

16. *Methansulfonyl-n-butylcarbodiimid (14)*,
 $R = CH_3$, $R' = C_4H_9$

In eine Suspension von 10,5 g (0,05 Mol) 1-Methansulfonyl-3-n-butylthioharnstoff in 65 ml Chlorbenzol werden 5 g (0,05 Mol) Phosgen in 40 ml Chlorbenzol tropfenweise bei 5 °C eingetragen. Nach einstündigem Rühren bei Zimmertemperatur erhitzt man zum Sieden und entfernt das nicht umgesetzte Phosgen mit Stickstoff. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels und Vakuumdestillation des Rückstandes gewinnt man 7,0 g (79,5 %) Methansulfonyl-n-butylcarbodiimid, $K_p = 103-105\text{ °C}/0,3\text{ Torr}$; $n_D^{20} = 1,4798$ (vgl. Abschnitt IV, 2).

17. *3-Phenyl-4-p-toluolsulfonylimino-1,3-thiazetidin-2-on*

In eine Suspension von 8,5 g (0,023 Mol) 1-p-Toluolsulfonyl-3-phenylthioharnstoff in 50 ml Chlorbenzol wird tropfenweise eine Lösung von 2,8 g (0,028 Mol) Phosgen in 35 ml Chlor-

benzol eingetragen. Nach einstündigem Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Aus dem Rückstand, 9 g (97,3 %), $F_p = 128-131\text{ °C}$, kann analysenreines 3-Phenyl-4-p-toluolsulfonylimino-1,3-thiazetidin-2-on, $F_p = 137\text{ bis }139\text{ °C}$, durch Umkristallisation aus Äthylacetat erhalten werden (vgl. Abschn. IV, 2).

18. *2-Phenylimino-3-phenyl-1,3-thiazolidin-4,5-dion (15)*, $R = R' = C_6H_5$

In eine Suspension von 6,84 g (0,03 Mol) 1,3-Diphenylthioharnstoff in 70 ml 1,2-Dichloräthan werden unter Rühren und Eiskühlung 3,81 g (0,033 Mol) Oxalylchlorid eingetropft. Nach 45-minütigem Erhitzen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand, 8,1 g (96,5 %), $F_p = 124-125\text{ °C}$, wird aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Man erhält 6,49 g (76,5 %) 2-Phenylimino-3-phenyl-1,3-thiazolidin-4,5-dion, $F_p = 129-130\text{ °C}$ (vgl. Abschnitt IV, 3).

Eingegangen am 19. Juli 1965, ergänzt am 3. September 1965
 [A 523]

Aryl- Δ^2 -pyrazoline als optische Aufhellungsmittel

VON DR. ANNEMARIE WAGNER, DR. C.-W. SCHELLHAMMER UND PROF. DR. S. PETERSEN
 WISSENSCHAFTLICHES HAUPTLABORATORIUM DER FARBENFABRIKEN BAYER AG.,
 LEVERKUSEN

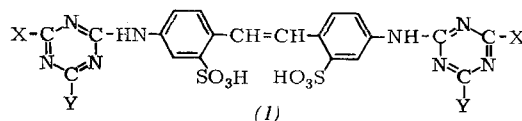
Di- und Triaryl- Δ^2 -pyrazoline sowie ihre Derivate können als optische Aufhellungsmittel für synthetische Fasern und Kunststoffe verwendet werden. Diese Heterocyklen sind nach mehreren Methoden gut zugänglich, z. B. durch Kondensation von β -Halogen- oder β -Di-alkylamino-propiofenonen mit Phenylhydrazin. Zwischen Substitution und optischen Eigenschaften lassen sich einige Beziehungen feststellen.

1. Einleitung

Die Verwendung organischer Fluoreszenzfarbstoffe zum optischen Aufhellen von Textilien, Papier und Kunststoffen sowie als Zusätze in Waschmitteln hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Diese Materialien haben ursprünglich kein rein weißes Aussehen. Im Vergleich zum Magnesiumoxid-Standard, der definitionsgemäß das eingestrahelte Licht 100-prozentig remittiert, absorbieren sie im kurzwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums und erscheinen dem Auge deshalb mehr oder weniger gelbstichig. Durch die Verwen-

dung der blauviolett fluoreszierenden optischen Aufheller wird dieser „Blaundefekt“ nicht nur kompensiert, sondern es wird der Remissionswert des Materials über 100 % gesteigert. Das blauviolette Fluoreszenzlicht läßt dabei beim Betrachter den Eindruck eines gesteigerten Weißgrades entstehen (vgl. Abb. 1).

Wie bei den organischen Farbstoffen lassen sich auch hier die technisch verwendeten Verbindungen auf wenige Typen^[1] zurückführen. So leiten sich die weitaus wichtigsten optischen Aufhellungsmittel von der 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure^[2] ab. Besonders geeignet sind die Triazin-Abkömmlinge dieser Verbindung^[3] der allgemeinen Formel (1).



X und Y: z. B. NH_2 , $NH-CH_3$, $NH-CH_2-CH_2-OH$, $N(CH_2-CH_2-OH)_2$, Morpholino, $NH-C_6H_5$, $NH-C_6H_4-SO_3H$, OCH_3 , Cl.

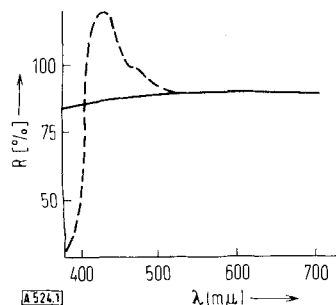


Abb. 1. Remissionsgrad R von Baumwollnessel ohne optischen Aufheller (—) und mit optischem Aufheller (---) ($MgO = 100\%$).

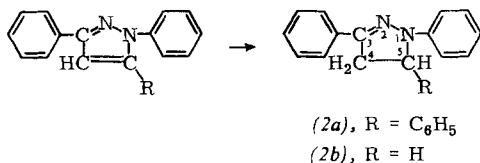
[1] S. Petersen, Angew. Chem. 61, 17 (1949).

[2] H. Gold in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3. Aufl., 11. Bd., S. 688, Urban u. Schwarzenberg, München-Berlin 1960.

[3] H. Gold, Chem. Labor Betrieb 14, 405 (1963).

Für das optische Aufhellen von synthetischen Fasern und Kunststoffen werden neuerdings auch Vertreter anderer Substanzklassen^[2] verwendet, so z. B. Cumarin-Derivate, Bisoxazolyl- und Bisimidazolyl-äthylene sowie die hier näher beschriebenen Di- und Triaryl- Δ^2 -pyrazoline.

Diese Substanzklasse wurde 1888 von *Knorr* und *Laubmann*^[4] entdeckt. Sie stellten 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin (*2a*) sowie 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin (*2b*)^[5] durch Reduktion der Pyrazole mit Natrium in Äthanol her.



Schon bei dieser ersten Synthese, die nicht sehr ergiebig verläuft, wurde die bemerkenswerte Fluoreszenz der Arylpyrazoline in organischen Lösungsmitteln beobachtet. Es dauerte aber mehr als 60 Jahre bis diese Eigenschaft technisch ausgewertet wurde.

Für die Herstellung der Arylpyrazoline sind inzwischen zahlreiche weitere Verfahren entwickelt worden^[5a]. – Wenn man den Pyrazolinring in üblicher Weise durchnumeriert, so kann man die Synthesen danach ordnen, wie die Ringglieder durch Kondensation oder Anlagerung zusammengefügt werden.

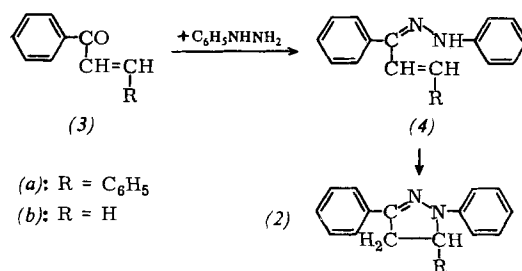
2. Synthesen für Δ^2 -Pyrazoline

a) Bauprinzip 1, 2 + 3, 4, 5

Bei der Umsetzung von Phenylhydrazin mit Benzylidenacetophenon (*3a*)^[4,6] bildet sich zunächst das Phenylhydrazone (*4a*) des α,β -ungesättigten Ketons, das bei manchen Derivaten isoliert werden kann^[7]. Der Ringschluß gelingt besonders leicht bei Benzylidenacetophenon-Derivaten mit elektronenliefernden Gruppen^[8]. Die sehr verallgemeinerungsfähige Umsetzung wird bevorzugt in Eisessig oder essigsäurehaltiger Lösung vorgenommen.

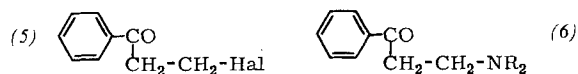
Entsprechend kann man aus Phenyl-vinyl-keton (*3b*) und Phenylhydrazin das Diphenylpyrazolin (*2b*) gewinnen^[9]. An Stelle von Phenylhydrazin können auch

beliebig substituierte Arylhydrazine verwendet werden^[10].



Selbst die Cyclisierung von Phenylvinylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon, die durch die elektronenanziehenden Nitrogruppen erschwert ist, gelingt in siedendem Eisessig in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure^[11].

Zur Synthese von Arylpyrazolinen ist man jedoch nicht auf die α,β -ungesättigten Ketone angewiesen, die oftmals schlecht haltbar sind. Man kann auch Verbindungen verwenden, die sich unter den Bedingungen der Ringschlußreaktion wie Aryl-vinyl-ketone verhalten. Als Haupttypen seien die β -Halogen-propio-phenone (*5*)^[12] oder die Mannichbasen aus Acetophenon, Formaldehyd und einem sekundären Amin (*6*) genannt^[13]. Auch diese Verbindungen bilden bei der Umsetzung mit Arylhydrazinen über die Zwischenstufe der Hydrazone äußerst glatt die Aryl-pyrazoline.



Die β -Halogen-propio-phenone, die auch in α - oder β -Stellung weitere Substituenten tragen können, werden aus β -Halogenpropionsäurechloriden und Aromaten in einem Friedel-Crafts-Prozeß hergestellt. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß die einfachen Glieder dieser Reihe, z. B. das β -Chlorpropio-phenon selbst, die Haut stark reizen.

Zur Herstellung der Mannichbasen (*6*) können zahlreiche sekundäre Amine verwendet werden, beispielsweise Dimethylamin^[14], Piperidin^[15] oder Morpholin^[16]. Auch Ammoniak kann als Base herangezogen werden; man erhält (*6*) mit R = CH₂-CH₂-CO-C₆H₅^[17]. Die Acetophenone sind besonders billige Ausgangsstoffe. Für die industrielle Herstellung von Pyrazolinen sind die beiden letztgenannten Methoden besonders geeignet.

Übrigens sind nicht nur Acetophenon, sondern auch Butyrophenon und β -Phenyl-propio-phenon^[18] an ihrer α -ständigen Methylengruppe mit Formaldehyd und sekundären Aminen in Mannichbasen übergeführt und dann mit Phenylhydrazin

[4] L. Knorr u. H. Laubmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1209 (1888).

[5] L. Knorr u. P. Duden, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 115 (1893); s. a. K. v. Auwers, ibid. 65, 833 (1932).

[5a] B. H. Chase u. J. M. Evans, J. chem. Soc. (London) 1964, 4825.

[6] K. v. Auwers u. H. Voss, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4422 (1909).

[7] L. C. Raiford u. H. L. Davis, J. Amer. chem. Soc. 50, 160 (1928).

[8] T. L. Jacobs in R. C. Elderfield: Heterocyclic Compounds. Bd. 5, S. 5, Wiley, New York 1957.

[9] A. Schäfer u. B. Tollens, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 2188 (1906).

[10] Brit. Pat. 670857 (3. Juni 1949); Brit. Pat. 698253 (14. 10. 1953), beide Ilford Ltd., Erf.: J. D. Kendall u. G. F. Duffin.

[11] W. M. Chambers u. M. L. Willard, J. Amer. chem. Soc. 82, 3374 (1960); vgl. R. F. Curtis, C. H. Hassel u. J. Weatherstone, J. chem. Soc. (London) 1962, 3831.

[12] H. Rupe u. F. Schneider, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 957 (1895); H. Kashiwagi, Bull. chem. Soc. Japan 26, 355 (1953), Chem. Abstr. 49, 6879c (1955); E. Profft, F. Runge u. A. Jumar, J. prakt. Chem. (4), 1, 57 (1955); A. Jumar, ibid. (4), 3, 238 (1956).

[13] F. F. Blicke, Org. Reactions 1, 303 (1942).

[14] A. Jacob u. J. Mandinaveitia, J. chem. Soc. (London) 1937, 1929.

[15] H. B. Nisbet, J. chem. Soc. (London) 1945, 126.

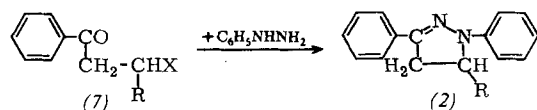
[16] R. A. Harradence u. F. Lions, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 72, 233 (1939), Chem. Zbl. 1939, I, 4959.

[17] H. Schäfer u. B. Tollens, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 2186 (1906).

[18] US-Pat. 2740793 (3. April 1956), Ilford Ltd., Erf.: J. D. Kendall u. G. F. Duffin.

umgesetzt worden. Man kann auf diese Weise Pyrazoline mit weiteren Substituenten in 4-Stellung erhalten.

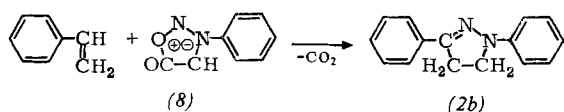
Der Vollständigkeit halber seien noch weitere Propiophenone (7) genannt, die austauschbare Reste in β -Stellung tragen und sich mit Phenylhydrazin in Pyrazolinderivate (2) überführen lassen.



X	R		X	R	
OH	H	[19]	Se-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	[23]
OC ₂ H ₅	H	[20]	CH ₂ -CO-C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	[24]
SH	C ₆ H ₅	[21]	2-Chinolylnitromethyl	C ₆ H ₅	[25]
S-C ₆ H ₄ -p-CH ₃	C ₆ H ₅	[22]			

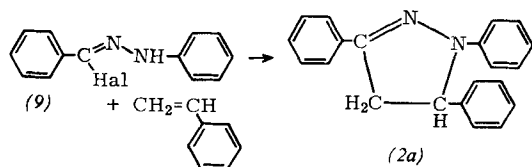
b) Bauprinzip 1, 2, 5 + 3, 4

Sehr glatt verlaufen die Pyrazolinsynthesen, die auf dem Prinzip der 1,3-dipolaren Addition beruhen. So wird z. B. aus Phenylsydnon (8) beim Erhitzen in Xylol bei Gegenwart von Styrol Kohlendioxid abgespalten. Man erhält in sehr guter Ausbeute 1,3-Diphenyl-pyrazolin (2b) [26].



c) Bauprinzip 1, 2, 3 + 4, 5

Ein weiteres Beispiel für eine 1,3-dipolare Addition ist die Umsetzung von α -Halogen-benzaldehyd-phenylhydrazon (9) und Styrol in Gegenwart eines Säureakzeptors [27]. Man erhält 1,3,5-Triphenylpyrazolin (2a).



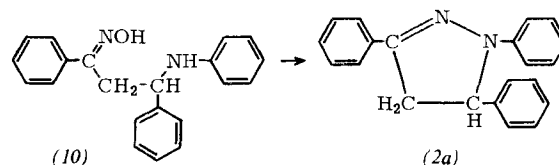
Die für die letzten Synthesen verwendeten Ausgangsmaterialien, d. h. die Arylsydnone oder die Halogenbenzaldehyd-phenylhydrazone, können beliebig substitu-

- [19] K. Bodendorf u. B. Binder, Arch. Pharmaz. 287, 453 (1954); H. Moe u. B. B. Carson, J. org. Chemistry 24, 1768 (1959).
 [20] L. Panizzi u. M. Sbrillo-Siena, Gazz. chim. ital. 73, 335 (1943).
 [21] B. Tometta u. S. Agnello, Ann. Chimica 48, 581 (1958).
 [22] B. H. Nicolet, J. Amer. chem. Soc. 53, 3066 (1931).
 [23] H. Gilman u. L. F. Carson, J. Amer. chem. Soc. 73, 1074 (1951).
 [24] R. H. Wiley et al., J. org. Chemistry 23, 732 (1958).
 [25] L. Zalukajevs u. E. Vanags, Ž. obšč. Chim. 30, 145 (1960).
 [26] R. Huisgen, A. Gotthardt u. R. Grashey, Angew. Chem. 74, 30 (1962), Angew. Chem. internat. Edit. 1, 49 (1962); vgl. V. F. Vasil'eva, V. G. Yashunskii u. M. M. Shechukina, Ž. obšč. Chim. 30, 698 (1960).
 [27] R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich u. H. Knapfer, Tetrahedron 17, 3 (1962).

stituiert sein. Substituierte Styrole sind oft nur schwer zugänglich; in β -Stellung durch Sulfonsäure-, Sulfonamid- oder Nitro-Gruppen substituierte Styrole reagieren nicht. An Stelle von Styrol können auch andere Olefine, z. B. Acrylnitril, Acrylester oder Butadien, eingesetzt werden.

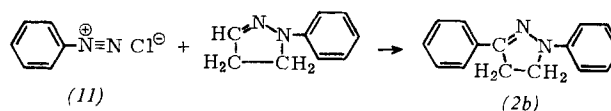
d) Pyrazolinringschluß zwischen 1- und 2-Stellung

Eine besonders eigenartige Synthese für das 1,3,5-Triphenyl-pyrazolin (2a) ist die Wasserabspaltung aus β -Anilino- β -phenylpropiophenon-oxim (10) [28]. In diesem Fall wird die Stickstoff-Stickstoff-Bindung des Ringes zuletzt geknüpft.



e) Einfügung aromatischer Substituenten in den vorgebildeten Pyrazolinring

Δ^2 -Pyrazoline, die in 3-Stellung unsubstituiert sind, reagieren an dieser Stelle mit aromatischen Diazoniumsalzen (11) [29]. Die Kupplung wird in Gegenwart von Pyridin oder Natriumacetat durchgeführt.



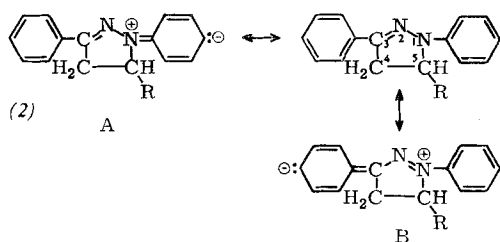
Endlich können in 1-Stellung unsubstituierte 3-Arylpyrazoline durch 2,4-Dinitro-chlorbenzol 1-aryliert werden [11]. Die Umsetzung mit 2,4,6-Trichlortriazin zu 1-(4,6-Dichlor-s-triazin-2-yl)-3-phenyl- Δ^2 -pyrazolin gelingt ebenfalls.

3. Konstitution und Fluoreszenz der Arylpyrazoline

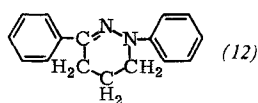
Es ist überraschend, daß Arylpyrazoline mit wenigstens zwei Arylkernen in 1,3-Stellung eine starke Fluoreszenz zeigen, weil das Molekül (2) in der klassisch formulierten Schreibweise keine durchlaufende Konjugation besitzt. Während das Benzalacetophenon-phenylhydrazon (4a) nicht fluoresziert, zeigt das daraus durch Umlagerung gebildete Triphenylpyrazolin (2a) in organischen Lösungsmitteln eine kräftige blauviolette Fluoreszenz. Durch den Pyrazolinringschluß ist das System des Phenylhydrazons in seiner freien Drehbarkeit eingeschränkt worden. Die Ringglieder 4 und 5 fixieren das Molekül in einer Ebene. Die zur Fluoreszenz notwendigen aro-

- [28] A. Hassner u. H. J. Michelson, J. org. Chemistry 27, 298 (1962).
 [29] C. F. Duffin u. J. D. Kendall, J. chem. Soc. (London) 1954, 408; US.-Pat. 2610969 (16. Sept. 1952), Ilford Ltd., Erf.: J. D. Kendall u. C. F. Duffin.

matischen Ringe in 1- und 3-Stellung treten über mesomere Grenzzustände miteinander in Wechselwirkung [30].



Die für die Fluoreszenz notwendige ebene Einstellung des Moleküls [31] wird gestört, wenn die Phenylreste der Arylpyrazoline große Substituenten in o-Stellung tragen. Man beobachtet in solchen Fällen einen starken Fluoreszenzabfall. Auch konnten wir feststellen, daß Verbindungen, die ein Ringglied mehr besitzen, so z. B. das 1,3-Diphenyl-1,4,5,6-tetrahydro-1,2-diazin (12) [*], keine Fluoreszenz mehr aufweisen. (12) ist nicht mehr eben gebaut.



Wie Neunhoffer und Rosahl fanden, ist es nicht möglich [30], einen mesomeren Grenzzustand zu formulieren, der einen aromatischen Substituenten in 5-Stellung des Pyrazolins in das konjugierte System einbezieht. In der Tat ist die Substitution in 5-Stellung, ohne wesentlichen Einfluß auf die Lage des Absorptions- und Fluoreszenz-Maximums, jedoch sind die Arylkerne in 1- und 3-Stellung für das Zustandekommen der Fluoreszenz notwendig: 1-Phenylpyrazolin fluoresziert ebensowenig wie 1,5-Diphenylpyrazolin. Das nur geringe Fluoreszenzvermögen von 3-Methyl- und 3-Trifluormethyl-1,5-diphenylpyrazolin führen Neunhoffer und Mitarbeiter [32] auf eine Hyperkonjugation zurück.

Es sei erwähnt, daß die für die Fluoreszenz wesentlichen aromatischen Substituenten am Pyrazolinring auch durch Heterocyclen oder durch Styrylgruppen ersetzt werden können, ohne daß die Eigenschaft der Fluoreszenz verloren geht. Die Verlängerung des konjugierten Systems durch eine Doppelbindung wie bei der Styrylgruppe führt aber zu gelben Produkten mit einer gelbgrünen (also für die optische Aufhellung unbrauchbaren) Fluoreszenz [33]. Solche Verbindungen werden als Fluoreszenz-Farbstoffe empfohlen [34].

Dem fluoreszierenden 1,3-Diphenylpyrazolin nahe verwandt ist das 1,3-Diphenyl- Δ^1 -imidazoliumchlorid (13), bei dem formal C und N vertauscht sind. Mesomere Formen mit durchlaufender Konjugation sind nicht denkbar. Daher tritt auch keine Fluoreszenz auf.

[30] O. Neunhoffer u. D. Rosahl, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 81 (1953).

[31] T. Förster: Fluoreszenz organischer Verbindungen. Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1951.

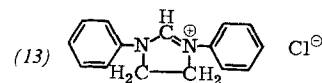
[*] Hergestellt aus γ -Chlor-butyrophenon und Phenylhydrazin in Methanol/Pyridin. Fp = 139–140 °C.

[32] O. Neunhoffer, G. Alsdorf u. H. Ulrich, Chem. Ber. 92, 252 (1959).

[33] F. Strauss, Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 1458 (1918).

[34] DBP 953518 (8. Dez. 1953), Ciba, Erf.: A. E. Siegrist.

(13) wird aus N,N'-Diphenyl-äthylendiamin und Ameisensäure unter Wasserabspaltung in Gegenwart von Salzsäure hergestellt [35].



4. Arylpyrazoline als optische Aufhellungsmittel

Die Verwendung der fluoreszierenden Arylpyrazoline für das optische Aufhellen von Textilien wurde erstmalig von der englischen Firma Ilford Ltd. [36], Essex, vorgeschlagen. Ähnlich wie bei dem Farbkörper des Phthalocyanins, der durch Substitution für die gewünschten technischen Verwendungszwecke abgewandelt wurde, bemüht man sich auch bei den Arylpyrazolinen um eine geeignete Abwandlung des vorgegebenen fluoreszierenden Moleküls.

Die einfachste Veränderung der Arylpyrazoline besteht in der Einführung von Substituenten in die aromatischen Ringe. Hier sind allerdings Grenzen gesetzt. Viele Substituenten verursachen eine kräftige bathochrome Verschiebung des Absorptions- und Fluoreszenzmaximums, so z. B. eine Amino- oder Acetylaminogruppe im Phenylring an N-1. Farbgebende Substituenten sind von vornherein ausgeschlossen. Eine Nitrogruppe in p-Stellung des Phenylkerns an N-1 führt zu einer orange-gelb fluoreszierenden Verbindung; in p-Stellung des Phenylkerns an C-3 löscht die Nitrogruppe die Fluoreszenz überhaupt [37, 32].

Die ersten praktisch verwendeten Arylpyrazoline trugen eine Sulfonsäuregruppe im Phenylkern an N-1 [38]. Sie werden nach dem beschriebenen Bausystem 1, 2 + 3, 4, 5 (Abschnitt 2a) hergestellt, indem man statt Phenylhydrazin eine Phenylhydrazin-sulfonsäure einsetzt. Dadurch wird das Molekül wasserlöslich und zieht wie ein saurer Farbstoff auf Wolle auf. Die so behandelte Wolle ist optisch aufgehellt.

Zu Produkten mit anderen anwendungstechnischen Eigenschaften gelangt man, wenn man ebenfalls in den Phenylring an N-1 eine Sulfonamidgruppe $\text{SO}_2\text{-NH}_2$ [39] oder eine Sulfongruppe [40], z. B. $\text{SO}_2\text{-CH}_3$, einführt. Auch hier geht man am besten von den entsprechend substituierten Phenylhydrazinen aus. Die so erhaltenen Verbindungen sind nun nicht mehr wasserlöslich. Sie ziehen jedoch aus wäßriger Dispersion auf Polyacrylnitril (Dralon® oder Orlon®) und verleihen diesen Fasern, auch wenn sie der Spinnlösung des Polymeren, z.B. in Dimethylformamid, zu geringen Prozentsätzen zuge-

[35] M. May et al., J. Amer. chem. Soc. 73, 3067 (1951).

[36] Brit. Pat. 669590 (3. Juni 1949), Ilford Ltd., Erf.: J. D. Kendall u. G. F. Duffin.

[37] O. Neunhoffer u. H. Ulrich, Chem. Ber. 88, 1123 (1955).

[38] DBP 919411 (3. Juni 1950), Ilford Ltd., Erf.: J. D. Kendall u. G. F. Duffin.

[39] DBP 1080963 (3. März 1956), Farbenfabriken Bayer, Erf.: A. Wagner, A. Schlachter u. H. Marzolph.

[40] DBP 1102407 (1. Okt. 1959), Farbenfabriken Bayer, Erf.: A. Wagner, O. Bayer, C. Siling u. H. Groene; Belg. Pat. 629875 (21. März 1963), Farbenfabriken Bayer; Belg. Pat. 609589 (25. Okt. 1961), Hickson u. Welch; Belg. Pat. 631367 (22. April 1963), Farbwerke Hoechst.

fügt werden, ein hervorragend weißes Aussehen. Auch andere Synthesefasern wie Polyamid oder Celluloseacetat können aufgehellt werden. Übrigens eignen sich diese Verbindungen auch als optische Aufheller in Waschmitteln für Polyamid. Ein gewisser Nachteil ist es, daß diese Aufhellungen nicht chloritbeständig sind. Es ist für die Fluoreszenzfarbe nicht gleichgültig, an welcher Stelle die genannten Substituenten eingebaut werden. Die wertvollsten Produkte tragen elektronenanziehende Substituenten in p-Stellung des Phenylringes an N-1. Isomere Verbindungen mit einer Cyan-, Sulfonsäure-, Sulfonamid- oder Sulfongruppe [12] in p-Stellung des Phenylringes an C-3 sind für die Anwendung zu gelb. Im ersten Falle werden die elektronenanziehenden Substituenten bewirken, daß von den mesomeren Formen des Pyrazolins (2) (siehe Abschnitt 3) die Grenzform A ein größeres Gewicht hat, im zweiten Falle dagegen ist die Grenzform B bevorzugt.

Es hat sich – insbesondere für die Fluoreszenzstärke – als günstig erwiesen, wenn der Phenylring an C-3 ein Halogenatom (Cl-Atom) trägt (vgl. Abschnitt 3). Dagegen wirkt ein Arylkern in 5-Stellung nur beschwerend und verbessert somit die Fluoreszenzstärke des Systems keinesfalls.

Zu praktisch verwendbaren Aufhellern gelangt man auch dann, wenn man eine Carboxygruppe in das Diarylpyrazolinmolekül einbaut. Da es sich um einen elektronenanziehenden Substituenten handelt, gelten die oben geschilderten Regeln auch hier. Besonders wertvoll sind also die 4-(3-Arylpyrazolinyl)-benzoesäuren (1-(Carboxyphenyl)-3-aryl-pyrazoline) [41]. Stückseife, deren Rohton gelbstichig ist, erhält durch Zusatz dieser

Bindung an die Polymerenkette angehängt und wirken somit gleichzeitig als Kettenabbrecher, die auch sonst bei der Polyamidherstellung benutzt werden. Der optische Aufheller ist auf diese Weise besonders wanderungs- fest und waschbeständig in der Faser verankert.

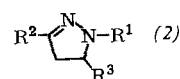
Wenn die carboxygruppen-haltigen Pyrazoline verestert [40,42] werden, entstehen wasserunlösliche Verbindungen. Diese eignen sich ebenfalls als Spinn- aufheller, weiterhin als Zusatz zu Waschmitteln und zum Aufhellen von Kunststoffen.

Eine besondere Gruppe bilden die kationisch wasser- löslichen Pyrazoline [43], die sich wie basische Farbstoffe auffärben lassen. Als Ausgangsmaterialien kommen z.B. substituierte Sulfonamide etwa der Formel Pyrazolin- SO₂-NH-(CH₂)_n-NR₂ oder Ester mit basischen Gruppen wie Pyrazolin-CO-O-CH₂-CH₂-NR₂ in Frage. In diesen Verbindungen werden die tertiären Aminogruppen nachträglich durch Alkylierung in quar- täre Ammoniumgruppen übergeführt.

Endlich sind auch Pyrazoline (und andere fluoreszie- rende Systeme) mit polymerisierbaren ungesättigten Gruppen [44] beschrieben worden, die durch Copoly- merisation in Kunststoffe eingebaut werden können. Die Bedeutung der Arylpyrazoline als Aufheller liegt über- haupt vorwiegend auf dem Gebiete des optischen Auf- hellens von Kunststoffen und synthetischen Fasern.

Zum Schluß sei kurz über einige Zusammenhänge zwischen dem Absorptions- und dem Fluoreszenzmaximum einfach gebauter Pyrazoline berichtet [45]. Von neun Pyrazolinen wurden die Absorptionsmaxima und die Fluoreszenzmaxima in methanolischer Lösung ermittelt. Ferner wurden die Fluoreszenzmaxima dieser Verbindungen nach ihrem Aus- färben auf Celluloseacetat bestimmt (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von neun Pyrazolinderivaten (2) in methanolischer Lösung sowie Fluoreszenzmaxima nach dem Ausfärben auf Celluloseacetat.



R ¹	R ²	R ³	Fp [°C]	Absorptions- maximum (Methanol)		Fluoreszenz- maximum (Methanol)		Fluoreszenz- maximum (Celluloseacetat)		Δν̄ Abs.- Fluor. [b]
				λ [mμ]	E/(m Mol/l)	λ [mμ]	Banden- höhe [a]	λ [mμ]	Banden- höhe [a]	
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	153	354	9,4	470	16,7	440	67	6950
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	135	356	8,5	470	40,5	435	34	6810
C ₆ H ₅	p-Cl-C ₆ H ₄	H	130	362	10,7	475	34,8	449	76,5	6570
C ₆ H ₅	p-Br-C ₆ H ₄	H	130	364	10,6	475	35,8	449	72	6410
p-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	135–137	356	10,4	468	31,4	439	66,5	6740
p-Cl-C ₆ H ₄	p-Cl-C ₆ H ₄	H	174–175	363	11,6	471	51,5	447	74,5	6310
3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	H	124	354	11,2	453	72	434	82,5	6150
3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	p-Cl-C ₆ H ₄	H	140	363	12,7	458	100	439	100	5710
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	105	357	9,7	475	18,7	442	76	6950

[a] Relative Bandenhöhe bezogen auf die achte Verbindung (= 100).

[b] Differenz zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum der Lösungsspektren (in Wellenzahlen).

Produkte ein reinweißes Aussehen. Auch setzt man sie beim Schmelzspinnen von Polyamidfasern wie Perlon® oder Nylon zu. Als monofunktionelle Carbonsäuren werden sie dabei größtenteils durch chemische (Amid-)

[41] DBP 1104483 (10. Okt. 1955), Farbenfabriken Bayer, Erf.: A. Wagner u. S. Petersen.

[42] Belg. Pat. 572498 (29. Okt. 1958), Unilever.

[43] Belg. Pat. 606740 (31. Juli 1961), Farbenfabriken Bayer; Belg. Pat. 610946 (29. Nov. 1961), Geigy.

[44] DAS 1102407 (1. Okt. 1959), Farbenfabriken Bayer, Erf.: A. Wagner, O. Bayer, C. Siling u. H. Groene.

[45] M. Pestemer, A. Berger u. A. Wagner, SVF (Schweiz. Vereinig. Färbereifachleuten) Fachorgan Textilveredlung 19, 420 (1964).

Die Konstitutionsunterschiede zwischen diesen Pyrazolinen sind verhältnismäßig gering. Umso mehr überrascht, daß aus den Meßergebnissen einige Regelmäßigkeiten abgelesen werden können: Durch Halogensubstitution im Phenylkern an C-3 wird das Absorptionsmaximum nach längeren Wellen verschoben; Absorptions- und Fluoreszenzmaximum liegen näher beieinander. Mit steigender Anzahl der Chlor-Atome im Molekül nimmt das Absorptionsmaximum, ausgedrückt in der molaren Extinktion, zu; diese Zunahme äußert sich noch stärker beim Fluoreszenzmaximum. Auf Celluloseacetat sind, was aus den Angaben der relativen Bandenhöhe in Tabelle 1 nicht zu entnehmen ist, die Fluoreszenzmaxima ungefähr 30-mal höher als in methanolischer Lösung. Die unerwartet geringe Fluoreszenz der zweiten Verbindung [(2a)] auf Celluloseacetat beruht möglicherweise auf einem verringerten Ziehvermögen oder auf einer Behinderung der für die Fluoreszenz optimalen Absorptionslage des Moleküls an der Faser. In der letzten Spalte der Tabelle ist die in Wellenzahlen gemessene Differenz zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum der Lösungsspektren angegeben. Man beobachtet eine umso höhere Fluoreszenzbande, je geringer der Differenzbetrag ist; dieser erlaubt eine Aussage über den strahlungslosen Energieverlust. Die Differenzen

zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektren auf der Faser wurden nicht bestimmt, jedoch geht aus dem Vergleich der Lage der Fluoreszenzmaxima in Lösung und auf der Faser klar hervor, daß durch die Anlagerung der Pyrazolin-Moleküle an die Faser weniger Energie strahlungslos verlorengeht, wie die starke Erhöhung der Faserfluoreszenz im Vergleich zur Lösungsfluoreszenz zeigt [*].

Die hier dargelegte Betrachtungsweise genügt nicht, um die Verwendbarkeit von Aryl- Δ^2 -pyrazolinen als optische Aufheller genau zu bestimmen. Anwendungstechnische Gesichtspunkte wie Nuance der Aufhellungsfärbung, Ziehvermögen und Echtheitseigenschaften müssen gleichfalls genau betrachtet werden. – Arylpyrazoline haben auch als Scintillatoren Interesse gefunden [24,46].

Eingegangen am 15. September 1965 [A 524]

[*] Die Meßwerte wurden an einem Zeiss-Spektralphotometer PMQII ermittelt. Wir danken Frau Dr. A. Berger für ihre Hilfe bei den Messungen.

[46] S. R. Sandler u. K. C. Tsou, J. chem. Physics 39, 1062 (1963).

ZUSCHRIFTEN

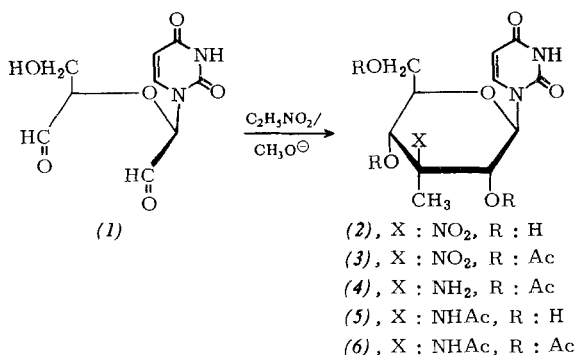
Synthese C-methyl-verzweigter Uracil-Nucleoside

Von Doz. Dr. F. W. Lichtenhaler und Dipl.-Chem. H. Zinke

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Bei Übertragung des Reaktionsprinzips der Cyclisierung von „Nucleosid-dialdehyden“ mit Nitromethan [1,2] auf Nitromethan-Homologe [3] sind verzweigte Nucleoside zu erwarten, die pharmakologisches Interesse besitzen.

2-O-[(R)-(Formyl-uracil-1-yl)methyl]-(R)-glycinaldehyd („Uridindialdehyd“) (1), durch Perjodatoxidation aus Uridin darstellbar, gibt mit Nitroäthan/Natriummethylat in Methanol ein kristallines Isomerengemisch (Ausb. 79,7%, bez. auf Uridin), aus dem durch fraktionierte Kristallisation als Hauptprodukt 1-(3'-C-Methyl-3'-nitro-3'-desoxy- β -D-glucopyranosyl)uracil (2) [Fp = 226–240 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +25,5^\circ$ (H₂O)] abgetrennt werden kann. Saure Acetylierung von (2) ergibt das Tri-O-acetat (3) [Fp = 228 °C, $[\alpha]_D^{20} = -8^\circ$ (CHCl₃)], während Hydrierung mit Raney-Nickel 1-(3'-Amino-3'-C-methyl-3'-desoxy- β -D-glucopyranosyl)uracil (4) als Monohydrat [Fp = 146–148 °C, $[\alpha]_D^{20} = +39^\circ$ (H₂O)] liefert. (4) läßt sich mit Acetanhydrid/Methanol in die Acetamido-Verbindung (5) [Fp = 248–250 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{20} = +72^\circ$ (H₂O)] überführen, die bei weiterer Acetylierung in das Tetraacetat (6) [Fp = 133 °C, $[\alpha]_D^{20} = +21^\circ$ (CHCl₃)] übergeht.



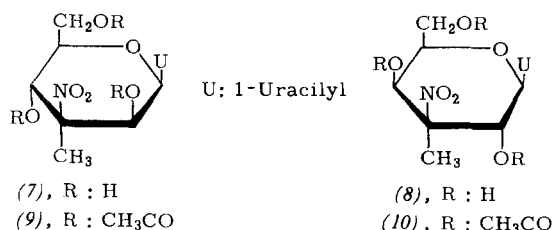
Die 3'-C-Methyl-D-glucio-Konfiguration der Nitroverbindung (2) sowie ihrer Folgeprodukte (3) bis (6) ergibt sich aus NMR-spektroskopischen Daten:

1. In (CD₃)₂SO gibt (2) bei $\tau = 4,02$ ein 1H-Dublett mit J = 6 Hz, das die diaxiale Anordnung der Protonen an C1' und C2' und damit die äquatoriale Orientierung der C2'-OH-Gruppe beweist [5].

2. Im NMR-Spektrum von (3) in CDCl₃ werden im Gebiet $\tau \approx 8$ zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2:1 erhalten, die neben der primären Acetoxygruppe an C6' ($\tau = 8,02$; 3H) äquatoriale Acetoxygruppen ($\tau = 7,93$; 6H) an C2' und C4' beweisen. Analog müssen die Acetoxy-Signale des Tetraacetats (6) in CDCl₃ ($\tau = 7,99$; C6'-OAc; $\tau = 7,90$ und 7,93: äquatoriale C2'-OAc und C4'-OAc) interpretiert werden.

3. Die Konfiguration am tertiären C-Atom C3' kann durch Vergleiche der Acetamido- und Acetoxy-Signale analoger Verbindungen ermittelt werden [6]. Das 3H-Singulett bei $\tau = 8,15$ im CDCl₃-Spektrum von (6) ist danach einer äquatorial orientierten Acetamido-Gruppe an C3' zuzuordnen. Entsprechend ist für die Nitrogruppe in (2) äquatoriale Orientierung anzunehmen.

Aus dem nach Abtrennung des Hauptproduktes (2) verbleibenden Gemisch können durch fraktionierte Kristallisation (Wasser) zwei weitere Nitrohexosyl-uracil-Isomere (7) [Fp = 186–190 °C, $[\alpha]_D^{20} = +121^\circ$ (Methanol)] und (8) [Fp = 157–160 °C, $[\alpha]_D^{20} = +50^\circ$ (Methanol)] in geringerer Ausbeute als Monohydrate isoliert werden, die, sauer acetyliert,



die entsprechenden Tri-O-acetate (9) [Fp = 106–109 °C, $[\alpha]_D^{20} = +124^\circ$ (CHCl₃)] bzw. (10) [Fp = 107–110 °C, $[\alpha]_D^{20} = +24^\circ$ (CHCl₃)] liefern. Aufgrund NMR-spektroskopischer Daten besitzen die Verbindungen (7) sowie (9) D-manno- und die Verbindungen (8) sowie (10) D-galacto-Konfiguration.