(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 973059 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
**PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG**
**PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC**

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 973059

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C09B 5/62
C07D221/18

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **12.01.1996**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **18.07.1997**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **18.07.1997**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **12.01.1996 PCT/EP1996/000117**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

20.01.1995 DE 19501737

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **BASF Aktiengesellschaft,** 67056 Ludwigshafen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Böhm, Arno,** Germany, SAKSA, (DE)
2 • **Helfer, Willi,** Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Kolster Oy Ab,** Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Menetelmä peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidien valmistamiseksi ja p uhdistamiseksi**

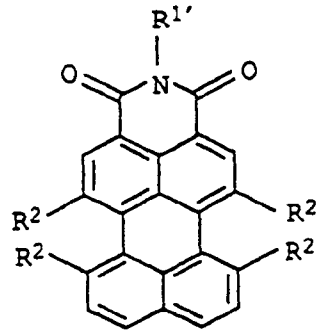
**Förfarande för framställning och rening av perylen-3,4-dikarboxylsyrai mider**

**Menetelmä peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidien valmistamiseksi ja puhdistamiseksi**

Tämä keksintö koskee uutta menetelmää peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidien valmistamiseksi antamalla peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihapon tai vastaavien anhydridien reagoida primaarisen amiinin kanssa.

Keksintö koskee lisäksi uutta menetelmää peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidien puhdistamiseksi, jotka on saatu aikaan antamalla peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihapon tai vastaavien anhydridien reagoida primaarisen amiinin kanssa.

Lisäksi keksintö koskee vielä uusia peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidejä, joilla on yleinen kaava Ia,



Ia

jossa muuttujilla on seuraavat merkitykset:

$R^{1'}$ on $C_{14-30}$-alkyyliryhmä, jonka hiiliketju voi olla yhden tai useamman ryhmän -O-, -S-, $-NR^3-$, -CO- ja/tai $-SO_2-$ katkaisema ja joka voi olla karboksyyli-, sulfo-, hydroksyyli-, syaani- tai $C_{1-6}$-alkoksyyliryhmällä tai typpiatomin kautta sitoutuneella, 5 - 7-jäsenisellä, heterosyklisellä ryhmällä, joka voi sisältää muitakin heteroatomeja ja olla aromaattinen, mono- tai polysubstituoitu, jossa yhteydessä

$R^3$ tarkoittaa vetyä tai $C_{1-6}$-alkyyliryhmää;

$C_{5-8}$-sykloalkyyliryhmä, jonka hiilirunko voi olla yhden tai useamman ryhmän -O-, -S- ja/tai $-NR^3-$ katkaisema;

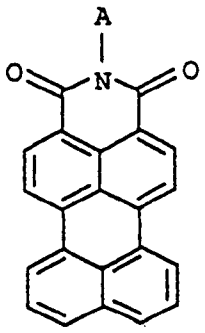
fenyyliryhmä, joka voi sisältää ainakin kummassakin orto-asemassa $C_{1-4}$-alkyyli- tai metoksyylisubstituentin tai olla $C_{5-18}$-alkyyliryhmällä, $C_{2-6}$-alkoksyyliryhmällä, halogeenilla, hydroksyyliryhmällä, syaaniryhmällä, karboksyyliryhmällä, ryhmällä -CONHR$^4$, ryhmällä -NHCOR$^4$ ja/tai aryyli- tai heteroaryyliatsoryhmällä, joista kumpikin voi olla $C_{1-10}$-alkyyli-, $C_{1-6}$-alkoksyyli-, halogeeni-, hydroksyyli-, syaani- tai karboksyylisubstituoitu, mono- tai polysubstituoitu, jossa yhteydessä

R$^4$ tarkoittaa vetyä; $C_{1-18}$-alkyyliryhmää; aryyli- tai heteroaryyliryhmää, joista kumpikin voi olla $C_{1-6}$-alkyyli-, $C_{1-6}$-alkoksyyli-, halogeeni-, hydroksyyli- tai syaanisubstituoitu;

naftyyli- tai heteroaryyliryhmä, joista kumpikin voi olla fenyyliryhmän yhteydessä mainituilla ryhmillä substituoitu, jolloin $C_{1-4}$-alkyyli- ja $C_{1-6}$-alkoksyylisubstituentit voivat sijaita missä tahansa asemassa rengassysteemissä;

kukin R$^2$ on itsenäisesti vety; halogeeni; $C_{1-18}$-alkyyliryhmä; aryylioksi-, aryylitio-, heteroaryylioksi- tai heteroaryylitioryhmä, joista kukin voi olla $C_{1-10}$-alkyyli-, $C_{1-6}$-alkoksyyli-, syaani- tai karboksyylisubstituoitu.

Peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidit, jotka vastaavat kaavaa

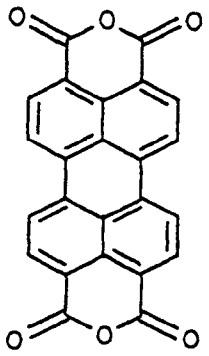



(A = vety tai orgaaninen ryhmä)

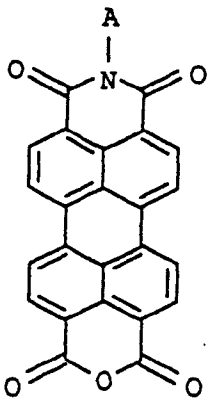
soveltuvat, kuten tunnettua, välituotteiksi pigmenttilisäaineiden, fluoresenssiväriaineiden ja fluoresenssipigment-

tien valmistukseen [julkaisematon DE-patenttihakemus 4 325 247; EP-hakemusjulkaisu 596 292, Chimia 48 (1994) 503 - 505].

Substituoimattoman peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidin (A = H) lisäksi on tätä ennen tunnettu joitakin harvoja N-alkyyli- ja N-fenyylisubstituoituja peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidejä (A = metyyli, etyyli, n-propyyli, n-butyyli, isobutyyli, n-pentyyli, n-heksyyli, n-oktyyli, n-dodekyyli, fenyyli, 4-tolyyli, 4-anisyyli, 2,5-di-t-butyylifenyyli), joita valmistetaan työläillä monivaiheisilla menetelmillä peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappodianhydridistä



vastaavanperyleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappoimidianhydridin



kautta enimmäkseen epätyydyttävin saannoin ja puhtaudeltaan sellaisina, että ne ovat edellyttäneet kalliita puhdistusmenetelmiä (uutto, pylväskromatografia).

Esimerkiksi substituoimaton peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidi ja N-alkyylisubstituoituja peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidejä saadaan aikaan dekarboksyloimalla imidianhydridit emäksellä lämpötilassa 220 °C tai sen yläpuolella korotetussa paineessa (reaktioaika 18 h) [DE-patenttijulkaisu 486 491; Bulletin of the Chemical Society of Japan 54 (1981) 1575 - 1576; EP-hakemusjulkaisu 596 292). Tämä menetelmä soveltuu kuitenkin vain emäksiä kestäville alifaattisille imideille.

N-fenyyli-, tolyyli- ja anisyylisubstituoitujen (samoin kuin N-metyyli- ja etyylisubstituoitujen) peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidien valmistamiseksi aluksi valmistettu substituoimaton peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidi sulfonoidaan rikkihapolla ja muunnetaan sen jälkeen kaliumhydroksidilla sulfonoiduksi anhydridiksi, joka muunnetaan sitten asianmukaisella primaarisella amiinilla sulfonoiduksi N-substituoiduksi imidiksi, joka lopuksi desulfonoidaan rikkihapolla halutuksi peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidiksi [Bulletin of the Chemical Society of Japan 52 (1979) 1723 - 1726; Shikizai Kyokaishi 49 (1976) 29 - 34, jota vastaa Chemical Abstracts 85, 209285]. Tämä menetelmä on hyvin tarkka ja sitä voidaan soveltaa vain rikkihappoa kestäviin imideihin.

Lisäksi julkaisussa Chimia 48 (1994) 502 - 505 on vielä mainittu, että N-(2,5-di-t-butyylifenyyli)peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidi voidaan saada aikaan kondensoimalla peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappodianhydridi 2,5-di-t-butyylianiliinin kanssa veden ollessa läsnä. Tämäkin reaktio tuottaa imidiä kuitenkin vain 50 %:n saannolla, ja sitä paitsi vain kohtuullisessa määrin steerisesti estyneiden amiinien voidaan antaa reagoida tällä tavalla.

Keksinnön perustana oli päämäärä tarjota käytettäväksi yksinkertainen ja taloudellinen menetelmä, joka mahdollistaa minkä tahansa peryleeni-3,4-dikarboksyylihappo-

imidin valmistamisen hyvällä saannolla. Toinen päämäärä oli kehittää yksinkertainen ja halpa puhdistusmenetelmä, jota voidaan tarvittaessa soveltaa valmistettuihin imideihin halutun (arvo-) yhdisteen pitoisuuden kohottamiseksi.

Sen mukaisesti keksittiin menetelmä peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidien valmistamiseksi antamalla peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihapon tai vastaavien anhydridien reagoida primaarisen amiinin kanssa, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että reaktio toteutetaan emäksisen tertiaarisen typpiyhdisteen ollessa läsnä liuotteena ja siirtymämetallin tai siirtymämetallisuolan ollessa läsnä katalyyttinä.

Lisäksi keksittiin menetelmä peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidien puhdistamiseksi, jotka on saatu aikaan antamalla peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihapon tai vastaavien anhydridien reagoida primaarisen amiinin kanssa, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että raakatuotteita kuumennetaan ensin N-metyylipyrrolidonissa ja muodostuneet N-metyylipyrrolidoniadditiotuotteet käsitellään sitten orgaanisen laimennusaineen läsnä ollessa emäksellä ja sen jälkeen eristetyt tuotteet haluttaessa käsitellään lisäksi vesipitoisella hapolla.

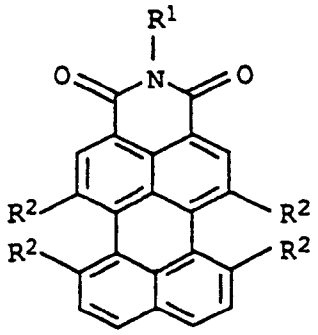
Lisäksi keksittiin menetelmä peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidien valmistamiseksi puhtaina, jossa menetelmässä valmistusmenetelmään yhdistetään edellä kuvattu puhdistusmenetelmä.

Lisäksi keksittiin vielä peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidit, jotka vastaavat alussa esitettyä kaavaa Ia.

Edulliset peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidit Ia ilmenevät alipatenttivaatimuksista.

Keksinnön mukainen menetelmä soveltuu minkä tahansa tahansa sellaisen peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidin valmistamiseen, joka ei sisällä substituentteja 9- eikä 10-asemassa. Voidaan esimerkiksi valmistaa edullisella

tavalla peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidejä, joilla on yleinen kaava I,



I

jossa muuttujilla on seuraavat merkitykset:

$R^1$ on vety;

$C_{1-30}$-alkyyliryhmä, jonka hiiliketju voi olla yhden tai useamman ryhmän -O-, -S-, -$NR^3$-, -CO- ja/tai -$SO_2$- katkaisema ja joka voi olla karboksyyli-, sulfo-, hydroksyyli-, syaani- tai $C_{1-6}$-alkoksyyliryhmällä tai typpiatomin kautta sitoutuneella, 5 - 7-jäsenisellä, heterosyklisellä ryhmällä, joka voi sisältää muitakin heteroatomeja ja olla aromaattinen, mono- tai polysubstituoitu, jossa yhteydessä

$R^3$ tarkoittaa vetyä tai $C_{1-6}$-alkyyliryhmää;

$C_{5-8}$-sykloalkyyliryhmä, jonka hiilirunko voi olla yhden tai useamman ryhmän -O-, -S- ja/tai -$NR^3$- katkaisema;

aryyli- tai heteroaryyliryhmä, joista kumpikin voi olla $C_{1-18}$-alkyyliryhmällä, $C_{1-6}$-alkoksyyliryhmällä, halogeenilla, hydroksyyliryhmällä, syaaniryhmällä, karboksyyliryhmällä, ryhmällä -$CONHR^4$, ryhmällä -$NHCOR^4$ tai aryyli- ja/tai heteroaryyliatsoryhmällä, joista kumpikin voi olla $C_{1-10}$-alkyyli-, $C_{1-6}$-alkoksyyli-, halogeeni-, hydroksyyli-, syaani- tai karboksyylisubstituoitu, mono- tai polysubstituoitu, jossa yhteydessä

$R^4$ tarkoittaa vetyä; $C_{1-18}$-alkyyliryhmää; aryyli- tai heteroaryyliryhmää, joista kumpikin voi olla $C_{1-6}$-alkyyli-, $C_{1-6}$-alkoksyyli-, halogeeni-, hydroksyyli- tai syaanisubstituoitu;

kukin $R^2$ on itsenäisesti vety; halogeeni; $C_{1-18}$-alkyyliryhmä; aryylioksi-, aryylitio-, heteroaryylioksi- tai heteroaryylitioryhmä, joista kukin voi olla $C_{1-10}$-alkyyli-, $C_{1-6}$-alkoksyyli-, syaani- tai karboksyylisubstituoitu.

Erityisen tärkeä keksinnön mukainen menetelmä on uusien, alussa määriteltyjen ja alipatenttivaatimuksista ilmenevien, edullisten peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidien Ia valmistusta ajatellen.

Esimerkiksi amiinien, jotka sisältävät pitkähköjä alkyyliketjuja (yleensä yli 12 C-atomia sisältäviä) ja jotka tunnetuissa menetelmissä käytettävissä vesipitoisissa reaktioväliaineissa johtaisivat imidien liukenematto-muuteen, amiinien, jotka sisältävät muunnettuja ja/tai substituoituja alkyyliketjuja ja myös aromaattisia ryhmiä ja jotka eivät olisi stabiileja tähän saakka käytetyissä reaktio-olosuhteissa (voimakkaasti emäksisissä tai happamissa olosuhteissa), ja ennen kaikkea myös steerisesti estyneiden aromaattisten amiinien, erityisesti o,o'-disubstituoitujen aniliinien, joita myöskään ei tunnettujen menetelmien mukaisesti voida käyttää, voidaan ongelmitta antaa reagoida asianmukaisten peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappojen tai niiden anhydridien kanssa, erityisesti dianhydridien kanssa, jotka sisältävät $R^2$-substituentteja.

Kaikki kaavoissa I ja Ia esiintyvät alkyyliryhmät voivat olla paitsi suoraketjuisia myös haarautuneita. Substituoidut aromaattiset ryhmät voivat yleensä sisältää korkeintaan 3, edullisesti 1 tai 2, mainitunlaista substituenttia.

Esimerkkeinä sopivista $R^1$- ja $R^2$-ryhmistä (tai niiden substituenteista) mainittakoon erikseen
metyyli, etyyli, propyyli, isopropyyli, butyyli, isobutyyli, s-butyyli, t-butyyli, pentyyli, isopentyyli, neopentyyli, t-pentyyli, heksyyli, 2-metyylipentyyli, heptyyli, 1-etyylipentyyli, oktyyli, 2-etyyliheksyyli, iso-oktyyli,

nonyyli, isononyyli, dekyyli, isodekyyli, undekyyli, dodekyyli, tridekyyli, isotridekyyli, tetradekyyli, pentadekyyli, heksadekyyli, heptadekyyli, oktadekyyli, nonadekyyli ja eikosyyli (edellä käytetyt nimitykset iso-oktyyli, isononyyli, isodekyyli ja isotridekyyli ovat triviaalinimiä ja ovat peräisin oksosynteesillä saatavista alkoholeista; ks. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. painos, osa 7, s. 215 - 217 ja osa 11, s. 435 ja 436); 2-metoksietyyli, 2-etoksietyyli, 2-propoksietyyli, 2-isopropoksietyyli, 2-butoksietyyli, 2- ja 3-metoksipropyyli, 2- ja 3-etoksipropyyli, 2- ja 3-propoksipropyyli, 2- ja 3-butoksipropyyli, 2- ja 4-metoksibutyyli, 2- ja 4-etoksibutyyli, 2- ja 4-propoksibutyyli, 3,6-dioksaheptyyli, 3,6-dioksaoktyyli, 4,8-dioksanonyyli, 3,7-dioksaoktyyli, 3,7-dioksanonyyli, 4,7-dioksaoktyyli, 4,7-dioksanonyyli, 2- ja 4-butoksibutyyli, 4,8-dioksadekyyli, 3,6,9-trioksadekyyli, 3,6,9-trioksaundekyyli, 3,6,9-trioksadodekyyli, 3,6,9,12-tetraoksatridekyyli ja 3,6,9,12-tetraoksatetradekyyli; 2-metyylitioetyyli, 2-etyylitioetyyli, 2-propyylitioetyyli, 2-isopropyylitioetyyli, 2-butyylitioetyyli, 2- ja 3-metyylitiopropyyli, 2- ja 3-etyylitiopropyyli, 2- ja 3-propyylitiopropyyli, 2- ja 3-butyylitiopropyyli, 2- ja 4-metyylitiobutyyli, 2- ja 4-etyylitiobutyyli, 2- ja 4-propyylitiobutyyli, 3,6-ditiaheptyyli, 3,6-ditiaoktyyli, 4,8-ditianonyyli, 3,7-ditiaoktyyli, 3,7-ditianonyyli, 4,7-ditiaoktyyli, 4,7-ditianonyyli, 2- ja 4-butyylitiobutyyli, 4,8-ditiadekyyli, 3,6,9-tritiadekyyli, 3,6,9-tritiaundekyyli, 3,6,9-tritiadodekyyli, 3,6,9,12-tetratiatridekyyli ja 3,6,9,12-tetratiatetradekyyli;

2-monometyyli- ja 2-monoetyyliaminoetyyli, 2-dimetyyliaminoetyyli, 2- ja 3-dimetyyliaminopropyyli, 3-monoisopropyyliaminopropyyli, 2- ja 4-monopropyyliaminobutyyli, 2- ja 4-dimetyyliaminobutyyli, 6-metyyli-3,6-diatsaheptyyli, 3,6-dimetyyli-3,6-diatsaheptyyli, 3,6-diatsaoktyyli, 3,6-dimetyyli-3,6-diatsaoktyyli,9-metyyli-3,6,9-triatsadekyy-

li, 3,6,9-trimetyyli-3,6,9-triatsadekyyli, 3,6,9-triatsaundekyyli, 3,6,9-trimetyyli-3,6,9-triatsaundekyyli, 12-metyyli-3,6,9,12-tetra-atsatridekyyli ja 2,6,9,12-tetrametyyli-3,6,9,12-tetra-atsatridekyyli;

propan-2-on-1-yyli, butan-3-on-1-yyli, butan-3-on-2-yyli ja 2-etyylipentan-3-on-1-yyli;

2-metyylisulfonyylietyyli, 2-etyylisulfonyylietyyli, 2-propyylisulfonyylietyyli, 2-isopropyylisulfonyylietyyli, 2-butyylisulfonyylietyyli, 2- ja 3-metyylisulfonyylipropyyli, 2- ja 3-etyylisulfonyylipropyyli, 2- ja 3-propyylisulfonyylipropyyli, 2- ja 3-butyylisulfonyylipropyyli, 2- ja 4-metyylisulfonyylibutyyli, 2- ja 4-etyylisulfonyylibupyyli, 2- ja 4-propyylisulfonyylibutyyli ja 4-butyylisulfonyylibutyyli;

karboksimetyyli, 2-karboksietyyli, 3-karboksipropyyli, 4-karboksibutyyli, 5-karboksipentyyli, 6-karboksiheksyyli, 8-karboksioktyyli, 10-karboksidekyyli, 12-karboksidodekyyli ja 14-karboksitetradekyyli;

sulfometyyli, 2-sulfoetyyli, 3-sulfopropyyli, 4-sulfobutyyli, 5-sulfopentyyli, 6-sulfoheksyyli, 8-sulfo-oktyyli, 10-sulfodekyyli, 12-sulfododekyyli ja 14-sulfotetradekyyli;

2-hydroksietyyli, 2-hydroksipropyyli, 1-hydroksiprop-2-yyli, 2- ja 4-hydroksibutyyli, 1-hydroksibut-2-yyli, 8-hydroksi-4-oksaoktyyli, 2-syaanietyyli, 3-syaanipropyyli, 2-metyyli-3-etyyli-3-syaanipropyyli, 7-syaani-7-etyyliheptyyli ja 4-metyyli-7-metyyli-7-syaaniheptyyli;

metoksyyli, etoksyyli, propoksyyli, isopropoksyyli, butoksyyli, isobutoksyyli, s-butoksyyli, t-butoksyyli, pentoksyyli, isopentoksyyli, neopentoksyyli, t-pentoksyyli ja heksoksyyli;

karbamoyyli, metyyliaminokarbonyyli, etyyliaminokarbonyyli, propyyliaminokarbonyyli, butyyliaminokarbonyyli, pentyyliaminokarbonyyli, heksyyliaminokarbonyyli, heptyyli-

aminokarbonyyli, oktyyliaminokarbonyyli, nonyyliaminokarbonyyli, dekyyliaminokarbonyyli ja fenyyliaminokarbonyyli; formyyliamino, asetyyliamino, propionyyliamino ja bentsoyyliamino;
kloori, bromi ja jodi;
fenyyliatso, 2-naftyyliatso, 2-pyridyyliatso ja 2-pyrimidyyliatso;
syklopentyyli, sykloheksyyli, sykloheptyyli, syklo-oktyyli, 2-dioksanyyli, 4-morfolinyyli, 2- ja 3-tetrahydrofuryyli, 1-, 2- ja 3-pyrrolidinyyli ja 1-, 2-, 3- ja 4-piperidyyli;
fenyyli, 2-naftyyli, 2- ja 3-pyrrolyyli, 2-, 3- ja 4-pyridyyli, 2-, 4- ja 5-pyrimidyyli, 3-, 4- ja 5-pyratsolyyli, 2-, 4- ja 5-imidatsolyyli, 2-, 4- ja 5-tiatsolyyli, 3-(1,2,4-triatsyyli), 2-(1,3,5-triatsyyli), 6-kinaldyyli, 3-, 5-, 6- ja 8-kinolinyyli, 2-bentsoksatsolyyli, 2-bentsotiatsolyyli, 5-bentsotiadiatsolyyli, 2- ja 5-bentsimidatsolyyli ja 1- ja 5-isokinolyyli;
2-, 3- ja 4-metyylifenyyli, 2,4-, 3,5- ja 2,6-dimetyylifenyyli, 2,4,6-trimetyylifenyyli, 2-, 3- ja 4-etyylifenyyli, 2,4-, 3,5- ja 2,6-dietyylifenyyli, 2,4,6-trietyylifenyyli, 2-, 3- ja 4-propyylifenyyli, 2,4-, 3,5- ja 2,6-dipropyylifenyyli, 2,4,6-tripropyylifenyyli, 2-, 3- ja 4-isopropyylifenyyli, 2,4-, 3,5- ja 2,6-di-isopropyylifenyyli, 2,4,6-tri-isopropyylifenyyli, 2-, 3- ja 4-butyylifenyyli, 2,4-, 3,5- ja 2,6-dibutyylifenyyli, 2,4,6-tributyylifenyyli, 2-, 3- ja 4-isobutyylifenyyli, 2,4-, 3,5- ja 2,6-di-isobutyylifenyyli, 2,4,6-tri-isobutyylifenyyli, 2-, 3- ja 4-s-butyylifenyyli, 2,4-, 3,5- ja 2,6-di-s-butyylifenyyli, 2,4,6-tri-s-butyylifenyyli; 2-, 3- ja 4-metoksifenyyli, 2,4-, 3,5- ja 2,6-dimetoksifenyyli, 2,4,6-trimetoksifenyyli, 2-, 3- ja 4-etoksifenyyli, 2,4-, 3,5- ja 2,6-dietoksifenyyli, 2,4,6-trietoksifenyyli, 2-, 3- ja 4-propoksifenyyli, 2,4-, 3,5- ja 2,6-dipropoksifenyyli, 2-, 3- ja 4-isopropoksifenyyli, 2,4- ja 2,6-di-isopropoksifenyyli ja

2-, 3- ja 4-butoksifenyyli; 2-, 3- ja 4-kloorifenyyli ja 2,4-, 3,5- ja 2,6-dikloorifenyyli; 2-, 3- ja 4-hydroksifenyyli ja 2,4-, 3,5- ja 2,6-dihydroksifenyyli; 2-, 3- ja 4-syaanifenyyli; 3- ja 4-karboksifenyyli; 3- ja 4-karboksamidofenyyli; 3- ja 4-(N-metyylikarboksiamido)fenyyli ja 3- ja 4-(N-etyylikarboksamido)fenyyli; 3- ja 4-asetyyliaminofenyyli, 3- ja 4-propionyyliaminofenyyli ja 3- ja 4-butyryyliaminofenyyli; 3- ja 4-(N-fenyyliamino)fenyyli, 3- ja 4-[N-(o-tolyyli)amino]fenyyli, 3- ja 4-[N-(m-tolyyli)amino]fenyyli ja 3- ja 4-[N-(p-tolyyli)amino]fenyyli; 3- ja 4-(2-pyridyyli)aminofenyyli, 3- ja 4-(3-pyridyyli)aminofenyyli, 3- ja 4-(4-pyridyyli)aminofenyyli, 3- ja 4-(2-pyrimidyyli)aminofenyyli ja 4-(4-pyrimidyyli)aminofenyyli; 4-fenyyliatsofenyyli, 4-(1-naftyyliatso)fenyyli, 4-(2-naftyyliatso)fenyyli, 4-(4-naftyyliatso)fenyyli, 4-(2-pyridyyliatso)fenyyli, 4-(3-pyridyyliatso)fenyyli, 4-(4-pyridyyliatso)fenyyli, 4-(2-pyrimidyyliatso)fenyyli, 4-(4-pyrimidyyliatso)fenyyli ja 4-(5-pyridyyliatso)fenyyli; fenoksyyli, fenyylitio, 2-naftoksyyli, 2-naftyylitio, 2-, 3- ja 4-pyridyylioksi, 2-, 3- ja 4-pyridyylitio, 2-, 4- ja 5-pyrimidyylioksi ja 2-, 4- ja 5-pyrimidyylitio.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidien valmistamiseksi käytetään aina lähtöaineina asianmukaisella tavalla substituoituja peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappoja tai niiden anhydridejä, erityisesti dianhydridejä, jotka puolestaan halogenoidaan ja joiden halogeeniatomit haluttaessa korvataan sen jälkeen aryylioksi-, aryylitio-, heteroaryylioksi-, heteroaryylitio- tai alkyyliryhmillä.

Erityisen kiinnostavia 1,7-disubstituoituja peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappoja tai niiden anhydridejä voidaan tällöin saada aikaan, kuten vanhemmissa DE-patenttihakemuksissa 19 547 209.8 ja 19 547 210.1 on kuvattu, monivaiheisella menetelmällä, jossa käytetään lähtöaineena 1,7-dibromiperyleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyyli-

happoa tai sen dianhydridiä, joka valmistetaan bromaamalla peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappo tai sen dianhydridi selektiivisesti 100-painoprosenttisessa rikkihapossa lämpötilassa 80 - 90 °C. 1,7-dibromiperyleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappo tai sen dianhydridi muunnetaan poolisen aproottisen liuotteen, kuten N-metyylipyrrolidonin, ja mahdollisesti imidointikatalyytin, esimerkiksi orgaanisen tai epäorgaanisen hapon tai siirtymämetallisuolan, läsnä ollessa primaarisella amiinilla vastaavaksi 1,7-dibromiperyleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappodi-imidiksi, jonka annetaan sen jälkeen reagoida joko inertin aproottisen liuotteen, kuten N-metyylipyrrolidonin, ja ei-nukleofiilisen tai vain lievästi nukleofiilisen emäksen, esimerkiksi natrium- tai kaliumkarbonaatin, läsnä ollessa aromaattisen alkoholin tai tioalkoholin kanssa tai aproottisen liuotteen, kuten tetrahydrofuraanin, katalyyttinä toimivan palladiumkompleksin ja kokatalyyttinä toimivan kuparisuolan sekä emäksen, esimerkiksi piperidiinin, läsnä ollessa 1-alkyynin kanssa. Viimeksi mainitussa tapauksessa saadaan aikaan 1,7-disubstituoitu peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappodi-imidi, joka sisältää $R^2$-substituentissaan tyydyttymättömiä sidoksia, jotka voidaan pelkistää vetykaasukehässä jälkisekoittamalla tai katalyyttisesti vedyllä. Viimeisessä reaktiovaiheessa joko 1,7-diaryylioksi-, diaryylitio- tai dialkyylitiosubstituoitu peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappodi-imidi sitten saippuoidaan poolisen proottisen liuotteen, kuten isopropanolin, ja emäksen, esimerkiksi kalium- tai natriumhydroksidin, läsnä ollessa 1,7-disubstituoiduksi peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihapoksi tai sen dianhydridiksi.

Keksinnön mukaisessa valmistusmenetelmässä peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappojen tai niiden anhydridien, erityisesti dianhydridien, annetaan reagoida haluttujen primaaristen amiinien (ennen kaikkea $R^1$-$NH_2$:n) kanssa emäksisen tertiaarisen typpiyhdisteen ollessa läsnä liuot-

teena ja siirtymämetallin tai siirtymämetallisuolan ollessa läsnä katalyyttinä.

Tällöin tapahtuu sekä toispuolinen kondensaatioreaktio (imidaatioreaktio) että toispuolinen dekarboksyloitumisreaktio.

Liuotteiksi soveltuvat erityisesti sellaiset tertiaariset typpiyhdisteet, joiden sulamislämpötila on huoneenlämpötilaa alempi, koska se helpottaa reaktioseoksen loppukäsittelyä ja liuotteen takaisinsaantia.

Esimerkkejä sopivista emäksistä ovat sykliset imidit, kuten N-metyylipyrrolidoni, tertiaariset alifaattiset amiinit $NR_3$, joiden alkyyliryhmät R sisältävät 4 - 8 C-atomia, kuten triheksyyliamiini, ja ennen kaikkea aromaattiset heterosykliset yhdisteet, kuten kinaldiini, isokinoliini ja erityisesti kinoliini.

Liuotteen määrä ei ole sinänsä ratkaiseva; tavallisesti liuotetta käytetään 2 - 20 kg, edullisesti 6 - 12 kg, kutakin kilogrammaa kohden peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappodianhydridiä.

Katalyyteiksi soveltuvat varsinkin siirtymämetallit rauta ja ennen kaikkea sinkki ja kupari sekä erityisesti myös niiden epäorgaaniset ja orgaaniset suolat, joita käytetään edullisesti vedettömässä muodossa.

Esimerkkejä edullisista suoloista ovat kupari(I)oksidi, kupari(II)oksidi, kupari(I)kloridi, kupari(II)asetaatti, sinkkiasetaatti ja sinkkipropionaatti.

Luonnollisesti voidaan käyttää myös mainittujen katalyyttien seoksia.

Katalyyttiä käytetään yleensä 5 - 80 paino-% peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappodianhydridinmäärästä. Edullinen määrä on kupariyhdisteiden tapauksessa 10 - 25 paino-% ja sinkkisuolojen tapauksessa 40 - 60 paino-% anhydridin määrästä.

Primaarisina amiineina voidaan keksinnön mukaisessa menetelmässä käyttää mitä tahansa reaktiolämpötilassa sta-

biileja primaarisia amiineja, edullisesti sellaisia, joiden kiehumislämpötila on reaktiopaineessa korkeampi kuin reaktiolämpötila.

Reaktiolämpötila on yleensä 120 - 250 °C, erityisesti 170 - 235 °C. Työskenneltäessä on suositeltavaa käyttää suojakaasukehää (esim. typpeä).

Keksinnön mukainen valmistusprosessi voidaan toteuttaa normaalipaineessa tai ylipaineessa, joka on tavallisesti korkeintaan 10 baaria. Työskentely korotetussa paineessa on tarkoituksenmukaista ennen kaikkea silloin, kun käytetään haihtuvia amiineja (ts. amiineja, joiden kiehumislämpötila on noin 180 °C tai sitä alempi).

Amiini- ja anhydridilähtöaineen moolisuhde on tavallisesti 0,8:1 - 6:1. Toteutettaessa reaktio ilman painetta (ts. normaalipaineessa) suhde on edullisesti 0,8:1 - 1,2:1, toteutettaessa se korotetussa paineessa suhde on erityisesti 2:1 - 4:1.

Keksinnön mukainen reaktio menee tavallisesti loppuun 2 - 30 h:ssa, pääasiallisesti 3 - 12 h:ssa.

Toteutettaessa reaktio ilman painetta on prosessiteknisistä syistä tarkoituksenmukaista menetellä seuraavasti:

Peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappo ja katalyytti sekoitetaan osaan (esim. noin puoleen) liuotemäärästä ja laitetaan valmiiksi laitteistoon, joka huuhdotaan typellä (noin 15 min), seos kuumennetaan reaktiolämpötilaan sekoittaen sitä samalla ja siihen lisätään noin 2 - 6 h:n aikana pisaroittain primaarinen amiini liuotettuna loppuosaan liuotteesta. Reaktiolämpötilassa jälkisekoituksen (tavallisesti noin 0,5 - 8 h) jälkeen reaktioseos jäähdytetään lämpötilaan 120 - 140 °C ja suodatetaan kyseisessä lämpötilassa yhä reagoimattoman anhydridin ja suurimman osan katalyytistä poistamiseksi.

Seuraava (raaka)tuotteiden (peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidin, joka sisältää epäpuhtautena vaihtelevia

määriä di-imidiä) eristys huoneenlämpötilaan jäähdytetystä suodoksesta voidaan tehdä tavanomaisella tavalla erottamalla, mahdollisesti täydellisen saostumisen saavuttamiseksi tehdyn primaarisen alkoholin (kuten metanolin) lisäyksen jälkeen, saostuneet tuotteet suodattamalla ja pesemällä ja kuivaamalla ne.

Valmistettaessa sellaisia peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidejä, jotka eivät noin lämpötilassa 140 °C ja sen alapuolella enää ole käytettävään liuotteeseen liukenevia [esimerkkinä N-(4-fenyyliatsofenyyli)peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidi], on tarkoituksenmukaista erottaa kyseiset imidit suodattamalla mainitussa lämpötilassa, pestä suodatuskakku edullisesti kuumalla (myös noin 130-°C:isella) liuotteella ja metanolilla ja keittää sitä laimeassa epäorgaanisessa hapossa (esim. 10 - 15-painoprosenttisessa suolahapossa) noin 0,5 - 1 h katalyytin poistamiseksi täydellisesti. Sen jälkeen imidit voidaan eristää, kuten tavanomaista, suodattamalla jäähdytetty seos, pesemällä suodatuskakkua vedellä, kunnes poistuva pesuvesi neutraalia ja suolatonta, ja kuivaamalla se.

Halutun yhdisteen pitoisuus on tällä tavalla käsitellyissä tuotteissa yleensä jo niin korkea (yli 95 %), että lisäpuhdistus ei ole tarpeen.

Toteutettaessa reaktio korotetussa paineessa on prosessiteknisistä syistä tarkoituksenmukaista menetellä siten, että peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappo, katalyytti ja primaarinen amiini sekoitetaan koko liuotemäärään ja laitetaan valmiiksi painelaitteistoon, joka huuhdotaan typellä (noin 15 min) ja suljetaan sitten, typen paine säädetään yleensä 1 - 2 baariksi ja sen jälkeen seos kuumennetaan reaktiolämpötilaan sekoittaen sitä samalla ja pidetään kyseisessä lämpötilassa noin 6 - 8 h. Tavallisesti lämpötilaan 120 - 140 °C jäähdytyksen ja paineen poiston jälkeen reaktioseos loppukäsitellään edellä kuvatulla tavalla.

Mikäli keksinnön mukaisella menetelmällä saatavat (raaka)tuotteet eivät täytä asetettuja puhtausvaatimuksia (yleensä saadaan tuotteita, joissa halutun yhdisteen pitoisuus on vähintään 80 %), ne voidaan vielä puhdistaa keksinnön mukaisella puhdistusmenetelmällä.

Keksinnön mukaisessa puhdistusmenetelmässä peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidiraakatuotteet muunnetaan ensin N-metyylipyrrolidonissa (lyhyesti NMP) kuumentamalla NMP-additiotuotteiksi. Mikäli imidin valmistuksessa jo käytettiin liuotteena NMP:tä, voidaan tämä vaihe luonnollisesti jättää pois.

NMP-additiotuotteet puhdistetaan sen jälkeen emäskäsittelyllä. Sitä voi haluttaessa seurata vielä jälkikäsittely hapolla.

Keksinnön mukaisen puhdistusmenetelmän ensimmäisessä vaiheessa, NMP-additiotuotteiden muodostuksessa, menetellään siten, että kuivattu raakatuote kuumennetaan 3 - 10-kertaisessa määrässä (massaan perustuen), edullisesti 5,5 - 6,5-kertaisessa määrässä, NMP:tä ja samalla sekoittaen noin lämpötilaan 140 - 200 °C, edullisesti lämpötilaan 160 - 180 °C, erityisen edullisesti lämpötilaan 165 - 170 °C, ja pidetään kyseisessä lämpötilassa tavallisesti 10 - 60 min, erityisesti 15 - 30 min. Tämä käsittely tehdään edullisesti suojakaasun (esim. typen) alla.

Sen jälkeen seos on tarkoituksenmukaista jäähdyttää, edullisesti samalla hitaasti sekoittaen, ensin noin lämpötilaan 50 - 55 °C ja sitten ilman sekoitusta huoneenlämpötilaan.

NMP-additiotuote voidaan sitten eristää tavanomaisella tavalla erottamalla se suodattamalla, pesemällä se (edullisesti ensin NMP:n ja vesiliukoisen alkoholin, kuten etanolin, seoksella ja sitten laimealla suolahapolla ja lopuksi vedellä) ja haluttaessa kuivaamalla se.

Keksinnön mukaisen puhdistusmenetelmän toinen vaihe, NMP-additiotuotteeen käsittely emäksellä, toteutetaan edullisesti orgaanisen reaktioväliaineen ollessa läsnä.

Orgaanisiksi laimennusaineiksi soveltuvat inerttien aromaattisten liuotteiden, kuten tolueenin ja ksyleenin, ohella edullisesti alkoholit, jotka voivat olla yhden- tai monenarvoisia, esimerkiksi aromaattiset alkoholit, kuten fenoli ja bentsyylialkoholi, ja alifaattiset alkoholit, sekä glykolit ja glykolieetteri, kuten eteeniglykoli, trimetyleeniglykoli ja butyyliglykoli (eteeniglykolin monobutyylieetteri), että erityisesti $C_{2-6}$-alkoholit, kuten etanoli, propanoli, butanoli, pentanoli ja heksanoli, jotka voivat olla myös haarautuneita, kuten edullisesti isopropanoli.

Laimennusainetta käytetään yleensä 40 - 200 kg, erityisesti 80 - 120 kg, kutakin kilogrammaa kohden NMP-additiotuotetta.

Sopivia emäksiä ovat steerisesti estyneiden typpiemästen, kuten diatsabisykloundekeenin ja diatsabisyklo-[2.2.2]oktaanin, ohella ennen kaikkea alkalimetallihydroksidit, kuten natriumhydroksidi ja erityisesti kaliumhydroksidi, sekä sekundaaristen ja tertiaaristen alifaattisten (edullisesti 3 - 6 C-atomia sisältävien) alkoholien alkalimetallisuolat, kuten natrium-t-butylaatti ja erityisesti kalium-t-butylaatti.

Alkalimetallihydroksideja on tarkoituksenmukaista käyttää veden (esim. 40 - 50 paino-% alkalimetallihydroksidin määrästä) kanssa sekoitettuina.

Kutakin kilogrammaa kohden NMP-additiotuotetta käytetään tavallisesti 2 - 15 kg emästä, edullisesti 5 - 7 kg, erityisesti noin 6 kg, kuivaa alkalimetallihydroksidia tai 0,5 - 1,5 kg, erityisesti 0,7 - 1 kg, alkoholaattia tai typpiemästä.

Emäskäsittely on suositeltavaa tehdä korotetussa lämpötilassa. Käsittelylämpötila on yleensä 50 - 150 °C, edullisesti 60 - 120 °C.

Prosessiteknisesti menetellään sitä, että valmiina olevaan laimennusaineeseen lisätään NMP-additiotuote ja emäs ja seos kuumennetaan sitten käsittelylämpötilaan sekoittaen sitä samalla ja pidetään kyseisessä lämpötilassa noin 1 - 24 h, erityisesti 1 - 10 h.

Puhdistettu tuote voidaan eristää, kuten tavanomaista, erottamalla, mahdollisesti täydellisen saostumisen saavuttamiseksi tehdyn metanolin lisäyksen jälkeen, sakka suodattamalla ja pesemällä (edullisesti puhdistuksessa käytetyllä laimennusaineella, metanolilla ja vedellä) ja kuivaamalla se.

Haluttaessa voidaan tehdä lisäksi vielä happokäsittely, jossa kuivaamatonta suodatuskakkua sekoitetaan laimeassa epäorgaanisessa hapossa, esimerkiksi 4 - 6-painoprosenttisessa suolahapossa (noin 4 - 6 kg happoa kutakin kilogrammaa kohden suodatuskakkua).

Puhdistettu imidi voidaan sen jälkeen eristää, kuten tavanomaista, suodattamalla, vedellä pesemällä (kunnes poistuva pesuvesi on neutraalia) ja kuivaamalla.

Lisähappokäsittely on suositeltava erityisesti sellaisten kaavan I mukaisten peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidien tapauksessa, joissa $R^1$ on fenyyliryhmä tai $C_{1-4}$-alkyylisubstituoitu fenyyliryhmä ja $R^2$ on vety.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidien valmistamiseksi puhtaina keksinnön mukainen valmistusmenetelmään yhdistetään keksinnön mukainen puhdistusmenetelmä. Tällöin saadaan mitä tahansa peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidejäprosessiteknisesti yksinkertaisella ja taloudellisella tavalla erittäin puhtaina (puhtausaste tavallisesti yli 98 %) ja hyvillä saannoilla (yleensä 60 - 90 %).

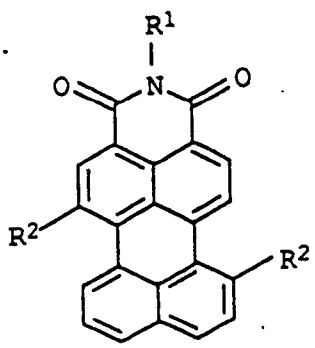
Keksinnön mukaiset uudet peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidit Ia (samoin kuin keksinnön mukaisesti valmistetut imidit I) soveltuvat edullisesti sekä pigmenttilisäaineiden esiasteiksi että pigmenteiksi tai fluoresenssiväriaineiksi. Niitä voidaan käyttää erityisesti suurimolekyylisten orgaanisten materiaalien sekä myös orgaanisista ja epäorgaanisista materiaaleista koostuvien komposiittien värjäämiseen.

Pigmenteiksi soveltuvat erityisesti sellaiset peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidit Ia, joissa $R^{1'}$ on fenyyliryhmä tai yksirenkainen heteroaryyliryhmä (erityisesti pyridyyli- tai pyrimidyyliryhmä), joista kumpikin voi olla 1 - 3 $C_{1-4}$-alkyyli- ja/tai syaaniryhmällä substituoitu tai yhdellä fenyyliatso- tai naftyyliatsoryhmällä substituoitu, ja $R^2$ on vety.

Fluoresenssiväriaineiksi soveltuvat ennen kaikkea sellaiset peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidit Ia, joissa $R^{1'}$ on fenyyliryhmä tai yksirenkainen heteroaryyliryhmä (erityisesti pyridyyli- tai pyrimidyyliryhmä), joista kumpikin voi olla 1 - 3 hydroksyyliryhmällä, karboksyyliryhmällä, ryhmällä $-CONHR^4$ ja/tai ryhmällä $-NHCOR^4$ ($R^4$ = $C_{1-4}$-alkyyli- tai fenyyliryhmä, joka voi olla $C_{1-4}$-alkyyli- tai $C_{1-4}$-alkoksyylisubstituoitu) substituoitu, tai $C_{5-8}$-sykloalkyyliryhmä ja $R^2$ on vety tai fenoksyyliryhmä, joka voi olla 1 - 3 $C_{1-4}$-alkyyliryhmällä substituoitu.

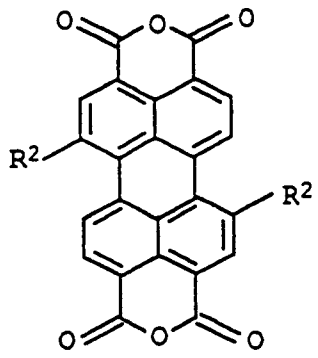
**Esimerkkejä**

**A) Kaavan Ib mukaisten peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidien valmistus vastaavista,**



Ib

**Kaavan II mukaisista peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappodianhydrideistä**



II

1,7-disubstituoitujen peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidien (esimerkit 25 - 27) valmistuksessa lähtöaineina käytetyt 1,7-disubstituoidut peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappodianhydridit II valmistettiin seuraavasti:

**a) 1,7-dibromiperyleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappodianhydridin (IIa) valmistus**

**Esimerkki 1**

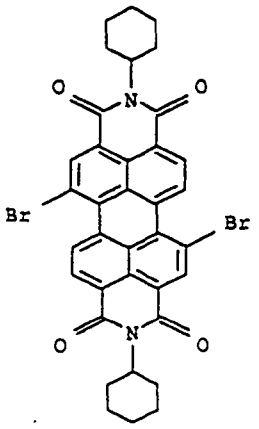
Peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappodianhydridin (292,5 g, 0,75 mol, arvoyhdisteen pitoisusu > 98 %) ja 100-painoprosenttisen rikkihapon (4 420 g) seos kuumennettiin 12 h kestäneen sekoituksen ja sitä seuranneen jodin (7 g) lisäyksen jälkeen lämpötilaan 85 °C. Sitten lisättiin pisaroittain bromia (262,5 g, 1,64 mol) 8 h:n aikana.

Sen jälkeen kun reaktioseos oli jäähdytetty huoneenlämpötilaan ja ylimääräinen bromi poistettu typen avulla, seoksen rikkihappopitoisuus alennettiin 86 paino-%:iin lisäämällä 1 h:n aikana pienissä erissä yhteensä 670 g vettä. Sen jälkeen kun lämpötilaan 85 °C tällöin lämmennyt reaktioseos oli jäähdytetty huoneenlämpötilaan, saostunut tuote erotettiin suodattamalla seos G4-lasisinterin läpi ja pestiin 86-painoprosenttisella rikkihapolla (3 kg), sitä sekoitettiin sitten vedessä (5 l) ja se ero-

tettiin jälleen suodattamalla, pestiin neutraaliksi ja kuivattiin alipaineessa lämpötilassa 120 °C.

Saatiin 370 g yhdistettä IIa loistavanpunaisena hienokiteisenä jauheena, jonka sulamislämpötila oli yli 360 °C ja joka sisälsi yli 98 % haluttua yhdistettä, mikä vastaa saantoa 90 %.

**b) N,N'-disykloheksyyli-1,7-dibromiperyleeni-3,4,-9,10-tetrakarboksyylihappodi-imidin (III) valmistus**




III

**Esimerkki 2**

Seokseen, joka sisälsi 1,7-dibromiperyleeni-3,4,9,-10-tetrakarboksyylihappodianhydridiä (IIa, esimerkki 1; 69,9 g, 127 mmol) N-metyyli-2-pyrrolidonissa (900 ml), lisättiin ensin jääetikkaa (42,8 g) samalla sekoittaen ja sitten vähitellen sykloheksyyliamiinia (yhteensä 381 mmol). Sen jälkeen reaktioseos kuumennettiin typen alla lämpötilaan 85 °C ja sitä sekoitettiin 6 h kyseisessä lämpötilassa.

Huoneenlämpötilaan jäähdytyksen jälkeen saostunut reaktiotuote erotettiin suodattamalla, pestiin metanolilla (yhteensä 2 l) ja kuivattiin alipaineessa lämpötilassa 100 °C.

Saatiin 75,1 g yhdistettä IVa vaaleanpunaisena mikrokiteisenä jauheena, jonka sulamislämpötila oli yli 360 °C ja joka sisälsi 97 % haluttua yhdistettä, mikä vastaa saantoa 83 %.

Analyysitulokset:

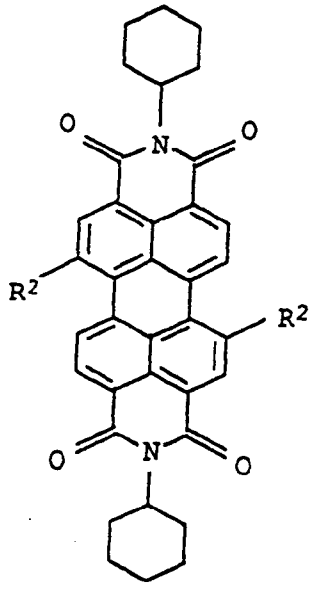
Alkuaineanalyysi (paino-%, laskettu/todettu):

C: 60,7/60,3; H: 4,0/4,2; N: 3,9/3,8; O: 9,0/9,3; Br: 22,4/22,0

IR-spektri (KBr): $\nu$ = 1698 (s, C=O), 1655 (s, C=O) $cm^{-1}$

UV/VIS-spektri ($CHCl_3$): $\lambda_{max}$ ($\epsilon$) = 491 (33 411), 526 (50 033) nm

**c) 1,7-diaryylioksisubstituoitujenN,N'-disyklohek-syyliperyleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappodi-imidien (IV) valmistus**



IV

**Esimerkit 3 ja 4**

Esimerkissä 2 valmistettu N,N'-disykloheksyyli-1,7-dibromiperyleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappodi-imidi (III; 14,25 g, 20 mmol) sekoitettiin N-metyylipyrrolidoniin (450 ml), lisättiin perätysten vedetöntä kaliumkarbonaattia (6,4 g, 46 mmol) ja aromaattista hydroksyyliyhdistettä $R^2$-H (a g, 40 mmol) ja seos kuumennettiin typen alla 1,5 h:ksi lämpötilaan 120 °C.

Huoneenlämpötilaan jäähdytyksen jälkeen reaktioseos siirrettiin 6-painoprosenttiseen suolahappoon (1,5 l) samalla sekoittaen. Saostunut reaktiotuote erotettiin suo-

dattamalla, pestiin vedellä neutraaliksi ja kuivattiin alipaineessa lämpötilassa 100 °C.

Yhteenveto näiden kokeiden muista yksityiskohdista ja tuloksista on esitetty taulukossa 1.

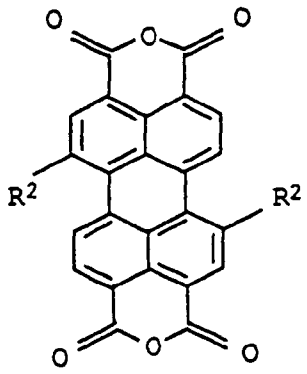
**Taulukko 1**

| Es. | $R^2$ | a g | Aromaattinen hydroksyyliyhdiste $R^3$-H | Tulokset | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Saanto (g) / (%) | Halutun yhdisteen pitoisuus (%) | Ulkonäkö | Sp. °C |
| 3 | fenoksyyli | 3,8 | fenoli | 14,5/ 98 | 93 | tummanpunainen kiteinen | > 360 |
| 4 | p-(t-butyyli)fenoksyyli | 6,0 | p-(t-butyyli)fenoli | 16,0/ 94 | 93 | magneta, mikrokiteinen | > 360 |

Esimerkkiä 3 koskevat analyysitulokset:
Alkuaineanalyysi (paino-%, laskettu/todettu):
C: 78,0/77,5; H: 5,2/5,3; N: 3,8/3,7; O: 13,0/13,4
Massaspektri (FD): m/z = 738 ($M^+$, 100 %)
IR-spektri (KBr): $\nu$ = 1 695 (s, C=O), 1 654 (s, C=O) $cm^{-1}$
UV/VIS-spektri ($CHCl_3$): $\lambda_{max}$ ($\epsilon$) = 401 (7 455), 513 (37 102), 549 (55 004) nm

Esimerkkiä 4 koskevat analyysitulokset:
Alkuaineanalyysi (paino-%, laskettu/todettu):
C: 79,0/78,8; H: 6,4/6,4; N: 3,3/3,2; O: 11,3/11,4
Massaspektri (FD): m/z = 850 ($M^+$, 100 %)
IR-spektri (KBr): $\nu$ = 1697 (s, C=O), 1654 (s, C=O) $cm^{-1}$
UV/VIS-spektri ($CHCl_3$): $\lambda_{max}$ ($\epsilon$) = 404 (9447), 512 (34 785), 547 (52 117) nm

**d) 1,7-diaryylioksisubstituoitujen peryleeni-3,4,-9,10-tetrakarboksyylihappodianhydridien (II) valmistus**



II

**Esimerkit 5 ja 6**

Esimerkissä 3 tai 4 valmistetun N,N'-disykloheksyyli-1,7-diaryylioksiperyleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappodi-imidin (IV; 10 g), isopropanolin (1 l), kaliumhydroksidin (65 g) ja veden (26 g) seosta kuumennettiin 5 h palautusjäähdytysolosuhteissa.

Huoneenlämpötilaan jäähdytyksen jälkeen saostunut reaktiotuote erotettiin suodattamalla, sitä pestiin isopropanolilla, kunnes poistuva pesuvesi oli väritöntä, ja sitten se sekoitettiin 10-painoprosenttiseen suolahappoon ja kuumennettiin lyhyeksi ajaksi kiehumislämpötilaan. Huoneenlämpötilaan jäähdytyksen jälkeen tuote erotettiin jälleen suodattamalla, pestiin neutraaliksi ja kuivattiin alipaineessa lämpötilassa 100 °C.

Yhteenveto näiden kokeiden muista yksityiskohdista ja tuloksista on esitetty taulukossa 2. Halutun yhdisteen pitoisuus tuotteissa määritettiin UV/VIS-spektroskopialla ja puolikvantitatiivisella ohutkerroskromatografialla (silikageeli, liikkuvana faasina trikloorietikkahappo-tolueeniseos).

**Taulukko 2**

| Es. | $R^2$ | Esimerkki, josta diimidi oli peräisin | Tulokset | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Saanto | Halutun yhdisteen pitoisuus (%) | Ulkonäkö | Sp. °C |
| 5 | fenoksyyli | 3 | 7,4/94 | 98 | violetinpunainen, mikrokiteinen | > 360 |
| 6 | p-(t-butyyli)fenoksyyli | 4 | 7,7/95 | 98 | violetinpunainen, amorfinen | > 360 |

Esimerkkiä 5 koskevat analyysitulokset:
Alkuaineanalyysi (paino-%, laskettu/todettu):
C: 75,0/74,8; H: 2,8/2,8; O: 22,2/22,3
IR-spektri (KBr): $\nu$ = 1758 (s, C=O), 1729 (s, C=O) $cm^{-1}$
UV/VIS-spektri ($H_2SO_4$): $\lambda_{max}$ ($\epsilon$) = 415 (8832), 559 (38 103) nm

Esimerkkiä 6 koskevat analyysitulokset:
Alkuaineanalyysi (paino-%, laskettu/todettu):
C: 76,7/76,6; H: 4,7/4,7; O: 18,6/18,7
IR-spektri (KBr): $\nu$ = 1 755 (s, C=O), 1 730 (s, C=O) $cm^{-1}$
UV/VIS-spektri ($H_2SO_4$): $\lambda_{max}$ ($\epsilon$) = 412 (9 405), 561 (32 746) nm

**Esimerkit 7 - 27**

**1) Valmistus normaalipaineessa (menettelytapa V1)**

Suspensio, joka sisälsi peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappodianhydridiä (II; 50 mmol) ja katalyyttiä K (x g), kuumennettiin typen alla ja samalla sekoittaen lämpötilaan T °C. Sitten lisättiin 3 - 3,5 h:n (esimerkit 7, 8 ja 24: 6 h) aikana pisaroittain primaarinen amiini $R^1NH_2$ (50 mmol; esimerkki 22: 55 mmol; esimerkki 23: 52 mmol).

Kun reaktioseosta oli jälkisekoitettu t h lämpötilassa T °C, se jäähdytettiin noin lämpötilaan 130 °C ja suodatettiin käyttämällä esikuumennettua G4-lasisintteriä. Sen jälkeen kun suodos oli jäähdytetty huoneenlämpötilaan, saostunut raakatuote erotettiin suodattamalla, pestiin metanolilla ja kuivattiin alennetussa paineessa. Saostuminen saatettiin loppuun lisäämällä suodokseen varovasti metanolia ja saostunut, hyvin epäpuhdas raakatuote eristettiin kuten edellä ja yhdistettiin pääerän kanssa.

Esimerkissä 23 jo lämpötilassa 130 - 140 °C saostunut raakatuote erotettiin suodattamalla, pestiin ensin pienellä määrällä kuumaa (130 °C) kinoliinia ja sitten metanolilla ja kuumennettiin sen jälkeen 10-painoprosenttisessa suolahapossa (500 ml) 0,5 h:ksi lämpötilaan 80 °C. Kuuman suspension suodatuksen jälkeen tuote pestiin vedellä neutraaliksi ja suolattomaksi ja kuivattiin niin ikään alennetussa paineessa.

**2) Valmistus korotetussa paineessa (menettelytapa V2)**

Peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihappodianhydridin (78,4 g, 0,2 mol), katalyytin K (x g), primaarisen amiinin $R^1NH_2$ (0,6 mol) ja kinoliinin (400 ml) seosta huuhdottiin sekoittavassa autoklaavissa (1 l) typellä 15 min. Sen jälkeen kun autoklaavi oli suljettu painetiiviisti, paine esisäädettiin typellä 2 baariksi ja sitten seos kuumennettiin lämpötilaan T °C.

Kun reaktioseosta oli jälkisekoitettu t h lämpötilassa T °C ja korkeintaan 3 baarin ylipaineessa, se jäähdytettiin noin lämpötilaan 130 °C, paine poistettiin ja tehtiin loppukäsittely yleisesti ottaen menettelytavan V1 yhteydessä kuvatulla tavalla.

Yhteenveto näiden kokeiden muista yksityiskohdista ja tuloksista on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3

| Esim. | $R^1$ | $R^2$ | x g | K | V | T °C | t h | Raakatuotteen saanto (%, perustana II) | Halutun yhdisteen pitoisuus (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | 2,6-di-isopropyylifenyyli | H | 3,6 | Kupari(I)oksidi | V1 | 230 | 2,5 | 79 | 90 |
| 8 | 2,6-di-isopropyylifenyyli | H | 9,8 | Sinkkipropionaatti | V1 | 230 | 4,5 | 75 | 85 |
| 9 | 2,6-di-isopropyylifenyyli | H | 9,8 | Sinkkiasetaatti | V1 | 230 | 4,0 | 72 | 85 |
| 10 | 2,6-di-isopropyylifenyyli | H | 12,0 | Kupari(I)oksidi | V2 | 200 | 9,0 | 70 | 80 |
| 11 | Fenyyli | H | 16,2 | Sinkkipropionaatti | V1 | 230 | 11,0 | 94 | 80 |
| 12 | Fenyyli | H | 16,2 | Sinkkiasetaatti | V1 | 230 | 7,0 | 92 | 85 |
| 13 | Fenyyli | H | 2,9 | Kupari(I)oksidi | V1 | 200 | 1,0 | 84 | 85 |
| 14 | 2-metyylifenyyli | H | 2,0 | Kupari(I)oksidi | V1 | 200 | 1,5 | 78 | 85 |
| 15 | 2,4,6-trimetyylifenyyli | H | 16,2 | Sinkkipropionaatti | V1 | 230 | 5,5 | 89 | 80 |
| 16 | 2-pyridyyli | H | 2,0 | Kupari(I)oksidi | V1 | 200 | 1,0 | 73 | 80 |
| 17 | 2-pyrimidyyli | H | 16,2 | Sinkkipropionaatti | V1 | 230 | 3,0 | 79 | 90 |
| 18 | 4-asetyyliaminofenyyli | H | 2,9 | Kupari(I)oksidi | V1 | 200 | 2,0 | 91 | 90 |
| 19 | 5-nonyyli | H | 2,0 | Kupari(I)oksidi | V1 | 200 | 1,5 | 86 | 75 |
| 20 | Dodekyyli | H | 16,2 | Sinkkiasetaatti | V1 | 230 | 6,0 | 60 | 90 |
| 21 | Dodekyyli | H | 2,0 | Kupari(I)oksidi | V1 | 180 | 1,0 | 70 | 80 |
| 22 | Oktadekyyli | H | 16,2 | Sinkkiasetaatti | V1 | 230 | 5,5 | 57 | 90 |
| 23 | 4-fenyyliatsofenyyli | H | 2,0 | Kupari(I)oksidi | V1 | 180 | 1,5 | 79 | >99 |
| 24 | 3,5-dimetyylifenyyli | H | 3,2 | Kupari(I)oksidi | V1 | 200 | 2,0 | 89 | 85 |
| 25 | 2,6-di-isopropyylifenyyli | Br | 3,0 | Kupari(I)oksidi | V1 | 200 | 1,0 | 82 | 90 |
| 26 | 3,5-dimetyylifenyyli | Fenoksyyli | 3,0 | Kupari(I)oksidi | V1 | 160 | 1,0 | 79 | 90 |
| 27 | 3,5-dimetyylifenyyli | p-(t-butyyli)fenoksyyli | 3,0 | Kupari(I)oksidi | V1 | 160 | 1,0 | 77 | 90 |

Alla on esitetty esimerkeissä 23, 24 ja 26 saatuja imidejä koskevat analyysitulokset.

**Esimerkki 23**

**N-(4-fenyyliatsofenyyli)peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidi:**

Punainen jauhe, sp. > 360 °C

Alkuaineanalyysi (paino-%, laskettu/todettu):

C: 81,4/80,8; H: 3,8/3,7; N: 8,4/8,3; O: 6,4/6,9

Massaspektri (EI): m/z = 501 ($M^+$), 396 ($M^+$ - $PhN_2$, 100 %)

IR-spektri (KBr): $\nu$ = 1 688 (s, C=O), 1 650 (s, C=O) $cm^{-1}$

UV/VIS-spektri ($H_2SO_4$): $\lambda_{max}$ ($\epsilon$) = 413 (27 691), 577 (27 277), 614 (140 738) nm

**Esimerkki 24**

**N-(3,5-dimetyylifenyyli)peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidi:**

Oranssinpunaisia kiteitä, sp. > 360 °C

Alkuaineanalyysi (paino-%, laskettu/todettu):

C: 84,7/84,5; H: 4,5/4,5; N: 3,3/3,3; O: 7,5/7,6

Massaspektri (EI): m/z = 425 ($M^+$, 100 %)

IR-spektri (KBr): $\nu$ = 1 695 (s, C=O), 1 653 (s, C=O) $cm^{-1}$

UV/VIS-spektri ($CHCl_3$): $\lambda_{max}$ ($\epsilon$) = 265 (29 378), 487 (30 930), 510 (29 375) nm

$^1$H-NMR-spektri (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8,57 (d, 2 H), 8,47 (t, 4 H), 7,94 (d, 2 H), 7,71 - 7,64 (dd, 2 H), 7,15 (s, ydinkoplaus, 1 H), 6,94 (s, 2 H) ppm

**Esimerkki 26**

**N-(3,5-dimetyylifenyyli)-1,7-difenoksiperyleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidi:**

Mustanvioletteja kiteitä, sp. 125 - 127 °C

Alkuaineanalyysi (paino-%, laskettu/todettu):

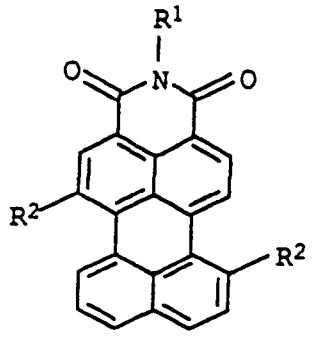
C: 82,7/82,5; H: 4,5/4,5; N: 2,3/2,3; O: 10,5/10,6

Massaspektri (EI): m/z = 609 ($M^+$, 100 %), 517 ($M^+$ - OPh, 58 %)

IR-spektri (KBr): $\nu$ = 1 703 (s, C=O), 1 670 (s, C=O) $cm^{-1}$

UV/VIS-spektri (NMP): $\lambda_{max}$ ($\epsilon$) = 361 (7 863), 516 (52 443), 742 (722) nm

**B) Kaavan Ib mukaisten peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidien puhdistus**



Ib

**Esimerkit 28 - 33**

Esimerkissä 7, 12, 14, 16, 22 tai 25 saadun raakatuotteen (x g) ja N-metyylipyrrolidonin (NMP, 100 g) seos kuumennettiin 15 min:ksi lämpötilaan 165 °C sekoittaen sitä samalla ja jäähdytettiin sitten hitaasti sekoittaen lämpötilaan 50 - 55 °C ja sen jälkeen ilman sekoitusta huoneenlämpötilaan. Saostunut NMP-additiotuote erotettiin suodattamalla ja pestiin perätysten NMP:llä (28 g), etanolilla (22 g) ja 6-painoprosenttisella suolahapolla (68 g), sitten sitä sekoitettiin vedessä ja se erotettiin jälleen suodattamalla, pestiin vedellä neutraaliksi ja kuivattiin alennetussa paineessa.

Kuivattu NMP-additiotuote jauhettiin ja sitä kuumennettiin isopropanolin (1500 ml), 85-prosenttisen kaliumhydroksidin (90,5 g) ja veden (35 ml) seoksessa t h palautusjäähdytysolosuhteissa (noin 82 °C). Lämpötilaan 25 °C jäähdytyksen jälkeen sakka erotettiin suodattamalla ja pestiin perätysten isopropanolilla, pienellä määrällä metanolia ja vedellä, sitten sitä sekoitettiin 5-painoprosenttisessa suolahapossa (100 ml) ja se erotettiin jälleen suodattamalla, pestiin vedellä neutraaliksi ja kuivattiin alennetussa paineessa.

Yhteenveto näiden kokeiden muista yksityiskohdista ja tuloksista on esitetty taulukossa 4.

18·07·97 973053

Taulukko 4

| Esim. | $R^1$ | $R^2$ | x g | Esimerkki, josta raakatuote oli peräisin | t h | Saanto (%, raakatuotteeseen perustuen) | Halutun yhdisteen pitoisuus (%) | Ulkonäkö | Sp. (°C) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 28 | 2,6-di-isopropyylifenyyli | H | 15,7 | 7 | 10,0 | 89 | > 99 | Loistavanpunainen, kiteinen | > 300 |
| 29 | Fenyyli | H | 15,0 | 12 | 5,5 | 79 | > 98 | Ruskeanpunainen, amorfinen | > 360 |
| 30 | 2-metyylifenyyli | H | 15,0 | 14 | 6,0 | 83 | > 99 | Tummanpunainen kiteinen | > 360 |
| 31 | 2-pyridyyli | H | 15,0 | 16 | 10,0 | 71 | > 98 | Ruskeanpunainen, amorfinen | > 360 |
| 32 | Oktadekyyli | H | 15,0 | 22 | 4,0 | 87 | > 99 | Oranssinpunainen, amorfinen | 175-176 |
| 33 | 2,6-di-isopropyylifenyyli | Br | 15,0 | 25 | 7,0 | 85 | > 98 | Punavioletti, amorfinen | > 300 |

Alla on esitetty puhdistettuja imidejä koskevat analyysitulokset.

**Esimerkki 28**

**N-(2,6-di-isopropyylifenyyli)peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidi:**

$^1$H-NMR-spektri (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8,60 (d, 2 H), 8,37 (d, 2 H), 8,35 (d, 2 H), 7,85 (d, 2 H), 7,58 (t, 2 H), 7,4 - 7,5 (dd, 1 H), 7,33 (d, 2 H), 2,77 (m, 2 H), 1,18 (d, 12 H) ppm

$^{13}$C-NMR-spektri (75,5 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 164,0, 145,7, 137,5, 134,3, 131,9, 131,1, 130,9, 130,5, 129,4, 129,2, 127,9, 127,0, 124,0, 123,8, 121,0, 120,1, 29,1, 24,0 ppm

IR-spektri (KBr): $\nu$ = 1 696 (s, C=O), 1656 (s, C=O) $cm^{-1}$

UV/VIS-spektri ($CH_2Cl_2$): $\lambda_{max}$ ($\epsilon$) = 263 (33 565), 484 (33 241), 506 (32 061) nm

**Esimerkki 29**

**N-fenyyliperyleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidi:**

Massaspektri (EI): m/z = 397 ($M^+$, 100 %)

IR-spektri (KBr): $\nu$ = 1 698 (s, C=O), 1 651 (s, C=O) $cm^{-1}$

UV/VIS-spektri (NMP): $\lambda_{max}$ ($\epsilon$) = 354 (2 890), 498 (29 638) nm

**Esimerkki 30**

**N-(2-metyylifenyyli)peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidi:**

Massaspektri (EI): m/z = 411 ($M^+$), 394 ($M^+ + H - H_2O$, 100 %)

IR-spektri (KBr): $\nu$ = 1 682 (s, C=O), 1 652 (s, C=O) $cm^{-1}$

UV/VIS-spektri (NMP): $\lambda_{max}$ ($\epsilon$) = 355 (3 223), 503 (32 014) nm

**Esimerkki 31**

**N-(2-pyridyyli)peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidi:**

Massaspektri (FD): m/z = 398 ($M^+$, 100 %)

IR-spektri (KBr): $\nu$ = 1 700 (s, C=O), 1 654 (s, C=O) $cm^{-1}$

UV/VIS-spektri (NMP): $\lambda_{max}$ ($\epsilon$) = 352 (2541), 501 (30 328) nm

**Esimerkki 32**

**N-oktadekyyliperyleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidi:**

$^1$H-NMR-spektri (250 MHz, $CD_2Cl_2$): $\delta$ = 8,37 (d, 2 H), 8,25 (d, 2 H), 8,19 (d, 2 H), 7,77 (d, 2 H), 7,50 (t, 2 H), 4,05 (t, 2 H), 1,15 - 1,42 (m, 32 H), 0,81 (t, 3 H) ppm

Massaspektri (FAB): m/z = 573 ($M^+$), 321 ($M^+ - C_{18}H_{25}$, 100 %)

IR-spektri (KBr): $\nu$ = 1 680 (m, C=O), 1649 (s, C=O) $cm^{-1}$

UV/VIS-spektri ($H_2SO_4$): $\lambda_{max}$ ($\epsilon$) = 410 (6 158), 574 (21 297), 613 (168 942) nm

**Esimerkki 33**

**N-(2,6-di-isopropyylifenyyli)-1,7-dibromiperyleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidi:**

Massaspektri (EI): m/z = 642/640/638 ($M^+$, $^{79}Br/^{81}Br$), 560/558 ($M^+$ - Br, 100 %)

IR-spektri (KBr): $\nu$ = 1 695 (s, C=O), 1 656 (s, C=O) $cm^{-1}$

UV/VIS-spektri ($H_2SO_4$): $\lambda_{max}$ ($\epsilon$) = 399 (13 521), 548 (41 551) nm

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidien valmistamiseksi antamalla peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihapon tai vastaavien anhydridien reagoida primaarisen amiinin kanssa, t u n n e t t u siitä, että reaktio toteutetaan emäksisen tertiaarisen typpiyhdisteen ollessa läsnä liuotteena ja siirtymämetallin tai siirtymämetallisuolan ollessa läsnä katalyyttinä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäksisenä tertiaarisena typpiyhdisteenä käytetään typpeä sisältävää heteroaromaattista yhdistettä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyyttinä käytetään sinkkiä, sinkkisuoloja, kuparia, kuparisuoloja tai niiden seoksia.

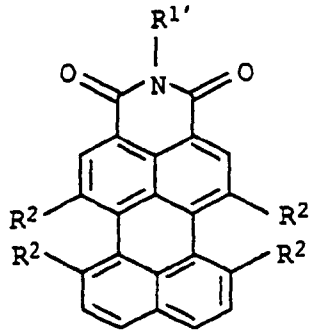
4. Menetelmä peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidien puhdistamiseksi, jotka on saatu aikaan antamalla peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihapon tai vastaavien anhydridien reagoida primaarisen amiinin kanssa, t u n n e t t u siitä, että raakatuotteita kuumennetaan ensin N-metyylipyrrolidonissa ja muodostuneet N-metyylipyrrolidoniadditiotuotteet käsitellään sitten orgaanisen laimennusaineen läsnä ollessa emäksellä ja sen jälkeen eristetyt tuotteet haluttaessa käsitellään lisäksi vesipitoisella hapolla.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäksenä käytetään alkalimetallihydroksidia tai alkalimetallialkoholaattia.

6. Menetelmä peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidien valmistamiseksi puhtaina antamalla peryleeni-3,4,9,10-tetrakarboksyylihapon tai vastaavien anhydridien reagoida primaarisen amiinin kanssa, t u n n e t t u siitä, että reaktio toteutetaan emäksisen tertiaarisen typpiyhdisteen

ollessa läsnä liuotteena ja siirtymämetallin tai siirtymämetallisuolan ollessa läsnä katalyyttinä ja saatavia raakatuotteita kuumennetaan ensin N-metyylipyrrolidonissa ja muodostuneet N-metyylipyrrolidoniadditiotuotteet käsitellään sitten orgaanisen laimennusaineen läsnä ollessa emäksellä ja sen jälkeen eristetyt tuotteet haluttaessa käsitellään lisäksi vesipitoisella hapolla.

7. Peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidit, t u n n e t u t siitä, että niillä on yleinen kaava (Ia),



Ia

jossa muuttujilla on seuraavat merkitykset:

$R^{1'}$ on $C_{14-30}$-alkyyliryhmä, jonka hiiliketju voi olla yhden tai useamman ryhmän -O-, -S-, $-NR^3-$, -CO- ja/tai $-SO_2-$ katkaisema ja joka voi olla karboksyyli-, sulfo-, hydroksyyli-, syaani- tai $C_{1-6}$-alkoksyyliryhmällä tai typpiatomin kautta sitoutuneella, 5 - 7-jäsenisellä, heterosyklisellä ryhmällä, joka voi sisältää muitakin heteroatomeja ja olla aromaattinen, mono- tai polysubstituoitu, jossa yhteydessä

$R^3$ tarkoittaa vetyä tai $C_{1-6}$-alkyyliryhmää;

$C_{5-8}$-sykloalkyyliryhmä, jonka hiilirunko voi olla yhden tai useamman ryhmän -O-, -S- ja/tai $-NR^3-$ katkaisema;

fenyyliryhmä, joka voi sisältää ainakin kummassakin orto-asemassa $C_{1-4}$-alkyyli- tai metoksyylisubstituentin tai olla $C_{5-18}$-alkyyliryhmällä, $C_{2-6}$-alkoksyyliryhmällä, halogeenilla, hydroksyyliryhmällä, syaaniryhmällä, karboksyyliryhmällä, ryhmällä $-CONHR^4$, ryhmällä $-NHCOR^4$ ja/tai aryyli- tai heteroaryyliatsoryhmällä, joista kumpikin voi olla $C_{1-10}$-alkyy-

li-, $C_{1-6}$-alkoksyyli-, halogeeni-, hydroksyyli-, syaani- tai karboksyylisubstituoitu, mono- tai polysubstituoitu, jossa yhteydessä

$R^4$ tarkoittaa vetyä; $C_{1-18}$-alkyyliryhmää; aryyli- tai heteroaryyliryhmää, joista kumpikin voi olla $C_{1-6}$-alkyyli-, $C_{1-6}$-alkoksyyli-, halogeeni-, hydroksyyli- tai syaanisubstituoitu;

naftyyli- tai heteroaryyliryhmä, joista kumpikin voi olla fenyyliryhmän yhteydessä mainituilla ryhmillä substituoitu, jolloin $C_{1-4}$-alkyyli- ja $C_{1-6}$-alkoksyylisubstituentit voivat sijaita missä tahansa asemassa rengassysteemissä;

kukin $R^2$ on itsenäisesti vety; halogeeni; $C_{1-18}$-alkyyliryhmä; aryylioksi-, aryylitio-, heteroaryylioksi- tai heteroaryylitioryhmä, joista kukin voi olla $C_{1-10}$-alkyyli-, $C_{1-6}$-alkoksyyli-, syaani- tai karboksyylisubstituoitu.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukaiset, kaavaa (Ia) vastaavat peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidit, t u n n e t u t siitä, että muuttujilla on mainitussa kaavassa seuraavat merkitykset:

$R^{1'}$ on $C_{14-30}$-alkyyliryhmä, joka voi olla yhdellä karboksyyli-, sulfo- tai hydroksyyliryhmällä tai typpiatomin kautta sitoutuneella, 5 - 7-jäsenisellä, heterosyklisellä ryhmällä, joka voi sisältää muitakin heteroatomeja ja olla aromaattinen, substituoitu;

$C_{5-8}$-sykloalkyyliryhmä;

fenyyliryhmä, joka voi sisältää ainakin kummassakin orto-asemassa $C_{1-4}$-alkyylisubstituentin tai olla yhdellä tai useammalla halogeenilla, hydroksyyliryhmällä, syaaniryhmällä, karboksyyliryhmällä tai ryhmällä $-CONHR^4$ tai $-NHCOR^4$ ja/tai yhdellä aryyli- tai heteroaryyliatsoryhmällä, joista kumpikin voi olla $C_{1-10}$-alkyyli-, $C_{1-6}$-alkoksyyli-, halogeeni-, hydroksyyli-, syaani- tai karboksyylisubstituoitu, substituoitu;

heteroaryyliryhmä, joka voi olla fenyyliryhmän yhteydessä mainituilla ryhmillä ja/tai $C_{1-4}$-alkoksyyliryhmällä substi-

tuoitu, jolloin $C_{1-4}$-alkyylisubstituentit voivat sijaita missä tahansa asemassa rengassysteemissä;
kukin $R^2$ on itsenäisesti vety, halogeeni tai fenoksyyliryhmä, joka voi olla $C_{1-6}$-alkyyli-, $C_{1-6}$-alkoksyyli-, syaani- tai karboksyyliryhmällä substituoitu.

9. Patenttivaatimuksen 7 mukaiset, kaavaa (Ia) vastaavat peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidit, t u n n e t u t siitä, että muuttujilla on mainitussa kaavassa seuraavat merkitykset:
$R^{1'}$ on $C_{14-30}$-alkyyliryhmä, joka voi olla yhdellä karboksyyli-, sulfo- tai hydroksyyliryhmällä substituoitu;
$C_{5-8}$-sykloalkyyliryhmä;
fenyyliryhmä, joka voi sisältää kummassakin orto-asemassa $C_{1-4}$-alkyylisubstituentin tai olla yhdellä hydroksyyliryhmällä, syaaniryhmällä, karboksyyliryhmällä, ryhmällä -CO-$NHR^4$ tai -$NHCOR^4$,

joissa $R^4$ tarkoittaa $C_{1-4}$-alkyyliryhmää tai fenyyliryhmää, joka voi olla $C_{1-4}$-alkyyli-, $C_{1-4}$-alkoksyyli- tai syaaniryhmällä substituoitu,
tai aryyli- tai heteroaryyliatsoryhmällä, joista kumpikin voi olla $C_{1-4}$-alkyyli-, $C_{1-4}$-alkoksyyli-, hydroksyyli- tai syaanisubstituoitu, substituoitu;
yksirenkainen heteroaryyliryhmä, joka voi olla yhdellä tai useammalla $C_{1-4}$-alkyyli-, $C_{1-4}$-alkoksyyli-, hydroksyyli- tai syaaniryhmällä tai yhdellä fenyyli- tai naftyyliatsoryhmällä, joista kumpikin voi olla $C_{1-4}$-alkyyli-, $C_{1-4}$-alkoksyyli-, hydroksyyli- tai syaanisubstituoitu, substituoitu;
kukin $R^2$ on itsenäisesti vety tai fenoksyyliryhmä, joka voi olla $C_{1-4}$-alkyylisubstituoitu.

10. Patenttivaatimusten 7 - 9 mukaisten, kaavaa (Ia) vastaavien peryleeni-3,4-dikarboksyylihappoimidien käyttö fluoresenssiväriaineina, pigmentteinä tai pigmenttilisäaineiden esiasteina.

Missing

part