

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02807113.1

[51] Int. Cl.

C07D 487/06 (2006.01)

C07D 209/56 (2006.01)

C07D 241/38 (2006.01)

C07D 487/22 (2006.01)

C09B 69/10 (2006.01)

C07D 209/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1247587C

[51] Int. Cl. (续)

C07D 259/00 (2006.01)

C07C 209/00 (2006.01)

[22] 申请日 2002.3.20 [21] 申请号 02807113.1

[30] 优先权

[32] 2001.3.23 [33] US [31] 60/278,009

[86] 国际申请 PCT/EP2002/003279 2002.3.20

[87] 国际公布 WO2002/076988 德 2002.10.3

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.23

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 A·伯姆 W·黑尔费尔 G·贝克

M·克里格 P·埃尔克

审查员 王景华

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

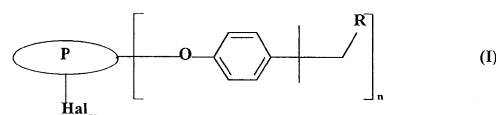
权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

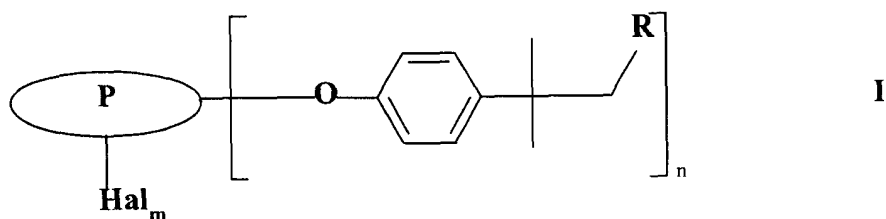
叔烷基苯氧基取代的多环化合物

[57] 摘要

本发明涉及通式(I)的叔烷基苯氧基取代的多环化合物,其中各变量具有下列含义:P为对碱和亲核试剂稳定的共轭多环基团,其任选被芳基取代且不含选自-CO-NH-CO-、-COOH和-CO-O-CO-的基团;R为C₁-C₈-烷基,其碳链可以被一个或多个选自-O-、-S-、-NR¹-、-CO-和/或-SO₂-的基团间隔且可以被C₁-C₆-烷氧基或被5-7-元杂环基团单取代或多取代,所述杂环基团经由氮原子连接且可以含有其他杂原子以及可以为芳族的;C₅-C₈-环烷基,其碳链可以被一个或多个选自-O-、-S-、-NR¹-、-CO-和/或-SO₂-的基团间隔且可以被C₁-C₆-烷基单取代或多取代;R¹为氢或C₁-C₆-烷基;Hal为氯和/或溴;m为0-15;n为1-16,条件是m+n之和≤16;还涉及其制备和用途。



1. 通式 I 的叔烷基苯氧基取代的多环化合物



其中

P 为对碱和亲核试剂稳定的共轭多环基团，其任选带有芳基取代基且不含选自 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ 的基团，但应排除金属酞菁类以及若 n 为 4，则应排除 N,N' -二取代的茱-3,4:9,10-四甲酸二酰亚胺；

R 为 C_1 - C_8 -烷基，其碳链可以被一个或多个选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{CO}-$ 和/或 $-\text{SO}_2-$ 的基团间隔且可以被 C_1 - C_6 -烷氧基或 5-7-元杂环基团单取代或多取代，所述杂环基团经由氮原子连接且可以含有其他杂原子以及可以为芳族的；

C_5 - C_8 -环烷基，其碳链可以被一个或多个选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{CO}-$ 和/或 $-\text{SO}_2-$ 的基团间隔且可以被 C_1 - C_6 -烷基单取代或多取代；

R^1 为氢或 C_1 - C_6 -烷基；

Hal 为氯和/或溴；

m 为 0-15；

n 为 1-16，条件是 $m+n$ 之和 ≤ 16 。

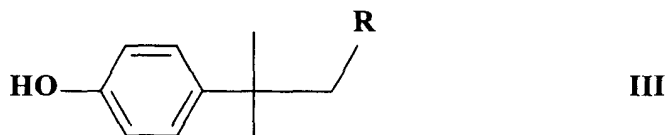
2. 如权利要求 1 所述的式 I 化合物，其中 P 为选自如下的碱稳定基团：萘类、蒽类、菲类、并四苯类、茱类、三并苯类、四并苯类、五并苯类、六并苯类、蒽醌类、阴丹酮类、N-取代的萘-1,8-二甲酸单酰亚胺类、 N,N' -二取代的萘-1,8:4,5-四甲酸二酰亚胺类、N-取代的茱-3,4-二甲酸单酰亚胺类、 N,N' -二取代的茱-3,4:9,10-四甲酸二酰亚胺类、 N,N' -二取代的三并苯-3,4:11,12-四甲酸二酰亚胺类、 N,N' -二取代的四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺类、吡啶类、吡唑类、二苯并呋喃类、二萘并呋喃类、苯并咪唑类、苯并噻唑类、吩嗪类、二噻嗪类、喹吡啶酮类、金属萘菁类、金属卟啉类、

香豆素类、二苯并呋喃酮类、二萘并呋喃酮类、苯并咪唑啉酮类、靛蓝化合物、硫靛化合物、喹啉并酞酮类、萘并喹啉并酞酮类和二酮基吡咯并吡咯类。

3. 一种制备如权利要求1所述的通式I化合物的方法，包括使通式II的卤化物：



其中 P、Hal、m 和 n 如权利要求1所定义，
在惰性碱性含氮溶剂中在碱存在下与通式III的叔烷基苯酚反应：



其中 R 如权利要求1所定义，
并且若需要的话，随后除去不需要的卤素。

4. 如权利要求1或2所述的通式I化合物在对高分子量有机或无机材料着色中的用途。

5. 权利要求4的用途，其中着色塑料、油漆或印刷油墨。

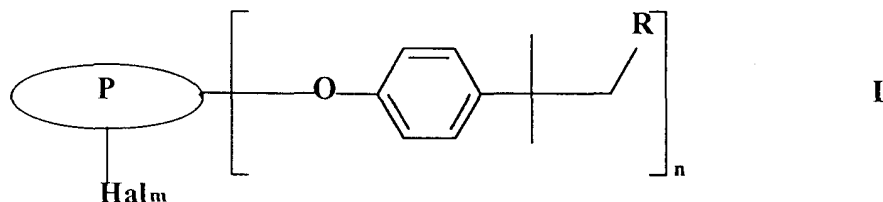
6. 如权利要求1或2所述的通式I化合物作为有机颜料的分散助剂或颜料添加剂的用途。

7. 如权利要求1或2所述的通式I化合物在装饰性化妆品中作为着色组分的用途。

8. 如权利要求1或2所述的通式I化合物在制备着色的或在电磁光谱的紫外和/或近红外区吸收光的聚合物水分散体中的用途。

叔烷基苯氧基取代的多环化合物

本发明涉及通式 I 的新型叔烷基-苯氧基取代的多环化合物:



其中

P 为对碱和亲核试剂稳定的共轭多环基团, 其任选带有芳基取代基且不含选自 -CO-NH-CO-、-COOH 和 -CO-O-CO- 的基团;

R 为 C₁-C₈-烷基, 其碳链可以被一个或多个选自 -O-、-S-、-NR¹-、-CO- 和/或 -SO₂- 的基团间隔且可以被 C₁-C₆-烷氧基或 5-7-元杂环基团单取代或多取代, 所述杂环基团经由氮原子连接且可以含有其他杂原子以及可以为芳族的; C₅-C₈-环烷基, 其碳链可以被一个或多个选自 -O-、-S-、-NR¹-、-CO- 和/或 -SO₂- 的基团间隔且可以被 C₁-C₆-烷基单取代或多取代;

R¹ 为氢或 C₁-C₆-烷基;

Hal 为氯和/或溴;

m 为 0-15;

n 为 1-16, 条件是 m+n 之和 ≤ 16,

还涉及这些化合物的制备以及它们在高分子量有机和无机材料着色中的用途, 作为有机颜料的分散助剂和颜料添加剂、作为装饰性化妆品中的着色组分以及用于制备着色或在电磁光谱的紫外和/或近红外区中吸收光的聚合物水分散体的用途。

多环有机化合物因溶解性或相容性差而通常难以掺入应用介质中。该问题尤其在其中在应用介质中的良好分散性分别对色强度、荧光和 UV 保护性能而言必要的颜料、荧光染料和 UV 吸收剂情况下出现。

EP-A-648 817、EP-A-648 770 和 WO-A-98/32802 描述了在氨基和酰亚

胺氮原子上引入可热再分离的烷氧羰基取代基以可逆地分别加溶含氨基-和亚氨基的生色团。然而,该方法限于含有 NH 的生色团且通常仅在中等极性介质中且仅对<1 重量%的低生色团浓度提供有用的加溶或相容。此外,氨基甲酸酯官能团的热碎裂趋势阻止在高熔点热塑性塑料如聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚碳酸酯中的应用。类似地,带有叔丁基的二酮基吡咯并吡咯的衍生化(描述于 DE-A-37 13 459 中)导致对使用水平和生色团浓度具有相同限制。

WO-A-96/22331、EP-A-227 980、WO-A-97/22607 和 WO-A-96/22332 公开了茱-3,4-二甲酸单酰亚胺类、茱-3,4:9,10-四甲酸二酰亚胺类和四并苯(Quaterrylen)-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺类,它们在环系中被苯氧基取代,所述苯氧基被含有至多 4 个碳原子的烷基取代。这些改性的生色团同样仅在中等极性的应用介质中具有足够的溶解性。

Adv. Mater.(高级材料) 11, 754-758(1999)报道了在有机溶剂如氯仿、四氯化碳和甲基环己烷中通过带有长链烷基的蜜胺与在茱结构中具有芳氧基取代的茱-和 N-(2-乙基己基)茱-3,4:9,10-四甲酸二酰亚胺相互作用形成中度(mesoskopischer)超结构。该文章指出在酰亚胺氮上未取代的 1,6,7,12-四苯氧基-、-(对-叔丁基)苯氧基-和-(对-叔辛基)苯氧基-取代的茱-3,4:9,10-四甲酸二酰亚胺溶解性差。所述茱衍生物与本发明化合物的不同在于因氮原子未取代而对碱不稳定。

Chem. Mater.(化学材料), 12, 352-362(2000)报道了经由溶胶-凝胶法在无机网络中掺入在酰亚胺氮原子上被烷氧基硅烷改性(且因此同样对碱不稳定)以及在某些情况下在茱结构中额外被芳氧基取代的茱-3,4:9,10-四甲酸二酰亚胺和茱-3,4-二甲酰亚胺。据报道,这些茱衍生物的溶解性可以通过用 3-三乙氧基甲硅烷基改性酰亚胺氮原子与用对-1,1,3,3-四甲基丁基苯氧基取代茱结构的结合而增加。

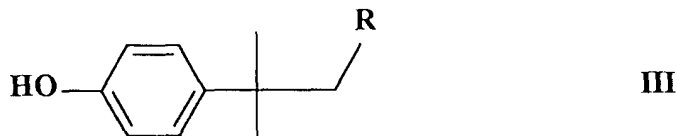
本发明的目的是提供在极性和非极性介质中均具有显著改进的溶解性特征(宽相容性)和显著降低的聚集倾向的新型多环效果材料。

我们发现该目的由开头所定义的式 I 的叔烷基苯氧基取代的多环化合物实现。

本发明还提供一种制备化合物 I 的方法, 包括使通式 II 的卤化物



在惰性碱性含氮溶剂中在碱存在下与通式 III 的叔烷基苯酚反应



以及若需要的话, 随后除去不需要的卤素。

本发明进一步提供化合物 I 在分子量有机和无机材料着色中的用途, 作为有机颜料的分散助剂和颜料添加剂、作为装饰性化妆品中的着色组分以及用于制备着色或在电磁光谱的紫外和/或近红外区吸收光的聚合物水分散体的用途。

式 I 化合物基于在反应条件下对碱和亲核试剂稳定且不含选自 -CO-NH-CO-、-COOH 和 -CO-O-CO- 的基团的共轭多环基团 P。

P 可以进一步带有耐碱攻击的芳基取代基, 例如未取代的或烷基-和/或烷氧基-取代的芳基, 尤其是苯基, 或杂芳基, 如 2-、3-和 4-吡啶基以及嘧啶基。这些芳基取代基可以直接连于环结构上或在下述多环酰亚胺情况下, 直接连与酰亚胺氮原子上。

在该芳基取代的 P 中的叔烷基苯氧基也可经由芳基取代基与 P 相连, 例如在二苯基二酮基吡咯并吡咯或 N,N'-二苯基芘-3,4:9,10-四甲酸二酰亚胺情况下经由苯基的 4-或 3,5-位。

优选 P 为对碱稳定的基团, 选自萘类、蒽类、菲类、并四苯类、芴类、三并苯(Terrylene)类、四并苯类、五并苯(Pentarylene)类、六并苯(Hexarylene)类、蒽醌类、阴丹酮类、N-取代的萘-1,8-二甲酸单酰亚胺类(下文简称为“萘单酰亚胺”)、N,N'-二取代的萘-1,8:4,5-二甲酸二酰亚胺(简称为“萘酰亚胺”)、N-取代的芴-3,4-二甲酸单酰亚胺类(简称为“芴单酰亚胺”)、N,N'-二取代的芴-3,4:9,10-四甲酸二酰亚胺(简称为“芴酰亚胺”)、N,N'-二取代的三并苯-3,4:11,12-四甲酸二酰亚胺(简称为“三并苯酰亚胺”)、N,N'-二取代的四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺(简称为“四并苯酰亚胺”)、吡啶类、

卟啉类、二苯并呋喃类、二萘并呋喃类、苯并咪唑类、苯并噻唑类、吩嗪类、二噁嗪类、喹吖啶酮类、金属酞菁类、金属萘菁类(Metallnaphthalocyanine)、金属卟啉类、香豆素类、二苯并呋喃酮类、二萘并呋喃酮类、苯并咪唑啉酮类、靛蓝化合物、硫靛化合物、喹啉并酞酮类、萘并喹啉并酞酮类和二酮基吡咯并吡咯类。

特别优选选自如下的 P: 萘类、喹吖啶酮类、二酮基吡咯并吡咯类、二噁嗪类、阴丹酮类、金属酞菁类、金属萘菁类、萘单酰亚胺类、茱萸单酰亚胺类、茱萸酰亚胺类、三并苯酰亚胺类和四并苯酰亚胺类, 非常特别优选金属酞菁类、金属萘菁类、金属卟啉类、三并苯酰亚胺类和四并苯酰亚胺类。

此外, 表征化合物 I 的叔烷基苯氧基以及还有任何所存在的卤原子可以直接, 或如上所述经由任何芳基取代基连接于 P 的环结构上。应能理解的是这两种连接形式可以发生在同一化合物 I 中。较大的 P 部分, 如茱萸单酰亚胺类、茱萸酰亚胺类、三并苯酰亚胺类和四并苯酰亚胺类, 带有优选直接位于环结构上的叔烷基苯氧基或除了亚芳基连接的叔烷基苯氧基外还具有至少直接连接的叔烷基苯氧基。

取决于共轭环体系的尺寸, 化合物 I 含有至少 1-16(n: 1-16), 尤其是 2-8 个叔烷基苯氧基。

本发明方法通过卤素的置换将叔烷基苯氧基引入化合物 I 中。因此, 若不是所有卤原子被置换, 则化合物 I 也可含有至多 15(m: 0-15), 尤其是 1-4 个卤原子, 此时两种取代基的总数应不超过 16, 优选 8。

现就特别优选的 P 举例提及对 m+n 而言通常合适和优选的范围: 萘类: 1-4, 尤其是 1-2; 喹吖啶酮类: 1-8, 尤其是 2-4; 二酮基吡咯并吡咯类: 1-6, 尤其是 2-4; 二噁嗪类: 1-8, 尤其是 2-4; 阴丹酮类: 1-6, 尤其是 2-4; 金属酞菁类: 1-16, 尤其是 4-8; 金属萘菁类: 1-16, 尤其是 8-16; 萘单酰亚胺类: 1-4, 尤其是 1-2; 茱萸单酰亚胺类: 1-6, 尤其是 1-3; 茱萸酰亚胺类: 1-8, 尤其是 2-6; 三并苯酰亚胺类: 1-12, 尤其是 2-8; 四并苯酰亚胺类: 1-14, 尤其是 2-8。

当然, 当 P 含有不是用于连接叔烷基苯氧基的额外芳基取代基时, 总

和 $m+n$ 的最大值相应降低。

下面描述出现在式 I 中的基团 R 和 R^1 及其取代基的合适实例:

甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、己基、2-甲基戊基、叔戊基、己基、2-甲基戊基、庚基、1-乙基戊基、辛基、2-乙基己基和异辛基;

2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-丙氧基乙基、2-异丙氧基乙基、2-丁氧基乙基、2-和 3-甲氧基丙基、2-和 3-乙氧基丙基、2-和 3-丙氧基丙基、2-和 3-丁氧基丙基、2-和 4-甲氧基-丁基、2-和 4-乙氧基丁基、2-和 4-丙氧基丁基、3,6-二氧杂庚基、3,6-二氧杂辛基、4,8-二氧杂壬基、3,7-二氧杂辛基、3,7-二氧杂壬基、4,7-二氧杂辛基、4,7-二氧杂壬基、2-和 4-丁氧基丁基、4,8-二氧杂癸基、3,6,9-三氧杂癸基和 3,6,9-三氧杂十一烷基;

2-甲硫基乙基、2-乙硫基乙基、2-丙硫基乙基、2-异丙硫基乙基、2-丁硫基乙基、2-和 3-甲硫基丙基、2-和 3-乙硫基丙基、2-和 3-丙硫基丙基、2-和 3-丁硫基丙基、2-和 4-甲硫基丁基、2-和 4-乙硫基丁基、2-和 4-丙硫基丁基、3,6-二硫杂庚基、3,6-二硫杂辛基、4,8-二硫杂壬基、3,7-二硫杂辛基、3,7-二硫杂-壬基、4,7-二硫杂辛基、4,7-二硫杂壬基、2-和 4-丁硫基丁基、4,8-二硫杂癸基、3,6,9-三硫杂癸基和 3,6,9-三硫杂十一烷基;

2-单甲基-和 2-单乙基氨基乙基、2-二甲基氨基乙基、2-和 3-二甲基氨基丙基、3-单异丙基氨基丙基、2-和 4-单丙基氨基丁基、2-和 4-单甲基氨基丁基、6-甲基-3,6-二氮杂庚基、3,6-二甲基-3,6-二氮杂庚基、3,6-二氮杂辛基、3,6-二甲基-3,6-二氮杂辛基、9-甲基-3,6,9-三氮杂癸基、3,6,9-三甲基-3,6,9-三氮杂癸基、3,6,9-三氮杂十一烷基和 3,6,9-三甲基-3,6,9-三氮杂十一烷基;

丙-2-酮-1-基、丁-3-酮-1-基、丁-3-酮-2-基和 2-乙基-戊-3-酮-1-基;

2-甲基磺酰基乙基、2-乙基磺酰基乙基、2-丙基-磺酰基乙基、2-异丙基磺酰基乙基、2-丁基磺酰基乙基、2-和 3-甲基磺酰基丙基、2-和 3-乙基磺酰基丙基、2-和 3-丙基磺酰基丙基、2-和 3-丁基磺酰基丙基、2-和 4-甲基磺酰基丁基、2-和 4-乙基磺酰基丁基、2-和 4-丙基磺酰基丁基和 4-丁基磺酰基丁基;

甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基、新戊氧基、叔戊氧基和己氧基;

环戊基, 2-和 3-甲基环戊基, 2-和 3-乙基-环戊基, 环己基, 2-、3-和 4-甲基环己基, 2-、3-和 4-乙基环己基, 3-和 4-丙基环己基, 3-和 4-异丙基环己基, 3-和 4-丁基环己基, 3-和 4-仲丁基环己基, 3-和 4-叔丁基环己基, 环庚基, 2-、3-和 4-甲基环庚基, 2-、3-和 4-乙基环庚基, 3-和 4-丙基环庚基, 3-和 4-异丙基环庚基, 3-和 4-丁基环庚基, 3-和 4-仲丁基环庚基, 3-和 4-叔丁基环庚基, 环辛基, 2-、3-、4-和 5-甲基环辛基, 2-、3-、4-和 5-乙基环辛基, 3-、4-和 5-丙基环辛基, 2-二噁烷基, 4-吗啉基, 2-和 3-四氢呋喃基, 1-、2-和 3-吡咯烷基以及 1-、2-、3-和 4-哌啶基。

优选的叔烷基苯氧基的实例是对-(1,1-二甲基丙基)苯氧基、对-(1,1-二甲基丁基)苯氧基、对-(1,1-二甲基戊基)苯氧基、对-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯氧基、对-(2-环戊基-1,1-二甲基乙基)苯氧基、对-(2-环己基-1,1-二甲基乙基)苯氧基、对-(2-环戊基-1,1-二甲基乙基)苯氧基和对-(1,1-二甲基-2-(4-吗啉基)-乙基)苯氧基。

特别优选的萘单酰亚胺类、茚单酰亚胺类、茚酰亚胺类、三并苯酰亚胺类和四并苯酰亚胺类在酰亚胺氮原子上尤其带有下列碱稳定取代基:

C₆-C₃₀-烷基, 其碳链可以被一个或多个选自-O-、-S-、-NR¹-、-CO-和/或-SO₂-的基团间隔且可以被 C₁-C₆-烷氧基或 5-7-元杂环基团单取代或多取代, 所述杂环基团经由氮原子连接且可以含有其他杂原子以及可以是芳族的;

C₅-C₈-环烷基, 其碳链可以被一个或多个选自-O-、-S-、-NR¹-、-CO-和/或-SO₂-的基团间隔且可以被 C₁-C₆-烷基单取代或多取代;

芳基或杂芳基, 它们各自可以被 C₁-C₁₈-烷基、C₁-C₆-烷氧基、氰基、-CONH-R¹和/或-NH-COR¹单取代或多取代。

除了上述基团外, 对于这些取代基还可以作为举例具体提到下列基团:

壬基、异壬基、癸基、异癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、异十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基和二十烷基(术语异壬基、异癸基和异十三烷基以及上述术语异辛基是

衍生于通过羰基合成法得到的醇的普通名称);

3,6,9-三氧杂十二烷基、3,6,9,12-四氧杂十三烷基和 3,6,9,12-四氧杂十四烷基; 3,6,9-三硫杂十二烷基、3,6,9,12-四硫杂十三烷基和 3,6,9,12-四硫杂十四烷基;

氨基甲酰基、甲氨基氨基甲酰基、乙氨基羰基、丙氨基羰基、丁氨基羰基、戊氨基羰基、己氨基羰基、庚氨基羰基、辛氨基羰基、壬氨基羰基和癸氨基羰基; 甲酰氨基、乙酰氨基和丙酰氨基;

2-、3-和 4-甲基苯基, 2,4-、2,5-、3,5-和 2,6-二甲基苯基, 2,4,6-三甲基苯基, 2-、3-和 4-乙基苯基, 2,4-、2,5-、3,5-和 2,6-二乙基苯基, 2,4,6-三乙基苯基, 2-、3-和 4-丙基苯基, 2,4-、2,5-、3,5-和 2,6-二丙基苯基, 2,4,6-三丙基苯基, 2-、3-和 4-异丙基苯基, 2,4-、2,5-、3,5-和 2,6-二异丙基苯基, 2,4,6-三异丙基苯基, 2-、3-和 4-丁基苯基, 2,4-、2,5-、3,5-和 2,6-二丁基苯基, 2,4,6-三丁基苯基, 2-、3-和 4-异丁基苯基, 2,4-、2,5-、3,5-和 2,6-二异丁基苯基, 2,4,6-三异丁基苯基, 2-、3-和 4-仲丁基苯基, 2,4-、2,5-、3,5-和 2,6-二仲丁基苯基, 2,4,6-三仲丁基苯基, 2-、3-和 4-叔丁基苯基, 2,4-、2,5-、3,5-和 2,6-二叔丁基苯基和 2,4,6-三叔丁基苯基; 2-、3-和 4-甲氧基苯基, 2,4-、2,5-、3,5-和 2,6-二甲氧基苯基, 2,4,6-三甲氧基苯基, 2-、3-和 4-乙氧基苯基, 2,4-、2,5-、3,5-和 2,6-二乙氧基苯基, 2,4,6-三乙氧基苯基, 2-、3-和 4-丙氧基苯基, 2,4-、2,5-、3,5-和 2,6-二丙氧基苯基, 2-、3-和 4-异丙氧基苯基, 2,4-、2,5-、3,5-和 2,6-二异丙氧基苯基以及 2-、3-和 4-丁氧基苯基; 2-、3-和 4-氟基苯基; 3-和 4-甲酰胺基苯基, 3-和 4-N-(甲基)甲酰胺基苯基以及 3-和 4-N-(乙基)甲酰胺基苯基; 3-和 4-乙酰胺基苯基, 3-和 4-丙酰胺基苯基以及 3-和 4-丁酰胺基苯基。

本发明化合物 I 可有利地通过使式 II 的对应卤化物与式 III 的叔烷基苯酚在惰性碱性含氮溶剂中在碱存在下反应以及若需要的话, 随后除去不需要的卤素而由类似于本发明的方法制备。

有用的惰性碱性含氮溶剂具体为极性溶剂, 尤其是含氮杂环, 如吡啶、嘧啶、喹啉、异喹啉、喹哪啶, 优选 N-甲基吡咯烷酮, 还有羧酰胺, 如 N,N-二甲基甲酰胺和 N,N-二甲基乙酰胺。

溶剂量取决于卤化物 II 的溶解性且通常为 2-40g, 优选 4-25g 溶剂/g 卤化物 II。

有用的碱尤其是非亲核或仅弱亲核的化合物。该类碱的实例是碱金属氢氧化物, 如氢氧化钾和氢氧化钠, 碱金属碳酸盐, 如碳酸钾和碳酸钠, 以及叔醇的碱金属醇盐, 如叔丁醇锂、叔丁醇钠和叔丁醇钾, 它们以无水形式使用。

通常每摩尔待置换的卤原子使用 0.8-1.5, 优选 1.0-1.2 摩尔当量的碱。

用作原料的卤化物 II 通常是已知的或可以通过使未卤化共轭多环化合物与卤化试剂, 尤其是单质卤素反应而根据已知方法得到。已知含有与芳基取代基连接的卤原子的该类卤化物 II 通常可以通过将卤代芳基引入多环体系而得到。

卤化物 II 与酚 III 的摩尔比取决于待置换的卤原子数目。通常而言, 每摩尔卤化物 II 中待置换的卤原子使用 1-2 摩尔, 优选 1-1.3 摩尔酚 III。

反应温度通常为 50-200°C, 优选 60-140°C。

反应优选在保护气体如氮气或氩气下进行。

反应时间取决于卤化物 II 的反应性且为约 2-48 小时。

改变反应条件—酚 III 和碱的量以及反应温度—有利地提供对卤素置换的控制, 从而无问题地不仅制备其中所有卤原子被置换的产物 I(m=0), 而且制备含有卤素的产物 I。若需要, 可以随后从产物 I 中除去卤素。因此, 若需要, 可以使用单一原料 II 来制备各种产物 I。

该方法有利的是通过首先加入溶剂, 加入卤化物、酚 III 和碱, 在搅拌和保护气体下加热所得溶液或悬浮液至所需反应温度并保持 2-48 小时而进行。

在冷却到室温后, 可以通过直接过滤沉淀的反应产物或在用 3-4 倍体积的水、稀无机酸如 5-10 重量%盐酸或脂族醇如甲醇稀释后首先用少量溶剂洗涤, 然后用水洗涤至中性并在减压下干燥而分离反应产物。

在某些情况下, 尤其是当使用对碱更不稳定且因此更易发生不需要的次级反应的溴化物 II 来提供高取代度 n 时, 对达到高产物纯度可能有利的是以两步进行苯氧基化反应。在该情况下, 首先使卤化物 II 仅与一部分,

有利的是置换最不稳定卤素取代基所必需量的酚 III 和碱反应，通过过滤从反应混合物中分离部分苯氧基化产物并随后使其与剩余的酚 III 和碱反应，形成所需产物。

通常而言，本发明所得化合物 I 具有足够高的纯度(>95%)，因而无需进一步提纯。分析纯的产物可以通过从芳族溶剂，如甲苯和二甲苯，或卤代烃类，如二氯甲烷和氯仿中重结晶而制备，或通过硅胶过滤产物在这些溶剂中的溶液并随后浓缩而制备。

若仅置换部分卤素取代基且仍存在的卤原子必须除去，则可以通过已知方法进行。

作为举例，现在描述对该目的非常有利的两步脱卤。

在第一种方法中，脱卤在惰性碱性含氮溶剂或芳族溶剂存在下由碱引发。

可用于该目的的碱例如包括碱金属氢氧化物，如氢氧化钾和氢氧化钠，碱金属碳酸盐，如碳酸钾和碳酸钠，仲和叔醇的碱金属醇盐，如异丙醇锂、异丙醇钠、异丙醇钾、叔丁醇锂、叔丁醇钠和叔丁醇钾，还有位阻氮碱，如二氮杂双环辛烷(DABCO)、二氮杂双环壬烯(DBN)和二氮杂双环十一碳烯(DBU)。

碱的量并不关键。每摩尔待消去的卤原子通常使用 1-3，优选 1-1.5 摩尔当量的碱。

有用的溶剂不仅包括芳族溶剂，如甲苯和二甲苯，而且包括与用于苯氧基化相同的溶剂，其使用量也取决于待脱卤的化合物 I 的溶解性且通常为 2-50g，优选 5-25g/g 化合物 I。

反应温度通常为 50-200°C，优选 60-130°C。

有利的是在保护气体如氮气或氩气下进行脱卤。

反应时间取决于待脱卤的化合物 I 的反应性且为约 1-6 小时。

该方法有利的是通过首先加入待脱卤的化合物 I 在溶剂中的溶液或悬浮液，加入碱并在保护气体下搅拌的同时将所得混合物加热至所需反应温度并保持 1-6 小时而进行。当存在不需要的次级反应如皂化的危险时，有利的是直到加热至反应温度后才加入碱。

在冷却至室温后，可以通过用 3-4 倍体积的稀无机酸，例如 5-10 重量 % 的盐酸稀释反应混合物、过滤由此沉淀的产物、先用稀酸洗涤、然后用甲醇或水洗涤至流出物呈中性并在减压下干燥而分离反应产物。

第二种方法包括在溶剂(其在反应条件下呈惰性)存在下的过渡金属催化的还原性脱卤。

这里使用的还原剂优选为复合氢化物，尤其是铝氢化物，如氢化铝锂，以及尤其是硼氢化物，优选硼氢化钠，或单质氢。

还原剂的量本身并不关键。通常对每摩尔待消去的卤原子使用 1-5，优选 2-3 摩尔当量的还原剂。

有用的过渡金属催化剂尤其包括钯化合物，如 Pd(II) 和 Pd(0) 化合物。使用复合氢化物的还原优选使用乙酸钯(II)、二氯(1,5-环辛二烯)钯(II)、二氯[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]钯(II)、三(二亚苺基丙酮)二钯(0)、四(三苯基膦)钯(0)和四(三邻甲苯基膦)钯(0)进行催化，而使用单质氢的还原优选使用钯掺杂的活性炭进行催化。

每摩尔待消去的卤原子通常使用 0.5-2 摩尔 % 催化剂。

溶剂的选择取决于还原剂的选择。当使用复合氢化物时，溶剂尤其为极性非质子溶剂，如合适的脂族和脂环族醚、芳族溶剂和脂族腈，而在使用单质氢时尤其使用合适的脂族醇。

这些溶剂的具体实例是乙醚、四氢呋喃和二噁烷，甲苯和二甲苯，乙腈，其尤其与硼氢化物一起使用，以及还有甲醇和乙醇。

溶剂的量由待脱卤化合物 I 的溶解性决定且通常为 2-50g，优选 5-25g/g 化合物 I。

反应温度通常为 0-150°C，优选 20-100°C，但使用复合氢化物的还原通常在比使用单质氢的还原高的温度(约 50-100°C)下进行。

当将复合氢化物用作还原剂时，有利的是在保护气体下进行操作。使用单质氢的氢化有利的是在小氢气过压下进行。

取决于化合物 I 的反应性，脱卤进行 4-72 小时。

使用复合氢化物的脱卤方法有利的是通过首先加入溶剂、加入待脱卤化合物 I 和氢化物以及在保护气体下搅拌的同时将所得溶液或悬浮液加热

至所需反应温度并保持 4-72 小时而进行。

在冷却至室温并通过加入水破坏过量氢化物后，可以如碱引发的脱卤所述分离反应产物。

使用单质氢的脱卤方法有利的是通过首先向氢化反应器中加入待脱卤化合物 I 和催化剂在溶剂中的悬浮液并在小氢气过压(约 0.1-0.5 巴)下搅拌的同时加热至反应温度并保持 4-72 小时而进行。

在冷却到室温、解压和用氮气置换过量氢气后，可以如先前所述分离反应产物。

为了生产纯度>95%的化合物 I，可以将已经脱卤的化合物进行提纯步骤。有用的提纯方案包括例如从与作为一个组分的芳族溶剂如甲苯和二甲苯、或卤代烃如二氯甲烷、氯仿和 1,1,2,2-四氯乙烷以及作为另一组分的极度非极性溶剂如戊烷或己烷的溶剂混合物中分级结晶，或使用这些溶剂混合物作为移动相在硅胶上的柱层析。

本发明的化合物 I 以其不仅在极性介质(如脂族醇和酯以及聚丙烯酸酯、聚碳酸酯和聚酯)中，而且在非极性介质(例如分别是链烷烃和聚烯烃)中的高溶解性，即非常好的相容性著称。

它们可以有利地用于许多应用，如使高分子量有机和无机材料，尤其是塑料、油漆和印刷油墨，以及氧化材料如低温陶瓷和基于金属氧化物的颜料，更具体为含有金属氧化物作为各层的多层干扰颜料着色或添加于其中，作为有机颜料的分散助剂和颜料添加剂，作为装饰性化妆品中的着色组分以及还用于制备着色或在 UV 和/或 NIR 中吸收光的聚合物水分散体，在该情况下尤其可以使用 WO-A-99/40123 中所述的方法。

其中需要着色的化合物 I，即在电磁光谱的可见区吸收光的化合物 I 的应用有用的是尤其使用含有选自如下的 P 的化合物 I 实施：茈萸类、三并茈萸类、四并茈萸类、五并茈萸类、六并茈萸类、阴丹酮类、茈萸单酰亚胺类、茈萸酰亚胺类、三并茈萸酰亚胺类、二萘并呋喃类、二噁嗪类、喹吖啶酮类、金属酞菁类、金属卟啉类、香豆素类、二萘并呋喃酮类、靛蓝化合物、硫靛化合物、喹啉并酞酮类、萘并喹啉并酞酮类和二酮基吡咯并吡咯类。

要求无色或仅弱着色、在电磁光谱的紫外和/或近红外区吸收光的化合

物 I 的应用, 例如添加到高分子量有机和无机材料中、作为有机颜料的分散助剂以及用于制备在 UV 和/或 NIR 中吸收光的聚合物水分散体, 应用有用的是尤其使用含有选自如下的 P 的化合物 I 实施: 萘类、蒽类、菲类、并四苯类、蒽醌类、萘单酰亚胺类、萘酰亚胺类、四并苯酰亚胺类、吡啶类、咔唑类、二苯并呋喃类、苯并咪唑、苯并噻唑类、吩嗪类、金属萘菁类、二苯并呋喃酮类和苯并咪唑啉酮类。

有机颜料的有用颜料添加剂不仅包括无色或仅弱着色的化合物 I, 而且包括其自身的颜色基本与待添加添加剂的颜料的自身颜色一致的着色化合物 I。

实施例

A) 本发明化合物 I 的制备

实施例 1-9

将 x g(20mmol) 卤化物 II、y g 叔烷基苯酚 III、z g 碱 B 和 a ml N-甲基吡咯烷酮的混合物在氮气氛下搅拌的同时加热到 T°C 并保持 t 小时。

在冷却至室温后, 将沉淀的反应产物直接滤出(实施例 6)或在用三倍体积的甲醇(实施例 1-3)、水(实施例 8)或 5 重量%盐酸(实施例 4、5、7 和 9)稀释后滤出, 并用水洗涤至流出物呈中性。在实施例 1-3 的情况下, 以及另一方面在实施例 6 的情况下, 首先分别用少量甲醇或少量 N-甲基吡咯烷酮洗涤过滤残余物。在实施例 6 和 7 的情况下, 额外进行使用二氯甲烷作为移动相的柱过滤。最终的干燥在所有情况下在 100°C 下减压进行。

该反应在所有实施例中导致卤原子被叔烷基苯氧基完全置换。

其他涉及这些试验及其结果的细节总结在表 1 中。以 g 表示的产率为总产率, 而以 % 表示的产率基于所需苯氧基化产物。

表 1 使用下列代号:

IIa: N-(2,6-二异丙基苯基)-1,6,9-三溴花-3,4-二甲酰亚胺(84%纯度; 额外含有单-和二溴化的 N-(2,6-二异丙基苯基)花-3,4-二甲酰亚胺

IIb: N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,7,12-四氯花-3,4:9,10-四甲酸二酰亚胺

IIc: N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,7-二溴茱-3,4:9,10-四甲酸二酰亚胺

IId: N,N'-二-十二烷基-1,7-二溴茱-3,4:9,10-四甲酸二酰亚胺

IIe: N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,8,11,16,18-六溴四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺和 N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,8,11,16,19-六溴四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺的 1:1 混合物

IIf: 平均氯化度为 2 且含有 30 重量%四氯阴丹酮的氯化阴丹酮

IIg: 平均氯化度为 3 的氯化酞菁铜(氯含量为 15.6 重量%)

表 1

实施例	X[g]	Hal. II	y[g]	烷基苯酚 III	z[g]	碱 B	a[ml]	t[h]	T[°C]	产率 [g]/[%]	外观
1	14.4	IIa	13.6	对-叔辛基苯酚	4.55	碳酸钾	150	6	90	18.8/-*	暗红色，微晶
2	17.0	IIb	21.5	对-叔辛基苯酚	6.1	碳酸钾	150	15	90	22.0/72	深红色，微晶
3	17.0	IIb	24.2	对-(2-环己基-1,1-二甲基乙基)苯酚	6.1	碳酸钾	150	12	90	24.8/76	暗红色，结晶
4	17.4	IIc	9.1	对-叔辛基苯酚	3.3	碳酸钾	175	15	100	19.7/88	暗红色，结晶
5	17.7	IId	9.1	对-叔辛基苯酚	3.3	碳酸钾	200	15	100	18.6/82	棕红色，微晶
6	28.6	IIe	32.2	对-叔辛基苯酚	9.95	碳酸钾	150	10	95	31.0/71**	浅绿色，无定形
7	28.6	IIe	32.2	对-叔辛基苯酚	13.5	叔丁醇钾	200	4	80	28.0/64**	浅绿色，无定形
8	10.2	IIIf	10.3	对-叔辛基苯酚	3.05	碳酸钾	250	48	100	5.6/74***	兰绿色，微晶
9	10.0	IIg	30.0	对-叔辛基苯酚	7.0	碳酸钾	100	48	140	8.4/64	兰绿色，无定形

* 三-、单-和二-(对-叔辛基)苯氧基化产物的异构混合物

** N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,8,11,16,18-六(对-叔辛基苯氧基)-四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺和 N,N'-双(2,6-二异丙基-苯基)-1,6,8,11,16,19-六(对-叔辛基苯氧基)四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺的 1:1 混合物

*** 基于 IIIf 中四氯阴丹酮馏分的产率

实施例 10

重复实施例 6, 使 28.6g N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,8,11,16,18-六溴-四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺和 N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,8,11,16,19-六溴-四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺的 1:1 混合物与 20.6g 对-叔辛基苯酚和 6.9g 碳酸钾反应。

这得到 27.6g N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-8,18-二溴-1,6,11,16-四(对-叔辛基苯氧基)-四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺和 N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-8,19-二溴-1,6,11,16-四(对-叔辛基苯氧基)四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺的 1:1 混合物, 其呈暗绿色结晶粉末形式, 对应于产率为 71%。

此外, 将 N-甲基吡咯烷酮母液用四倍量的甲醇和水的 1:1 混合物稀释, 得到 11g(产率为 25%)实施例 6 的 N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,8,11,16,18-六(对-叔辛基苯氧基)四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺和 N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,8,11,16,19-六(对-叔辛基苯氧基)四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺的 1:1 混合物。

实施例 11

使 38.7g N,N'-双(2,6-二异丙基-苯基)-8,18-二溴-1,6,11,16-四(对-叔辛基苯氧基)-四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺和 N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-8,19-二溴-1,6,11,16-四(对-叔辛基苯氧基)四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺的 1:1 混合物与 10.7g 对-叔辛基苯酚和 3.32g 碳酸钾在 170ml N-甲基吡咯烷酮中类似于实施例 6 进行反应, 不同的是将反应时间延长至 18 小时。

这得到 39.5g N,N'-双(2,6-二异-丙基苯基)-1,6,8,11,16,18-六(对-叔辛基苯氧基)-四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺和 N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,8,11,16,19-六(对-叔辛基苯氧基)四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺的 1:1 混合物, 其呈浅绿色无定形粉末形式, 残留溴含量为<0.05 重量%, 对应于产率为 90%。

实施例 12

通过脱卤将实施例 10 的 N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-8,18-二溴-1,6,11,16-四(对-叔辛基苯氧基)-四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺和 N,N'-

双(2,6-二异丙基苯基)-8,19-二溴-1,6,11,16-四(对-叔辛基苯氧基)四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺的 1:1 混合物(下文称为“Ia”)转化为 N,N’-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,11,16-四(对-叔辛基苯氧基)四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺。脱卤根据下列方法进行:

a) 将 38.7g Ia 和 600ml N-甲基吡咯烷酮的混合物在氮气下搅拌并加热至 130°C, 与 6.75g 叔丁醇钾混合并在 130°C 下保持 1.5 小时。

在冷却至室温后, 通过将该反应混合物加入 2 升 5 重量%盐酸中将反应产物沉淀出来, 过滤, 首先用 5 重量%盐酸洗涤至流出物呈无色并在 100°C 下减压干燥。然后将分离出的反应产物使用 1:1 甲苯/己烷作为移动相在硅胶上进行柱层析。

这得到 20.0g N,N’-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,11,16-四(对-叔辛基苯氧基)-四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺, 其呈浅绿色无定形粉末形式, UV/VIS 光谱纯度为 >99% 且残留溴含量 <0.01%, 对应于产率为 56%。

b) 重复实施例 12a), 不同的是作为碱使用 4.1g 碳酸钾代替叔丁醇钾。后处理和提纯同样类似于 12a) 进行。

这得到 18.6g N,N’-二(2,6-二异丙基苯基)-1,6,11,16-四(对-叔辛基苯氧基)-四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺, 其呈浅绿色无定形粉末形式, 纯度为 >99.5% 且参与溴含量为 0.00%, 对应于产率为 52%。

c) 在氮气气氛中搅拌的同时将 38.7g Ia、3.8g 硼氢化钠、0.46g 四(三苯基膦)钯(0)和 600ml 二噁烷的混合物加热到 60°C 并保持 48 小时。

在冷却至室温后, 通过逐渐加入 10ml 水来分解过量氢化物。其余的后处理和提纯类似于实施例 12a) 进行。

这得到 21.7g N,N’-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,11,16-四(对-叔辛基苯氧基)-四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺, 其呈浅绿色无定形粉末形式, 纯度为 >99% 且残留溴含量为 0.00%, 对应于产率为 61%。

d) 将 38.7g Ia、3.8g 硼氢化钠、0.23g 四(三苯基膦)钯(0)和 1000ml 乙腈的混合物在氮气气氛中搅拌的同时加热到 69°C 并保持 25 小时。

在冷却至室温后, 通过逐渐加入 10ml 水来分解过量氢化物。其余的后处理和提纯类似于实施例 12a) 进行。

这得到 29.1g N,N'-双(2,6-二异丙基-苯基)-1,6,11,16-四(对-叔辛基苯氧基)四并苯-3,4:13,14-四甲酸二酰亚胺, 其呈浅绿色无定形粉末形式, 纯度为>99%且残留溴含量为 0.00%, 对应于产率为 82%。

实施例 13

a) 在搅拌下将 20.85g(25mmol)N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)三并苯-3,4:11,12-四甲酸二酰亚胺、20g(125mmol)溴和 1250ml 氯仿的混合物于黑暗中回流 12 小时。将反应溶液冷却至室温, 在减压下除去溶剂, 并将粗产物使用二氯甲烷作为移动相在硅胶上层析。

这得到 22.5g N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,9,14-四溴三并苯-3,4:11,12-四甲酸二酰亚胺, 其呈兰色结晶固体形式, 熔点>300°C, 对应于产率为 78%。

分析数据:

元素分析(重量%, 计算值/实测值):

C: 60.55/60.7, H: 3.7/3.7, N: 2.45/2.45, O: 5.55/5.6, Br: 27.75/27.55, 质谱(FD, 8kV): $m/z=1145.3(M^+, 100\%)$,

IR(KBr): $\nu=1703(s, C=O), 1660(s, C=O) \text{ cm}^{-1}$,

UV/VIS(CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=559(15850), 605(46770), 656(93330)\text{nm}$ 。

b) 在氮气和搅拌下将 11.5g(10mmol) N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,9,14-四溴三并苯-3,4:11,12-四甲酸二酰亚胺、10.3g(50mmol)对-叔辛基苯酚、3.45g(25mmol)碳酸钾和 250ml N-甲基吡咯烷酮的混合物加热到 80°C 并保持 8 小时。将反应混合物冷却到室温并用 3 倍体积的 5 重量%盐酸稀释, 滤除沉淀的反应产物, 用水洗涤至中性, 干燥并在硅胶上使用二氯甲烷作为移动相进行柱过滤。

这得到 13.2g N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,6,9,14-四(对-叔辛基苯氧基)三并苯-3,4:11,12-四甲酸二酰亚胺, 其呈深兰色结晶固体形式, 熔点为>300°C, 对应于产率为 80%。

分析数据:

元素分析(重量%, 计算值/实测值):

C: 82.85/82.8, H: 7.7/7.7, N: 1.7/1.7, O: 7.75/7.8,
质谱(FD, 8kV): $m/z=1651.2(M^+, 100\%)$,
IR(KBr): $\nu=1708(s, C=O), 1668(s, C=O) \text{ cm}^{-1}$,
UV/VIS(CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=628(52930), 669(128770)\text{nm}$.

实施例 14

a) 重复实施例 13a), 不同的是使用 18.9g(25mmol)N-环己基-N'-(2,6-二异丙基苯基)-三并苯-3,4:11,12-四甲酸二酰亚胺、20g(125mmol)溴和 1250ml 氯仿的混合物。

这得到 19.8g N-环己基-N'-(2,6-二异丙基苯基)-1,6,9,14-四溴三并苯-3,4:11,12-四甲酸二酰亚胺, 其呈兰色微晶固体形式, 熔点为 $>300^\circ\text{C}$, 这对应于产率为 74%。

分析数据:

元素分析(重量%, 计算值/实测值):

C: 58.25/58.35, H: 3.4/3.4, N: 2.6/2.6, O: 5.95/6.0, Br: 29.8/29.65,
质谱(FD, 8kV): $m/z=1073.0(M^+, 100\%)$,

IR(KBr): $\nu=1705(s, C=O), 1662(s, C=O) \text{ cm}^{-1}$,

UV/VIS(CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=556(16790), 600(48290), 652(90070)\text{nm}$.

b) 重复实施例 13b), 不同的是使用 10.7g(10mmol)N-环己基-N'-(2,6-二异丙基苯基)-1,6,9,14-四溴三并苯-3,4:11,12-四甲酸二酰亚胺、10.3g(50mmol)对-叔辛基苯酚、3.45g(25mmol)碳酸钾和 250ml N-甲基吡咯烷酮的混合物且使用二氯甲烷将粗产物进行柱过滤。

这得到 12.9g N-环己基-N'-(2,6-二异丙基-苯基)-1,6,9,14-四(对-叔辛基苯氧基)三并苯-3,4:11,12-四甲酸二酰亚胺, 其呈深兰色结晶固体形式, 熔点为 $>300^\circ\text{C}$, 对应于产率为 82%。

分析数据:

元素分析(重量%, 计算值/实测值):

C: 85.9/85.8, H: 8.2/8.3, N: 1.8/1.8, O: 4.1/4.1,

质谱(FD, 8kV): $m/z=1565.3(M^+, 100\%)$,

IR(KBr): $\nu=1709(\text{s}, \text{C}=\text{O}), 1667(\text{s}, \text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$,

UV/VIS(CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)=624(54010), 667(129770) \text{ nm}$.

B) 本发明化合物 I 的评价和使用

实施例 15

在极度非极性至极性溶剂中评价实施例 1-14 中制备的化合物 I 的溶解性。通常而言, 与不带叔烷基苯氧基取代基的化合物相比, 观察到明显改进的溶解性。与这些试验有关的细节列于表 2 中。

这些化合物 I 的溶解性在熔融的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚碳酸酯中也为至少 10 重量%。

表 2

化合物 I 实施例号	在如下溶剂中的溶解性[g/l]		
	戊烷(25°C)	甲苯(25°C)	异丙醇(50°C)
1	53	>250	56
2	81	>400	92
3	65	>350	87
4	55	>250	59
5	24	155	47
6	55	>500	49
7	55	>500	49
8	12	88	10
12a	51	无限制	48
12b	51	无限制	48
12c	51	无限制	48
13b	75	无限制	56
14b	72	无限制	52

实施例 16

重复 WO-A-99/40123 的实施例 25, 制备在均匀分散体中含有 15 重量%实施例 2 的荧光着色剂或 10/25 重量%实施例 6 的近红外吸收剂的聚合物水分散体。相反, 对应的苯氧基取代衍生物仅可分别以至多 7 重量%和 1 重量%的浓度均匀掺入。