

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 78100253.0

22 Anmeldetag: 28.06.78

51 Int. Cl. 2: **C07D241/42, C07D241/44, C07D401/10, C07D403/10, C07D405/10, C07D409/10, C07D413/10, C07D417/10, C08J3/20, D06L3/12**

30 Priorität: 07.07.77 DE 2730644

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.01.79
Patentblatt 79/2

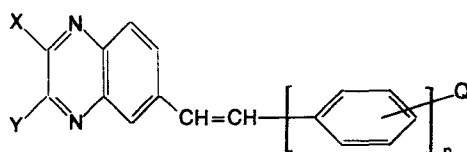
84 Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB

71 Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

72 Erfinder: **Eckstein, Udo, Dr., Morgengraben 2, D-5000 Köln 80 (DE)**
Theidel, Hans, Dr., Tempelhofer Strasse 66, D-5090 Leverkusen 1 (DE)

54 **Chinoxalinverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zum Weisstönen organischer Materialien und damit weissgetönte Materialien.**

57 Fluoreszenz-Farbstoffe der Formel



worin

X und Y Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aralkyl, Alkenyl, Hydroxy, Amino, Alkoxy, Aralkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Alkylmercapto, Alkylamino, Dialkylamino, Morpholino, Piperidino, Piperazino, Pyrrolidino, Acylamino oder Arylamino,

Q Wasserstoff, Pyrazol-1-yl, Oxazol-2-yl, Benzoxazol-2-yl, Naphthoxazol-2-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, Isoxazol-3-yl, Isoxazol-5-yl, Thiazol-2-yl, Benzthiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, Imidazol-2-yl, Benzimidazol-2-yl, 1,2,3-Triazol-2-yl, 1,2,3-Triazol-4-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-5-yl, 1,3,5-Triazin-2-yl, 2H-Benzotriazol-2-yl, 2H-Naphthotriazol-2-yl, 1,2,3,4-Tetrazol-5-yl, 1,2,3,4-Tetrazol-1-yl, Benzo[b]-furan-2-yl, Naphtho[2,1-b]-furan-2-yl, Benzo[b]-thiophen-2-yl, Naphtho[2,1-b]-thiophen-2-yl, Pyrimidin-2-yl, Pyridin-2-yl, Chinazolin-4-yl oder China-

zolin-2-yl, und – für den Fall, dass $n = 0$ – auch Naphthyl, Stilben-4-yl, Benzo[b]-furan-6-yl, Dibenzofuran-3-yl, Dibenzofuran-2-yl, Chinoxalin-5-yl, Chinazolin-6-yl oder 2H-Benzotriazol-5-yl und

n 0, 1 oder 2 bedeuten, wobei die Substituenten X, Y, Q und die übrigen cyclischen Reste durch für Weisstöner übliche nicht-chromophore Substituenten weiter substituiert sein können, eignen sich zum Weisstönen der verschiedensten synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen organischen hochmolekularen Materialien.

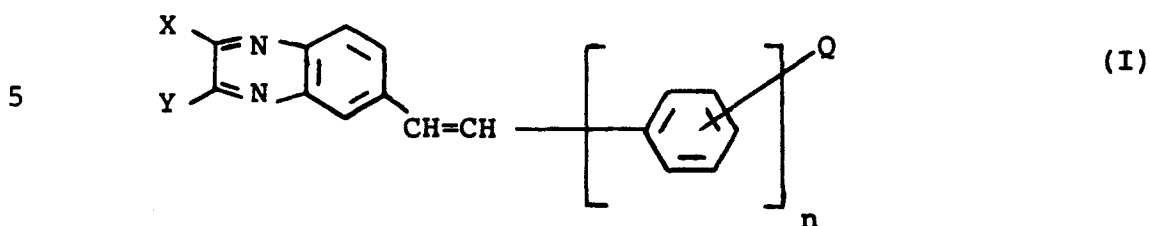
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Jo/bc

Fluoreszenz-Farbstoffe **BEZEICHNUNG GEÄNDERT**
siehe Titelseite

Gegenstand der Erfindung sind Fluoreszenz-Farbstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Weißtönen organischer Materialien.

Die neuen Verbindungen entsprechen der Formel



worin

X und Y Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aralkyl, Alkenyl, Hydroxy, Amino, Alkoxy, Aralkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Alkylmercapto, Alkylamino, Dialkylamino, Morpholino, Piperidino, Piperazino, Pyrrolidino, Acylamino oder Arylamino,
10 Q Wasserstoff, Pyrazol-1-yl, Oxazol-2-yl, Benzoxazol-2-yl, Naphthoxazol-2-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, Isoxazol-3-yl, Isoxazol-5-yl,

- Thiazol-2-yl, Benzthiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, Imidazol-2-yl, Benzimidazol-2-yl, 1,2,3-Triazol-2-yl, 1,2,3-Triazol-4-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-5-yl, 1,3,5-Triazin-2-yl, 2H-Benzotriazol-2-yl, 2H-Naphthotriazol-2-yl, 1,2,3,4-Tetrazol-5-yl, 1,2,3,4-Tetrazol-1-yl, Benzo[*b*]-furan-2-yl, Naphtho[2,1-*b*]-furan-2-yl, Benzo[*b*]-thiophen-2-yl, Naphtho[2,1-*b*]-thiophen-2-yl, Pyrimidin-2-yl, Pyridin-2-yl, Chinazolin-4-yl oder
 10 Chinazolin-2-yl, und - für den Fall, daß $n = 0$ - auch Naphthyl, Stilben-4-yl, Benzo[*b*]-furan-6-yl, Dibenzofuran-3-yl, Dibenzofuran-2-yl, Chinoxalin-5-yl, Chinazolin-6-yl oder 2H-Benzotriazol-5-yl und
 15 n 0, 1 oder 2 bedeuten, wobei die Substituenten X, Y, Q und die übrigen cyclischen Reste durch für Weißtöner übliche nicht-chromophore Substituenten weiter substituiert sein könne.

Vorzugsweise ist n 0 oder 1.

- 20 Nicht-chromophore Substituenten sind beispielsweise Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, Aryl, Aralkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls substituiertes Aminocarbonyl, Cyan, Alkylsulfonyl, Alkoxysulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Aminosulfonyl, Acyl, Acylamino,
 25 Hydroxy, Aryloxy, Aralkyloxy, Alkenyloxy, Aryloxycarbonyl, Aralkyloxycarbonyl, Carboxy oder Acyloxy.

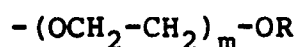
Alkyl ist insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl, das durch Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Cyan, Carboxy, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Amino-
 30 carbonyl, Chlor oder Brom monosubstituiert sein kann oder Trifluormethyl.

Alkenyl ist insbesondere C₂-C₅-Alkenyl, das durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, Cyan, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Chlor oder Brom monosubstituiert sein kann.

Halogen ist insbesondere Fluor, Chlor und Brom, vorzugsweise Chlor. Aryl ist insbesondere gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom, Carboxy, Cyan, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl.

Aralkyl ist insbesondere Phenyl-C₁-C₄-Alkyl, das im Phenylkern noch durch Chlor, Methyl oder Methoxy substituiert sein kann.

Alkoxy ist insbesondere C₁-C₄-Alkoxy oder ein Rest der Formel



15 wobei

R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und
m eine ganze Zahl von 1 bis 20 bedeutet.

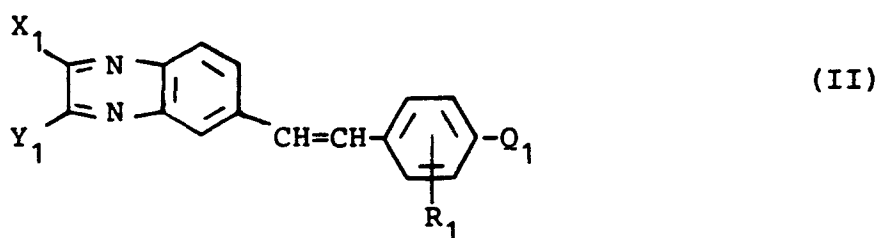
Cycloalkyloxy ist insbesondere Cyclopentyloxy und Cyclohexyloxy.

20 Acyl ist insbesondere C₁-C₄-Alkyl-carbonyl, C₁-C₄-Alkyl-sulfonyl, gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy oder Chlor substituiertes Benzoyl oder gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy oder Chlor substituiertes Benzolsulfonyl.

Als Substituenten der Aminocarbonyl- und Aminosulfonylreste kommen insbesondere C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls

durch Methyl, Methoxy oder Chlor substituiertes Phenyl
oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl in Frage.

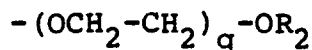
Bevorzugte Verbindungen entsprechen der Formel



5 worin

X₁ und Y₁ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-
Alkylamino, Morpholino, Piperidino, gegebenen-
falls durch Methyl, Methoxy oder Chlor substi-
tuiertes Phenylamino oder einen Rest der Formel

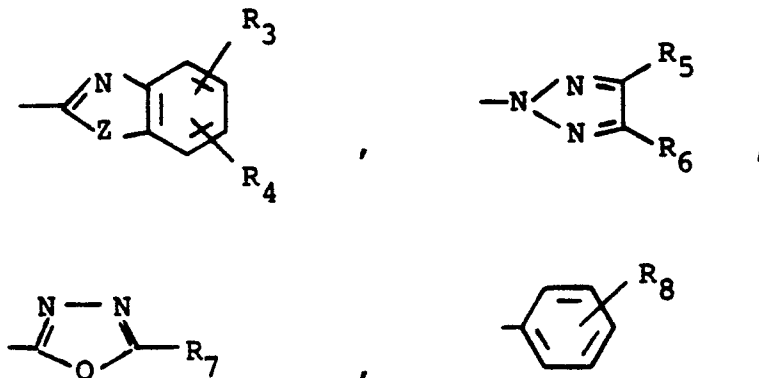
10



R₁ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy,
C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder Cyano,

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl oder Phenyl,
q eine ganze Zahl von 0 bis 7 und

15 Q₁ Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxycarbo-
nyl oder einen Rest der Formel



- R_3 Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Cyan oder Carboxy oder zusammen mit R_4 einen gegebenenfalls durch 1 bis 4 Methylgruppen substituierten ankondensierten 1-Cyclopenteno-, 1-Cyclohexeno- oder Benzoring,
- R_4 Wasserstoff, Chlor oder Methyl oder zusammen mit R_3 einen gegebenenfalls durch 1 bis 4 Methylgruppen substituierten ankondensierten 1-Cyclopenteno-, 1-Cyclohexeno- oder Benzoring,
- R_5 C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl oder Styryl oder zusammen mit R_6 einen gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Chlor substituierten ankondensierten Benzoring oder ankondensiertes Naphtho,
- R_6 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl oder zusammen mit R_5 einen gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Chlor substituierten ankondensierten Benzoring oder ankondensiertes Naphtho,
- R_7 gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Cyan oder Chlor substituiertes Phenyl, Styryl, Biphenylyl oder Naphthyl,
- R_8 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Cyan oder einen gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Cyan oder Chlor substituierten Benzoxazol-2-yl-Rest,
- Z O, S oder NR_9 und
- R_9 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Acetyl, Benzoyl, Benzyl oder Phenyl bedeuten.

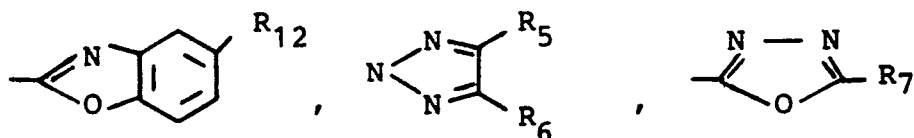
$$\begin{array}{c}
 R_{10}O-(CH_2-CH_2-O)_r \\
 R_{10}O-(CH_2-CH_2-O)_r
 \end{array}$$

$$\text{CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{-O}_2$$

R_{11}

(III)

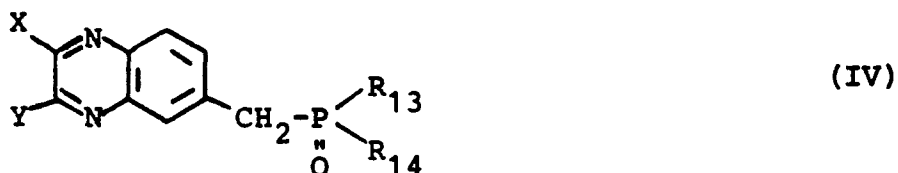
5 R_1 Wasserstoff oder Cyan,
 r eine ganze Zahl von 0 bis 2,
 Q_2 einen Rest der Formeln



10 R₁₂ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl,
Cyclohexyl, Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylsulfonyl,
C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Cyan oder Carboxy bedeuten und
R₅, R₆ und R₇ die vorstehend genannte Bedeutung haben.

Die erfindungsgemäßen Fluoreszenzfarbstoffe lassen sich auf verschiedenen Wegen herstellen. Vorzugsweise kondensiert man

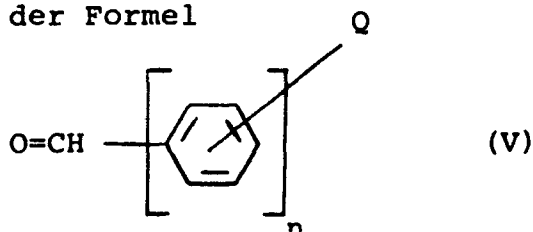
a) eine Phosphono-Verbindung der Formel



X und Y die vorstehend genannte Bedeutung haben und
der Benzolring weitere nicht-chromophore Sub-
stituenten aufweisen kann,

R_{13} und R_{14} C_1 - C_4 -Alkoxy, C_5 - C_6 -Cycloalkoxy, Phenoxy oder Phenyl bedeuten,

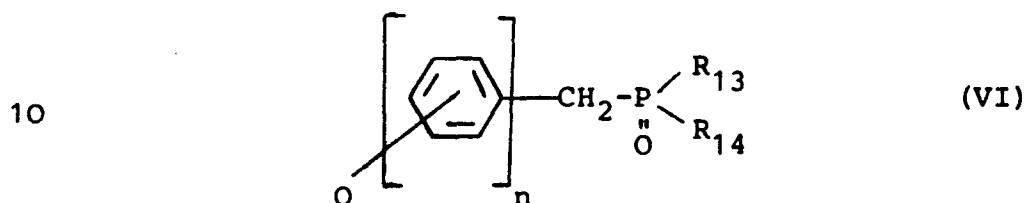
mit einem Aldehyd der Formel



5 worin

Q und n die vorstehend genannte Bedeutung besitzen und der Benzolring weitere nicht-chromophore Substituenten aufweisen kann, oder

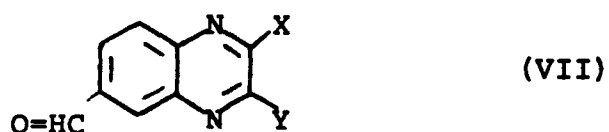
b) eine Phosphono-Verbindung der Formel



worin

Q, R_{13} , R_{14} und n die vorstehend genannte Bedeutung besitzen und der Benzolring durch nicht-chromophore Substituenten substituiert sein kann,

15 mit einem Aldehyd der Formel



worin

X und Y die vorstehend genannte Bedeutung haben und der Benzolring durch nicht-chromophore Substituenten substituiert sein kann,

20

in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart basischer Kondensationsmittel.

- Als Lösungsmittel wählt man vorteilhaft indifferente Lösungsmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Xylol oder Alkohole wie Methanol, Äthanol, Isopropanol, Butanol, Glykol, Glykoläther wie 2-Methoxyäthanol;
- 5 Hexanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, ferner Äther wie Diisopropyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran, weiterhin Formamide oder N-Methylpyrrolidon. Besonders geeignet sind dipolare organische Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid.
- 10 Als Kondensationsmittel kommen stark basische Verbindungen in Betracht wie Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, Alkali- oder Erdalkaliamide und Alkali- oder Erdalkalimetallalkoholate, beispielsweise Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Kalium-tert.-butylat, Natriumamid oder Natrium-
- 15 methylat, ferner die Alkaliverbindungen des Dimethylsulfoxids und Alkalihydride sowie gegebenenfalls Alkalimetall-dispersionen.
- Man arbeitet bevorzugt im Temperaturbereich von 0 bis 100°C.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden ebenfalls erhalten, wenn man

- 20 c) anstelle der Phosphonoverbindungen (IV) und (VI) die entsprechenden quartären Phosphonium-Salze, beispielsweise die Triphenylphosphonium-Salze, einsetzt und diese nach Wittig über die Stufe der Phosphorylene mit den
- 25 Aldehyden (V) und (VII) kondensiert oder
- d) die entsprechenden Aldehydanile in Dimethylformamid nach Siegrist in Gegenwart von basischen Kondensationsmitteln mit den 6-Methylchinoxalinen umsetzt.

An den Reaktionsprodukten der vorstehenden Verfahren können noch weitere an sich bekannte Umwandlungen vorgenommen werden wie Halogenierungen, funktionelle Abwandlungen von Carboxylgruppen, Einführung von Chlormethylgruppen oder Austausch von Halogenatomen gegen Cyanogruppen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind aufgrund ihrer Absorption im ultravioletten Bereich und ihrer Fluoreszenz geeignet zum Weißtönen der verschiedensten synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen organischen hochmolekularen Materialien, wie sie im folgenden einzeln angegeben sind.

I.

Synthetische organische hochmolekulare Materialien:

- a) Polymerisationsprodukte auf Basis mindestens eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthaltender organischer Verbindungen, d.h. deren Homo- oder Copolymerisate sowie deren Nachbehandlungsprodukte wie beispielsweise Vernetzungs-, Pfropfungs- oder Abbauprodukte, Polymerisat-Verschnitte, usw., wofür beispielsweise genannt seien:

Polymerisate auf Basis von α, β -ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere von Acrylverbindungen (wie z.B. Acrylestern, Acrylsäuren, Acrylnitril, Acrylamiden und deren Derivaten oder deren Methacryl-Analoga),
von Olefin-Kohlenwasserstoffen (wie z.B. Äthylen, Propylen, Isobutylen, Styrole, Diene wie besonders Butadien, Isopren, d.h. also auch Kautschuke und kautschukähnliche Polymerisate, ferner sogenannte ABS-Polymerisate), Polymerisate auf Basis von Vinyl- und Vinyliden-Verbindungen (wie z.B. Vinylestern, Vinylchlorid, Vinylsulfonsäure, Vinyläther, Vinylalkohol, Vinylidenchlorid, Vinylcarbazol), von halogenierten Kohlenwasserstoffen (Chloropren, nachhalogenierte Äthylene), von ungesättigten Aldehyden und

- Ketonen (z.B. Acrolein usw.), von Allylverbindungen usw., Pfropfpolymerisationsprodukte (z.B. durch Aufpfropfen von Vinylmonomeren), Vernetzungsprodukte (beispielsweise mittels bi- oder mehrfunktionellen Vernetzern wie
- 5 Divinylbenzol, mehrfunktionelle Allylverbindungen oder Bisacrylverbindungen) oder durch partiellen Abbau (Hydrolyse, Depolymerisation) oder Modifizierung reaktiver Gruppierungen (z.B. Veresterung, Verätherung, Halogenierung, Selbstvernetzung) erhältlich sind.
- 10 b) Andere Polymerisationsprodukte wie z.B. durch Ringöffnung erhältlich, z.B. Polyamide vom Polycaprolactam-Typ, ferner Formaldehyd-Polymerisate oder Polymere, die sowohl über Polyaddition als auch Polykondensation erhältlich sind, wie Polyäther, Polythioäther, Poly-
- 15 acetale, Thioplaste.
- c) Polykondensationsprodukte oder Vorkondensate auf Basis von bi- oder polyfunktionellen Verbindungen mit kondensationsfähigen Gruppen, deren Homo- und Mischkondensationsprodukte sowie Produkte der Nachbehandlung, wofür beispielsweise genannt seien:
- 20 Polyester, gesättigte (z.B. Polyäthylenterephthalat) oder ungesättigte (z.B. Maleinsäure-Dialkohol-Polykondensate sowie deren Vernetzungsprodukte mit anpolymerisierbaren Vinylmonomeren), unverzweigte sowie verzweigte
- 25 (auch auf Basis höherwertiger Alkohole, wie z.B. Alkydharze); Polyamide (z.B. Hexamethyldiamin-adipat), Maleinatharze, Melaminharze, Phenolharze,

Anilinharze, Furanharze, Carbamidharze bzw. auch deren Vorkondensate und analog gebaute Produkte, Polycarbonate, Silikonharze und andere.

- 5 d) Polyadditionsprodukte wie Polyurethane (vernetzt und unvernetzt), Epoxydharze.

II.

Halbsynthetische organische Materialien wie z.B. Cellulose-ester bzw. Mischester (Acetat, Propionat), Nitrocellulose, Celluloseäther, regenerierte Cellulose (Viskose,
10 Kupferammoniak-Cellulose) oder deren Nachbehandlungsprodukte, Casein-Kunststoffe.

III.

Natürliche organische Materialien animalischen oder vegetabilischen Ursprungs, beispielsweise auf Basis von Cellulose oder Proteinen, wie Wolle, Baumwolle, Seide, Bast,
15 Jute, Hanf, Felle und Haare, Leder, Holzmassen in feiner Verteilung, Naturharze (wie Kolophonium, insbesondere Lackharze), ferner Kautschuk, Guttapercha, Balata, sowie deren Nachbehandlungs- und Modifizierungsprodukte
20 (z.B. durch Härtung, Vernetzung oder Pfropfung), Abbauprodukte (z.B. durch Hydrolyse, Depolymerisation), durch Abwandlung reaktionsfähiger Gruppen erhältliche Produkte (z.B. durch Acylierung, Halogenierung, Vernetzung usw.).

Die in Betracht kommenden organischen Materialien können
25 in den verschiedenartigsten Verarbeitungszuständen (Rohstoffe, Halbfabrikate oder Fertigfabrikate) und Aggregatzuständen vorliegen. Sie können einmal in Form der ver-

5 verschiedenartigsten geformten Gebilde vorliegen, d.h. also
z.B. vorwiegend dreidimensional ausgedehnte Körper wie
Blöcke, Platten, Profile, Rohre, Spritzgußformlinge
oder verschiedenartigste Werkstücke, Schnitzel oder
Granulate, Schaumstoffe; vorwiegend zweidimensional
ausgebildete Körper wie Filme, Folien, Lacke, Bänder,
Überzüge, Imprägnierungen und Beschichtungen oder vor-
wiegend eindimensional ausgebildete Körper wie Fäden,
Fasern, Flocken, Borsten, Drähte. Die besagten Materi-
10 alien können andererseits auch in ungeformten Zustän-
den in den verschiedenartigsten homogenen und inhomogenen
Verteilungsformen und Aggregatzuständen vorliegen, z.B.
als Pulver, Lösungen, Emulsionen, Dispersionen, Latices
(Beispiele: Lacklösungen, Polymerisat-Dispersionen, Sole,
15 Gelee, Kitte, Pasten, Wachse, Kleb- und Spachtelmassen
usw.).

20 Fasermaterialien können beispielsweise als endlose Fäden,
Stapelfasern, Flocken, Strangware, textile Fäden, Garne,
Zwirne, Faservliese, Filze, Watten, Beflockungs-Gebilde
oder als textile Gewebe oder textile Verbundstoffe, Ge-
wirke sowie als Papier, Pappen oder Papiermassen usw.
vorliegen.

25 Den erfindungsgemäß anzuwendenden Verbindungen kommt auch
Bedeutung für die Behandlung von textilen organischen
Materialien, insbesondere textilen Geweben, zu. Sofern
Fasern, welche als Stapelfasern oder endlose Fasern,
in Form von Strangen, Geweben, Gewirken, Vliesen, be-
flockten Substraten oder Verbundstoffen vorliegen können,

erfindungsgemäß weiß zu tönen sind, so geschieht dies mit Vorteil in wässrigem Medium, worin die betreffenden Verbindungen in feinverteilter Form (Suspension, gegebenenfalls Lösung) vorliegen. Gegebenenfalls können bei der Behandlung Dispergiermittel zugesetzt werden, wie z.B. Seifen, Polyglykoläther von Fettalkoholen, Fettaminen oder Alkylphenolen, Cellulosesulfitablauge oder Kondensationsprodukte von gegebenenfalls alkylierten Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd. Als besonders zweckmäßig erweist es sich, in neutralem, schwach alkalischem oder saurem Bade zu arbeiten. Ebenso ist es vorteilhaft, wenn die Behandlung bei erhöhten Temperaturen von etwa 50 bis 100°C, beispielsweise bei Siedetemperatur des Bades oder in deren Nähe (etwa 90°C) erfolgt. Für die erfindungsgemäße Veredelung kommen auch Lösungen in organischen Lösungsmitteln in Betracht, wie dies in der Färbereipraxis in der sogenannten Lösungsmittelfärberei (Foulard-Thermofixierapplikation, Auszieh färbeverfahren in Trommelfärbemaschinen) beispielsweise für Polyamid- und Polyester-Substrate praktiziert wird.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden neuen Weißtöner können ferner den Materialien vor oder während deren Verformung zugesetzt bzw. einverleibt werden. So kann man sie beispielsweise bei der Herstellung von Filmen, Folien, Bändern oder Formkörpern der Pressmasse oder Spritzgußmasse beifügen oder vor dem Verspinnen in der Spinnmasse lösen, dispergieren oder anderweitig für eine

homogene Feinverteilung sorgen. Die Weißtöner können auch den Ausgangssubstanzen, Reaktionsgemischen oder Zwischenprodukten zur Herstellung voll- oder halbsynthetischer organischer Materialien zugesetzt werden, also auch vor oder während der chemischen Umsetzung, beispielsweise bei einer Polykondensation (also auch Vor-

5 kondensaten), bei einer Polymerisation (also auch Prepolymeren) oder einer Polyaddition.

Die neuen Weißtöner können selbstverständlich

10 auch überall dort eingesetzt werden, wo organische Materialien der oben angedeuteten Art mit anorganischen Materialien in irgendeiner Form kombiniert werden (typische Beispiele: Waschmittel, Weißpigmente in organischen Substanzen).

15 Die neuen weißtönenden Substanzen zeichnen sich durch besonders gute Hitzebeständigkeit, Lichtechtheit und Migrierbeständigkeit aus.

Die Menge der erfindungsgemäß zu verwendenden neuen Weißtöner, bezogen auf das weiß zu tönende Material, kann in weiten Grenzen schwanken. Schon mit sehr

20 geringen Mengen, in gewissen Fällen z.B. solchen von 0,001 Gew.-%, kann ein deutlicher und haltbarer Effekt erzielt werden. Es können aber auch Mengen bis zu etwa 0,5 Gew.-% und mehr zur Anwendung gelangen. Für die

25 meisten praktischen Belange sind vorzugsweise Mengen zwischen 0,01 und 0,2 Gew.-% von Interesse.

Die neuen als Weißtöner dienenden Verbindungen können beispielsweise auch wie folgt eingesetzt werden:

- 5 a) In Mischungen mit Farbstoffen oder Pigmenten oder als Zusatz zu Färbebädern, Druck-, Ätz- oder Reservepasten. Ferner auch zur Nachbehandlung von Färbungen, Drucken oder Ätzdrucken.
- 10 b) In Mischungen mit sogenannten "Carriern", Antioxydantien, Lichtschutzmitteln, Hitzestabilisatoren, chemischen Bleichmitteln oder als Zusatz zu Bleichbädern.
- 15 c) In Mischung mit Vernetzern, Appreturmitteln wie Stärke oder synthetisch zugänglichen Appreturen. Die erfindungsgemäßen Erzeugnisse können vorteilhaft auch den zur Erzielung einer knitterfesten Ausrüstung benützten Flotten zugesetzt werden.
- 20 d) In Kombination mit Waschmitteln. Die Waschmittel und Aufhellmittel können den zu benützenden Waschbädern getrennt zugefügt werden. Es ist auch vorteilhaft, Waschmittel zu verwenden, die die Weißtöner beigemischt enthalten. Als Waschmittel eignen sich beispielsweise Seifen, Salze von Sulfonatwaschmitteln, wie z.B. von sulfonierten an 2-Kohlenstoffatom durch höhere Alkylreste substituierten Benzimidazolen, fer-
25 ner Salze von Monocarbonsäureestern der 4-Sulfo-phthalsäure mit höheren Fettalkoholen, weiterhin

- Salze von Fett-Alkoholsulfonaten, Alkylarylsulfonsäuren oder Kondensationsprodukten von höheren Fettsäuren mit aliphatischen Oxy- oder Aminosulfonsäuren. Ferner können nicht-ionogene Waschmittel herangezogen werden, z.B.
- 5 Polyglykoläther, die sich von Äthylenoxid und höheren Fettalkoholen, Alkylphenolen oder Fettaminen ableiten.
- e) In Kombination mit polymeren Trägermaterialien (Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukten), in welche die Weißtöner gegebenenfalls
- 10 neben anderen Substanzen in gelöster oder dispergierter Form eingelagert sind, z.B. bei Beschichtungs-, Imprägnier- oder Bindemitteln (Lösungen, Dispersionen, Emulsionen), Textilien, Vliese, Papier, Leder.
- f) Als Zusätze zu den verschiedensten industriellen
- 15 Produkten, um dieselben marktfähiger zu machen oder Nachteile in der Gebrauchsfähigkeit zu vermeiden, z.B. als Zusatz zu Leimen, Klebemitteln, Zahnpasten, Anstrichstoffen usw..
- g) In Kombination mit anderen, weißtönend wirkenden Substanzen (z.B. zwecks Nuancen-Veränderung).
- 20 h) In Spinnbadpräparationen, d.h. als Zusätze zu Spinnbädern wie sie zur Gleitfähigkeitsverbesserung für die Weiterverarbeitung von Synthese-Fasern verwendet werden.

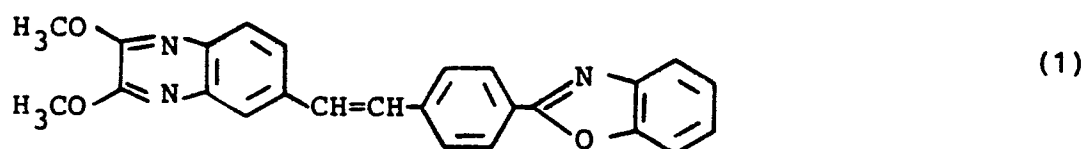
Die Verbindungen der eingangs angegebenen Formel lassen sich als Scintillatoren, für verschiedene Zwecke photographischer Art, wie für die elektrophotographische Reproduktion oder zur Supersensibilisierung verwenden.

- 5 Wird das Weißtönverfahren mit anderen Behandlungs- oder Veredlungsmethoden kombiniert, so erfolgt die kombinierte Behandlung vorteilhaft mit Hilfe entsprechender beständiger Präparate. Solche Präparate sind dadurch gekennzeichnet, daß sie weißtönende Verbindungen der
10 eingangs angegebenen allgemeinen Formel sowie Dispergiermittel, Waschmittel, Carrier, Farbstoffe, Pigmente oder Appreturmittel enthalten.

- Bei Behandlung von einer Reihe von Fasersubstraten, z.B. von Polyesterfasern, mit den erfindungsgemäßen
15 Weißtönern verfährt man zweckmäßig dergestalt, daß man diese Fasern mit den wässerigen Dispersionen der Weißtöner bei Temperaturen unter 75°C , z.B. bei Raumtemperatur, imprägniert und einer trockenen Wärmebehandlung bei Temperaturen über 100°C unterwirft, wobei es
20 sich im allgemeinen empfiehlt, das Fasermaterial vorher noch bei mäßig erhöhter Temperatur, z.B. bei mindestens 60°C bis etwa 100°C , zu trocknen. Die Wärmebehandlung in trockenem Zustande erfolgt dann vorteilhaft bei Temperaturen zwischen 120 und 225°C , beispielsweise durch
25 Erwärmen in einer Trockenkammer, durch Bügeln im angegebenen Temperaturintervall oder auch durch Behandeln mit trockenem, überhitztem Wasserdampf. Die Trocknung und trockene Wärmebehandlung können auch unmittelbar nacheinander ausgeführt oder in einen einzigen Arbeits-
30 gang zusammengelegt werden.

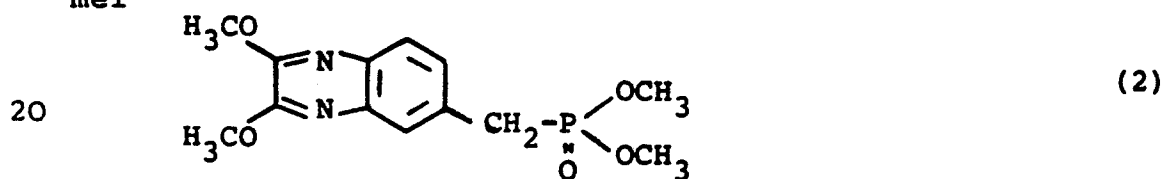
Beispiel 1

Zu einer Lösung von 22,3 g (0,1 Mol) 2-(4-Formylphenyl)-benzoxazol und 31,2 g (0,1 Mol) 2,3-Dimethoxy-6-dimethoxyphosphonomethylchinoxalin in 300 ml Dimethylformamid gibt
 5 man innerhalb von 20 Minuten portionsweise 12 g (0,22 Mol) Natriummethylat. Man läßt 4 Stunden bei 50°C rühren, trägt das Reaktionsgemisch dann auf 1 l Eiswasser aus und stellt mit Essigsäure auf pH 4 bis 5. Nach dem Abkühlen wird der gelbliche Niederschlag abgesaugt, mit Wasser und Methanol
 10 gewaschen und getrocknet. Man erhält so 28,5 g (70 % der Theorie) an Rohprodukt der Formel



das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Xylol gereinigt wird. Die Substanz fluoresziert in Dimethylformamid gelöst
 15 rotstichig blau und besitzt, eingearbeitet in Polyäthylenterephthalat, einen starken aufhellenden Effekt mit guten Echtheiten.

Die verwendete Dimethoxyphosphonomethyl-Verbindung der Formel



wird auf folgende Weise hergestellt:

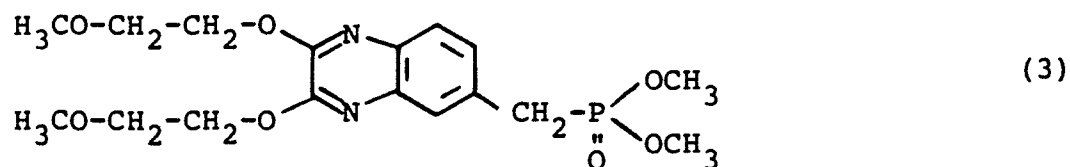
Zu einer Suspension von 106,5 g (0,5 Mol) 2,3-Dichlor-6-methylchinoxalin in 1 l Methanol tropft man bei 20 bis 30°C

innerhalb einer Stunde eine Lösung von 1 Mol Natriummethylat in 1 l Methanol. Man rührt 5 Stunden bei 40°C und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit 1 l Wasser versetzt und nach dem Abkühlen abfiltriert. Man
5 erhält 95,6 g (94 % der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 81°C, aus Methanol umkristallisiert 81 bis 82°C.

Zu einer Lösung von 40,8 g (0,2 Mol) 2,3-Dimethoxy-6-methylchinoxalin und 0,2 g Dibenzoylperoxid in 300 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gibt man bei 60°C portionsweise inner-
10 halb von 20 Minuten eine Mischung aus 35,6 g (0,2 Mol) N-Bromsuccinimid und 0,2 g Azoisobutyronitril und rührt bei Rückflußtemperatur 4 Stunden. Danach wird das Succinimid abfiltriert, der Filterkuchen mit heißem Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen und das Filtrat bis fast zur Trockne
15 eingedampft. Der Rückstand wird abfiltriert und mit Petroläther (40 bis 80°C) gewaschen. Man erhält 41,4 g (73 % der Theorie) Brommethylverbindung vom Schmp. 149°C.

70,6 g (0,25 Mol) rohes 2,3-Dimethoxy-6-brommethylchinoxalin werden unter Rühren mit 185 g Trimethylphosphit unter
20 einer Stickstoffatmosphäre langsam auf 140°C erwärmt und dann 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird der größte Teil des überschüssigen Trimethylphosphits im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 100 ml Cyclohexan versetzt. Man kühlt auf 0°C und läßt das Produkt aus-
25 kristallisieren. Man erhält 66,5 g (86 % der Theorie) farblose Kristalle vom Schmp. 114°C, die aus Methylcyclohexan umkristallisiert bei 114 bis 115°C schmelzen.

Analog wird die Phosphono-Verbindung der Formel

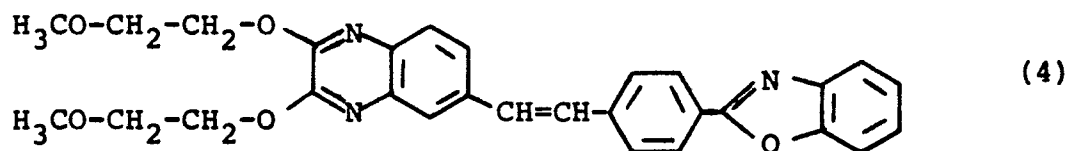


dargestellt.

Die Herstellung von 2-(4-Formylphenyl)-benzoxazol erfolgte
5 in bekannter Weise durch Bromierung von 2-Tolylbenzoxazol
und nachfolgender Umsetzung mit Hexamethylentetramin in
Essigsäure.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 ergibt die Umsetzung von (3) mit 2-(4-
10 Formylphenyl)-benzoxazol 31,3 g (63 % der Theorie) der
Verbindung der Formel

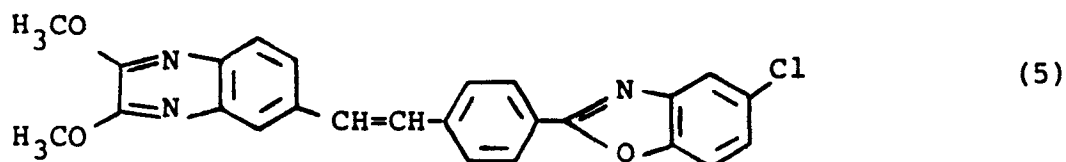


als gelbe Kristalle. Sie lassen sich durch Umlösen aus Toluol
unter Zusatz von Bleicherde reinigen, Fluoreszenz in Dime-
15 thylformamid: rotstichig blau.

Beispiel 3

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 erhält man aus 25,7 g
(0,1 Mol) 5-Chlor-2-(4-formylphenyl)-benzoxazol und 31,2 g

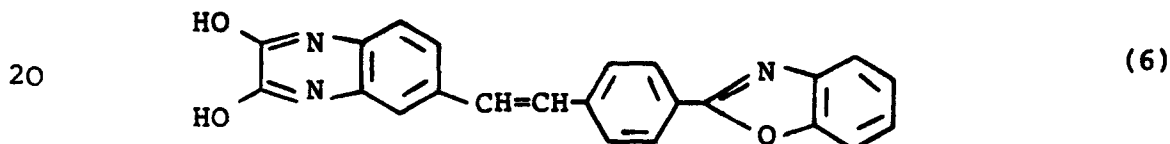
(0,1 Mol) 2,3-Dimethoxy-6-dimethoxyphosphonomethylchinoxalin, 33,9 g (76 % der Theorie) der Verbindung der Formel



5 Aus Chlorbenzol erhält man blaßgelbe Kristalle, deren Lösung in Dimethylformamid eine intensive rotstichig blaue Fluoreszenz zeigt.

Beispiel 4

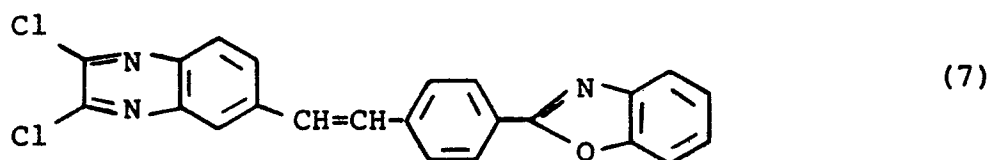
Zu einer Suspension von 38 g (0,2 Mol) 2,3-Dihydroxy-6-formylchinoxalin (hergestellt aus 2,3-Dichlor-6-brommethylchinoxalin und 5 %iger Salpetersäure) und 63,5 g (0,2 Mol) 2-(4-Dimethoxyphosphonomethylphenyl)-benzoxazol in 500 ml Dimethylformamid gibt man innerhalb von 30 Minuten portionsweise 24 g (0,44 Mol) Natriummethylat. Man läßt 5 Stunden bei 50°C rühren, trägt das Reaktionsgemisch auf 1,5 l Eiswasser aus und stellt mit konzentrierter Salzsäure auf pH 2 bis 3. Der gelbliche Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 63 g (83 % der Theorie) der Verbindung, die in einer der möglichen tautomeren Formen der Formel



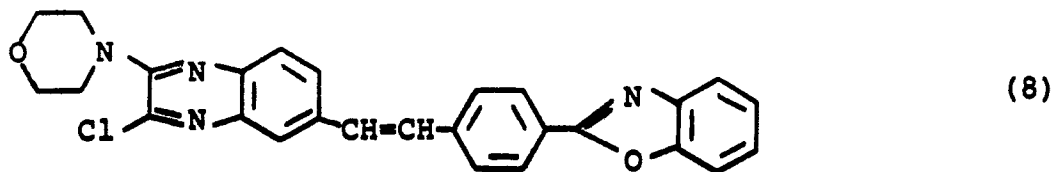
entspricht.

Die Verbindung wird durch Umkristallisieren aus Dimethylformamid gereinigt.

- Das Rohprodukt der Formel (6) wird mit der fünffachen Menge an Thionylchlorid und katalytischen Mengen Dimethylformamid
 5 4 Stunden unter Rückfluß gekocht, wonach das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert wird. Der Rückstand wird mit Eiswasser gewaschen und abfiltriert. Man erhält 62,3 g (75 % der Theorie) der Verbindung der Formel



- 10 41,8 g (0,1 Mol) Rohprodukt der Formel (7) werden mit 10,5 g (0,1 Mol) Triäthylamin in 200 ml Dioxan suspendiert und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 8,6 g (0,1 Mol) Morpholin versetzt. Man rührt 2 Stunden bei 50°C, gibt anschließend auf 500 ml Wasser und filtriert ab. Man erhält 38,5 g
 15 (82 % der Theorie) blaßgelbe Kristalle der Verbindung der Formel

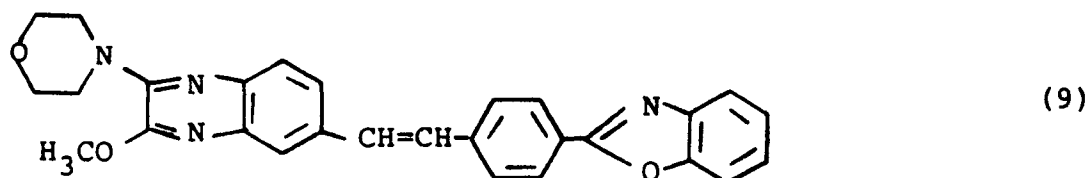


die durch Umlösen aus Chlorbenzol gereinigt wird.

- Zu einer Lösung von 46,9 g (0,1 Mol) der Verbindung der
 20 Formel (8) in 200 ml Dimethylformamid gibt man tropfenweise 18 g 30 %ige Natriummethylat-Lösung und rührt bei

30 bis 40°C 3 Stunden. Danach wird das Reaktionsgemisch auf 500 ml Wasser ausgetragen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 40 g (86 % der Theorie) hellgelbes Kristallpulver der Verbindung der

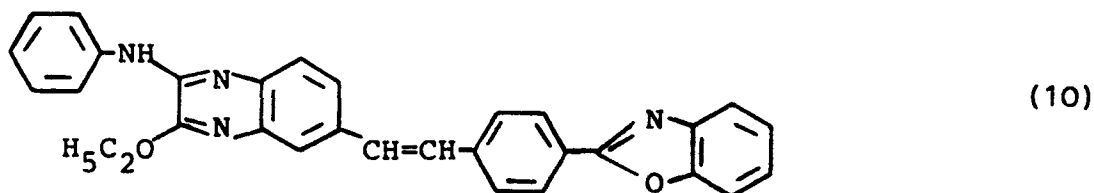
5 Formel



das aus Xylol umkristallisiert wird. In Dimethylformamid fluoresziert die Verbindung neutral blau.

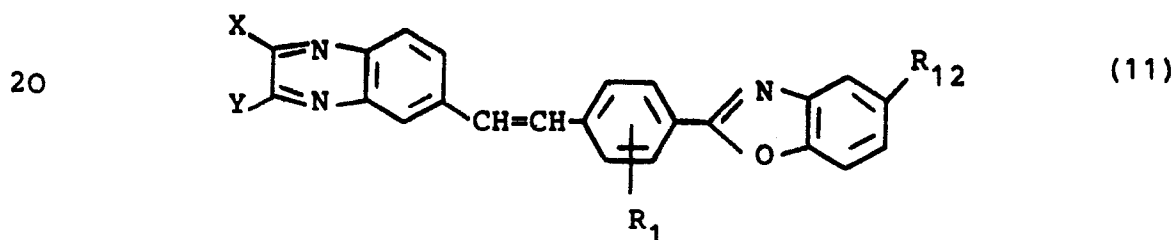
Beispiel 5

- 10 In analoger Weise erhält man aus der Verbindung der Formel (7) durch Umsetzung mit a) Anilin und b) Natriumäthylat die Verbindung der Formel



- 15 in Form gelber Kristalle, die aus Chlorbenzol umkristallisiert werden und in Dimethylformamid eine stark blaue Fluoreszenz zeigen.

In der nachstehenden Tabelle I werden weitere besonders wertvolle, erfindungsgemäß hergestellte Verbindungen, welche der Formel



entsprechen, aufgeführt.

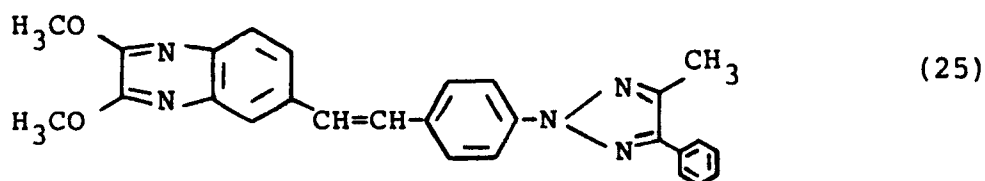
Tabelle I

Verbindung	X	Y	R ₁	R ₁₂	Fluoreszenz- farbe in DMF
12	Äthoxy	Äthoxy	H	H	rotst. blau
13	Isopropoxy	Isopropoxy	2-Chlor	H	rotst. blau
14	Butoxy	Butoxy	2-Äthoxy- carbonyl	H	rotviolett
15	(OC ₂ H ₅) ₂ - OCH ₃	(OC ₂ H ₅) ₂ - OCH ₃	H	tert.- Butyl	grünstichig blau
16	Methyl- amino	Methoxy	H	Methoxy	blau
17	N-Morpho- lino	Äthoxy	2-Methoxy	H	blau
18	Diäthyl- amino	Isoprop- oxy	2-Methoxy- carbonyl	H	blau
19	N-Morpho- lino	N-Morpho- lino	H	Carboxy	tiefblau
20	Anilino	Chlor	H	Cyano	blau
21	Diäthyl- amino	Methoxy	2-Cyano	H	blau
22	Anilino	Anilino	H	Methyl	grünst. blau
23	Piperidino	Butoxy- äthoxy	3-Chlor	Cyclohexyl	rotst. blau
24	Benzyloxy	Benzyloxy	H	Benzyl	blau

Beispiel 6

31,1 g (0,11 Mol) 2,3-Dimethoxy-6-brommethylchinoxalin,
56 g Triäthylphosphit und 100 ml Dimethylformamid werden
4 Stunden auf 120 bis 150°C erhitzt. Danach destilliert
5 man im Vakuum das überschüssige Triäthylphosphit und die
Hauptmenge Dimethylformamid ab. Der Rückstand und 26,3 g

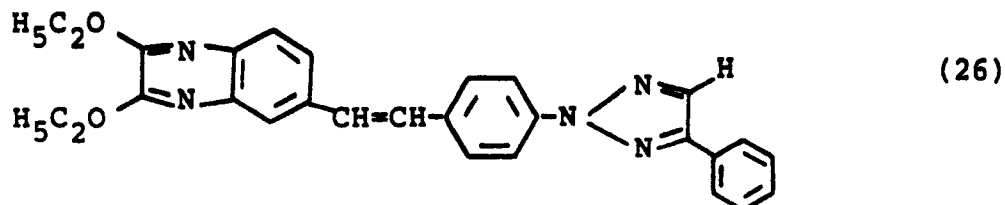
(0,1 Mol) 2-(4-Formylphenyl)-4-methyl-5-phenyl-2H-1,2,3-triazol werden in 250 ml Dimethylformamid gelöst und tropfenweise mit 39,6 g 30 %iger Natriummethylatlösung versetzt. Man rührt 3 Stunden bei 50°C, verdünnt mit 250 ml Methanol und stellt mit Essigsäure auf pH 7. Nach Abkühlen auf 0°C wird der hellgelbe Niederschlag abgesaugt, mit Methanol gewaschen, getrocknet und aus Xylol umkristallisiert. Man erhält 28,5 g (63 % der Theorie) der Verbindung der Formel



10 die in Dimethylformamid gelöst blau fluoresziert.

Beispiel 7

24,6 g (0,1 Mol) 2,3-Diäthoxy-6-formylchinoxalin und 37,1 g (0,1 Mol) 2-(4-Diäthoxyphosphonomethylphenyl)-4-phenyl-2H-1,2,3-triazol werden in 250 ml Dimethylformamid gerührt und bei Raumtemperatur mit 36 g 30 %iger Natriummethylatlösung versetzt. Unter starker Violettfärbung erwärmt sich das Reaktionsgemisch auf 30°C. Man rührt 5 Stunden bei ca. 50°C, verdünnt hierauf mit 200 ml Methanol und stellt mit Essigsäure auf pH 7. Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Methanol und Trocknen erhält man 39,4 g (85 % der Theorie) fahlgelbe Kristalle der Verbindung der Formel



die aus Xylol-Bleicherde umkristallisiert, in Dimethylformamid gelöst eine stark blaue Fluoreszenz zeigt.

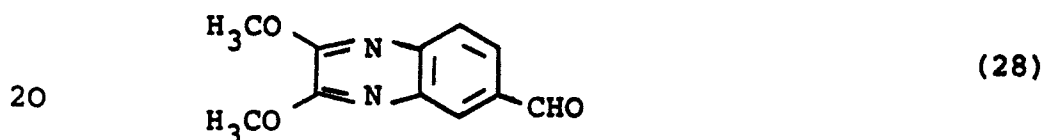
Der verwendete Aldehyd der Formel



5 wird wie folgt synthetisiert:

31,1 g (0,1 Mol) rohes 2,3-Diäthoxy-6-brommethylchinoxalin werden mit 15,5 g (0,11 Mol) Hexamethylenetetramin in 100 ml Chloroform 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach destilliert man 50 ml Chloroform ab, kühlt und fügt 50 ml Aceton
 10 hinzu. Nach Abfiltrieren bekommt man 40,2 g Urotropinsalz, das in 100 ml 50 %iger Essigsäure 2 Stunden am Rückfluß erhitzt wird. Mit ca. 10 bis 20 ml konzentrierter Salzsäure wird die Lösung auf pH 3 gestellt, nach kurzem Aufkochen auf 0°C abgekühlt und mit 500 ml Wasser versetzt. Der aus-
 15 gefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 16 g (73,3 % der Theorie) farblose Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Methylglykol bei 163°C schmelzen.

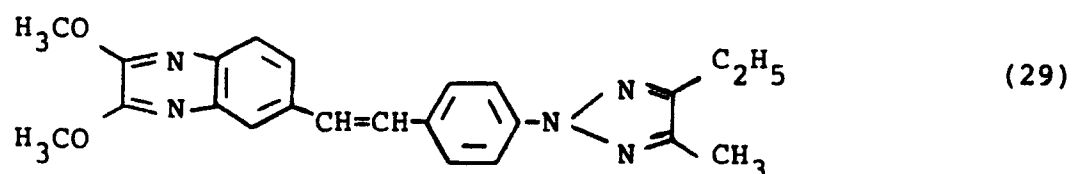
Analog wird auch der Aldehyd der Formel



20 mit dem Schmelzpunkt 186°C in 65 %iger Ausbeute hergestellt.

Beispiel 8

Analog Beispiel 7 erhält man aus dem Aldehyd (28) und dem entsprechenden Phosphonat die Verbindung der Formel



- 5 als gelbe Kristalle, die aus Xylol umkristallisiert werden und in Dimethylformamid grünstichig blau fluoreszieren.

Analog Beispielen 6 und 7 entstehen bei der Verwendung der entsprechenden Aldehyde die in der nachfolgenden Tabelle II
10 aufgeführten Derivate der allgemeinen Formel

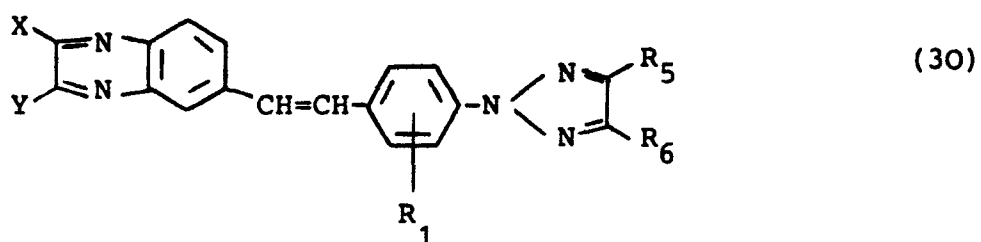
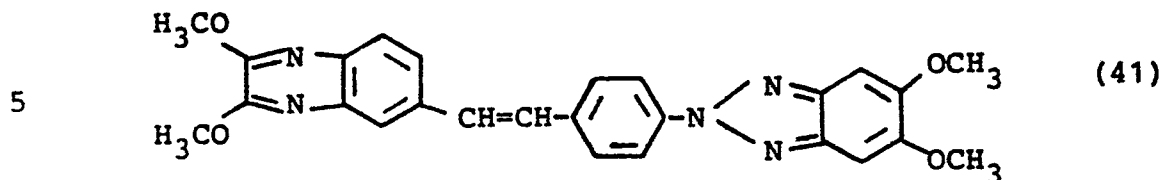


Tabelle II

Verbindung	X	Y	R ₁	R ₅	R ₆	Fluoreszenz in DMF
31	Butoxy	Butoxy	H	Methyl	H	rotst. blau
32	Chlor	Dimethyl- amino	2-Chlor	Methyl	Methyl	blau
33	Morpholino	Morpholino	H	Äthyl	Methyl	blauviolett
34	Anilino	Äthoxy	H	Methyl	Phenyl	rotst. blau
35	Piperidino	Methoxy	2-Cyano	H	Phenyl	blau
36	Anilino	Anilino	H	Phenyl	Phenyl	violett
37	n-Propoxy	Äthylamino	2-Carb- äthoxy	H	Styryl	rotviolett
38	2-Hydroxy- äthylamino	Butoxy	H	Phenyl	Chlor	rotst. blau
39	Methyl- amino	Methoxy	H	Phenyl	Äthoxy- carbonyl	blau
40	Benzyl- amino	Benzyl- amino	H	Phenyl	Cyano	tiefblau

Beispiel 9

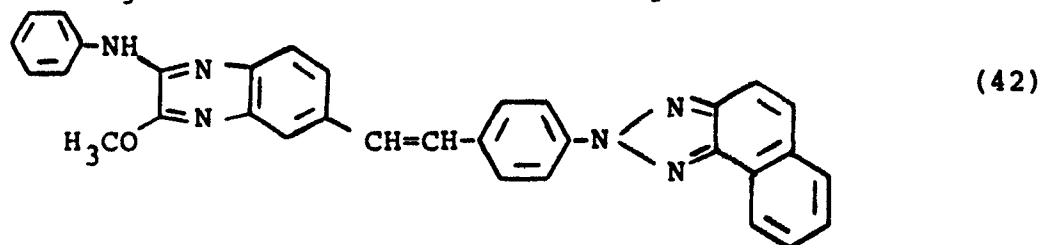
Analog Beispiel 7 erhält man aus 2,3-Dimethoxy-6-formyl-chinoxalin und 5,6-Dimethoxy-2-(4-diäthoxyphosponomethylphenyl)-2H-benzotriazol die Verbindung der Formel



als schwach gelbe Kristalle, die in Dimethylformamid eine blaue Fluoreszenz zeigen.

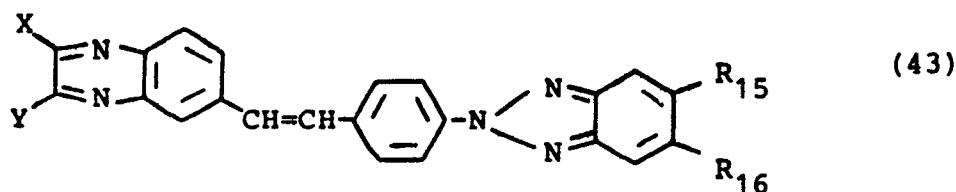
Beispiel 10

In analoger Weise wird die Verbindung der Formel



5 in Form hellgelber Kristalle gewonnen, die in Dimethylformamid gelöst rötlich blau fluoreszieren.

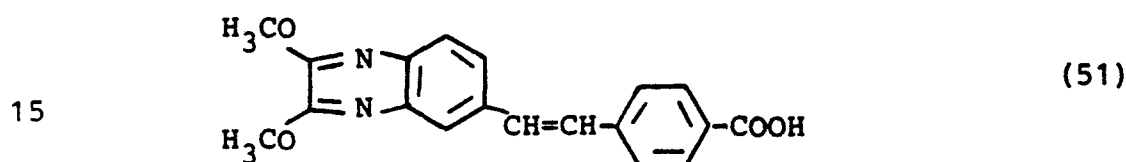
Analog erhält man die in der Tabelle III aufgeführten 2H-Benzotriazolderivate der allgemeinen Formel

Tabelle III

Verbindung	X	Y	R ₁₅	R ₁₆	Fluoreszenz in DMF
44	Diäthyl- amino	Chlor	Methyl	H	grünst. blau
45	Methoxy- äthoxy	Methoxy- äthoxy	Methoxy	H	blau
46	Diäthyl- amino	Äthoxy	Methoxy	Methoxy	blau
47	Piperidino	Piperidino	Brom	Methoxy	blau
48	Benzyloxy	Benzyloxy	Methyl	Methoxy	grünst. blau
49	Butoxy	Anilino	tert.-Butyl	H	grünst. blau
50	Methoxy	Methoxy	H	H	blauviolett

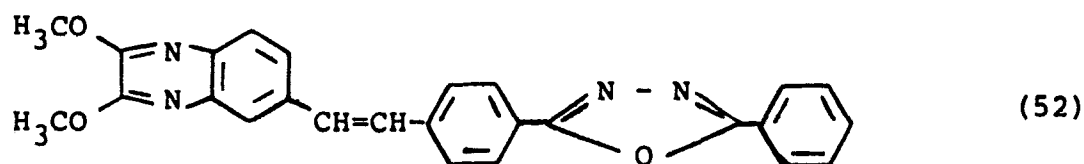
Beispiel 11

31,2 g (0,11 Mol) 2,3-Dimethoxy-6-brommethylchinoxalin,
 56 g Triäthylphosphit und 100 ml Dimethylformamid werden
 4 Stunden bei 120 bis 150°C verrührt. Danach destilliert
 5 man im Vakuum das überschüssige Triäthylphosphit und die
 Hauptmenge des Dimethylformamids ab. Der Rückstand und 15 g
 (0,1 Mol) 4-Formylbenzoesäure werden in 200 ml Dimethyl-
 formamid suspendiert. Dazu tropft man innerhalb von 20
 Minuten 36 g 30 %ige Natriummethylatlösung und rührt die
 10 Reaktionsmischung 3 Stunden bei 50°C. Danach wird abge-
 kühlt, auf 500 ml Wasser ausgetragen und mit konzentrierter
 Salzsäure auf pH 2 bis 3 gestellt. Nach dem Abfiltrieren,
 Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 28,5 g (85 %
 der Theorie) hellgelbe Kristalle der Formel



die durch Umkristallisieren aus Dimethylformamid gereinigt
 werden.

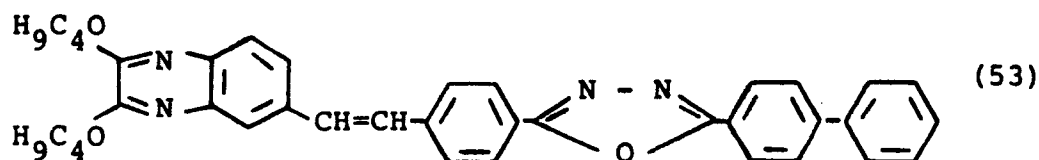
33,6 g (0,1 Mol) Rohprodukt der vorstehend beschriebenen
 Verbindung (51) werden mit 30 g Thionylchlorid und 2 g
 20 Dimethylformamid in 150 ml Xylol in das Säurechlorid über-
 führt. Dann werden portionsweise 15 g (0,11 Mol) Benzoe-
 säurehydrazid eingetragen. Nach dem Abklingen der Reak-
 tion bringt man die Mischung langsam auf Rückflußtempera-
 tur und kocht 3 Stunden. Dann wird abgekühlt und mit Was-
 25 serdampf destilliert. Man erhält so 35,2 g (81 % der Theo-
 rie) der Verbindung der Formel



die in Dimethylformamid rotviolett fluoresziert.

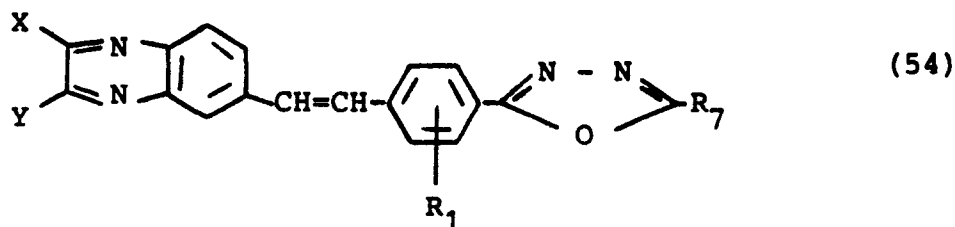
Beispiel 12

Gemäß Beispiel 1 erhält man aus 5-Biphenylyl-2-(4-formyl-phenyl)-1,3,4-oxdiazol und 2,3-Dibutoxy-6-diäthoxyphosphonomethylchinoxalin die Verbindung der Formel



in 80 %iger Ausbeute in Form hellgelber Kristalle, die aus Xylol umkristallisiert werden und in Dimethylformamid rotstichig blau fluoreszieren.

Ebenso werden die in der folgenden Tabelle IV aufgeführten Oxdiazolderivate der allgemeinen Formel



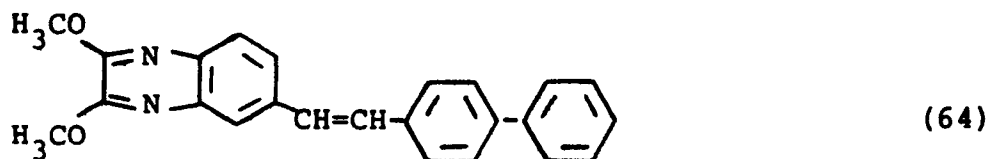
hergestellt.

Tabelle IV

Verbindung	X	Y	R ₁	R ₇	Fluoreszenz in DMF
55	Äthoxy	Äthoxy	Cyano	Phenyl	blau
56	Anilino	Anilino	H	4-Chlor-phenyl	blauviolett
57	N-Morpho- lino	Methoxy	H	4-Äthoxy- carbonyl- phenyl	rotst. blau
58	Methyl- amino	Methoxy	Äthoxy- carbonyl	4-Bipheny- lyl	blau
59	Benzyl- amino	Äthoxy	H	Styryl	rotviolett
60	Äthoxy	Dimethyl- amino	H	4-Carboxy- phenyl	rotst. blau
61	Methoxy- äthoxy	Methoxy- äthoxy	H	2,4-Dichlor- phenyl	rotst. blau
62	Butoxy	Äthylamino	H	4-Methoxy- phenyl	rotst. blau
63	Benzyl-oxy	Benzyl-oxy	H	4-tert.- Butylphenyl	

Beispiel 13

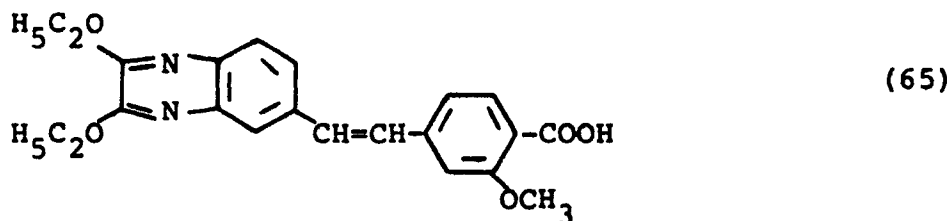
Zu einer Lösung von 31,2 g (0,1 Mol) 2,3-Dimethoxy-6-dimethoxyphosphonomethylchinoxalin und 18,2 g (0,1 Mol) 4-Formylbiphenyl in 200 ml Dimethylformamid tropft man
 5 innerhalb von 20 Minuten 36 g 30 %ige Natriummethylat-
 lösung und läßt 5 Stunden bei 50°C rühren. Dann verdünnt
 man mit 100 ml Methanol und stellt mit Essigsäure auf
 pH 4 bis 5. Nach dem Abkühlen auf 0°C, Abfiltrieren und
 Trocknen erhält man 25,8 g (70 % der Theorie) Rohprodukt
 10 der Formel



das durch Umkristallisieren aus Xylol mit Hilfe von Bleicherde gereinigt wird und in Dimethylformamid gelöst rotstichig blau fluoresziert.

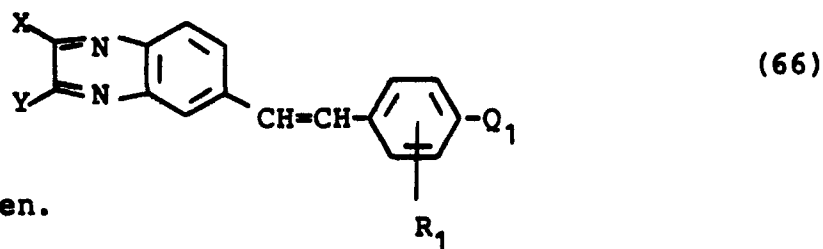
5 Beispiel 14

Analog Beispiel 11 erhält man aus 2,3-Diäthoxy-6-formylchinoxalin und 2-Methoxy-4-formylbenzoesäure die Verbindung der Formel



10 als schwach gelbe Kristalle, die in Dimethylformamid eine rotstichig blaue Fluoreszenz zeigen.

Ebenso lassen sich die in der Tabelle V aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel



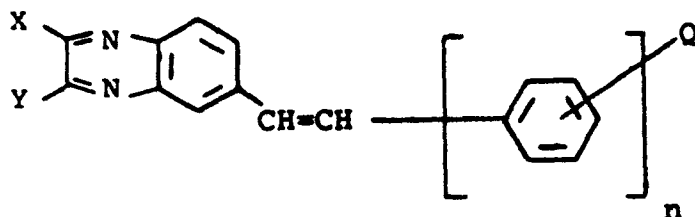
15 herstellen.

Tabelle V

Verbindung	X	Y	R ₁	Q ₁	Fluoreszenz in DMF
67	Methoxy	Methoxy	3-Cyano	Cyano	blau
68	Methoxy	Morpholino	2-Cyano	Carbäthoxy	rotviolett
69	Dimethyl- amino	Äthoxy	2-Chlor	Carbmethoxy	blau
70	2-Hydroxy- äthylamino	2-Hydroxy- äthylamino	2-Methoxy	Cyano	rotst. blau
71	Methoxy- äthoxy- äthoxy	Methoxy- äthoxy- äthoxy	3-Chlor	Anilino- carbonyl	blau
72	Butoxy	Butoxy	H	4-Methoxy- styryl	rotviolett

Patentansprüche

1. Fluoreszenz-Farbstoffe der Formel



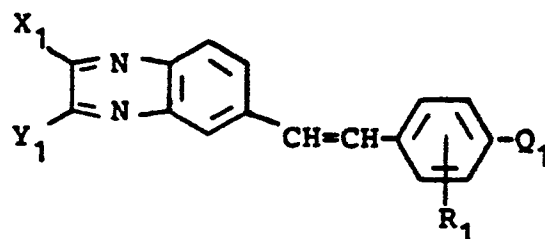
worin

- 5 X und Y Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aralkyl, Alkenyl, Hydroxy, Amino, Alkoxy, Aralkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Alkylmercapto, Alkylamino, Dialkylamino, Morpholino, Piperidino, Piperazino, Pyrrolidino, Acylamino oder Arylamino,
- 10 Q Wasserstoff, Pyrazol-1-yl, Oxazol-2-yl, Benzoxazol-2-yl, Naphthoxazol-2-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, Isoxazol-3-yl, Isoxazol-5-yl, Thiazol-2-yl, Benzthiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, Imidazol-2-yl, Benzimidazol-2-yl, 1,2,3-Triazol-2-yl, 1,2,3-Triazol-4-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-5-yl, 1,3,5-Triazin-2-yl, 2H-Benzotriazol-2-yl, 2H-Naphthotriazol-2-yl, 1,2,3,4-Tetrazol-5-yl, 1,2,3,4-Tetrazol-1-yl, Benzo[b]-furan-2-yl, Naphtho[2,1-b]-furan-2-yl, Benzo[b]-thiophen-2-yl, Naphtho[2,1-b]-thiophen-2-yl, Pyrimidin-2-yl, Pyridin-2-yl, Chinazolin-4-yl oder Chinazolin-2-yl, und - für den Fall, daß $n = 0$ - auch Naphthyl, Stilben-4-yl, Benzo[b]-furan-6-yl, Dibenzofuran-3-yl, Dibenzofuran-2-yl, Chinoxalin-5-yl, Chinazolin-6-yl oder 2H-Benzotriazol-5-yl
- 25 und

n O, 1 oder 2 bedeuten, wobei die Substituenten X, Y, Q und die übrigen cyclischen Reste durch für Weißtöner übliche nicht-chromophore Substituenten weiter substituiert sein können.

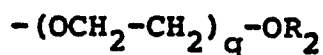
- 5 2. Fluoreszenz-Farbstoffe nach Anspruch 1, worin n 0 oder 1 bedeutet.

3. Fluoreszenz-Farbstoffe nach Anspruch 1 der Formel

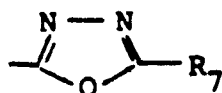
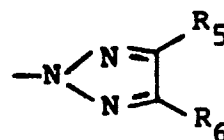
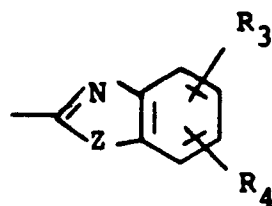


worin

- 10 X₁ und Y₁ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-Alkylamino, Morpholino, Piperidino, gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy oder Chlor substituiertes Phenylamino oder einen Rest der Formel



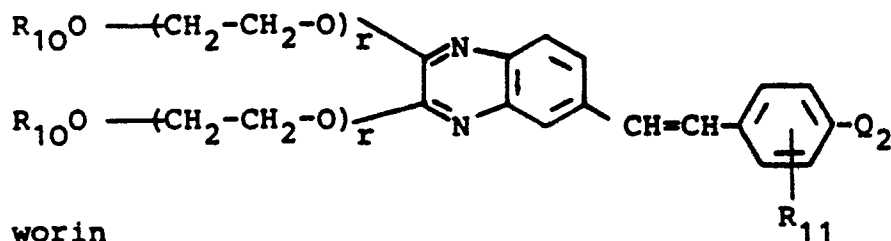
- 15 R₁ Wasserstoff, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder Cyano,
 R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl oder Phenyl,
 q eine ganze Zahl von 0 bis 7 und
 Q₁ Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder einen Rest der Formel
- 20



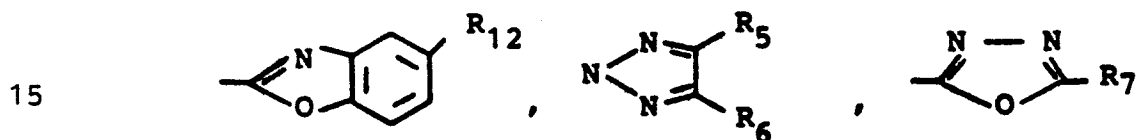
- 5 R_3 Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Cyan oder Carboxy oder zusammen mit R_4 einen gegebenenfalls durch 1 bis 4 Methylgruppen substituierten ankondensierten 1-Cyclopenteno-, 1-Cyclohexeno- oder Benzoring,
- 10 R_4 Wasserstoff, Chlor oder Methyl oder zusammen mit R_3 einen gegebenenfalls durch 1 bis 4 Methylgruppen substituierten ankondensierten 1-Cyclopenteno-, 1-Cyclohexeno- oder Benzoring,
- 15 R_5 C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl oder Styryl oder zusammen mit R_6 einen gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Chlor substituierten ankondensierten Benzoring oder ankondensiertes Naphtho,
- 20 R_6 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl oder zusammen mit R_5 einen gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Chlor substituierten ankondensierten Benzoring oder ankondensiertes Naphtho,
- R_7 gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Cyan oder Chlor substituiertes Phenyl, Styrol, Biphenylyl oder Naphthyl,

- R_8 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Cyan oder einen gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Cyan oder Chlor substituierten Benzoxazol-2-yl-Rest,
- 5 Z O, S oder NR_9 und
- R_9 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Acetyl, Benzoyl, Benzyl oder Phenyl bedeuten.

4. Fluoreszenz-Farbstoffe nach Anspruch 3 der Formel

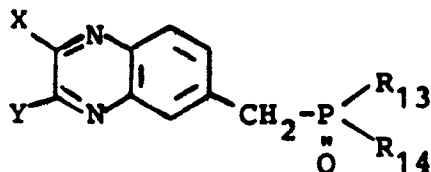


- 10 worin
- R_{10} C_1 - C_4 -Alkyl,
- R_{11} Wasserstoff oder Cyan,
- r eine ganze Zahl von 0 bis 2,
- Q_2 einen Rest der Formeln

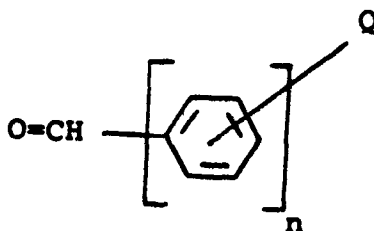


- R_{12} Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Cyan oder Carboxy bedeuten und
- R_5 , R_6 und R_7 die in Anspruch 3 genannte Bedeutung haben.

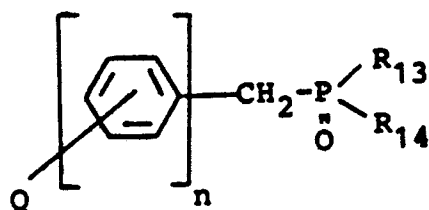
5. Verfahren zur Herstellung von Fluoreszenzfarbstoffen
gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ent-
weder eine Phosphono-Verbindung der Formel



- 5 worin
X und Y die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben,
der Benzolring weitere nicht-chromophore Sub-
stituenten aufweisen kann, und
R₁₃ und R₁₄ C₁-C₄-Alkoxy, C₅-C₆-Cycloalkoxy, Phenyl oder
10 Phenoxy bedeuten,
mit einem Aldehyd der Formel

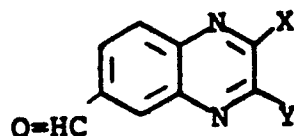


- worin
Y und n die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen
15 und der Benzolring weitere nicht-chromophore
Substituenten aufweisen kann, oder
eine Phosphono-Verbindung der Formel



worin

- Q, R₁₃, R₁₄ und n die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen und der Benzolring durch nicht-chromophore Substituenten substituiert sein kann,
- mit einem Aldehyd der Formel



worin

- X und Y die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und der Benzolring durch nicht-chromophore Substituenten substituiert sein kann,

in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart basischer Kondensationsmittel, kondensiert.

156. Verfahren zum Weißtönen von synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen organischen hochmolekularen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fluoreszenzfarbstoffe gemäß Anspruch 1 einsetzt.

7. Mit den Fluoreszenzfarbstoffen gemäß Anspruch 1 weißgetönte synthetische, halbsynthetische und natürliche organische hochmolekulare Materialien.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0000346
Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0253

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>FR - A - 2 206 951</u> (PFIZER INC) * Patentansprüche *	1	C 07 D 241/42 C 07 D 241/44 C 07 D 401/10 C 07 D 403/10 C 07 D 405/10 C 07 D 409/10 C 07 D 413/10 C 07 D 417/10 C 08 J 3/20 D 06 L 3/12
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 07 D 241/42 C 07 D 241/44 C 07 D 401/10 C 07 D 403/10 C 07 D 405/10 C 07 D 409/10 C 07 D 413/10 C 07 D 417/10 D 06 L 3/12
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	12-10-1978	GINESTET	