90)^[116b], z. B. (84). Auch Benzo-bis(triazol)stilben-Verbindungen (91) sind als Polyesteraufheller entwickelt worden^[117].



Man stellt sie her, indem man 5-Amino-2-(*p*-tolyl)benzotriazol mit diazotiertem *p*-Toluidin oder der dem Rest R entsprechenden Diazokomponente kuppelt und anschließend cyclisiert, z. B. zu (92). Die Methylgruppen können dann mit Benzylidenanilin in Dimethylformamid in Gegenwart starker Basen (KOH) zur Di-stilbyl-Verbindung kondensiert werden („Anil-Synthese“)¹¹⁸.



Auch in der Cumarinreihe führt diese Arbeitsweise zu wirkungsvollen Aufhellern. Die aus den Aminen (10) und (14) erhältlichen Naphtho[1,2-*d*]triazol-Verbindungen (93)^[119] bzw. (94)^[120] sind Polyesteraufheller, während das aus diaziertem (14) und 4-Amino-2-butoxy-toluol zugängliche (95) PVC gut aufhellt^[121].



Neue Aspekte in die Chemie und Technologie der optischen Aufheller bringt der monocyclische 1,2,3-Triazol-2-yl-Rest, eine sehr stabile und vielfältig substituierbare Gruppierung. Dies sei anhand einiger Beispiele aus der Stilbenreihe gezeigt (Tabelle 3).

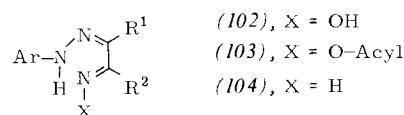
Tabelle 3. Aufheller mit 1,2,3-Triazol-2-yl-Gruppen.

$ \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \\ \text{R}^2 \text{---} \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}=\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \text{---} \text{R}^1 \\ \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \qquad \qquad \qquad \text{SO}_3\text{H} \qquad \qquad \qquad \text{R}^2 \end{array} $			
	R ¹	R ²	Lit.
(96)	NH—CO—C ₆ H ₅	H	
(97)	C ₆ H ₅	H	
(98)	C ₆ H ₄ —SO ₃ H(<i>p</i>)	H	[124]
(99)	CH=CH—C ₆ H ₅	H	[125]
(100)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	[123]
(101)	C ₆ H ₅	COOC ₂ H ₅	[126]

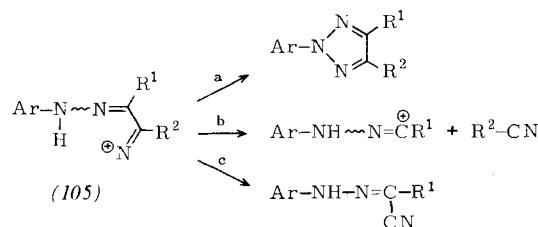
Während der Weißtöner (96) auf Baumwolle und Polyamid gute Effekte zeigt^[122], sind Derivate (97) ohne Carboxamidgruppe bei klarer, neutraler Weißnuance lichtecht und beständig gegenüber Hypochlorit-Bleichlaugen^[123]. Ebenso stabil ist auch die durch Nachsulfrieren von (97) erhältliche Tetrasulfonsäure (98)^[124], die als bisher einziger wasserlöslicher Stilbenaufheller in einer Reaktantharz-Ausrüstung verwendet werden kann, ohne daß aufwendiges Nachwaschen notwendig wird. Gute Polyamidaufheller sind die Verbindungen (99), (100) und (101). Von Disulfonsäuren des Typs (97) abgeleitete Sulfonamide eignen sich zum Aufhellen von Polyester-Spinnmassen^[126a].

Die Synthese der 1,2,3-Triazol-2-yl-Derivate (96)–(100) gelingt am besten nach *Pechmann*^[127] durch Cyclisierung der α -Hydroxyiminohydrazone (102), die ihrerseits durch Kupp-

lung von diazotiertem Arylamin, hier speziell Flavonsäure, mit reaktionsfähigen Methylenverbindungen, z. B. Nitroacetaldoxim ($R^1 = NO_2$, $R^2 = H$)^[122, 128], oder durch Kondensation aromatischer Hydrazine, hier 4,4'-Dihydrazino-stilben-2,2'-disulfonsäure, mit den gut zugänglichen α -Hydroxyiminoketonen ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$ u. a.)^[129] erhältlich sind.

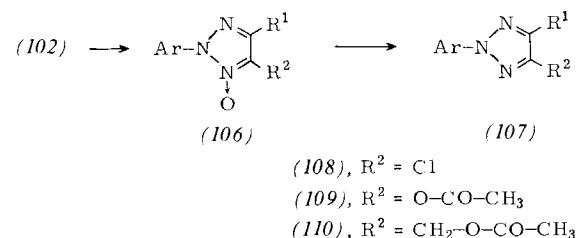


Für α -Hydroxyiminohydrazone (102) kann man generell vier Konfigurationen annehmen: *syn*- und *anti*-Hydrazone sowie -Oxim. Zum Triazolringschluß sind offenbar nur die *syn*-Hydrazone-Konformeren befähigt, speziell das *syn*-Hydrazone-*anti*-oxim. Man acyliert dazu die Hydroxyiminogruppe zu (103), z. B. mit Essigsäureanhydrid, Harnstoff^[130] oder Isocyanaten^[131], und erhält nach dem nucleofugen Abgang des Acyloxy-Anions eine Zwischenstufe (105), die sich in mehreren Richtungen stabilisieren kann, wobei auch die Ablösbarkeit des zu H-Brückenbindungen befähigten N-Protons eine Rolle spielt.



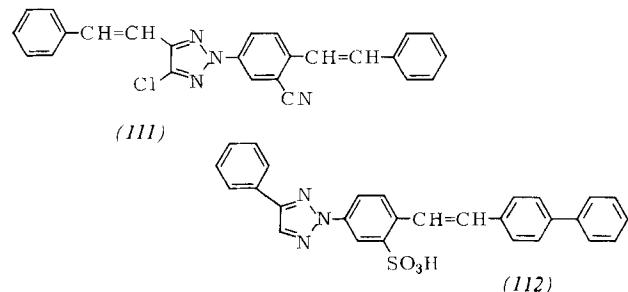
Außer dem gewünschten Triazol (Reaktion (a)) können (bei *anti*-Hydrazone und/oder aromatischem R^2) über Reaktion (b) Acylhydrazine entstehen (Beckmann-Spaltung), sowie bei $R^2 = H$ über Reaktion (c) Hydrazonoglyoxylsäurenitrile und deren Folgeprodukte. Im Interesse einer hohen Triazolausbeute müssen daher in jedem Einzelfall die Reaktionsbedingungen sorgfältig optimiert werden.

(101) erhält man zweckmäßig durch oxidative Cyclisierung des Kupplungsproduktes von diazotierter Flavonsäure mit β -Amino-zimtsäureester (104), $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = COOC_2H_5$ ^[126]. In einigen Fällen sind höhere Triazolausbeuten leichter zu erzielen, wenn man Hydroxyiminohydrazone (102) zunächst zu Triazol- N^1 -oxiden (106) dehydriert^[132], z. B. mit Kupfer(II)-Salzen; die Reduktion zu Triazolen (107) schließt sich an.

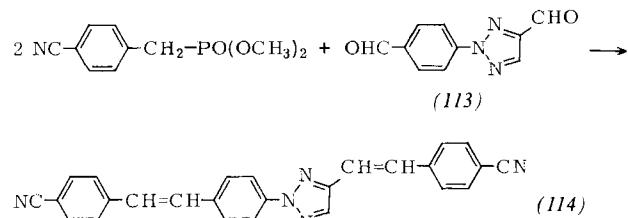


Behandelt man die reaktionsfähigen Triazol- N^1 -oxide (106) mit Chlorwasserstoff oder Phosphorchloriden, so gelangt man bei $R^2 = H$ zu Chlortriazolen (108)^[133]; mit Acetanhydrid entstehen in analoger Weise die Acetoxy- (109)^[134] und bei $R^2 = CH_3$ die Acetoxymethyl-Derivate (110)^[135]. Ein Beispiel für optische Aufheller des Typs (108) ist die Verbindung

(111), die durch Kondensation von 4-Hydrazino-stilben-2-carbonitril mit α -Hydroxyiminobenzylidenaceton, Dehydrierung des Hydroxyiminohydrazone zum Triazol- N^1 -oxid und folgende Umsetzung mit Chlorwasserstoff erhalten wird^[136a].



Als Beispiele für langketige Monotriazolylstilbene seien der Baumwollaufheller (112)^[136] und der Polyesterainspinn-aufheller (114) angeführt. Während (112) aus 4-Hydrazino-4'-phenyl-stilben-2-sulfonsäure analog (97) hergestellt werden kann, erhält man (114)^[136b] aus dem Dialdehyd (113) durch Carbonyl-Olefinierung^[136c].



(113) sowie zahlreiche substituierte Derivate können in guten Ausbeuten durch Rosenmund-Reduktion der Dicarbon-säurechloride gewonnen werden.

In der Cumarinreihe führt die Kombination mit 1,2,3-Triazol-2-yl-Resten zu Produkten, die sich besonders als Polyester-aufheller eignen. Eine Auswahl charakteristischer Beispiele findet sich in Tabelle 4.

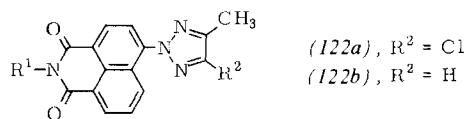
Tabelle 4. Aufheller vom Cumarin-Typ mit 1,2,3-Triazol-2-yl-Gruppen.

R^1	R^2	Z	Lit.
(115)	C_6H_5	—	[137]
(116)	$C_6H_4-C_6H_5(p)$	—	[137a]
(117)	$-(CH_2)_n-$	—	[142]
(118) [a]	$CH=CH-C_6H_5$	C	[138]
(119)	C_6H_5	C	[139]
(120)	Cl	C	[140]
(121)	C_2H_5	N	[141]

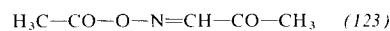
[a] H statt CH_3 .

Die Verbindungen (115)–(121) werden aus den 3-Phenyl- oder 3-Heterocycl-7-hydrazino-cumarinen durch Kondensation mit α -Hydroxyiminopropiophenon, -benzylidenaceton, -p-phenylpropiophenon oder -diäthylketon und anschließende Cyclodehydratisierung der erhaltenen Hydroxyiminohydrazone hergestellt. Auch Naphthalimid-Derivate, die in 4-Stellung monocyclische 1,2,3-Triazol-2-yl-Reste tragen, werden als Polyester-aufheller beschrieben. Da diese Verbindungsklasse an

sich schon ziemlich langwellig fluoresziert, verbieten sich bathochrom wirkende Substituenten am Triazol. Die besten Ergebnisse werden mit (122a)^[143] und insbesondere mit (122b)^[144] erzielt. R¹ ist in beiden Fällen Äthyl oder Butyl.



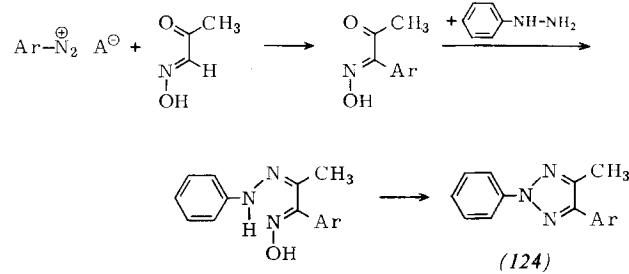
Ausgangsmaterial für diese Verbindungen ist *N*-Äthyl- oder *N*-Butyl-4-hydrazino-naphthalimid, das man mit Hydroxyiminoaceton zum α -Hydroxyiminohydrazon (102) kondensiert. Zur Herstellung von (122a) dehydriert man zum *N*-Oxid (106) und setzt es wie beschrieben zum Halogentriazol (108) um. (122b) kann man ebenfalls auf dem üblichen Weg erhalten. Wenn man jedoch das leicht zugängliche *anti*-Acetoxyiminoaceton (123) als Ausgangskomponente verwendet, entsteht (122b) in 90proz. Ausbeute in einer Einstufenreaktion^[144a].



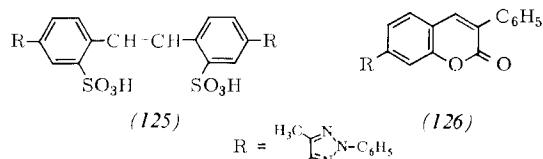
Es sei erwähnt, daß dieses Verfahren nicht auf Hydroxyimino-arylketone übertragbar ist.

3.5. Konjugierte Systeme mit 1,2,3-Triazol-4-yl-Gruppen

Da Hydroxyiminoketone, speziell Hydroxyiminoaceton, sich durch Diazoverbindungen leicht arylieren lassen^[145], ist es möglich, aminogruppenhaltige, fluoreszenzfähige Systeme ($\text{Ar}-\text{NH}_2$) mit dem 1,2,3-Triazolylrest auch über das C-Atom 4 zu Verbindungen vom Typ (124) zu verknüpfen.



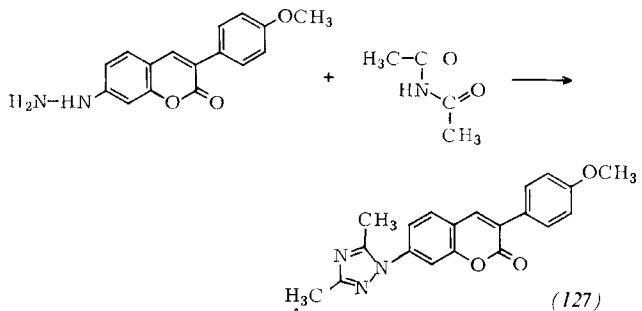
Aufheller dieses Typs, z. B. (125)^[146] und (126)^[147], haben indessen keine Bedeutung erlangt, da sie einerseits die Wirkung der 1,2,3-Triazol-2-yl-Analogen (97) und (115) kaum erreichen und andererseits wesentlich umständlicher herzustellen sind.



3.6. Konjugierte Systeme mit 1,2,4-Triazol-1-yl-Gruppen

Bei der Umsetzung von 7-Hydrazino-cumarinen mit Formamid oder Diacetamid entstehen 7-(1,2,4-Triazol-1-yl)-cumarine, z. B. (127).

(127) kann am Triazolrest quaterniert und dann als Polyacrylnitrilaufheller verwendet werden^[148]. Auch sulfogruppenhaltige Stilbenverbindungen mit 1,2,4-Triazol-1-yl-Resten werden beschrieben^[149].



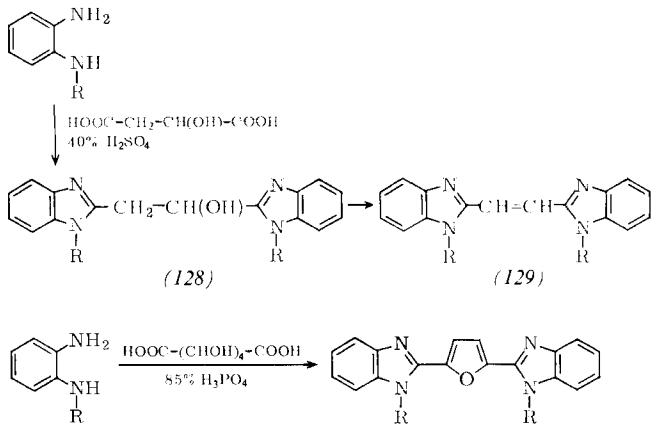
3.7. Konjugierte Systeme mit 2-Benzimidazolyl-, 2-Benzoxazolyl- und 2-Benzothiazolyl-Gruppen

Während bislang konjugierte Systeme mit monocyclischen 2-Imidazolyl-, 2-Oxazolyl-^[150] oder 2-Thiazolyl-Resten keine technische Bedeutung haben, leiten sich zahlreiche optische Aufheller von ihren benzo- oder naphtho-anellierten Derivaten ab. In mehr als 600 Patenten werden derartige Verbindungen beschrieben, die vornehmlich zum Weißtönen von synthetischen Fasern und Kunststoffen dienen. Beispiele sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Viele carbo- oder heterocyclische Systeme, die wie auch Benzoxazol selbst schwach fluoreszieren, werden durch Kombination mit dem 2-Benzoxazolyl-Rest zu hervorragend fluoreszierenden Verbindungen. Dabei bewirkt das Benzoxazol sowohl eine Verlängerung des resonanzfähigen Systems als auch eine Senkung des $S\pi\pi^*$ -Niveaus unter das in Doppelbindungssystemen übliche niedrigste $T\pi\pi^*$ -Niveau bei deutlicher Verringerung der Lebensdauer des angeregten Singuletts. Das Zusammentreffen dieser Wirkungen führt zu Fluoreszenz^[109].

3.7.1. Wäßrige Säuren als Cyclisierungsmittel

Wäßrige Säuren können nur zur Synthese von 2-Benzimidazolyl-Derivaten verwendet werden. Gute Ausbeuten werden z. B. durch Umsetzung von *o*-Phenyldiaminen mit Carbonsäuren in 40proz. Schwefelsäure^[152] oder in 85proz. Phosphorsäure^[163] erhalten.



Die Abspaltung von Wasser aus dem Äpfelsäure-Derivat (128) zur Verbindung (129) gelingt durch Erhitzen in Tetralin^[15,21] oder auch durch Umsetzung von (128) mit Harnstoff in Eisessig^[17,20].

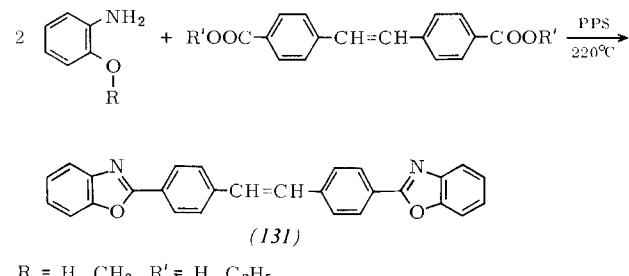
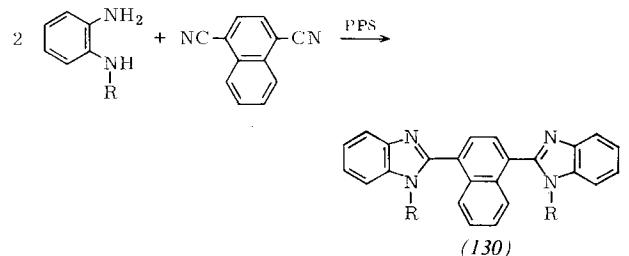
Tabelle 5. Aufheller mit 2-Benzimidazolyl-, 2-Benzoxazolyl- oder 2-Benzothiaryl-Gruppen. A^\ominus = Anion.

	Substituenten	Lit.
	$R^1 = R^2 = R^3 = H$ $R^1 = R^2 = H, R^3 = SO_3H$ $R^1 = R^2 = ClH_3, R^3 = SO_3H$ $R^1 = R^3 = H, R^2 = CH_2CH_2OH$	[151] [152] [152] [153]
	$R = H$ $R = CH_3^+/\text{Ar}^\ominus$	[154] [155]
	$R = H$ $R = Cl$	[156] [157]
	$R = H$ $R = C(CH_3)_3$	[158] [159]
	$R = COOCH_3$	[160]
	$R = H$ $R = CH_3$	[162] [163]
	$R = C_6H_5$	[164]
	A^\ominus	[165]
	A^\ominus	[166]
	$R = H, CH_3$	[167]
	$(CH_3)_3C$	[168]

3.7.2. Polyphosphorsäure (PPS) als Cyclisierungsmittel

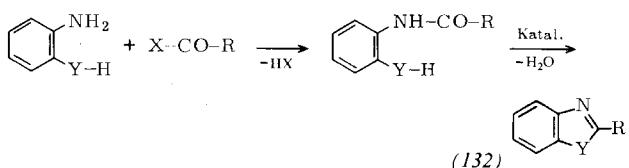
PPS mit einem Gehalt von 85 % P_2O_5 ist ein wirksames Cyclisierungsmittel bei der Synthese von Benzazolen. Mit PPS kann man Mono- oder Dicarbonsäuren sowie deren Amide, Ester oder Nitrile mit *o*-Phenyldiaminen, *o*-Aminophenolen, *o*-Aminophenoläthern oder *o*-Aminothiophenolen unter Luftausschluß bei 100–200°C zu Benzazolen wie (130) und

(131)^[174] umsetzen^[151, 158, 171, 172]. Die Grenzen dieser Reaktion werden durch die Empfindlichkeit der Reaktionspartner gegenüber PPS gezogen.



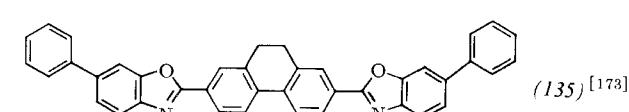
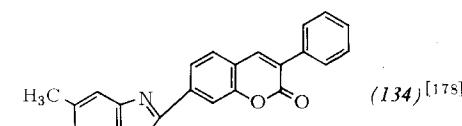
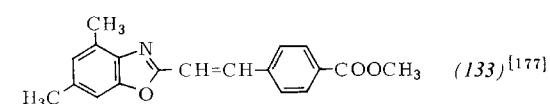
3.7.3. Borsäure, Toluolsulfonsäure oder Zinkchlorid als Cyclisierungsmittel

Die Korrosionsprobleme kann man verringern, indem man statt PPS Borsäure, Toluolsulfonsäure oder Zinkchlorid in inerten Lösungsmitteln als Katalysator zur Wasserabspaltung benutzt. Der Ringschluß zu Verbindungen vom Typ (132) verläuft wie abgebildet.



In der Praxis kann man z. B. äquimolekulare Mengen der Carbonsäure oder ihres Esters und der Aminkomponente mit dem Katalysator unter Luftausschluß bei 180–200°C zusammenschmelzen^[162, 175].

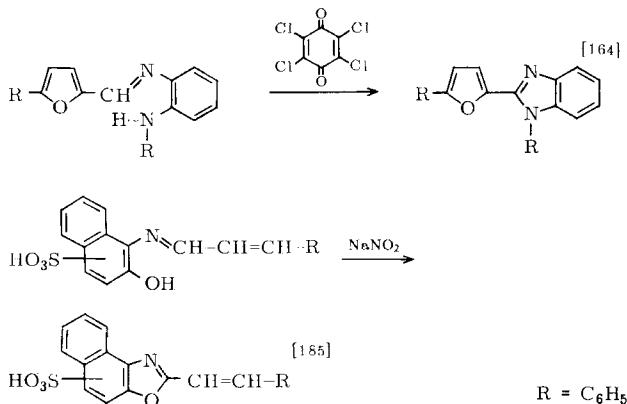
Es ist auch möglich, ein ggf. *in situ*^[176] erzeugtes Carbonsäurechlorid mit der Aminkomponente zum Amid umzusetzen und dieses (unter Umständen nach Zwischenisolierung) durch Zugabe des Katalysators zu cyclisieren^[154, 158, 160, 173]. Beispiele sind die Verbindungen (133)–(135) (Lösungsmittel siehe^[173, 179–183]).



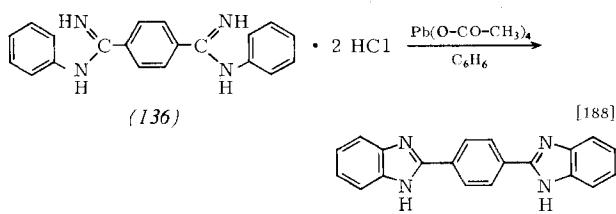
Besonders elegant verläuft die Umsetzung äquimolekularer Mengen von Carbonsäure und Aminkomponente durch stufenweises Erhitzen in Lösungsmitteln unter Abdestillieren des Reaktionswassers^[179, 184].

3.7.4. Oxidative Ringschlüsse

Schiffssche Basen aus *o*-Aminophenolen oder *o*-Phenylendiaminen und aromatischen Aldehyden lassen sich in inerten Lösungsmitteln mit Chloranil^[164], Natriumnitrit in Eisesig^[185], Kaliumpermanganat^[186] oder Blei(IV)-Salzen^[187] zu Benzoxazolen bzw. Benzimidazolen oxidieren.

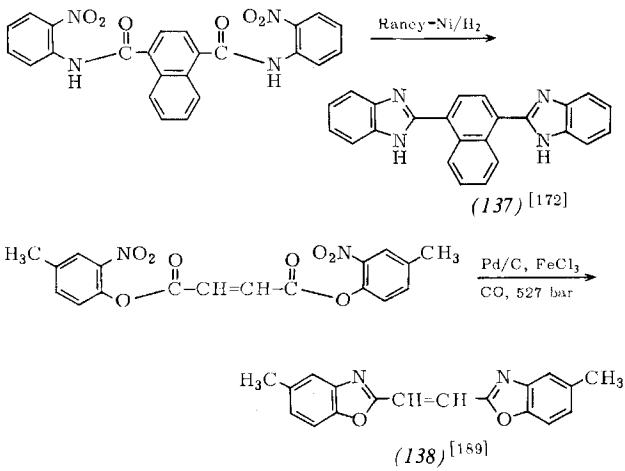


Diese oxidative Cyclisierung glückt sogar mit *N*-Aryl-amidiniumsalzen (136), allerdings nur mit mäßigen Ausbeuten.



3.7.5. Reduktive Ringschlüsse

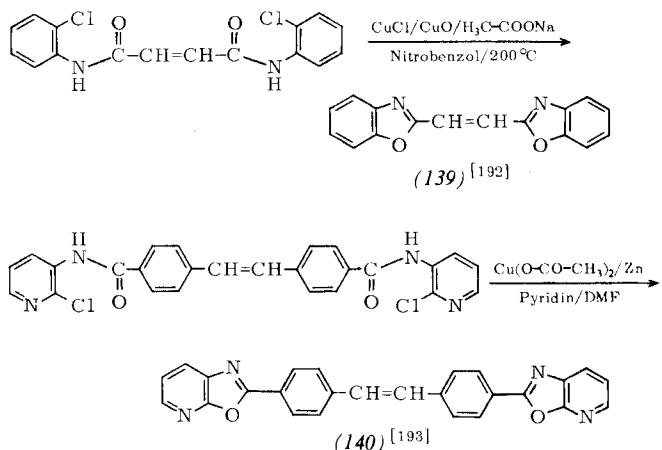
Ausgehend von *o*-Nitro-amino-^[172, 190] oder -hydroxy-benzolen^[189, 191] gelingt auch der Ringschluß zu Benzimidazolen wie (137) oder Benzoxazolen wie (138) unter Reduktionsbedingungen.



3.7.6. Benzoxazole aus *o*-Halogen-aniliden

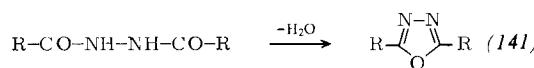
Seit einigen Jahren werden Benzoxazol-Synthesen beschrieben, die von *o*-Halogen-aniliden ausgehen. Diese werden durch

Erhitzen mit Kupfersalzen in Gegenwart von Basen zu den gewünschten Verbindungen (139) und (140) cyclisiert.



3.8. Konjugierte Systeme mit 1,3,4-Oxadiazol-, 1,2,4-Oxadiazol- oder 1,3,4-Thiadiazol-Derivaten

In der Patentliteratur werden häufig 1,3,4-Oxadiazol-Derivate als Bestandteile optischer Aufheller angeführt. Man erhält 1,3,4-Oxadiazole (141) durch Wasserabspaltung aus Diacylhydrazinen, z. B. mit Thionylchlorid, Oleum oder Phosphoroxidchlorid.



Wenn man Diacylhydrazine mit P₂S₃ oder P₂S₅ umsetzt, kommt man zu 1,3,4-Thiadiazol-Derivaten. Tabelle 6 zeigt eine Auswahl.

1,2,4-Oxadiazole wie (142) und (143), die erst seit kurzem als Bausteine optischer Aufheller benutzt werden, können das fluoreszenzfähige System an C-3 oder C-5 tragen. Bei der Cyclisierung arbeitet man in Nitrobenzol.

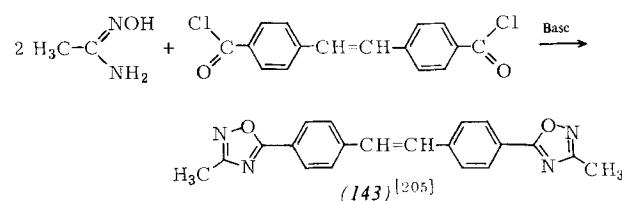
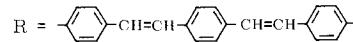
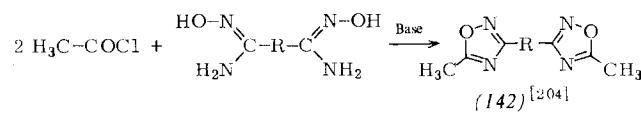
3.9. Konjugierte Systeme mit Triazinylamino-Gruppen

Während einfache Acylierungsprodukte der Flavonsäure, z. B. mit substituierten Benzoylchloriden^[206] oder Phenyliso-

Tabelle 6. Aufheller mit 1,3,4-Oxadiazolyl-Gruppen.

	[194]
	[195]
	[196]
	[197]
	[198]
	[199]
	[200]
	[201]
	[202]
	[203]

cyanat^[207], an Bedeutung verloren haben, behaupten die mit dem *s*-Triazinrest acylierten Produkte (144)^[208] ihre dominierende Stellung. Die nahezu unbegrenzte Zahl von Kombinationsmöglichkeiten der Substituenten R¹–R⁴ erlaubt innerhalb weiter Bereiche eine gute Anpassung an die jeweiligen

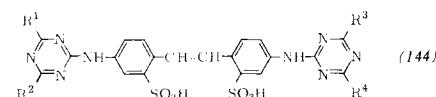


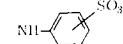
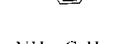
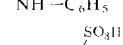
anwendungstechnischen Erfordernisse. Tabelle 7 zeigt eine Zusammenstellung charakteristischer Verbindungen.

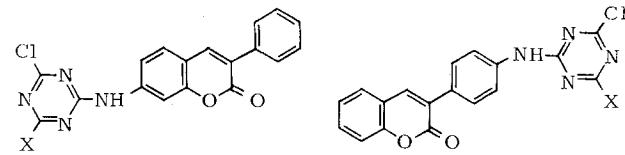
Technisch hergestellt werden Triazinyl-flavonsäure-Derivate (144) durch Umsetzungen von 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin (Cyanurchlorid) mit Flavonsäure und den jeweils gewünschten Aminen, Ammoniak oder Alkoholen, im Fall der Amine in wäßrigem Medium und ohne Isolierung der Zwischenstufen^[218]. Die Bindungsfestigkeit der auszutauschenden Chloratome am Triazinring hängt vom nucleophilen Charakter der übrigen Substituenten ab; das ermöglicht ein technisches Einstufenverfahren, das man so lenkt, daß keine störenden gelbbis grünstichigen Nebenprodukte entstehen, z. B. durch Kupplung zweier Stilbyl-Reste an einen Triazinyl-Rest. Man tauscht daher in der Regel erst das zweite Chloratom gegen den Flavonsäure-Rest aus^[219].

Auch die Aminocumarine (14) und (10) lassen sich mit Cyanurchlorid zu (145) bzw. (146) acylieren. Nach Austausch eines der Chloratome gegen die Diäthylamino-Gruppe erhält man die Kunststoffaufheller (147) bzw. (148)^[220] bzw. (148)^[221].

Tabelle 7. Aufheller vom Typ (144) mit *s*-Triazinylamino-Gruppen.



R ¹ = R ³	R ² = R ⁴	Anwendung	Lit.
N(CH ₂ —CH ₂ —OH) ₂ {N(CH ₂ —CH ₂ OH) ₂ {NH—(CH ₂) ₂ —SO ₃ H}	Cl OCH ₃	Polyamid Cellulose, Wolle, Seide, Baumwoll- Hochveredlung	[209] [210]
N(CH ₃)—CH ₂ —CH ₂ —SO ₃ H	O—(CH ₂) ₂ —O—CH ₃	Papierstrich (Casein)	[211]
NH—C ₆ H ₅	NH ₂	Cellulose (Aus- ziehverfahren)	[212]
NH—C ₆ H ₅	N(CH ₂ —CH ₂ —OH) ₂	Polyamid, Cellulose- Mischgewebe	[212, 213]
NH—C ₆ H ₅ 	Morpholino	Waschmittel für Cellulose	[214]
NH—C ₆ H ₅ 	N(CH ₂ —CH ₂ OH) ₂	Cellulose (Foulard- verfahren), Papiermasse	[215]
NH—C ₆ H ₅ 	OCH ₃	Polyamid, Baumwolle	[216]
	N— CH ₂ —CH ₂ —CN CH ₂ —CH(OH)—CH ₃	Cellulose, säure- beständig	[217]

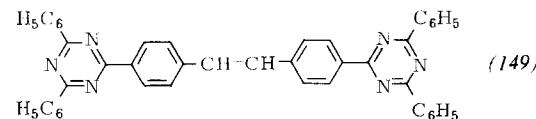


(145), X = Cl
(147), X = N(C₂H₅)₂

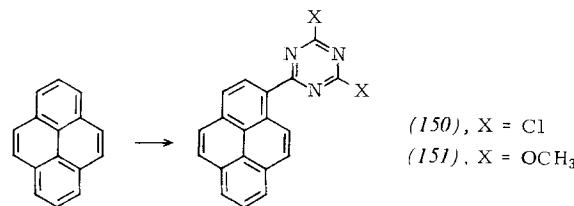
(146), X = Cl
(148), X = N(C₂H₅)₂

3.10. Konjugierte Systeme mit *s*-Triazin-2-yl-Gruppen

Durch Umsetzung von 4,4'-Stilben-dicarbonsäurechlorid mit Benzonitril und Ammoniumchlorid in 1,2-Dichlorbenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhält man das Bis(triazinyl)-Derivat (149)^[222]. Diese hochschmelzende Verbindung ist als Polyesterreinspinnaufheller brauchbar.



Anders verläuft die Synthese von Dimethoxy(pyrenyl)-*s*-triazin (151), das beispielsweise durch vorsichtige Umsetzung von Pyren mit Cyanurchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu (150) und anschließenden Austausch der verbliebenen Chloratome gegen Methoxygruppen erhalten wird^[223].



4. Schluß

Optische Aufheller werden auf vier Gebieten angewendet: als Bestandteile von Waschmitteln, zum Aufhellen von Papier, zur Ausrüstung von Textilien und zum Aufhellen von Kunststoffen und Lacken. Die Anforderungen an Aufheller, die Baumwolle und Polyamid beim Waschprozeß ansehnlicher machen sollen, werden von den örtlichen Waschgewohnheiten diktiert. Es werden Aufheller benötigt, die bei Kochtemperatur, bei 50–60°C oder bei Raumtemperatur aus alkalischen

Waschflotten aufziehen; die Aufheller sollen beständig gegenüber Peroxiden und häufig auch gegen Hypochlorit-Bleichlauge sein. Wichtige Merkmale für Aufheller in Waschmitteln – das gilt gleichermaßen für alle Einsatzgebiete – sind natürlich auch leichte Zugänglichkeit und damit günstiger Preis. Diesen Forderungen kann man teilweise mit Triazinyl-flavonsäure-Derivaten des Typs (144), teilweise mit Triazolyl-stilbensulfonsäure-Derivaten wie (84), (89) oder (97) entsprechen^[224].

Auch bei der Papierherstellung sind optische Aufheller nicht mehr wegzudenken. Sie werden entweder der Papiermasse zugesetzt oder mit Hilfe eines stärke- oder casein-haltigen Oberflächenstriches angewendet. Als Papieraufheller bewähren sich ebenfalls Triazinyl-flavonsäure-Derivate des Typs (144), und zwar solche, die gegenüber Füllstoffen wie z. B. Chinaclay unempfindlich und möglichst säurestabil sind.

Die Art der für die Textilausrüstung verwendeten Aufheller richtet sich nach dem aufzuhellenden Material; wir begegnen hier Vertretern aller angeführten Verbindungsklassen.

Zum Aufhellen von Baumwolle, der wichtigsten Textilfaser, verwendet man wiederum Verbindungen des Typs (144), für hochveredelte Baumwolle eignet sich besonders das Triazolyl-stilbentetrasulfonsäure-Derivat (98). Polyamid wird vorteilhafterweise durch Derivate des 2-Pyrazolins mit Sulfonsäure-, Sulfonamid- oder Alkylsulfon-Gruppen, durch Triazinyl-flavonsäure-Derivate des Typs (144) sowie durch (97) aufgehellt. Für das Weißtönen von Celluloseacetatfasern bieten sich Derivate des 2-Pyrazolins und Bis(benzoxazolyl)thiophens an. Diese Aufheller sowie Derivate des Naphthalimids, des Bis(benzimidazolyl)furan sowie des Cumarins, und zwar insbesondere solche mit basischen Gruppen, eignen sich zum Aufhellen von Polyacrylnitril.

Entsprechend der Bedeutung der Polyesterfaser ist die Auswahl der Aufheller für dieses Material besonders reichhaltig^[225]. Wir finden hier Derivate des Stilbens, wie (90), des Naphthalimids wie (39) oder (40), des Cumarins sowie zahlreiche Aufheller mit Benzoxazolyl-Gruppen.

Vollsynthetische Fasern können auch beim Spinnprozeß aufgehellt werden. Dies dürfte das technologisch eleganteste Aufhellverfahren sein. Auch unter den Einspinnaufhellern, die besonders lichtecht und temperaturstabil sein müssen, finden wir Vertreter der verschiedensten Verbindungsklassen, nämlich Verbindungen des Typs (144) (als Farbsäuren) zum Aufhellen von Polyamid, 2-Pyrazolin-Derivate zum Aufhellen von Celluloseacetaten, Polyamid oder Polyacrylnitril sowie Benzoxazolylstilben-, Benzoxazolylnaphthalin- und Cumarin-Derivate wie (94) zum Aufhellen von Polyesterfasern. Sehr ähnlich liegen die Verhältnisse bei Kunststoffaufhellern.

Optische Aufheller werden seit etwa 30 Jahren angewendet, ohne daß sich schädliche Nebenwirkungen gezeigt haben. Dennoch vorgebrachte ökologische und toxikologische Bedenken gegen diese wegen ihrer Fluoreszenz besonders leicht nachweisbaren Produkte konnten erst kürzlich bei einem wissenschaftlichen Hearing in Stockholm ausgeräumt werden^[226].

In diesem Aufsatz konnten nur Ausschnitte aus der Aufhellerchemie besprochen werden. Die Vielfalt der Aufhellerklassen und die Anpassung einzelner Aufheller an die technischen Erfordernisse ist nur durch die Mannigfaltigkeit der Heterocyclenchemie möglich gewesen.

Eingegangen am 1. Juli 1975 [A 81]

[1] S. Petersen, *Angew. Chem.* 61, 17 (1949).

[2] R. Zweidler, *Textilveredlung* 4, 75 (1969); A. K. Sarkar: *Fluorescent Whitenning Agents*. Merrow Publishing Co. Ltd., Watford 1971; H.

Gold in K. Venkataraman: *The Chemistry of Synthetic Dyes*. Academic Press, New York 1971, Bd. 5, S. 535ff.

- [3] Öster. Pat. 175871 (1950), Sandoz; DBP 842074 (1946), Ciba, Erf. F. Ackermann; DBP 946449 (1952), Bayer, Erf. H. Gold u. S. Petersen.
- [4] B. N. Mattoo, *Trans. Faraday Soc.* 52, 1184 (1956); C. E. Wheelock, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 1348 (1959); H. Umemoto, T. Kitao u. K. Konishi, *Kogyo Kagaku Zasshi* 73, 1146 (1970).
- [5] P. I. Petrovich u. N. A. Borisevich, *Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* 27, 703 (1963).
- [6] DBP 1262206 (1961), Bayer, Erf. R. Raua u. A. Brack.
- [7] DBP 1222014 (1960), Ciba, Erf. E. A. Siegrist, P. Liechti u. M. Dünninger.
- [8] H. Umemoto et al., *Kogyo Kagaku Zasshi* 74, 2123 (1971).
- [9] UdSSR-Pat. 186501 (1965), Erf. P. I. Petrovich u. A. G. Emel'yanov.
- [10] DBP 1090624 (1955), Erf. R. Raua et al.; UdSSR-Pat. 165750 (1963), Erf. P. I. Petrovich.
- [11] DBP 1275983 (1956), BASF, Erf. F. Mühlbauer et al.
- [12] Franz. Pat. 1565731 (1967), Hickson & Welch.
- [13] J. R. Johnson, *Org. React.* 1, 210 (1942).
- [14] DBP 1102694 (1960), Bayer, Erf. R. Raua.
- [15] US-Pat. 3351482 (1965), Bayer, Erf. R. Raua; Belg. Pat. 703813 (1966), Hickson & Welch, Erf. A. K. Sarkar.
- [16] DOS 2240037 (1971), Ciba-Geigy, Erf. P. Liechti.
- [17] DBP 1296121 (1961), Bayer, Erf. R. Raua u. H. Gold; DOS 2329991, 2355116 (1972), Ciba-Geigy, Erf. H. Schläpfer.
- [18] J. R. Johnson, *Org. React.* 1, 226 (1942).
- [19] W. E. Solodar u. M. Green, *J. Org. Chem.* 23, 103 (1958); E. Proffit u. K. Stuehmer, *Arch. Pharm.* 300, 1 (1967).
- [20] DBP 1020636 (1955), Geigy, Erf. H. Häusermann.
- [21] J. J. Blanksma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 29, 408 (1910).
- [22] US-Pat. 3514471 (1968), Showa Chem. Ind., Erf. T. Yanagisawa u. O. Kotoyori.
- [23] DOS 1793262 (1968), Erf. H. Knupfer u. C.-W. Schellhammer.
- [24] N. V. Subba Rao u. V. Sundaramurthy, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* 54, 321 (1961).
- [25] A. Goldberg u. R. S. Theobald, *J. Chem. Soc.* 1954, 2641; H. Ichibagase, *J. Pharm. Soc. Jap.* 75, 1477 (1955).
- [26] DBP 1293160 (1964), Bayer, Erf. C.-W. Schellhammer, K.-W. Müller u. R. Raua.
- [27] S. Sethna u. R. Phaoke, *Org. React.* 7, 1 (1953).
- [28] Tschech. Pat. 141903 (1968), Erf. J. Pirk.
- [29] US-Pat. 3322794 (1964), Geigy, Erf. J. Haeberli.
- [30] US-Pat. 3356689 (1966), Geigy, Erf. J. Haeberli.
- [31] US-Pat. 2616855 (1952), Procter & Gamble, Erf. C. E. Wheelock.
- [32] DOS 1469225 (1964), Bayer, Erf. W.-D. Wirth, H. Knupfer u. C.-W. Schellhammer.
- [33] DAS 1278385 (1965), Bayer, Erf. H. Knupfer et al.
- [34] Belg. Pat. 679188 (1965), Bayer, Erf. H. Knupfer, W.-D. Wirth u. C.-W. Schellhammer.
- [35] R. N. Nurmuhametov u. V. B. Tishenko, *Opt. Spectrosc. (USSR)* 23, 43 (1967).
- [36] S. V. Tsukerman, E. G. Buryakovskaya u. V. F. Lavrushin, *Opt. Spectrosc. (USSR)* 26, 299 (1969).
- [37] S. R. Sanderson u. K. C. Tsou, *J. Chem. Phys.* 39, 1062 (1963).
- [38] I. H. Leaver, *Mol. Photochem.* 5, 411 (1973); I. H. Leaver u. D. E. Rivett, *ibid.* 6, 113 (1974); Z. Raciszewski u. J. F. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4338 (1969); A. Z. Karimova et al., *J. Appl. Spectrosc. (USSR)* 11, 1334 (1969).
- [39] DAS 1419329 (1962), Hoechst, Erf. E. Schinzel u. K.-H. Lebkücher.
- [40] DOS 2011552 (1970), 2142564 (1971), Hoechst, Erf. H. Mengler, E. Schinzel u. G. Rösch; DOS 2145019 (1971), Hoechst, Erf. H. Mengler.
- [41] US-Pat. 3378389 (1962), Bayer, Erf. C.-W. Schellhammer u. A. Wagner; Öster. Pat. 251532 (1964), Hoechst.
- [42] Niederl. Pat. 6906448 (1959), Bayer.
- [43] Brit. Pat. 1209631 (1967), ICI, Erf. G. H. Keats.
- [44] DOS 2050725 (1970), Bayer, Erf. G. Boehmke u. H. Theidel.
- [45] DOS 2403308 (1973), Sandoz, Erf. J. J. Bolton, F. Fleck u. A. V. Mercer.
- [46] DOS 2158304 (1970), UGINE Kuhlmann, Erf. A. M. S. Domergue, G. R. H. Mingasson u. R. F. M. Sureau.
- [47] DOS 1670980 (1968), Bayer, Erf. M. Hajek.
- [48] DOS 1670988 (1968), Bayer, Erf. M. Hajek.
- [49] DOS 1695103 (1966), Ciba, Erf. S. Rosenberger, E. Troxler u. H. Häusermann.
- [50] DOS 1802642 (1967), Ciba, Erf. E. Troxler u. H. Häusermann.
- [51] DOS 2235073 (1971), Sandoz, Erf. F. Fleck, P. S. Littlewood u. A. V. Mercer.
- [52] DOS 2248772 (1971), Sandoz, Erf. H. Aebl.
- [53] DOS 1900349 (1969), BASF, Erf. K. Adelsberger, E. Hahn u. H. Scheuermann.
- [54] DOS 2217259 (1971), Ciba, Erf. M. Stagi.
- [55] DOS 1104483 (1955), Bayer, Erf. A. Wagner u. S. Petersen.
- [56] DOS 1090683 (1956), Bayer, Erf. A. Wagner u. S. Petersen.
- [57] Brit. Pat. 906960 (1960), Bayer.

- [58] DOS 1670722 (1966), Hoechst, Erf. E. Schinzel, S. Bildstein u. K. H. Lebkücher.
- [59] DOS 1904424 (1969), Hoechst, Erf. G. Rösch et al.
- [60] DOS 2310446 (1973), Bayer, Erf. J. Schroeder u. C.-W. Schellhammer.
- [61] DOS 1923702 (1969), Hoechst, Erf. H. Mengler et al.; DOS 1904424 (1969), Hoechst, Erf. G. Rösch et al.; Franz. Pat. 2219945 (1973), Bayer, Erf. J. Schroeder u. C.-W. Schellhammer.
- [62] US-Pat. 2600080 (1946), GAF, Erf. M. O. Shrader; DBP 1019274 (1953), BASF, Erf. E. Tolksdorf, F. Schubert u. E. Kern; DBP 1023169 (1958), BASF, Erf. E. Tolksdorf, F. Schubert u. E. Kern; DBP 1068260 (1959), BASF, Erf. E. Hold.
- [63] Jap. Pat. 6515468 (1962), Mitsubishi, Erf. J. Okada u. J. Yasuda.
- [64] DOS 1445961 (1961), Mitsubishi, Erf. T. Kasai et al.; DOS 1419350 (1962), Mitsubishi, Erf. T. Kasai.
- [65] Jap. Pat. 7113953 (1968), Mitsubishi, Erf. S. Kasai.
- [66] Jap. Pat. 7000774, Jap. Pat. 7034438 (1967), Mitsubishi, Erf. H. Okada u. M. Kaneko.
- [67] DOS 2064159 (1969), Sumitomo, Erf. S. Hotta u. T. Akamatsu; DOS 2043662 (1970), BASF, Erf. H. Scheuermann.
- [68] Jap. Pat. 7134509, Jap. Pat. 7138418 (1968), Mitsubishi, Erf. H. Okada, S. Imahori u. S. Hirako.
- [69] Jap. Pat. 7213382 (1967), Teijin Ltd., Erf. F. Takabayashi u. N. Ito.
- [70] Jap. Pat. 7002672, Jap. Pat. 6918955 (1967), Nippon Kayaku, Erf. T. Noguchi u. K. Tsukamoto; Jap. Pat. 7227777 (1969), Mitsubishi, Erf. H. Okada u. S. Imahori; Jap. Pat. 7213383 (1967), Teijin Ltd.
- [71] Jap. Pat. 7223706 (1968), Nippon Kayaku, Erf. T. Noguchi, K. Tsukamoto u. T. Matsunaga; Jap. Pat. 7142506 (1968), Mitsubishi, Erf. H. Okada u. M. Kaneko.
- [72] DOS 1470051 (1963), Mitsubishi, Erf. H. Senshu u. M. Yamashita.
- [73] Jap. Pat. 6820971 (1964), Seisan Kaibatsu, Erf. R. Kimura u. T. Yabuuchi.
- [74] Jap. Pat. 7035595 (1967), Nippon Kayaku, Erf. T. Noguchi u. T. Matsunaga; DOS 1928286 (1969), Mitsubishi, Erf. H. Okada et al.
- [75] DOS 1939620 (1969), Ugine Kuhlmann, Erf. G. R. H. Mingasson.
- [76] Jap. Pat. 6918957, Jap. Pat. 7002674 (1967), Nippon Kayaku.
- [77] Jap. Pat. 6918956 (1967), Nippon Kayaku, Erf. T. Noguchi, K. Tsukamoto u. D. Matsunaga.
- [78] Franz. Pat. 1541050 (1967), Ugine Kuhlmann, Erf. G. R. H. Mingasson et al.
- [79] DOS 1795091 (1967), Ugine Kuhlmann, Erf. G. R. H. Mingasson u. A. Domergue.
- [80] Franz. Pat. 1557945 (1968), Nippon Kayaku; Jap. Pat. 7002668 (1967), Nippon Kayaku, Erf. T. Noguchi u. D. Matsunaga.
- [81] DOS 1419350 (1962), Mitsubishi, Erf. T. Kasai et al.
- [82] Übersicht bei H. Gold in K. Venkataraman: The Chemistry of Synthetic Dyes. Academic Press, New York 1971, Bd. 5, S. 620.
- [83] DOS 2242513 (1972), Hoechst, Erf. W. Deucker u. H. Tröster; DOS 2302372 (1973), Hoechst, Erf. W. Deucker u. H. Tröster.
- [84] Jap. Pat. 7308309 (1971), Mitsubishi, Erf. H. Okada u. M. Kaneko.
- [85] Belg. Pat. 612955 (1961), T. Kasai.
- [86] M. Okazaki et al. Yuki Gosei Kagaku Kyōkai Shi 14, 455 (1956).
- [87] T. Kasai u. K. Himeno, Kogyo Kagaku Zasshi 72, 1128 (1969).
- [88] Jap. Pat. 7405333 (1969), Nippon Kagaku, Erf. T. Noguchi u. S. Matsunaga.
- [89] DAS 1154799 (1962), Hoechst, Erf. H. Sieber.
- [90] K. Oka, T. Hinohara u. K. Matsui, Kogyo Kagaku Zasshi 71, 1010 (1968).
- [91] DOS 2105305 (1971), Hoechst, Erf. W. Sahn, E. Schinzel u. G. Rösch.
- [92] DOS 2306515 (1973), Bayer, Erf. P. Hartmann.
- [93] Brit. Pat. 871351 (1956), O. Dann.
- [94] Franz. Pat. 1558762 (1967), Bayer.
- [95] US-Pat. 2980549 (1956), GAF, Erf. E. Craig.
- [96] DAS 1111188 (1959), Hoechst, Erf. W. Koller u. P. Schlack.
- [97] DBP 1087609 (1957), Geigy, Erf. A. F. Daglish, P. Vonderwahl u. G. A. Tollotson.
- [98] DBP 1222885 (1962), Bayer, Erf. G. Wolfrum et al.
- [99] DAS 1253275 (1961), Ciba, Erf. E. Matter.
- [100] G. Gonis u. E. D. Anstutz, J. Org. Chem. 27, 2947 (1962).
- [101] US-Pat. 2900386 (1956), Henkel, Erf. B. Raecke et al.
- [102] Belg. Pat. 611897 (1960), Ciba; Schweiz. Pat. 437347 (1961), Ciba, Erf. P. Liechti, A. E. Siegrist u. E. Maeder.
- [103] DBP 1276588 (1961), Geigy, Erf. H. Häusermann; Franz. Pat. 1320597 (1961), Geigy.
- [104] DOS 1942926 (1969), Bayer, Erf. C.-W. Schellhammer; US-Pat. 3663560 (1967), Bayer, Erf. C.-W. Schellhammer, A. Dorlars u. W.-D. Wirth; DOS 2040189 (1970), Bayer, Erf. A. Dorlars u. H. Gold.
- [105] DBP 1469220 (1964), Bayer, Erf. C.-W. Schellhammer u. A. Wagner.
- [106] DBP 1594850 (1967), Bayer, Erf. A. Dorlars u. O. Neuner.
- [107] DOS 2131788 (1971), Bayer, Erf. J. Schroeder u. C.-W. Schellhammer.
- [108] DOS 1932256 (1968), Geigy, Erf. G. Kabas u. R. Zweidler.
- [109] DOS 1931757 (1968), Geigy, Erf. J. A. Gurley.
- [110] Brit. Pat. 1200852 (1968), Bayer, Erf. U. Fetzer u. C.-W. Schellhammer.
- [111] DOS 1695119 (1967), Geigy, Erf. H. Häusermann u. E. Troxler.
- [111a] Über die Chemie der Triazole informieren Übersichtsartikel: F. R. Benson u. W. L. Sarell, Chem. Rev. 46, 1 (1950); T. L. Gilchrist u. G. E. Gymer, Advan. Heterocycl. Chem. 16, 33 (1974).
- [112] DBP 1008248 (1955), Bayer, Erf. H. Gold u. O. Bayer.
- [112a] Vgl. Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1965. Bd. X/3, S. 809f.
- [113] DAS 1282591 (1963), Bayer, Erf. C.-W. Schellhammer, R. Rau u. H. Gold.
- [114] DBP 911368 (1948), Bayer, Erf. H. Gold u. S. Petersen.
- [115] DBP 942395 (1951), Geigy, Erf. E. Keller, R. Zweidler u. H. Häusermann.
- [116] DBP 1052405 (1956), Geigy, Erf. R. Zweidler u. E. Keller; Belg. Pat. 664606 (1964), Geigy; DBP 1220381 (1960); GAF, Erf. A. F. Strobel u. S. C. Catino.
- [116a] DBP 1065838 (1957), Geigy, Erf. H. Häusermann; DBP 846849 (1948), Geigy, Erf. H. Häusermann u. R. Zweidler; DAS 1218436 (1961), GAF, Erf. J. A. Francesco.
- [116b] DBP 955686 (1952), Geigy, Erf. R. Zweidler u. E. Keller.
- [117] US-Pat. 3157644 (1956), GAF, Erf. F. Marschall, H. B. Freyermuth u. W. W. Williams; DOS 2148017, DOS 2148018, DOS 2148512 (1970), Ciba-Geigy, Erf. A. E. Siegrist.
- [118] A. E. Siegrist, Helv. Chim. Acta 50, 906 (1967), u. weitere Mitt.
- [119] DBP 1234224 (1963), Sandoz, Erf. F. Fleck, H. Balzer u. H. Aebli.
- [120] DOS 1470242 (1962), Sandoz, Erf. F. Fleck, H. Balzer u. H. Aebli.
- [121] DOS 1519471 (1965), Bayer, Erf. W.-D. Wirth, H. Knupfer u. C.-W. Schellhammer.
- [122] DOS 1519461 (1965), Bayer, Erf. A. Dorlars, O. Neuner u. R. Pütter.
- [123] DBP 1279636 (1965), Bayer, Erf. A. Dorlars, O. Neuner u. R. Pütter.
- [124] Franz. Pat. 1567496 (1967), Bayer, Erf. A. Dorlars u. O. Neuner.
- [125] DOS 2213754 (1971), Ciba-Geigy, Erf. G. Kabas, H. Schläpfer u. I. Fletcher.
- [126] DBP 1287550 (1966), Bayer, Erf. A. Dorlars u. O. Neuner.
- [126a] DOS 2032172 (1970), Bayer, Erf. A. Dorlars u. O. Neuner.
- [127] H. v. Pechmann, Liebigs Ann. Chem. 262, 270 (1891).
- [128] DBP 1168437 (1962), Hoechst, Erf. R. Mohr u. M. Zimmerman.
- [129] US-Pat. 3697596, US-Pat. 3697597 (1968), Bayer, Erf. A. Dorlars.
- [130] DBP 1670914 (1967), Bayer, Erf. A. Dorlars u. O. Neuner; DOS 2242784 (1972), Bayer, Erf. H. Gold u. U. Claussen.
- [131] DOS 2210261 (1972), Bayer, Erf. U. Claussen, H. Gold u. J. Schroeder.
- [132] DOS 1695122 (1967), Geigy, Erf. R. Kirchmayr, H. Heller u. J. Rody.
- [133] DOS 2029096, DOS 2029142, DOS 2029157 (1969), Geigy, Erf. R. Kirchmayr u. H. Schläpfer.
- [134] O. Neuner, Bayer, unveröffentlicht.
- [135] DOS 2112198 (1970), Ciba-Geigy, Erf. R. Kirchmayr.
- [136] DOS 2213839 (1971), Ciba-Geigy, Erf. G. Kabas, H. Schläpfer u. I. Fletcher.
- [136a] DOS 1795073 (1967), Ciba-Geigy, Erf. K. Weber et al.
- [136b] DOS 2258276 (1972), Bayer, Erf. A. Dorlars u. O. Neuner.
- [136c] DAS 1108219 (1959), BASF, Erf. W. Stilz u. H. Pommer; DAS 1112072 (1959), BASF, Erf. W. Stilz, H. Pommer u. K.-H. König.
- [137] DAS 1794396 (1966), Bayer, Erf. O. Neuner et al.
- [137a] US-Pat. 3869469 (1972), Bayer, Erf. O. Neuner u. A. Dorlars.
- [138] DOS 2159797 (1970), Ciba-Geigy, Erf. R. Zweidler et al.
- [139] DOS 1670969 (1968), Bayer, Erf. A. Dorlars u. W.-D. Wirth.
- [140] DOS 2037854 (1970), Bayer, Erf. A. Dorlars u. C.-W. Schellhammer.
- [141] DOS 1670999 (1968), Bayer, Erf. A. Dorlars, C.-W. Schellhammer u. W.-D. Wirth.
- [142] DOS 2335218 (1973), Bayer, Erf. J. Schroeder.
- [143] DOS 2226524 (1972), Bayer, Erf. A. Dorlars, A. Vogel u. C.-W. Schellhammer.
- [144] DOS 1670810 (1967), Bayer, Erf. A. Dorlars u. C.-W. Schellhammer.
- [144a] DOS 2310123 (1973), Bayer, Erf. A. Dorlars.
- [145] Vgl. R. Pütter in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1965. Bd. X/3, S. 185ff.
- [146] DOS 2062383 (1969), Sandoz, Erf. H. Balzer et al.
- [147] US-Pat. 3686202 (1968), Ciba-Geigy, Erf. R. Kirchmayr u. J. Rody.
- [148] Franz. Pat. 1551662 (1967), Bayer, Erf. C.-W. Schellhammer.
- [149] DOS 1919209 (1969), Hoechst, Erf. A. Horn, E. Schinzel u. G. Rösch.
- [150] DOS 2050771 (1969), Sumitomo, Erf. M. Matsuo, S. Sagaguchi u. T. Akamatsu.
- [151] DAS 1105423 (1958), Ciba, Erf. M. Dünneberger u. A. E. Siegrist.
- [152] DAS 1039064 (1954), Ciba, Erf. A. E. Siegrist u. F. Ackermann.
- [153] DAS 1090167 (1957), Ciba, Erf. M. Dünneberger u. A. E. Siegrist.
- [154] DAS 1090214 (1955), Ciba, Erf. F. Ackermann u. A. E. Siegrist; DAS 1040555 (1956), Ciba, Erf. F. Ackermann, M. Dünneberger u. A. E. Siegrist.
- [155] DOS 1419312 (1960), Daito Chem. Ind., Erf. K. Konishi et al.
- [156] Franz. Pat. 1336949 (1961), Mitsui.
- [157] US-Pat. 3597364 (1962), Mitsui Toatsu, Erf. I. Okubo u. M. Tsujimoto.
- [158] DAS 1166197 (1959), Ciba, Erf. M. Dünneberger, A. E. Siegrist u. E. Maeder.
- [159] Schweiz. Pat. 439292, Schweiz. Pat. 492818 (1961), Ciba, Erf. E. Maeder, P. Liechti, A. E. Siegrist u. M. Dünneberger.
- [160] DOS 1795602 (1966/67), Hoechst, Erf. H. Frischkorn, U. Pintschovius u. H. Behrenbruch; DOS 1745622 (1966), Hoechst, Erf. H. Frischkorn, U. Pintschovius u. H. Behrenbruch.

- [161] DAS 1594855 (1967), Hoechst, Erf. *G. Rösch, E. Schinzel u. O. Smerz.*
- [162] DAS 1086237 (1958), Ciba, Erf. *M. Dünnenberger u. A. E. Siegrist.*
- [163] DAS 1147232 (1958), Ciba, Erf. *M. Dünnenberger, A. E. Siegrist u. E. Maeder.*
- [164] DOS 1469227 (1964), Bayer, Erf. *H. Harnisch u. R. Raua*; DOS 1545846 (1965), Bayer, Erf. *H. Harnisch u. R. Raua*.
- [165] Brit. Pat. 736452 (1952), Geigy.
- [166] DAS 1089721 (1959), BASF, Erf. *H. Balli et al.*; DAS 1144280 (1961), BASF, Erf. *M. Seefelder u. H. G. Reppe.*
- [167] DAS 1445694 (1962), Kodak, Erf. *D. G. Hedberg et al.*, DAS 1445699 (1963), Kodak, Erf. *M. S. Bloom.*
- [168] Österr. Pat. 270567 (1965), Ciba.
- [169] *A. Reiser et al.*, J. Am. Chem. Soc. 94, 2414 (1972).
- [170] DAS 1067441 (1957), Ciba, Erf. *A. E. Siegrist.*
- [171] US-Pat. 2985611 (1956), Am. Cyanamid, Erf. *D. W. Hein, R. J. Alheim u. J. J. Leavitt*; Jap. Pat. 7001891 (1965), Osaka Seika, Erf. *T. Tonegawa u. S. Iono*; DDR-Pat. 94998 (1971), *J. Liebscher u. H. Hartmann*; Jap. Pat. 7138417 (1968), Showa Chem. Ind., Erf. *K. Matsui, K. Otaguro u. E. Kobayashi*.
- [172] Belg. Pat. 717988 (1967), Hoechst.
- [173] DOS 2344841 (1972), Ciba-Geigy, Erf. *K. Weber.*
- [174] DAS 1288608 (1963), Sumitomo, Erf. *T. Kinoshita.*
- [175] DAS 1109177 (1958), Ciba, Erf. *M. Dünnenberger, A. E. Siegrist u. E. Maeder.*
- [176] DOS 1519486 (1964), Nippon Kayaku, Erf. *N. Ono, S. Serizawa u. M. Sumitani.*
- [177] Franz. Pat. 1532087 (1966), Hoechst.
- [178] DOS 1594830 (1965), Ciba, Erf. *E. Maeder u. A. E. Siegrist.*
- [179] DOS 1949334 (1968), Ciba, Erf. *E. Matter.*
- [180] DAS 1253222 (1962), Ciba, Erf. *E. Maeder et al.*
- [181] DOS 2237874 (1971), Ciba, Erf. *H. R. Meyer.*
- [182] DOS 1470289 (1963), Sumitomo, Erf. *M. Ohkawa, Y. Yamakawa u. T. Kinoshita.*
- [183] Jap. Pat. 6830193 (1965), Nisso Chem. Ind., Erf. *G. Hayakawa u. G. Mochizuki.*
- [184] DOS 1795157 (1967), Ciba, Erf. *E. Matter.*
- [185] US-Pat. 3341529 (1964), Am. Cyanamid, Erf. *B. G. Buell.*
- [186] US-Pat. 3767663 (1970), Am. Cyanamid, Erf. *H. X. Kaempfen u. S. County.*
- [187] DOS 2230077 (1971), Morton Norwich Prod., Erf. *K. J. Hayes.*
- [188] US-Pat. 3206468 (1968), Merck Co., Erf. *V. J. Grenda.*
- [189] DOS 2047998 (1969), Am. Cyanamid, Erf. *A. G. Mohan u. R. K. Madison.*
- [190] DOS 2159469 (1970), Ciba, Erf. *H. Schläpfer.*
- [191] DAS 1232922 (1960), Ciba, Erf. *M. Dünnenberger et al.*
- [192] DAS 1445861 (1961), Hodogaya, Erf. *M. Lizecka et al.*
- [193] DOS 2003575 (1969), Am. Cyanamid, Erf. *H. X. Kaempfen.*
- [194] Jap. Pat. 7041629 (1967), Osaka Seika, Erf. *S. Jono u. T. Fujino.*
- [195] Jap. Pat. 7422929 (1967), Osaka Seika.
- [196] Jap. Pat. 7041630 (1967), Osaka Seika, Erf. *S. Jono u. T. Fujino.*
- [197] Jap. Pat. 7108785 (1966), Osaka Seika, Erf. *K. Tonegawa, S. Seino u. T. Fujino*; Jap. Pat. 6920268 (1966), Osaka Seika, Erf. *K. Tonegawa, S. Jono u. T. Fujino.*
- [198] Franz. Pat. 1445769 (1964), Ciba.
- [199] DOS 2356611 (1972), Ciba, Erf. *H. R. Meyer.*
- [200] DOS 2350570 (1972), Ciba, Erf. *H. R. Meyer.*
- [201] DOS 1594824 (1965), Ciba, Erf. *A. E. Siegrist et al.*
- [202] DAS 1238874 (1962), Ciba, Erf. *A. E. Siegrist et al.*
- [203] Brit. Pat. 1115325 (1965), Ciba.
- [204] DOS 1955374 (1969), BASF, Erf. *H. Scheuermann.*
- [205] DOS 1958778 (1969), BASF, Erf. *H. Scheuermann.*
- [206] US-Pat. 2089413 (1934), ICI, Erf. *C. Praine, J. A. Radley u. L. P. Rendel.*
- [207] DRP 746569 (1940), IG Farbenindustrie, Erf. *S. Petersen, O. Bayer u. B. Wendt.*
- [208] DRP 731558, 752677 (1940), IG Farbenindustrie, Erf. *B. Wendt.*
- [209] DBP 814902 (1947), ICI, Erf. *D. A. W. Adams u. R. H. Wilson.*
- [210] DBP 848496 (1949), Ciba, Erf. *F. Ackermann*; DBP 1183882 (1960), Bayer, Erf. *J. Hagemann u. W. Schölermann.*
- [211] DBP 1444015 (1963), Bayer, Erf. *H. Gold, E. Lehmann u. W. Theuer.*
- [212] DRP 752677 (1940), IG Farbenindustrie, Erf. *B. Wendt.*
- [213] DBP 1119646 (1959), Du Pont, Erf. *J. Gessner u. R. C. Seyler.*
- [214] DBP 814901 (1947), ICI, Erf. *R. H. Wilson*; DBP 859313 (1948), GAF, Erf. *W. W. Williams u. W. E. Wallace*; DBP 870263 (1951), Ciba, Erf. *F. Ackermann.*
- [215] DBP 1090168 (1957), Bayer, Erf. *J. Hagemann, A. Mitrowsky u. H. Roos.*
- [216] Jap. Pat. 5505983 (1955), Nisso Chem. Ind., Erf. *G. Hayakawa.*
- [217] Vgl. z. B. DOS 2430624 (1973), Sandoz, Erf. *F. Fleck u. H. R. Schmid.*
- [218] DBP 1250830 (1965), Bayer, Erf. *H. Gold u. E. A. Kleinheidt.*
- [219] Brit. Pat. 1174631 (1967), Bayer, Erf. *H. Gold u. E. A. Kleinheidt.*
- [220] DBP 1096909 (1957), Geigy, Erf. *H. Häusermann*; DBP 1274063 (1964), Bayer, Erf. *O. Berendes, H. Gold u. C.-W. Schellhammer*; US-Pat. 3429880 (1965), Geigy, Erf. *H. Häusermann*; US-Pat. 3518266 (1967), Geigy, Erf. *H. Häusermann u. E. Troxler.*
- [221] DBP 1249211 (1961), Bayer, Erf. *E. Siegel u. H. Gold.*
- [222] DAS 1294922 (1964), Ciba, Erf. *A. E. Siegrist et al.*
- [223] DBP 1273479 (1961), ICI, Erf. *J. R. Atkinson u. S. Hartley.*
- [224] K.-D. Bode, Tenside Deterg. 12, 69 (1975).
- [225] H. Hefti, Textilveredlung 4, 94 (1969).
- [226] MVC-Report 2: Fluorescent Whitening Agents. Stockholm 1973; vgl. auch F. Coulston, F. Korte, R. Anliker u. G. Müller: Environmental Quality and Safety, Suppl. Bd. 3. Thieme, Stuttgart, im Druck.

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Dichlorfluormethansulfenylisothiocyanat

Von Engelbert Kühle, Hermann Hagemann und Linthard Oehlmann*¹

Herrn Professor Siegfried Petersen zum 65. Geburtstag gewidmet

Im Gegensatz zu Acyl-, Imidoyl-, Phosphoryl- und Sulfonylisothiocyanaten sind Sulfenylisothiocyanate unseres Wissens bislang noch nicht bekanntgeworden. Während bei der Umsetzung von Säurechloriden mit den Salzen der Thiocyanäure im allgemeinen acylierte Isothiocyanate entstehen, versagt diese Methode bei Sulfonyl- und Sulfenylchloriden. Diese Säurechloride reagieren mit Thiocyanaten unter S—S-Verknüpfung zu Sulfonyl- bzw. Sulfenylthiocyanaten.

Sulfenylisothiocyanate sind durch Aufbau einer $\text{SO}_2-\text{N}-\text{C}$ - und deren Umwandlung in eine SO_2-NCS -Gruppierung leicht zugänglich geworden^[1].

[*] Dr. E. Kühle [+], Dr. H. Hagemann und Dr. L. Oehlmann
Bayer AG, Zentrale Forschung WHL und Ingenieurabteilung Ange-
wandte Physik
509 Leverkusen

[+] Korrespondenzautor.