



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104583161 B

(45)授权公告日 2016.12.14

(21)申请号 201380044965.4

(22)申请日 2013.08.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104583161 A

(43)申请公布日 2015.04.29

(30)优先权数据
12182331.4 2012.08.30 EP
61/694,783 2012.08.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.02.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2013/058009 2013.08.27

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/033622 EN 2014.03.06

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港
专利权人 马克思—普朗克科学促进协会公司

(72)发明人 T·格斯纳 H·赖歇尔特
Y·扎格兰亚斯基 L·陈 C·李
K·米伦

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 张双双 刘金辉

C07C 43/18(2006.01)

C07C 69/753(2006.01)

C07C 211/42(2006.01)

C07C 255/47(2006.01)

C07C 319/14(2006.01)

C07C 321/22(2006.01)

C07D 339/00(2006.01)

(56)对比文件
US 4618694 A,1986.10.21,
US 4505858 A,1985.03.19,
US 6329084 B1,2001.12.11,
US 4956508 A,1990.09.01,
viers, Luis F 等.Ability of
substituted perylenes to form organic
conductors.《molecular crystals and liquid
crystals》.2006,第333卷第259-268页。
Jing Sun 等.Gas Phase Reactions of
Carbon Cluster Ions with Crotononitrile.
《J. Phys. Chem》.1994,第98卷4536-4542。
Jing Sun 等.Gas-phase reactions of
carbon cluster ions with isomeric
Chloropropenes.《International Journal of
Mass Spectrometry and Ion Processes》
.1994,第138卷49-61。

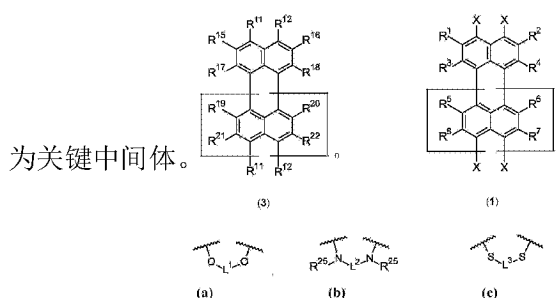
审查员 赵愈林

(51)Int.Cl.
C07C 13/32(2006.01)

权利要求书8页 说明书31页

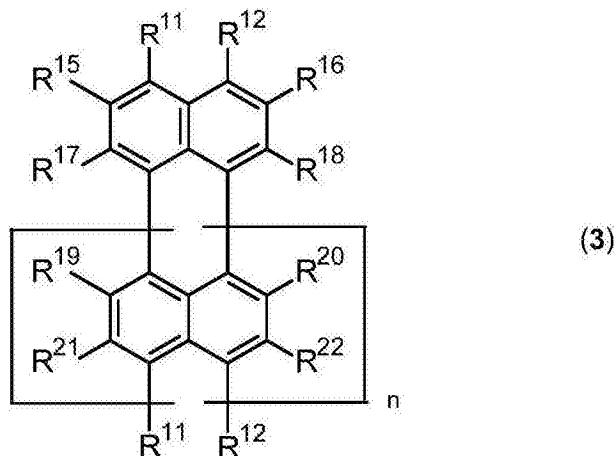
(54)发明名称
作为有机电子材料和染料的结构单元的方便制备的萘和茈萘衍生物

(57)摘要
本发明提供了式(3)和(1)的化合物,其中n为0或1,R¹¹和R¹²相同且选自CN、OR³⁰⁰、Si(R³⁰¹)₃、NHR³⁰²、NR³⁰³R³⁰⁴、SR³⁰⁵和R³⁰⁶,或者R¹¹和R¹²一起选自(a)、(b)和(c)的基团,且X为Cl、Br或I;以及一种制备式(3)化合物的方法,包括式(1)化合物作



CN 104583161 B

1. 一种制备下式化合物的方法：



其中：

n为0或1，

R¹¹和R¹²相同且选自CN、OR³⁰⁰、Si(R³⁰¹)₃、NHR³⁰²、NR³⁰³R³⁰⁴、SR³⁰⁵和R³⁰⁶，

其中：

R³⁰⁰、R³⁰¹、R³⁰²、R³⁰³、R³⁰⁴、R³⁰⁵和R³⁰⁶为C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基或C₆₋₁₄芳基，

其中：

C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基和C₂₋₂₀炔基可被一个或多个选自苯基、

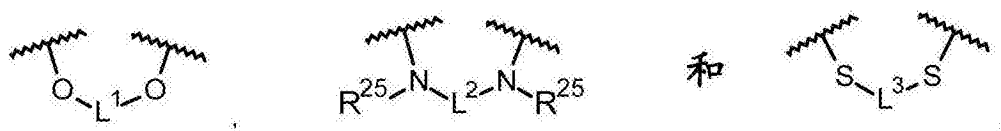
NR³⁰⁰⁰R³⁰⁰¹、O-R³⁰⁰²和S-R³⁰⁰³的取代基取代，且

C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR³⁰⁰⁴R³⁰⁰⁵、O-R³⁰⁰⁶和S-R³⁰⁰⁷的取代基取代，

其中R³⁰⁰⁰、R³⁰⁰¹、R³⁰⁰²、R³⁰⁰³、R³⁰⁰⁴、R³⁰⁰⁵、R³⁰⁰⁶和R³⁰⁰⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基，

或者

R¹¹和R¹²一起选自如下基团：



其中：

L¹和L²为C₁₋₆亚烷基、C₆₋₁₄亚芳基或C₁₋₆亚烷基-C₆₋₁₄亚芳基-C₁₋₆亚烷基，

R²⁵为H、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基、C₅₋₈环烷基或C₆₋₁₄芳基，

其中：

C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基和C₅₋₈环烷基可被一个或多个选自苯基、NR³⁰¹⁰R³⁰¹¹、O-R³⁰¹²和S-R³⁰¹³的取代基取代，且

C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR³⁰¹⁴R³⁰¹⁵、O-R³⁰¹⁶和S-R³⁰¹⁷的取代基取代，

其中R³⁰¹⁰、R³⁰¹¹、R³⁰¹²、R³⁰¹³、R³⁰¹⁴、R³⁰¹⁵、R³⁰¹⁶和R³⁰¹⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基，

L³为直接键、C₁₋₆亚烷基、C₆₋₁₄亚芳基或C₁₋₆亚烷基-C₆₋₁₄亚芳基-C₁₋₆亚烷基，

且

R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹和R²²相同或不同且选自H、F、Cl、Br、I、CN、R³¹⁰、OR³¹¹、SR³¹²、OC(O)R³¹³和C(O)OR³¹⁴，

其中R³¹⁰、R³¹¹、R³¹²、R³¹³和R³¹⁴为C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基、C₅₋₈环烷基或C₆₋₁₄芳基，

其中：

C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基和C₅₋₈环烷基可被一个或多个选自苯基、NR³⁰²⁰R³⁰²¹、O-R³⁰²²、S-R³⁰²³、NO₂、CN和卤素的取代基取代，C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR³⁰²⁴R³⁰²⁵、O-R³⁰²⁶、S-R³⁰²⁷、NO₂、CN和卤素的取代基取代，

其中R³⁰²⁰、R³⁰²¹、R³⁰²²、R³⁰²³、R³⁰²⁴、R³⁰²⁵、R³⁰²⁶和R³⁰²⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基，或者

R¹⁷和R¹⁹一起，分别地，R¹⁸和R²⁰一起为：



所述方法包括用：

a) MOH，其中M为碱金属、N(R⁴⁰⁰R⁴⁰¹R⁴⁰²R⁴⁰³)、P(R⁴⁰⁰R⁴⁰¹R⁴⁰²R⁴⁰³)或六(C₁₋₁₀烷基)胍离子，其中R⁴⁰⁰、R⁴⁰¹、R⁴⁰²和R⁴⁰³相同或不同且选自H、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基、C₅₋₈环烷基和C₆₋₁₄芳基，

其中：

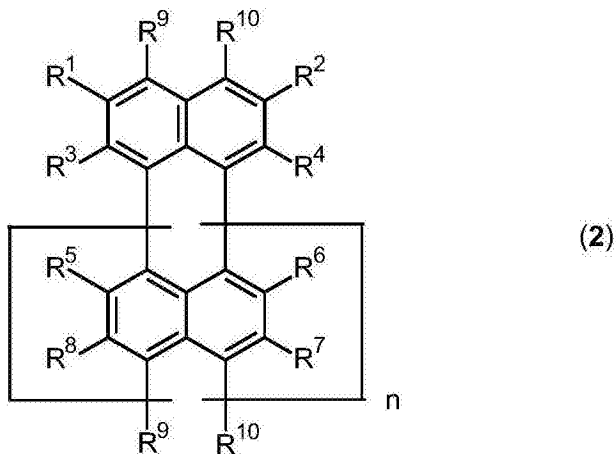
C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基和C₅₋₈环烷基可被苯基取代，

C₆₋₁₄芳基可被C₁₋₁₀烷基取代，

和

b) X-给体，其中X为Cl、Br或I，

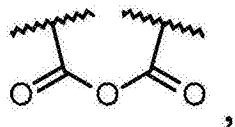
处理下式化合物的步骤：



其中：

n具有对式(3)所述的含义，

R⁹和R¹⁰一起为：



且

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸相同或不同且选自H、F、Cl、Br、I、CN、R²⁰⁰、OR²⁰¹、SR²⁰²、OC(O)R²⁰³和C(O)OR²⁰⁴，

其中 R^{200} 、 R^{201} 、 R^{202} 、 R^{203} 和 R^{204} 为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{5-8} 环烷基或 C_{6-14} 芳基，

其中：

C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基和 C_{5-8} 环烷基可被一个或多个选自苯基、 NR^{2010} 、 R^{2011} 、 $O-R^{2012}$ 、 $S-R^{2013}$ 、 NO_2 、 CN 和卤素的取代基取代，

C_{6-14} 芳基可被一个或多个选自 C_{1-10} 烷基、 NR^{2014} 、 R^{2015} 、 $O-R^{2016}$ 、 $S-R^{2017}$ 、 NO_2 、 CN 和卤素的取代基取代，

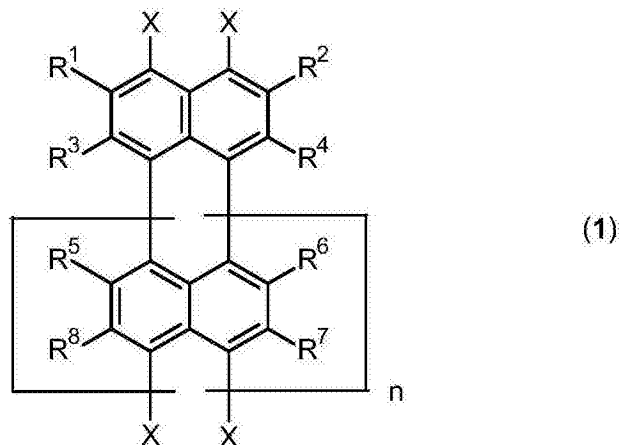
其中 R^{2010} 、 R^{2011} 、 R^{2012} 、 R^{2013} 、 R^{2014} 、 R^{2015} 、 R^{2016} 和 R^{2017} 相同或不同且为 C_{1-10} 烷基或苯基，

或者

R^3 和 R^5 一起，分别地， R^4 和 R^6 一起为：



从而获得下式化合物：



其中：

X具有对X-给体所述的含义，

n具有对式(3)所述的含义，

且

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 具有对式(2)所述的含义。

2. 根据权利要求1的方法，其中n为1。

3. 根据权利要求1的方法，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 相同或不同且选自H、Cl、Br、I、CN和 OR^{201} ，

其中 R^{201} 为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{5-8} 环烷基或 C_{6-14} 芳基，

其中：

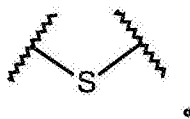
C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基和 C_{5-8} 环烷基可被一个或多个选自苯基、 NR^{2010} 、 R^{2011} 、 $O-R^{2012}$ 、 $S-R^{2013}$ 、 NO_2 、 CN 和卤素的取代基取代，

C_{6-14} 芳基可被一个或多个选自 C_{1-10} 烷基、 NR^{2014} 、 R^{2015} 、 $O-R^{2016}$ 、 $S-R^{2017}$ 、 NO_2 、 CN 和卤素的取代基取代，

其中 R^{2010} 、 R^{2011} 、 R^{2012} 、 R^{2013} 、 R^{2014} 、 R^{2015} 、 R^{2016} 和 R^{2017} 相同或不同且为 C_{1-10} 烷基或苯基，

或者

R^3 和 R^5 一起,分别地, R^4 和 R^6 一起为:



4. 根据权利要求2的方法,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 相同或不同且选自H、Cl、Br、I、CN和 OR^{201} ,

其中 R^{201} 为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{5-8} 环烷基或 C_{6-14} 芳基,

其中:

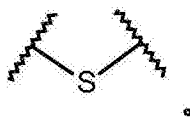
C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基和 C_{5-8} 环烷基可被一个或多个选自苯基、 NR^{2010} 、 R^{2011} 、 $O-R^{2012}$ 、 $S-R^{2013}$ 、 NO_2 、CN和卤素的取代基取代,

C_{6-14} 芳基可被一个或多个选自 C_{1-10} 烷基、 NR^{2014} 、 R^{2015} 、 $O-R^{2016}$ 、 $S-R^{2017}$ 、 NO_2 、CN和卤素的取代基取代,

其中 R^{2010} 、 R^{2011} 、 R^{2012} 、 R^{2013} 、 R^{2014} 、 R^{2015} 、 R^{2016} 和 R^{2017} 相同或不同且为 C_{1-10} 烷基或苯基,

或者

R^3 和 R^5 一起,分别地, R^4 和 R^6 一起为:



5. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 相同或不同且选自H、Cl、Br、I、CN和 OR^{311} ,

其中 R^{311} 为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{5-8} 环烷基或 C_{6-14} 芳基,

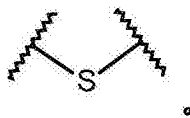
其中:

C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基和 C_{5-8} 环烷基可被一个或多个选自苯基、 NR^{3020} 、 R^{3021} 、 $O-R^{3022}$ 、 $S-R^{3023}$ 、 NO_2 、CN和卤素的取代基取代, C_{6-14} 芳基可被一个或多个选自 C_{1-10} 烷基、 NR^{3024} 、 R^{3025} 、 $O-R^{3026}$ 、 $S-R^{3027}$ 、 NO_2 、CN和卤素的取代基取代,

其中 R^{3020} 、 R^{3021} 、 R^{3022} 、 R^{3023} 、 R^{3024} 、 R^{3025} 、 R^{3026} 和 R^{3027} 相同或不同且为 C_{1-10} 烷基或苯基,

或者

R^{17} 和 R^{19} 一起,分别地, R^{18} 和 R^{20} 一起为:



6. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中 R^{11} 和 R^{12} 相同且选自CN、 OR^{300} 和 $Si(R^{301})_3$,

其中:

R^{300} 和 R^{301} 为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基或 C_{6-14} 芳基,

其中:

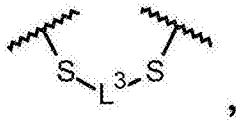
C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基和 C_{2-20} 炔基可被一个或多个选自苯基、 NR^{3000} 、 R^{3001} 、 $O-R^{3002}$ 和 $S-R^{3003}$ 的取代基取代,且

C_{6-14} 芳基可被一个或多个选自 C_{1-10} 烷基、 NR^{3004} 、 R^{3005} 、 $O-R^{3006}$ 和 $S-R^{3007}$ 的取代基取代,

其中 R^{3000} 、 R^{3001} 、 R^{3002} 、 R^{3003} 、 R^{3004} 、 R^{3005} 、 R^{3006} 和 R^{3007} 相同或不同且为 C_{1-10} 烷基或苯基,

或者

R¹¹和R¹²一起为:



其中:

L³为直接键、C₁₋₆亚烷基、C₆₋₁₄亚芳基或C₁₋₆亚烷基-C₆₋₁₄亚芳基-C₁₋₆亚烷基。

7. 根据权利要求1-4中任一项的方法, 其中R¹¹和R¹²相同且选自CN、OR³⁰⁰和Si(R³⁰¹)₃,

其中:

R³⁰⁰和R³⁰¹为C₁₋₂₀烷基或C₆₋₁₄芳基,

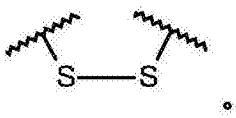
其中:

C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR³⁰⁰⁴R³⁰⁰⁵、O-R³⁰⁰⁶和S-R³⁰⁰⁷的取代基取代,

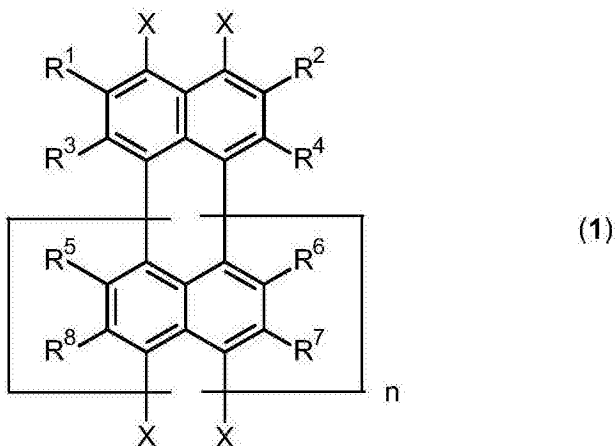
其中R³⁰⁰⁴、R³⁰⁰⁵、R³⁰⁰⁶和R³⁰⁰⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基,

或者

R¹¹和R¹²一起为:



8. 下式的化合物:



其中:

X为Cl、Br或I,

n为1,

且

R¹、R²、R⁷和R⁸为H, 且R³、R⁴、R⁵和R⁶相同或不同且选自F、Cl、Br、I、CN、R²⁰⁰、OR²⁰¹、SR²⁰²、OC(O)R²⁰³和C(O)OR²⁰⁴,

其中R²⁰⁰、R²⁰¹、R²⁰²、R²⁰³和R²⁰⁴为C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基、

C₅₋₈环烷基或C₆₋₁₄芳基,

其中:

C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基和C₅₋₈环烷基可被一个或多个选自苯基、NR²⁰¹⁰R²⁰¹¹、O-R²⁰¹²、S-R²⁰¹³、NO₂、CN和卤素的取代基取代,

C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR²⁰¹⁴R²⁰¹⁵、O-R²⁰¹⁶、S-R²⁰¹⁷、NO₂、CN和卤素的取代基取代，

其中R²⁰¹⁰、R²⁰¹¹、R²⁰¹²、R²⁰¹³、R²⁰¹⁴、R²⁰¹⁵、R²⁰¹⁶和R²⁰¹⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基，
或者

R³和R⁵一起，分别地，R⁴和R⁶一起为：



9. 根据权利要求8的化合物，其中R¹、R²、R⁷和R⁸为H，R³、R⁴、R⁵和R⁶相同或不同且选自Cl、Br、I、CN和OR²⁰¹，

其中R²⁰¹为C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基、C₅₋₈环烷基或C₆₋₁₄芳基，

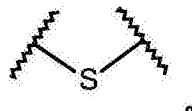
其中：

C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基和C₅₋₈环烷基可被一个或多个选自苯基、NR²⁰¹⁰R²⁰¹¹、O-R²⁰¹²、S-R²⁰¹³、NO₂、CN和卤素的取代基取代，

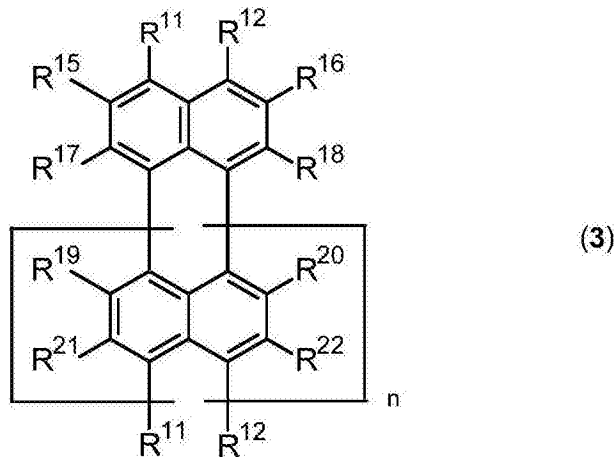
C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR²⁰¹⁴R²⁰¹⁵、O-R²⁰¹⁶、S-R²⁰¹⁷、NO₂、CN和卤素的取代基取代，

其中R²⁰¹⁰、R²⁰¹¹、R²⁰¹²、R²⁰¹³、R²⁰¹⁴、R²⁰¹⁵、R²⁰¹⁶和R²⁰¹⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基，
或者

R³和R⁵一起，分别地，R⁴和R⁶一起为：



10. 下式的化合物：



其中：

n为1，

R¹¹和R¹²相同且选自CN、OR³⁰⁰、Si(R³⁰¹)₃、NHR³⁰²、NR³⁰³R³⁰⁴、SR³⁰⁵和R³⁰⁶，

其中：

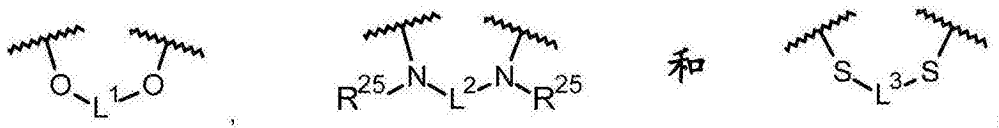
R³⁰⁰、R³⁰¹、R³⁰²、R³⁰³、R³⁰⁴、R³⁰⁵和R³⁰⁶为C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基或C₆₋₁₄芳基，

其中：

C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基和C₂₋₂₀炔基可被一个或多个选自苯基、NR³⁰⁰⁰R³⁰⁰¹、O-R³⁰⁰²和S-R³⁰⁰³的取代基取代,且

C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR³⁰⁰⁴R³⁰⁰⁵、O-R³⁰⁰⁶和S-R³⁰⁰⁷的取代基取代,其中R³⁰⁰⁰、R³⁰⁰¹、R³⁰⁰²、R³⁰⁰³、R³⁰⁰⁴、R³⁰⁰⁵、R³⁰⁰⁶和R³⁰⁰⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基,或者

R¹¹和R¹²一起选自如下基团:



其中:

L¹和L²为C₁₋₆亚烷基、C₆₋₁₄亚芳基或C₁₋₆亚烷基-C₆₋₁₄亚芳基-C₁₋₆亚烷基,

R²⁵为H、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基、C₅₋₈环烷基或C₆₋₁₄芳基,

其中:

C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基和C₅₋₈环烷基可被一个或多个选自苯基、NR³⁰¹⁰R³⁰¹¹、O-R³⁰¹²和S-R³⁰¹³的取代基取代,且

C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR³⁰¹⁴R³⁰¹⁵、O-R³⁰¹⁶和S-R³⁰¹⁷的取代基取代,其中R³⁰¹⁰、R³⁰¹¹、R³⁰¹²、R³⁰¹³、R³⁰¹⁴、R³⁰¹⁵、R³⁰¹⁶和R³⁰¹⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基,

L³为直接键、C₁₋₆亚烷基、C₆₋₁₄亚芳基或C₁₋₆亚烷基-C₆₋₁₄亚芳基-C₁₋₆亚烷基,

且

R¹⁵、R¹⁶、R²¹和R²²为H, R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹和R²⁰相同或不同且选自F、Cl、Br、I、CN、R³¹⁰、OR³¹¹、SR³¹²、OC(O)R³¹³和C(O)OR³¹⁴,

其中R³¹⁰、R³¹¹、R³¹²、R³¹³和R³¹⁴为C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基、

C₅₋₈环烷基或C₆₋₁₄芳基,

其中:

C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基和C₅₋₈环烷基可被一个或多个选自苯基、NR³⁰²⁰R³⁰²¹、O-R³⁰²²、S-R³⁰²³、NO₂、CN和卤素的取代基取代,

C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR³⁰²⁴R³⁰²⁵、O-R³⁰²⁶、S-R³⁰²⁷、NO₂、CN和卤素的取代基取代,

其中R³⁰²⁰、R³⁰²¹、R³⁰²²、R³⁰²³、R³⁰²⁴、R³⁰²⁵、R³⁰²⁶和R³⁰²⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基,

或者

R¹⁷和R¹⁹一起,分别地,R¹⁸和R²⁰一起为:



11. 根据权利要求10的化合物,其中R¹¹和R¹²相同且选自CN、OR³⁰⁰和Si(R³⁰¹)₃,

其中:

R³⁰⁰和R³⁰¹为C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基或C₆₋₁₄芳基,

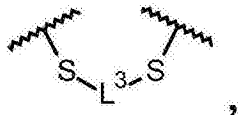
其中:

C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基和C₂₋₂₀炔基可被一个或多个选自苯基、NR³⁰⁰⁰R³⁰⁰¹、O-R³⁰⁰²和S-R³⁰⁰³

的取代基取代,且

C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR³⁰⁰⁴R³⁰⁰⁵、O-R³⁰⁰⁶和S-R³⁰⁰⁷的取代基取代,其中R³⁰⁰⁰、R³⁰⁰¹、R³⁰⁰²、R³⁰⁰³、R³⁰⁰⁴、R³⁰⁰⁵、R³⁰⁰⁶和R³⁰⁰⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基,或者

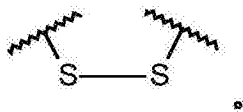
R¹¹和R¹²一起为:



其中:

L³为直接键、C₁₋₆亚烷基、C₆₋₁₄亚芳基或C₁₋₆亚烷基-C₆₋₁₄亚芳基-C₁₋₆亚烷基。

12. 根据权利要求10或11的化合物,其中R¹¹和R¹²一起为:



13. 根据权利要求10-12中任一项的式(3)化合物在电子器件中的用途。

14. 根据权利要求10-12中任一项的式(3)化合物作为染料的用途。

作为有机电子材料和染料的结构单元的方便制备的萘和萘衍生物

[0001] 本发明涉及萘和萘衍生物。

[0002] 许多萘和萘衍生物是重要的着色剂。除该传统应用之外，萘，和尤其是萘衍生物在其他应用如有机场效应晶体管、有机发光器件、光伏器件如染料敏化太阳能电池(DSC)和静电干印复制法中受到了越来越多的关注。

[0003] 调整适于特种应用的萘和萘衍生物的设计和制备是一个活跃的研究领域。

[0004] 在全部4个位均被取代，尤其是被诸如氰基、烷氧基、芳氧基、甲硅烷基、取代的氨基、烷硫基、芳硫基、烷基和芳基的取代基取代的萘和萘衍生物可适于许多应用场合。

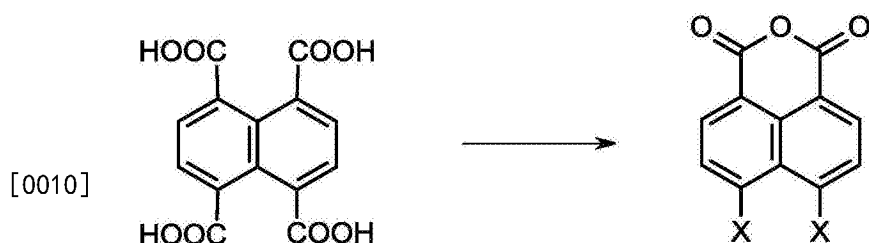
[0005] DE 340091描述了由3,4,9-三氰基-10-溴萘制备3,4,9,10-四氰基萘。3,4,9-三氰基-10-溴萘由在硝基苯中溴化萘获得的3,4,9,10-四溴萘制备。

[0006] JP 2002-012861描述了在1或2位带有取代或未取代氨基的萘衍生物。特别地，JP 2002-012861描述了分别由1,7-二溴-3,4,9,10-四苯基萘、1,7-二溴萘-3,4,9,10-四甲腈制备3,4,9,10-四苯基萘和3,4,9,10-四氰基萘，二者均在1和7位被取代的氨基取代。

[0007] Zinke, A.; Pongratz, A.; Funke, K. Chem. Ber. 1925, 58, 330-332和DE 498039描述了一种卤化萘的方法，其中卤化在诸如硝基苯的溶剂中进行，且卤素以初始状态使用。根据实施例，通过使过氧化氢的乙酸溶液通入萘的硝基苯溶液，同时添加浓盐酸的乙酸溶液而制备3,9-二氯萘、四氯萘(熔点: 350°C)和六氯萘(熔点356°C)。据称四氯萘可能为3,4,9,10-四氯萘。没有描述X的进一步取代。

[0008] 在全部4个位均被氯化或溴化的许多萘衍生物是已知的(DE 66611, Whitehurst, J. S. J. Chem. Soc. 1951, 221-226, Bassilios, H. F.; Salem, A. Y.; Shawky, M. Rec. Trav. Chim Pays-Bas 1962, 81, 209-214, DE 1958595, Mesh, L. A.; Grudtsyn, Y. V. J. Org. Chem. USSR 1977, 13, 2384-2389, Brady, J. H.; Redhouse, A. D.; Wakefield, B. J. J. Chem. Res. Miniprint 1982, 6, 1541-1554, Otsubo, T.; Sukenobe, N.; Aso, Y.; Ogura, F. Chem. Lett. 1987, 315-316, Garcia, R.; Riera, J.; Carilla, J.; Julia, L.; Molins, E., Miravittles C. J. Org. Chem. 1992, 57, 5712, Kodama, T.; Kodani, M.; Takimiya, K.; Aso, Y.; Otsubo, T. Heteroatom. Chem. 2001, 12, 287-292)。

[0009] DE 1154799描述了下述方法：



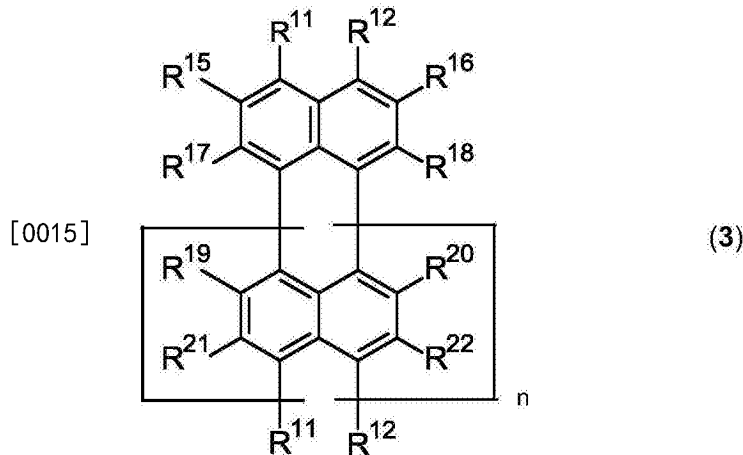
X=Br或Cl

[0011] DE 1154799强调无法获得四卤化萘。没有描述X的进一步取代。

[0012] 本发明的目的是提供在全部4个位均被取代的萘和茚衍生物。

[0013] 所述目的由权利要求1的方法、权利要求8的化合物和权利要求12的化合物实现。

[0014] 本发明的制备下式化合物的方法：



[0016] 其中：

[0017] n为0或1，

[0018] R^{11} 和 R^{12} 相同且选自CN、 OR^{300} 、 $Si(R^{301})_3$ 、 NHR^{302} 、 $NR^{303}R^{304}$ 、 SR^{305} 和 R^{306} ，

[0019] 其中：

[0020] R^{300} 、 R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{304} 、 R^{305} 和 R^{306} 为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基或 C_{6-14} 芳基，

[0021] 其中：

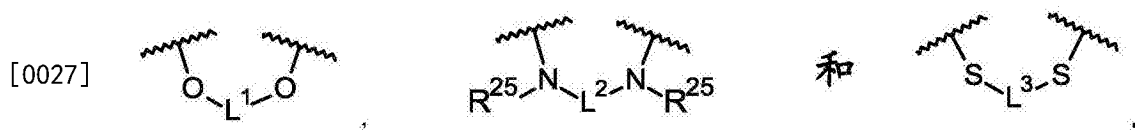
[0022] C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基和 C_{2-20} 炔基可被一个或多个选自苯基、 $NR^{3000}R^{3001}$ 、 $O-R^{3002}$ 和 $S-R^{3003}$ 的取代基取代，且

[0023] C_{6-14} 芳基可被一个或多个选自 C_{1-10} 烷基、 $NR^{3004}R^{3005}$ 、 $O-R^{3006}$ 和 $S-R^{3007}$ 的取代基取代，

[0024] 其中 R^{3000} 、 R^{3001} 、 R^{3002} 、 R^{3003} 、 R^{3004} 、 R^{3005} 、 R^{3006} 和 R^{3007} 相同或不同且为 C_{1-10} 烷基或苯基，

[0025] 或者

[0026] R^{11} 和 R^{12} 一起选自如下基团：



[0028] 其中：

[0029] L^1 和 L^2 为 C_{1-6} 亚烷基、 C_{6-14} 亚芳基或 C_{1-6} 亚烷基- C_{6-14} 亚芳基- C_{1-6} 亚烷基， R^{25} 为H、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{5-8} 环烷基或 C_{6-14} 芳基，

[0030] 其中：

[0031] C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基和 C_{5-8} 环烷基可被一个或多个选自苯基、 $NR^{3010}R^{3011}$ 、 $O-R^{3012}$ 和 $S-R^{3013}$ 的取代基取代，且

[0032] C_{6-14} 芳基可被一个或多个选自 C_{1-10} 烷基、 $NR^{3014}R^{3015}$ 、 $O-R^{3016}$ 和 $S-R^{3017}$ 的取代基取代，

[0033] 其中 R^{3010} 、 R^{3011} 、 R^{3012} 、 R^{3013} 、 R^{3014} 、 R^{3015} 、 R^{3016} 和 R^{3017} 相同或不同且为 C_{1-10} 烷基或苯基。

基,

[0034] L^3 为直接键、 C_{1-6} 亚烷基、 C_{6-14} 亚芳基或 C_{1-6} 亚烷基- C_{6-14} 亚芳基- C_{1-6} 亚烷基,

[0035] 且

[0036] R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 相同或不同且选自H、F、Cl、Br、I、CN、 R^{310} 、 OR^{311} 、 SR^{312} 、 $OC(O)R^{313}$ 和 $C(O)OR^{314}$,

[0037] 其中 R^{310} 、 R^{311} 、 R^{312} 、 R^{313} 和 R^{314} 为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{5-8} 环烷基或 C_{6-14} 芳基,

[0038] 其中:

[0039] C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基和 C_{5-8} 环烷基可被一个或多个选自苯基、 $NR^{3020}R^{3021}$ 、 $O-R^{3022}$ 、 $S-R^{3023}$ 、 NO_2 、CN和卤素的取代基取代, C_{6-14} 芳基可被一个或多个选自 C_{1-10} 烷基、 $NR^{3024}R^{3025}$ 、 $O-R^{3026}$ 、 $S-R^{3027}$ 、 NO_2 、CN和卤素的取代基取代,

[0040] 其中 R^{3020} 、 R^{3021} 、 R^{3022} 、 R^{3023} 、 R^{3024} 、 R^{3025} 、 R^{3026} 和 R^{3027} 相同或不同且为 C_{1-10} 烷基或苯基,

[0041] 或者

[0042] R^{17} 和 R^{19} 一起,分别地, R^{18} 和 R^{20} 一起为:



[0044] 包括用:

[0045] a)MOH,其中M为碱金属、 $N(R^{400}R^{401}R^{402}R^{403})$ 、 $P(R^{400}R^{401}R^{402}R^{403})$ 或六(C_{1-10} 烷基)胍离子(guanidinium),

[0046] 其中 R^{400} 、 R^{401} 、 R^{402} 和 R^{403} 相同或不同且选自H、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{5-8} 环烷基和 C_{6-14} 芳基,

[0047] 其中:

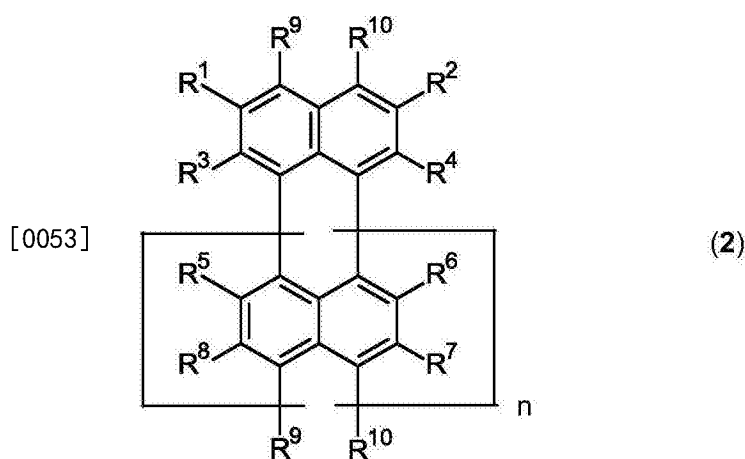
[0048] C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基和 C_{5-8} 环烷基可被苯基取代,

[0049] C_{6-14} 芳基可被 C_{1-10} 烷基取代,

[0050] 和

[0051] b)X-给体,其中X为Cl、Br或I,

[0052] 处理下式化合物的步骤:



[0054] 其中：

[0055] n具有对式(3)所述的含义，

[0056] R^9 和 R^{10} 相同或不同且为COOH或COOR²⁰⁰，

[0057] 其中 R^{200} 为C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基、C₅₋₈环烷基或C₆₋₁₄芳基，

[0058] 其中：

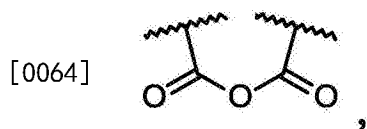
[0059] C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基和C₅₋₈环烷基可被一个或多个选自苯基、NR²⁰⁰⁰R²⁰⁰¹、O-R²⁰⁰²和S-R²⁰⁰³的取代基取代，

[0060] C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR²⁰⁰⁴R²⁰⁰⁵、O-R²⁰⁰⁶和S-R²⁰⁰⁷的取代基取代，

[0061] 其中 R^{2000} 、 R^{2001} 、 R^{2002} 和 R^{2003} 、 R^{2004} 、 R^{2005} 、 R^{2006} 和 R^{2007} 相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基，

[0062] 或者

[0063] R^9 和 R^{10} 一起为：



[0065] 且

[0066] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 相同或不同且选自H、F、Cl、Br、I、CN、R²⁰⁰、OR²⁰¹、SR²⁰²、OC(O)R²⁰³和C(O)OR²⁰⁴，

[0067] 其中 R^{200} 、 R^{201} 、 R^{202} 、 R^{203} 和 R^{204} 为C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基、C₅₋₈环烷基或C₆₋₁₄芳基，

[0068] 其中：

[0069] C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基和C₅₋₈环烷基可被一个或多个选自苯基、NR²⁰¹⁰R²⁰¹¹、O-R²⁰¹²、S-R²⁰¹³、NO₂、CN和卤素的取代基取代，C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR²⁰¹⁴R²⁰¹⁵、O-R²⁰¹⁶、S-R²⁰¹⁷、NO₂、CN和卤素的取代基取代，

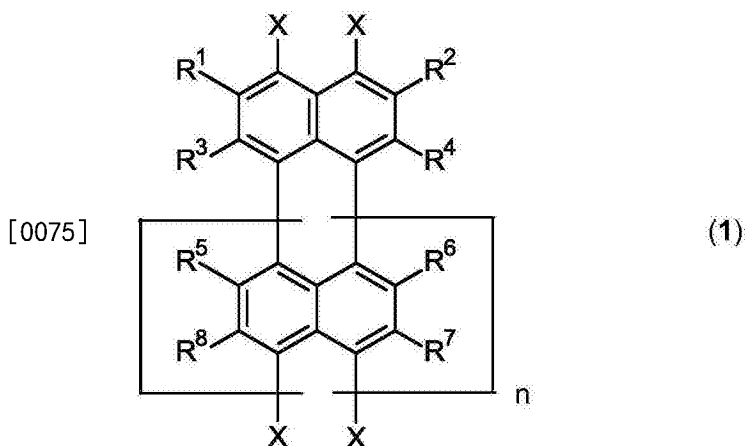
[0070] 其中 R^{2010} 、 R^{2011} 、 R^{2012} 、 R^{2013} 、 R^{2014} 、 R^{2015} 、 R^{2016} 和 R^{2017} 相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基，

[0071] 或者

[0072] R^3 和 R^5 一起，分别地， R^4 和 R^6 一起为：



[0074] 从而获得下式化合物：



[0076] 其中：

[0077] X具有对X-给体所述的含义，

[0078] n具有对式(3)所述的含义，

[0079] 且

[0080] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 具有对式(2)所述的含义。

[0081] C_{1-10} 烷基和 C_{1-20} 烷基可为支化的或未支化的。 C_{1-10} 烷基的实例为甲基、乙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、庚基、辛基、1,1-二甲基-3,3-二甲基丁基、壬基和癸基。 C_{1-20} 烷基的实例为 C_{1-10} 烷基、十一烷基、十二烷基、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。

[0082] C_{2-20} 链烯基可为支化的或未支化的。 C_{2-20} 链烯基的实例为乙烯基、丙烯基、顺-2-丁烯基、反-2-丁烯基、3-丁烯基、顺-2-戊烯基、反-2-戊烯基、顺-3-戊烯基、反-3-戊烯基、4-戊烯基、2-甲基-3-丁烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基和癸烯基、亚油基(C_{18})、亚麻基(C_{18})、油基(C_{18})和花生四烯基(C_{20})。

[0083] C_{2-20} 炔基可为支化的或未支化的。 C_{2-20} 炔基的实例为乙炔基、2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、壬炔基、癸炔基、十一碳炔基、十二碳炔基、十一碳炔基、十二碳炔基、十三碳炔基、十四碳炔基、十五碳炔基、十六碳炔基、十七碳炔基、十八碳炔基、十九碳炔基和二十碳炔基(C_{20})。

[0084] C_{5-8} 环烷基的实例为环戊基、环己基、环庚基和环辛基。

[0085] C_{6-14} 芳基的实例为苯基和萘基。

[0086] 卤素的实例为F、Cl、Br和I。

[0087] 碱金属的实例为Na、K和Li。

[0088] $N(R^{400}R^{401}R^{402}R^{403})$ 的实例为四(正丁基)铵和癸基-甲基-二辛基铵。

[0089] 六(C_{1-10} 烷基)胍离子的实例为六甲基胍离子和六乙基胍离子。

[0090] X-给体的实例为X-X、X-琥珀酰亚胺和N,N'-二-X-异氰脲酸。

[0091] 优选地， R^{11} 和 R^{12} 相同且选自CN、 OR^{300} 和 $Si(R^{301})_3$ ，

[0092] 其中：

[0093] R^{300} 和 R^{301} 为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基或 C_{6-14} 芳基，

[0094] 其中：

[0095] C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基和 C_{2-20} 炔基可被一个或多个选自苯基、 $NR^{3000}R^{3001}$ 、 $O-R^{3002}$ 和

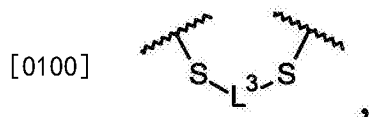
S-R³⁰⁰³的取代基取代,且

[0096] C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR³⁰⁰⁴R³⁰⁰⁵、O-R³⁰⁰⁶和S-R³⁰⁰⁷的取代基取代,

[0097] 其中R³⁰⁰⁰、R³⁰⁰¹、R³⁰⁰²、R³⁰⁰³、R³⁰⁰⁴、R³⁰⁰⁵、R³⁰⁰⁶和R³⁰⁰⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基,

[0098] 或者

[0099] R¹¹和R¹²一起为:



[0101] 其中:

[0102] L³为直接键、C₁₋₆亚烷基、C₆₋₁₄亚芳基或C₁₋₆亚烷基-C₆₋₁₄亚芳基-C₁₋₆亚烷基。

[0103] 更优选地,R¹¹和R¹²相同且选自CN、OR³⁰⁰和Si(R³⁰¹)₃,

[0104] 其中:

[0105] R³⁰⁰和R³⁰¹为C₁₋₂₀烷基或C₆₋₁₄芳基,

[0106] 其中:

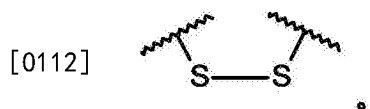
[0107] C₁₋₂₀烷基可被一个或多个选自苯基、NR³⁰⁰⁰R³⁰⁰¹、O-R³⁰⁰²和S-R³⁰⁰³的取代基取代,且

[0108] C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR³⁰⁰⁴R³⁰⁰⁵、O-R³⁰⁰⁶和S-R³⁰⁰⁷的取代基取代,

[0109] 其中R³⁰⁰⁰、R³⁰⁰¹、R³⁰⁰²、R³⁰⁰³、R³⁰⁰⁴、R³⁰⁰⁵、R³⁰⁰⁶和R³⁰⁰⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基,

[0110] 或者

[0111] R¹¹和R¹²一起为:



[0113] 最优选地,R¹¹和R¹²相同且选自CN、OR³⁰⁰和Si(R³⁰¹)₃,

[0114] 其中:

[0115] R³⁰⁰和R³⁰¹为C₁₋₂₀烷基或C₆₋₁₄芳基,

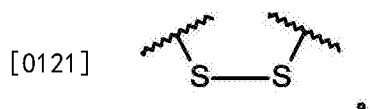
[0116] 其中:

[0117] C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR³⁰⁰⁴R³⁰⁰⁵、O-R³⁰⁰⁶和S-R³⁰⁰⁷的取代基取代,

[0118] 其中R³⁰⁰⁴、R³⁰⁰⁵、R³⁰⁰⁶和R³⁰⁰⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基,

[0119] 或者

[0120] R¹¹和R¹²一起为:



[0122] 优选地,n为1,

[0123] 优选地,R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹和R²²相同或不同且选自H、Cl、Br、I、CN和OR³¹¹,

[0124] 其中 R^{311} 为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{5-8} 环烷基或 C_{6-14} 芳基，

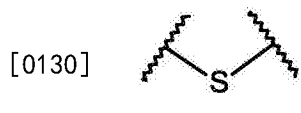
[0125] 其中：

[0126] C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基和 C_{5-8} 环烷基可被一个或多个选自苯基、 $NR^{3020}R^{3021}$ 、 $O-R^{3022}$ 、 $S-R^{3023}$ 、 NO_2 、 CN 和卤素的取代基取代， C_{6-14} 芳基可被一个或多个选自 C_{1-10} 烷基、 $NR^{3024}R^{3025}$ 、 $O-R^{3026}$ 、 $S-R^{3027}$ 、 NO_2 、 CN 和卤素的取代基取代，

[0127] 其中 R^{3020} 、 R^{3021} 、 R^{3022} 、 R^{3023} 、 R^{3024} 、 R^{3025} 、 R^{3026} 和 R^{3027} 相同或不同且为 C_{1-10} 烷基或苯基，

[0128] 或者

[0129] R^{17} 和 R^{19} 一起，分别地， R^{18} 和 R^{20} 一起为：



[0131] 优选地，如果 n 为0，则 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 为H。

[0132] 优选地，如果 n 为1，则 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{21} 和 R^{22} 为H，且 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 相同或不同且选自F、Cl、Br、I、CN、 R^{310} 、 OR^{311} 、 SR^{312} 、 $OC(O)R^{313}$ 和 $C(O)OR^{314}$ ，

[0133] 其中 R^{310} 、 R^{311} 、 R^{312} 、 R^{313} 和 R^{314} 为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{5-8} 环烷基或 C_{6-14} 芳基，

[0134] 其中：

[0135] C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基和 C_{5-8} 环烷基可被一个或多个选自苯基、 $NR^{3020}R^{3021}$ 、 $O-R^{3022}$ 、 $S-R^{3023}$ 、 NO_2 、 CN 和卤素的取代基取代， C_{6-14} 芳基可被一个或多个选自 C_{1-10} 烷基、 $NR^{3024}R^{3025}$ 、 $O-R^{3026}$ 、 $S-R^{3027}$ 、 NO_2 、 CN 和卤素的取代基取代，

[0136] 其中 R^{3020} 、 R^{3021} 、 R^{3022} 、 R^{3023} 、 R^{3024} 、 R^{3025} 、 R^{3026} 和 R^{3027} 相同或不同

[0137] 且为 C_{1-10} 烷基或苯基，

[0138] 或者

[0139] R^{17} 和 R^{19} 一起，分别地， R^{18} 和 R^{20} 一起为：



[0141] 更优选地，如果 n 为1，则 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{21} 和 R^{22} 为H，且 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 相同或不同且选自Cl、Br、I、CN和 OR^{311} ，

[0142] 其中 R^{311} 为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{5-8} 环烷基或 C_{6-14} 芳基，

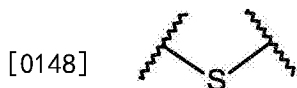
[0143] 其中：

[0144] C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基和 C_{5-8} 环烷基可被一个或多个选自苯基、 $NR^{3020}R^{3021}$ 、 $O-R^{3022}$ 、 $S-R^{3023}$ 、 NO_2 、 CN 和卤素的取代基取代， C_{6-14} 芳基可被一个或多个选自 C_{1-10} 烷基、 $NR^{3024}R^{3025}$ 、 $O-R^{3026}$ 、 $S-R^{3027}$ 、 NO_2 、 CN 和卤素的取代基取代，

[0145] 其中 R^{3020} 、 R^{3021} 、 R^{3022} 、 R^{3023} 、 R^{3024} 、 R^{3025} 、 R^{3026} 和 R^{3027} 相同或不同且为 C_{1-10} 烷基或苯基，

[0146] 或者

[0147] R^{17} 和 R^{19} 一起，分别地， R^{18} 和 R^{20} 一起为：



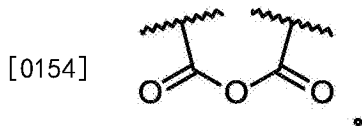
[0149] 最优选地,如果n为1,则R¹⁵、R¹⁶、R²¹和R²²为H,且R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹和R²⁰相同或不同且选自Cl、Br、I和CN。

[0150] 甚至最优选地,如果n为1,则R¹⁵、R¹⁶、R²¹和R²²为H,且R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹和R²⁰为Cl。

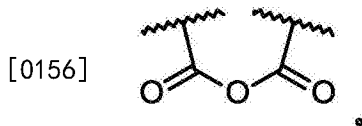
[0151] 优选地,R⁹和R¹⁰相同且为COOH,

[0152] 或者

[0153] R⁹和R¹⁰一起为:



[0155] 最优选地,R⁹和R¹⁰一起为:



[0157] 优选地,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸相同或不同且选自H、Cl、Br、I、CN和OR²⁰¹,

[0158] 其中R²⁰¹为C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基、C₅₋₈环烷基或C₆₋₁₄芳基,

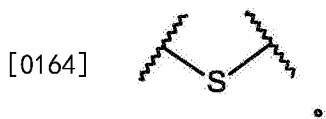
[0159] 其中:

[0160] C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基和C₅₋₈环烷基可被一个或多个选自苯基、NR²⁰¹⁰R²⁰¹¹、O-R²⁰¹²、S-R²⁰¹³、NO₂、CN和卤素的取代基取代,C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR²⁰¹⁴R²⁰¹⁵、O-R²⁰¹⁶、S-R²⁰¹⁷、NO₂、CN和卤素的取代基取代,

[0161] 其中R²⁰¹⁰、R²⁰¹¹、R²⁰¹²、R²⁰¹³、R²⁰¹⁴、R²⁰¹⁵、R²⁰¹⁶和R²⁰¹⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基,

[0162] 或者

[0163] R³和R⁵一起,分别地,R⁴和R⁶一起为:



[0165] 优选地,如果n为0,则R¹、R²、R³和R⁴为H。

[0166] 优选地,如果n=1,则R¹、R²、R⁷和R⁸为H,且R³、R⁴、R⁵和R⁶相同或不同且选自F、Cl、Br、I、CN、R²⁰⁰、OR²⁰¹、SR²⁰²、OC(O)R²⁰³和C(O)OR²⁰⁴,其中R²⁰⁰、R²⁰¹、R²⁰²、R²⁰³和R²⁰⁴为C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基、C₅₋₈环烷基或C₆₋₁₄芳基,

[0167] 其中:

[0168] C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基和C₅₋₈环烷基可被一个或多个选自苯基、NR²⁰¹⁰R²⁰¹¹、O-R²⁰¹²、S-R²⁰¹³、NO₂、CN和卤素的取代基取代,C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR²⁰¹⁴R²⁰¹⁵、O-R²⁰¹⁶、S-R²⁰¹⁷、NO₂、CN和卤素的取代基取代,

[0169] 其中R²⁰¹⁰、R²⁰¹¹、R²⁰¹²、R²⁰¹³、R²⁰¹⁴、R²⁰¹⁵、R²⁰¹⁶和R²⁰¹⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基,

[0170] 或者

[0171] R^3 和 R^5 一起,分别地, R^4 和 R^6 一起为:



[0173] 最优选地,如果n为1,则 R^1 、 R^2 、 R^7 和 R^8 为H,且 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 相同或不同且选自Cl、Br、I、CN和 OR^{201} ,

[0174] 其中 R^{201} 为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{5-8} 环烷基或 C_{6-14} 芳基,

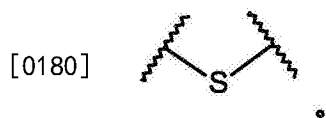
[0175] 其中:

[0176] C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基和 C_{5-8} 环烷基可被一个或多个选自苯基、 NR^{2010} 、 R^{2011} 、 $O-R^{2012}$ 、 $S-R^{2013}$ 、 NO_2 、CN和卤素的取代基取代, C_{6-14} 芳基可被一个或多个选自 C_{1-10} 烷基、 NR^{2014} 、 R^{2015} 、 $O-R^{2016}$ 、 $S-R^{2017}$ 、 NO_2 、CN和卤素的取代基取代,

[0177] 其中 R^{2010} 、 R^{2011} 、 R^{2012} 、 R^{2013} 、 R^{2014} 、 R^{2015} 、 R^{2016} 和 R^{2017} 相同或不同且为 C_{1-10} 烷基或苯基,

[0178] 或者

[0179] R^3 和 R^5 一起,分别地, R^4 和 R^6 一起为:



[0181] 最优选地,如果n为1,则 R^1 、 R^2 、 R^7 和 R^8 为H,且 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 相同或不同且选自Cl、Br和 OR^{201} ,

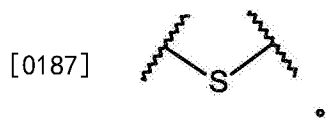
[0182] 其中 R^{201} 为 C_{6-14} 芳基,

[0183] 其中:

[0184] C_{6-14} 芳基可被 C_{1-10} 烷基取代,

[0185] 或者

[0186] R^3 和 R^5 一起,分别地, R^4 和 R^6 一起为:



[0188] 优选地,M为碱金属,更优选为Na。

[0189] 优选地,X为Cl或Br,更优选为Br。

[0190] 优选地,首先用MOH处理式(2)化合物,随后用X-给体处理。所述方法通常在不分离任何中间产物下以所谓的“一锅反应”方式进行。

[0191] 式(2)化合物可商购获得或者可通过本领域已知的方法获得。

[0192] 优选地,X-给体为X-X。更优选地,X-给体为X-X,其中X为Cl或Br。最优选地,X-给体为X-X,其中X为Br。

[0193] 优选地,使用MOH的处理和使用X-给体的处理在含水溶剂如水或水与合适有机溶剂如四氢呋喃或二噁烷的混合物中进行。更优选地,使用MOH的处理和使用X-给体的处理在作为溶剂的水中进行。

[0194] 优选地,使用MOH的处理在10-100℃,更优选20-60℃的温度下进行。

[0195] 优选地,MOH/通式(2)化合物的摩尔比为4/1-20/1,更优选为4/1-10/1,最优选为4/1-7/1。

[0196] 优选地,X-给体/通式(2)化合物的摩尔比为4/1-30/1,更优选为4/1-20/1,最优选为4/1-17/1。


[0197] 优选地,使用X-给体的处理在10-260℃,更优选20-120℃,最优选20-100℃的温度下进行。

[0198] 式(1)化合物可通过本领域已知的方法,例如通过使用合适的有机溶剂如二氯甲烷萃取而分离。在分离后,可通过本领域已知的方法,例如重结晶或者色谱法进一步提纯式(1)化合物。

[0199] 式(3)化合物可通过本领域已知的方法由式(1)化合物直接获得或者经由中间化合物多步获得。

[0200] 例如,其中 R^{11} 和 R^{12} 二者均为CN或 OR^{300} 的式(3)化合物可通过用 M^2CN 或 M^2OR^{300} 处理式(1)化合物而制备,其中 M^2 可为碱金属或过渡金属。

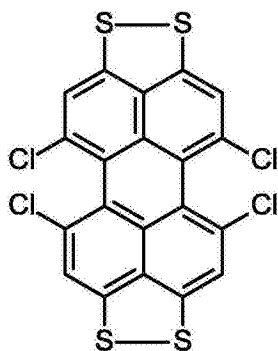
[0201] 例如,其中 R^{11} 和 R^{12} 二者均为 $Si(R^{301})_3$ 的式(3)化合物可通过用其中 M^3 可为碱金属的有机基- M^3 处理式(1)化合物,随后用其中 X^2 可为卤素的 $X^2-Si(R^{301})_3$ 处理而制备。

[0202] 例如其中 R^{11} 和 R^{12} 一起为  的式(3)化合物可通过用硫处理式(1)化合物而制备。

[0203] 例如,其中 R^{11} 和 R^{12} 二者均分别为 NHR^{302} 、 $NR^{303}R^{304}$ 、 SR^{305} 的式(3)化合物可通过分别用 NH_2R^{302} 、 $NHR^{303}R^{304}$ 、 HSR^{305} 处理式(1)化合物而制备。

[0204] 例如,其中 R^{11} 和 R^{12} 二者均为 R^{306} 的式(3)化合物可通过在合适催化剂如 $Pd[P(Ph)_3]_4$ 存在下用 R^{306} 硼酸处理式(1)化合物而制备。

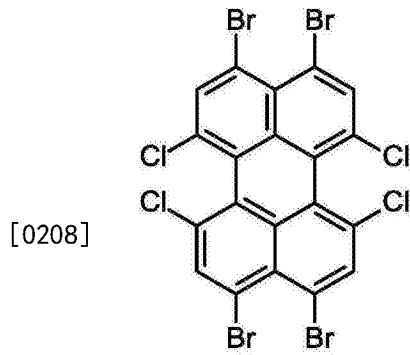
[0205] 例如,下式化合物:



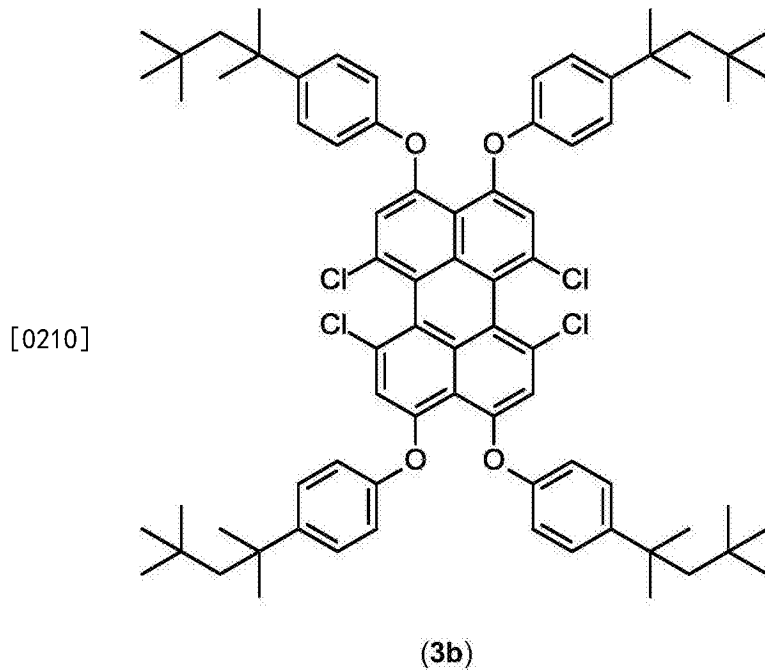
[0206]

(3a)

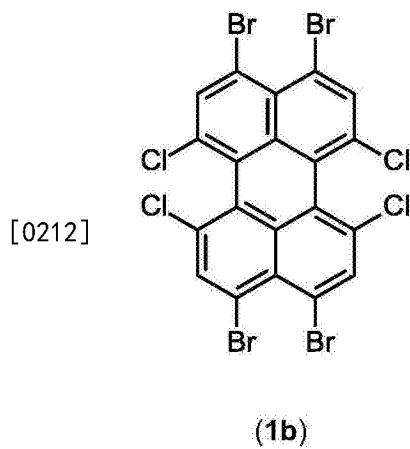
[0207] 可通过用硫处理下式化合物而制备:



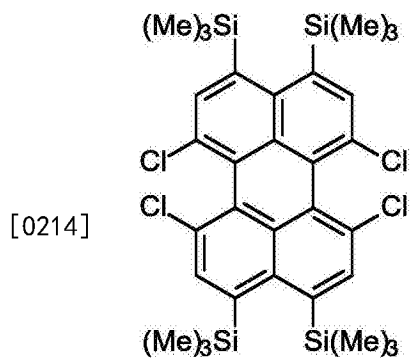
[0209] 例如,下式化合物:



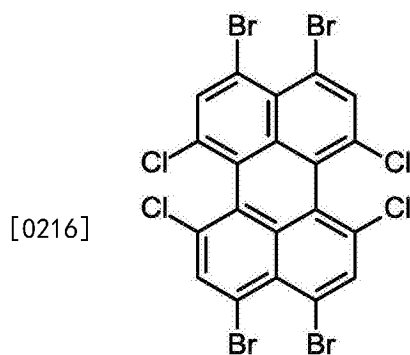
[0211] 可通过用4-(2,4,4-三甲基戊烷-2-基)苯酚和 K_2CO_3 处理下式化合物而制备:



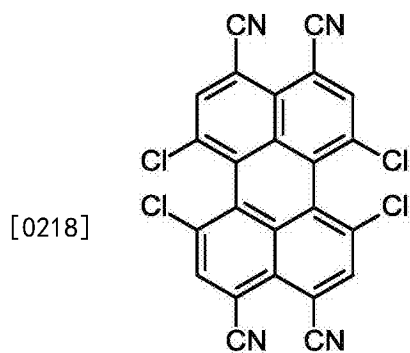
[0213] 例如,下式化合物:



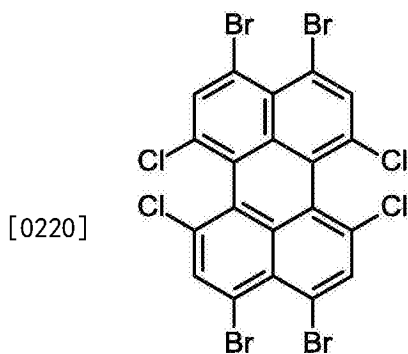
[0215] 可通过用正丁基锂和三甲基甲硅烷基氯处理下式化合物而制备：



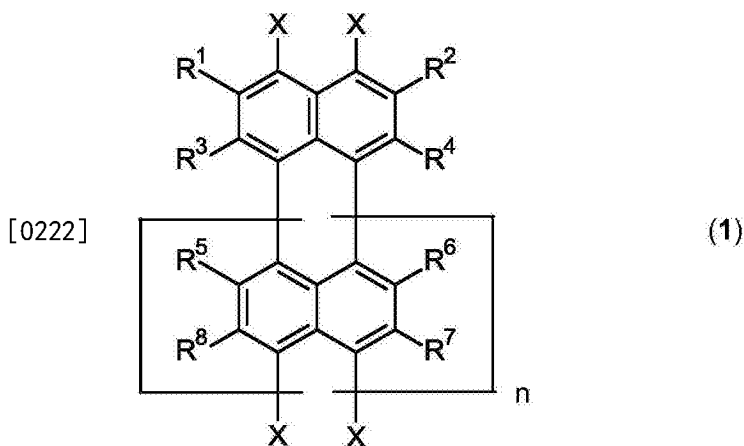
[0217] 例如，下式化合物：



[0219] 可通过用CuCN处理下式化合物而制备：



[0221] 本发明的一部分还为下式的化合物：



[0223] 其中：

[0224] X为Cl、Br或I，

[0225] n为0或1，

[0226] 且

[0227] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 相同或不同且选自H、F、Cl、Br、I、CN、 R^{200} 、 OR^{201} 、 SR^{202} 、 $OC(O)R^{203}$ 和 $C(O)OR^{204}$ ，

[0228] 其中 R^{200} 、 R^{201} 、 R^{202} 、 R^{203} 和 R^{204} 为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{5-8} 环烷基或 C_{6-14} 芳基，

[0229] 其中：

[0230] C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基和 C_{5-8} 环烷基可被一个或多个选自苯基、 NR^{2010} 、 R^{2011} 、 $O-R^{2012}$ 、 $S-R^{2013}$ 、 NO_2 、CN和卤素的取代基取代，

[0231] C_{6-14} 芳基可被一个或多个选自 C_{1-10} 烷基、 NR^{2014} 、 R^{2015} 、 $O-R^{2016}$ 、 $S-R^{2017}$ 、 NO_2 、CN和卤素的取代基取代，

[0232] 其中 R^{2010} 、 R^{2011} 、 R^{2012} 、 R^{2013} 、 R^{2014} 、 R^{2015} 、 R^{2016} 和 R^{2017} 相同或不同且为 C_{1-10} 烷基或苯基，

[0233] 或者

[0234] R^3 和 R^5 一起，分别地， R^4 和 R^6 一起为：



[0236] 条件是:

[0237] 如果n为0且X为Cl,则R¹、R²、R³和R⁴不为H、Cl、CN、R²⁰⁰或C(O)OR²⁰⁴,

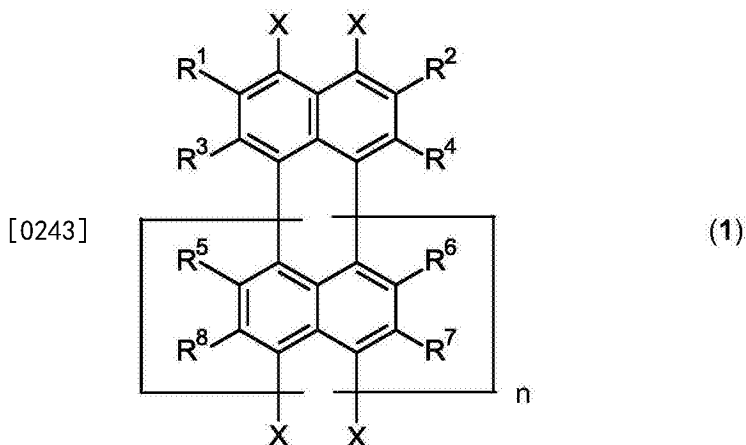
[0238] 其中R²⁰⁰和R²⁰⁴为C₁₋₂₀烷基,

[0239] 如果n为0且X为Br,则R¹、R²、R³和R⁴不为H、Br或R²⁰⁰,

[0240] 其中R²⁰⁰为C₁₋₂₀烷基,且

[0241] 如果n为1且X为Cl或Br,则R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸不为H。

[0242] 优选下式的化合物:



[0244] 其中:

[0245] X为Cl、Br或I,

[0246] n为1,

[0247] 且

[0248] R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸相同或不同且选自H、F、Cl、Br、I、CN、R²⁰⁰、OR²⁰¹、SR²⁰²、OC(O)R²⁰³和C(O)OR²⁰⁴,

[0249] 其中R²⁰⁰、R²⁰¹、R²⁰²、R²⁰³和R²⁰⁴为C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基、C₅₋₈环烷基或C₆₋₁₄芳基,

[0250] 其中:

[0251] C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基和C₅₋₈环烷基可被一个或多个选自苯基、NR²⁰¹⁰R²⁰¹¹、O-R²⁰¹²、S-R²⁰¹³、NO₂、CN和卤素的取代基取代,C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR²⁰¹⁴R²⁰¹⁵、O-R²⁰¹⁶、S-R²⁰¹⁷、NO₂、CN和卤素的取代基取代,

[0252] 其中R²⁰¹⁰、R²⁰¹¹、R²⁰¹²、R²⁰¹³、R²⁰¹⁴、R²⁰¹⁵、R²⁰¹⁶和R²⁰¹⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基,

[0253] 或者

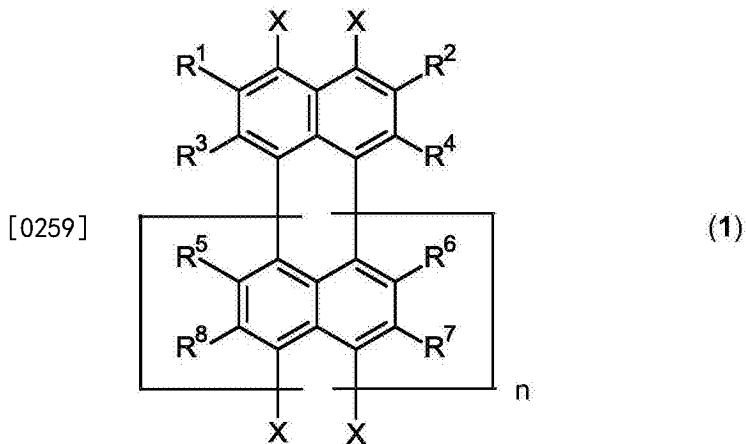
[0254] R³和R⁵一起,分别地,R⁴和R⁶一起为:



[0256] 条件是：

[0257] 如果n为1且X为Cl或Br，则R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷和R⁸不为氢。

[0258] 更优选下式的化合物：



[0260] 其中：

[0261] X为Cl、Br或I，

[0262] n为1，

[0263] 且

[0264] R¹、R²、R⁷和R⁸为H，R³、R⁴、R⁵和R⁶相同或不同且选自F、Cl、Br、I、CN、R²⁰⁰、OR²⁰¹、SR²⁰²、OC(O)R²⁰³和C(O)OR²⁰⁴，

[0265] 其中R²⁰⁰、R²⁰¹、R²⁰²、R²⁰³和R²⁰⁴为C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基、C₅₋₈环烷基或C₆₋₁₄芳基，

[0266] 其中：

[0267] C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基和C₅₋₈环烷基可被一个或多个选自苯基、NR²⁰¹⁰R²⁰¹¹、O-R²⁰¹²、S-R²⁰¹³、NO₂、CN和卤素的取代基取代，C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR²⁰¹⁴R²⁰¹⁵、O-R²⁰¹⁶、S-R²⁰¹⁷、NO₂、CN和卤素的取代基取代，

[0268] 其中R²⁰¹⁰、R²⁰¹¹、R²⁰¹²、R²⁰¹³、R²⁰¹⁴、R²⁰¹⁵、R²⁰¹⁶和R²⁰¹⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基，

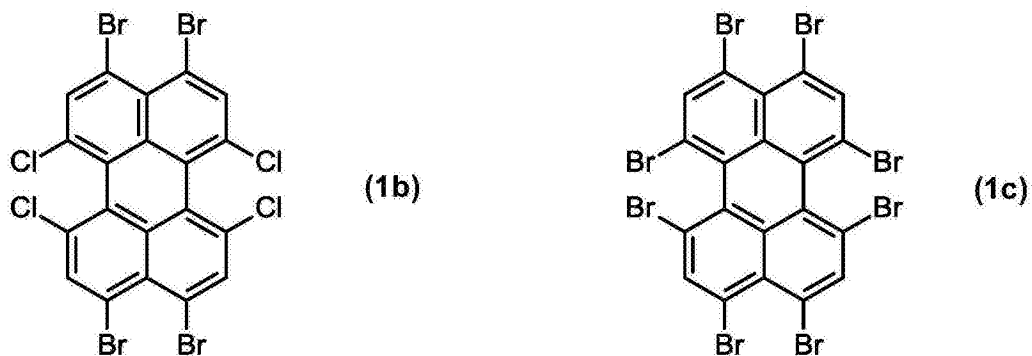
[0269] 或者

[0270] R³和R⁵一起，分别地，R⁴和R⁶一起为：

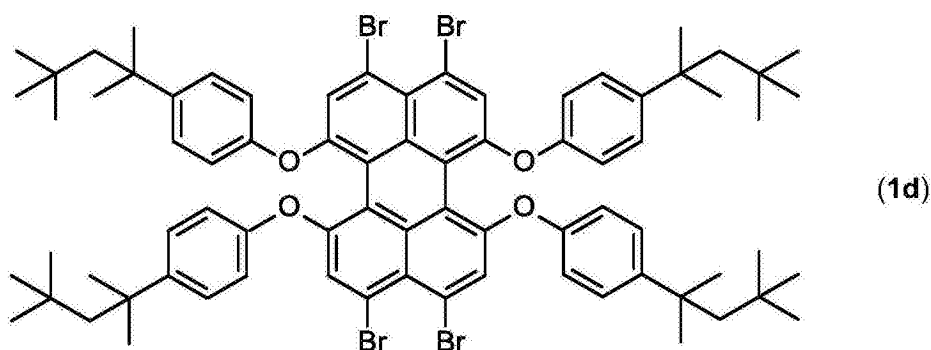


[0272] 上文对制备式(3)化合物的方法所给的n、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸和X的优选方案也适用于式(1)化合物。

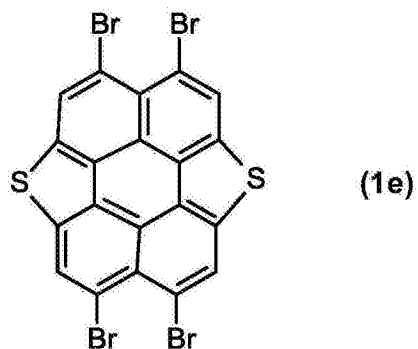
[0273] 特别优选如下化合物：



[0274]



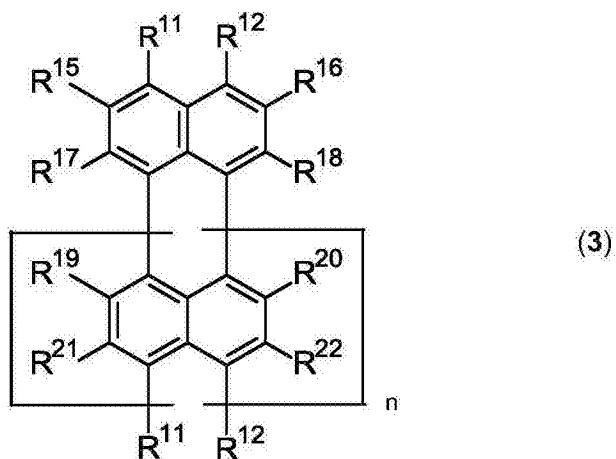
和



[0275] 式(1)化合物为多功能结构单元。

[0276] 本发明的一部分还为下式的化合物：

[0277]



[0278] 其中：

[0279] n为0或1，

[0280] R^{11} 和 R^{12} 相同且选自CN、OR³⁰⁰、Si(R³⁰¹)₃、NHR³⁰²、NR³⁰³R³⁰⁴、SR³⁰⁵和R³⁰⁶,

[0281] 其中:

[0282] R³⁰⁰、R³⁰¹、R³⁰²、R³⁰³、R³⁰⁴、R³⁰⁵和R³⁰⁶为C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基或C₆₋₁₄芳基,

[0283] 其中:

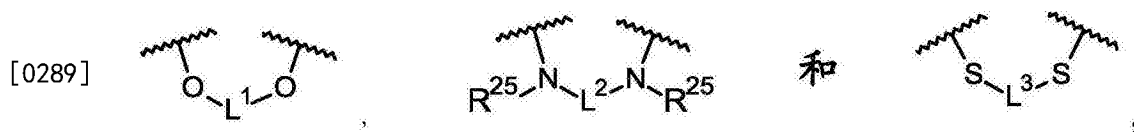
[0284] C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基和C₂₋₂₀炔基可被一个或多个选自苯基、NR³⁰⁰⁰R³⁰⁰¹、O-R³⁰⁰²和S-R³⁰⁰³的取代基取代,且

[0285] C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR³⁰⁰⁴R³⁰⁰⁵、O-R³⁰⁰⁶和S-R³⁰⁰⁷的取代基取代,

[0286] 其中R³⁰⁰⁰、R³⁰⁰¹、R³⁰⁰²、R³⁰⁰³、R³⁰⁰⁴、R³⁰⁰⁵、R³⁰⁰⁶和R³⁰⁰⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基,

[0287] 或者

[0288] R^{11} 和 R^{12} 一起选自如下基团:



[0290] 其中:

[0291] L¹和L²为C₁₋₆亚烷基、C₆₋₁₄亚芳基或C₁₋₆亚烷基-C₆₋₁₄亚芳基-C₁₋₆亚烷基, R²⁵为H、C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基、C₅₋₈环烷基或C₆₋₁₄芳基,

[0292] 其中:

[0293] C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基和C₅₋₈环烷基可被一个或多个选自苯基、NR³⁰¹⁰R³⁰¹¹、O-R³⁰¹²和S-R³⁰¹³的取代基取代,且

[0294] C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR³⁰¹⁴R³⁰¹⁵、O-R³⁰¹⁶和S-R³⁰¹⁷的取代基取代,

[0295] 其中R³⁰¹⁰、R³⁰¹¹、R³⁰¹²、R³⁰¹³、R³⁰¹⁴、R³⁰¹⁵、R³⁰¹⁶和R³⁰¹⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基,

[0296] L³为直接键、C₁₋₆亚烷基、C₆₋₁₄亚芳基或C₁₋₆亚烷基-C₆₋₁₄亚芳基-C₁₋₆亚烷基,

[0297] 且

[0298] R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹和R²²相同或不同且选自H、F、Cl、Br、I、CN、R³¹⁰、OR³¹¹、SR³¹²、OC(O)R³¹³和C(O)OR³¹⁴,

[0299] 其中R³¹⁰、R³¹¹、R³¹²、R³¹³和R³¹⁴为C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基、C₅₋₈环烷基或C₆₋₁₄芳基,

[0300] 其中:

[0301] C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基和C₅₋₈环烷基可被一个或多个选自苯基、NR³⁰²⁰R³⁰²¹、O-R³⁰²²、S-R³⁰²³、NO₂、CN和卤素的取代基取代, C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR³⁰²⁴R³⁰²⁵、O-R³⁰²⁶、S-R³⁰²⁷、NO₂、CN和卤素的取代基取代,

[0302] 其中R³⁰²⁰、R³⁰²¹、R³⁰²²、R³⁰²³、R³⁰²⁴、R³⁰²⁵、R³⁰²⁶和R³⁰²⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基,

[0303] 或者

[0304] R¹⁷和R¹⁹一起, 分别地, R¹⁸和R²⁰一起为:



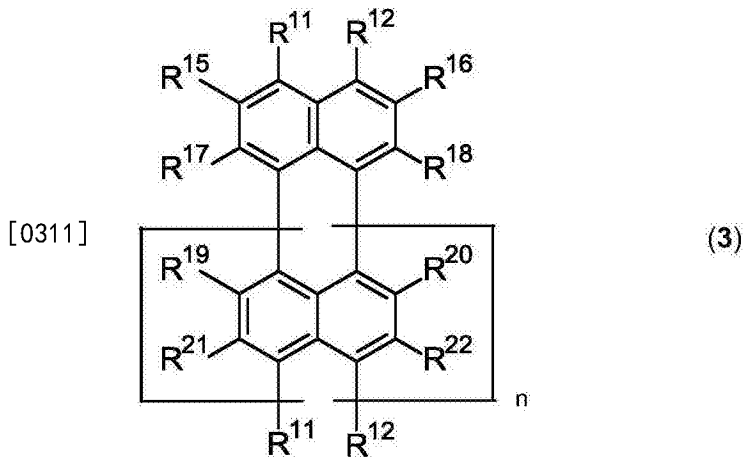
[0306] 条件是:

[0307] 如果n为0, R¹¹和R¹²二者均为CN, 则R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷和R¹⁸不全为H,

[0308] 且

[0309] 如果n为1, R¹¹和R¹²二者为CN或苯基, 且R¹⁵、R¹⁶、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹和R²²为H, 则R¹⁷和R²⁰不为Br。

[0310] 优选下式的化合物:



[0312] 其中:

[0313] n为0或1,

[0314] R¹¹和R¹²相同且选自CN, OR³⁰⁰和Si(R³⁰¹)₃,

[0315] 其中:

[0316] R³⁰⁰和R³⁰¹为C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基或C₆₋₁₄芳基,

[0317] 其中:

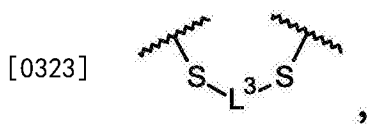
[0318] C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基和C₂₋₂₀炔基可被一个或多个选自苯基、NR³⁰⁰⁰R³⁰⁰¹、O-R³⁰⁰²和S-R³⁰⁰³的取代基取代, 且

[0319] C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR³⁰⁰⁴R³⁰⁰⁵、O-R³⁰⁰⁶和S-R³⁰⁰⁷的取代基取代,

[0320] 其中R³⁰⁰⁰、R³⁰⁰¹、R³⁰⁰²、R³⁰⁰³、R³⁰⁰⁴、R³⁰⁰⁵、R³⁰⁰⁶和R³⁰⁰⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基,

[0321] 或者

[0322] R¹¹和R¹²一起为:



[0324] 其中:

[0325] L³为直接键、C₁₋₆亚烷基、C₆₋₁₄亚芳基或C₁₋₆亚烷基-C₆₋₁₄亚芳基-C₁₋₆亚烷基,

[0326] 且

[0327] R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 相同或不同且选自H、F、Cl、Br、I、CN、 R^{310} 、 OR^{311} 、 SR^{312} 、 $OC(O)R^{313}$ 和 $C(O)OR^{314}$ ，

[0328] 其中 R^{310} 、 R^{311} 、 R^{312} 、 R^{313} 和 R^{314} 为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{5-8} 环烷基或 C_{6-14} 芳基，

[0329] 其中：

[0330] C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基和 C_{5-8} 环烷基可被一个或多个选自苯基、 NR^{3020} 、 R^{3021} 、 $O-R^{3022}$ 、 $S-R^{3023}$ 、 NO_2 、CN和卤素的取代基取代， C_{6-14} 芳基可被一个或多个选自 C_{1-10} 烷基、 NR^{3024} 、 R^{3025} 、 $O-R^{3026}$ 、 $S-R^{3027}$ 、 NO_2 、CN和卤素的取代基取代，

[0331] 其中 R^{3020} 、 R^{3021} 、 R^{3022} 、 R^{3023} 、 R^{3024} 、 R^{3025} 、 R^{3026} 和 R^{3027} 相同或不同且为 C_{1-10} 烷基或苯基，

[0332] 或者

[0333] R^{17} 和 R^{19} 一起，分别地， R^{18} 和 R^{20} 一起为：



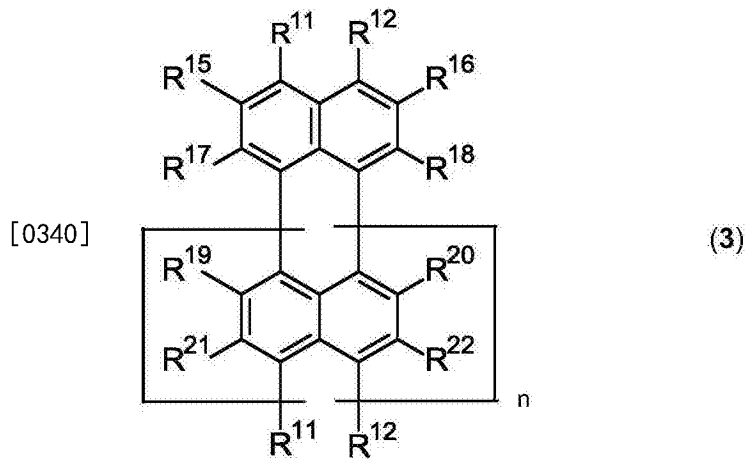
[0335] 条件是：

[0336] 如果n为0， R^{11} 和 R^{12} 二者均为CN，则 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 不全为H，

[0337] 且

[0338] 如果n为1， R^{11} 和 R^{12} 二者均为CN或苯基，且 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 为H，则 R^{17} 和 R^{20} 不为Br。

[0339] 更优选下式的化合物：



[0341] 其中：

[0342] n为1，

[0343] R^{11} 和 R^{12} 相同且选自CN、 OR^{300} 和 $Si(R^{301})_3$ ，

[0344] 其中：

[0345] R^{300} 和 R^{301} 为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基或 C_{6-14} 芳基，

[0346] 其中：

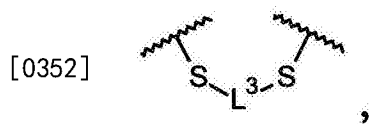
[0347] C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基和 C_{2-20} 炔基可被一个或多个选自苯基、 NR^{3000} 、 R^{3001} 、 $O-R^{3002}$ 和 $S-R^{3003}$ 的取代基取代，且

[0348] C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR³⁰⁰⁴R³⁰⁰⁵、O-R³⁰⁰⁶和S-R³⁰⁰⁷的取代基取代，

[0349] 其中R³⁰⁰⁰、R³⁰⁰¹、R³⁰⁰²、R³⁰⁰³、R³⁰⁰⁴、R³⁰⁰⁵、R³⁰⁰⁶和R³⁰⁰⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基，

[0350] 或者

[0351] R¹¹和R¹²一起为：



[0353] 其中：

[0354] L³为直接键、C₁₋₆亚烷基、C₆₋₁₄亚芳基或C₁₋₆亚烷基-C₆₋₁₄亚芳基-C₁₋₆亚烷基，

[0355] 且

[0356] R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹和R²²相同或不同且选自H、F、Cl、Br、I、CN、R³¹⁰、OR³¹¹、SR³¹²、OC(O)R³¹³和C(O)OR³¹⁴，

[0357] 其中R³¹⁰、R³¹¹、R³¹²、R³¹³和R³¹⁴为C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基、C₅₋₈环烷基或C₆₋₁₄芳基，

[0358] 其中：

[0359] C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基和C₅₋₈环烷基可被一个或多个选自苯基、NR³⁰²⁰R³⁰²¹、O-R³⁰²²、S-R³⁰²³、NO₂、CN和卤素的取代基取代，

[0360] C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR³⁰²⁴R³⁰²⁵、O-R³⁰²⁶、S-R³⁰²⁷、NO₂、CN和卤素的取代基取代，

[0361] 其中R³⁰²⁰、R³⁰²¹、R³⁰²²、R³⁰²³、R³⁰²⁴、R³⁰²⁵、R³⁰²⁶和R³⁰²⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基，

[0362] 或者

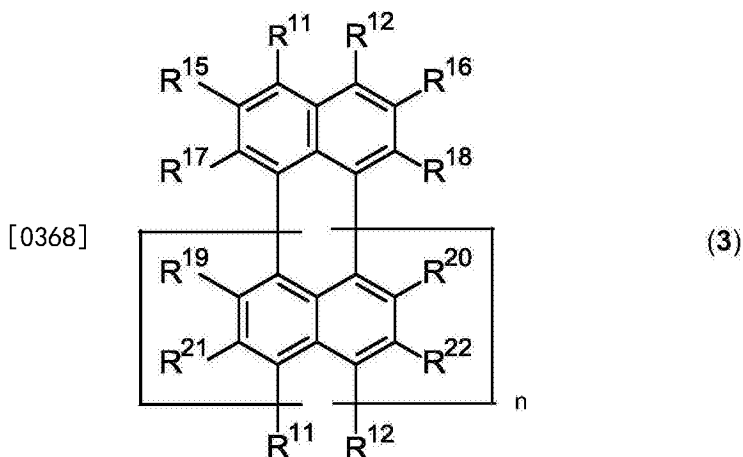
[0363] R¹⁷和R¹⁹一起，分别地，R¹⁸和R²⁰一起为：



[0365] 条件是：

[0366] 如果n为1，R¹¹和R¹²二者均为CN或苯基，且R¹⁵、R¹⁶、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹和R²²为H，则R¹⁷和R²⁰不为Br。

[0367] 甚至更优选下式的化合物：



[0369] 其中：

[0370] n为1，

[0371] R^{11} 和 R^{12} 相同且选自CN、OR³⁰⁰和Si(R³⁰¹)₃，

[0372] 其中：

[0373] R³⁰⁰和R³⁰¹为C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基或C₆₋₁₄芳基，

[0374] 其中：

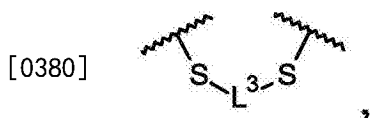
[0375] C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基和C₂₋₂₀炔基可被一个或多个选自苯基、NR³⁰⁰⁰R³⁰⁰¹、O-R³⁰⁰²和S-R³⁰⁰³的取代基取代，且

[0376] C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR³⁰⁰⁴R³⁰⁰⁵、O-R³⁰⁰⁶和S-R³⁰⁰⁷的取代基取代，

[0377] 其中R³⁰⁰⁰、R³⁰⁰¹、R³⁰⁰²、R³⁰⁰³、R³⁰⁰⁴、R³⁰⁰⁵、R³⁰⁰⁶和R³⁰⁰⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯基，

[0378] 或者

[0379] R^{11} 和 R^{12} 一起为：



[0381] 其中：

[0382] L³为直接键、C₁₋₆亚烷基、C₆₋₁₄亚芳基或C₁₋₆亚烷基-C₆₋₁₄亚芳基-C₁₋₆亚烷基，

[0383] 且

[0384] R¹⁵、R¹⁶、R²¹和R²²为H，R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹和R²⁰相同或不同且选自F、Cl、Br、I、CN、R³¹⁰、OR³¹¹、SR³¹²、OC(O)R³¹³和C(O)OR³¹⁴，

[0385] 其中R³¹⁰、R³¹¹、R³¹²、R³¹³和R³¹⁴为C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基、C₅₋₈环烷基或C₆₋₁₄芳基，

[0386] 其中：

[0387] C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基、C₂₋₂₀炔基和C₅₋₈环烷基可被一个或多个选自苯基、NR³⁰²⁰R³⁰²¹、O-R³⁰²²、S-R³⁰²³、NO₂、CN和卤素的取代基取代，C₆₋₁₄芳基可被一个或多个选自C₁₋₁₀烷基、NR³⁰²⁴R³⁰²⁵、O-R³⁰²⁶、S-R³⁰²⁷、NO₂、CN和卤素的取代基取代，

[0388] 其中R³⁰²⁰、R³⁰²¹、R³⁰²²、R³⁰²³、R³⁰²⁴、R³⁰²⁵、R³⁰²⁶和R³⁰²⁷相同或不同且为C₁₋₁₀烷基或苯

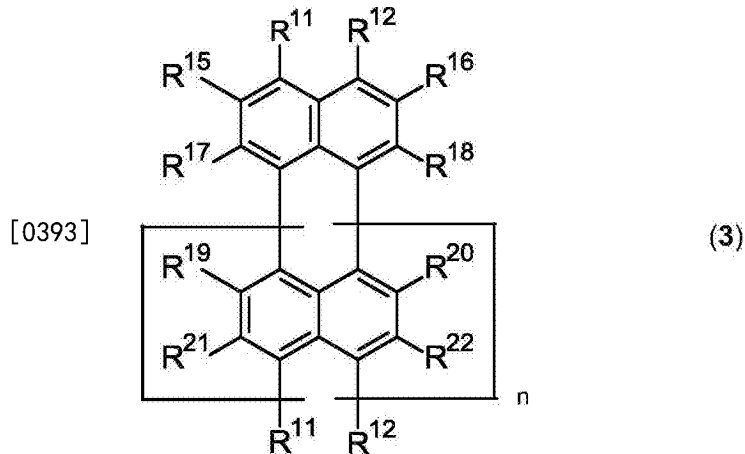
基,

[0389] 或者

[0390] R^{17} 和 R^{19} 一起,分别地, R^{18} 和 R^{20} 一起为:



[0392] 最优选下式的化合物:



[0394] 其中:

[0395] n 为1,

[0396] R^{11} 和 R^{12} 一起为:



[0398] 且

[0399] R^{15} 、 R^{16} 、 R^{21} 和 R^{22} 为H, R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 相同或不同且选自F、Cl、Br、I、CN、 R^{310} 、 OR^{311} 、 SR^{312} 、 $OC(O)R^{313}$ 和 $C(O)OR^{314}$,

[0400] 其中 R^{310} 、 R^{311} 、 R^{312} 、 R^{313} 和 R^{314} 为 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、 C_{5-8} 环烷基或 C_{6-14} 芳基,

[0401] 其中:

[0402] C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基和 C_{5-8} 环烷基可被一个或多个选自苯基、 NR^{3020} 、 R^{3021} 、 $O-R^{3022}$ 、 $S-R^{3023}$ 、 NO_2 、CN和卤素的取代基取代, C_{6-14} 芳基可被一个或多个选自 C_{1-10} 烷基、 NR^{3024} 、 R^{3025} 、 $O-R^{3026}$ 、 $S-R^{3027}$ 、 NO_2 、CN和卤素的取代基取代,

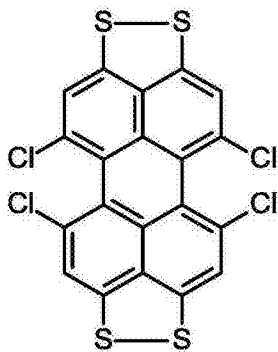
[0403] 其中 R^{3020} 、 R^{3021} 、 R^{3022} 、 R^{3023} 、 R^{3024} 、 R^{3025} 、 R^{3026} 和 R^{3027} 相同或不同且为 C_{1-10} 烷基或苯基,

[0404] 或者

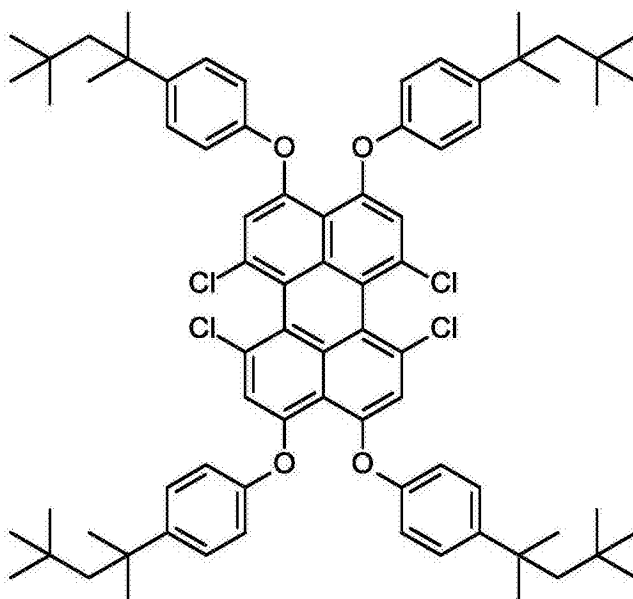
[0405] R^{17} 和 R^{19} 一起,分别地, R^{18} 和 R^{20} 一起为:



[0407] 特别优选下列化合物：

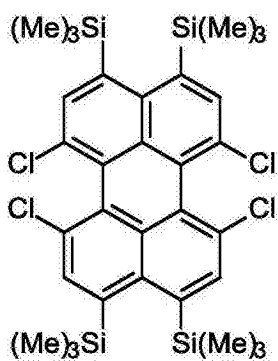


(3a)

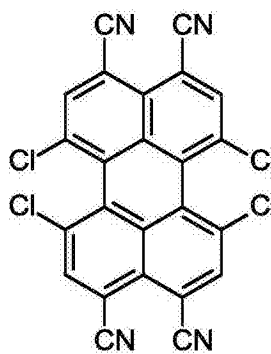


(3b)

[0408]



(3c)



(3d)

和

[0409] 式(3)化合物可用于各种应用场合中,例如作为着色剂或染料,或者用于电子器件如有机场效应晶体管、有机发光器件和光伏器件如染料敏化太阳能电池(DSC)中。

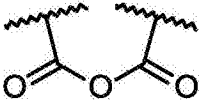
[0410] 本发明的一部分还为式(3)化合物在电子器件中的用途。

[0411] 本发明一部分还为式(3)化合物作为染料的用途。


[0412] 本发明的方法是有利的,因为其允许方便地制备式(3)化合物。

[0413] 用于制备式(3)化合物的本发明方法的关键中间体是在伯位带有4个X基团的式(1)化合物,其中X为Cl、Br或I。式(1)化合物为多功能结构单元,其允许通过本领域已知的方法容易地在伯位上引入各种取代基。在式(1)化合物在 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和/或 R^8 位置上还带有合适取代基如Cl的情况下,这些取代基也可容易地被其他取代基代替。

[0414] 式(1)化合物可以以非常便利和经济的方式由式(2)化合物制备。式(2)化合物,尤

其是其中 R^9 和 R^{10} 一起为  的式(2)化合物容易获得且成本低。式(1)化合物通常

常以高产率(例如高于80%)获得,尤其是当n为1,X为Br,且 R^1 、 R^2 、 R^7 和 R^8 为H, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 相

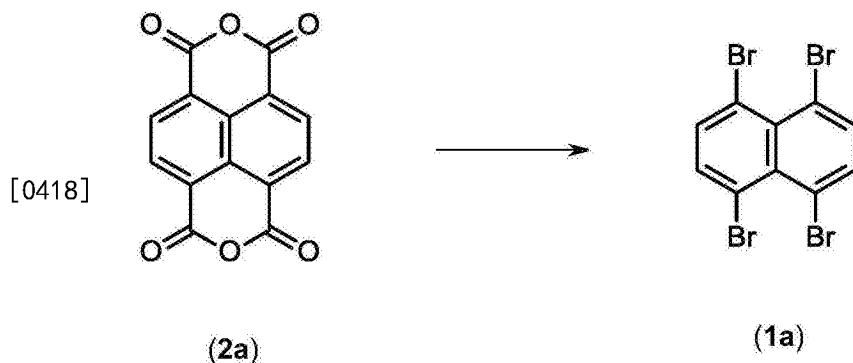
同且选自H、Cl和Br,或者 R^3 和 R^5 一起,分别地, R^4 和 R^6 一起为  时。

[0415] 步骤a)和b)可在中等温度下,例如在低于100°C的温度下进行。此外,步骤a)和b)可在含水溶剂如水中以所谓的“一锅反应”方式进行。

实施例

[0416] 实施例1

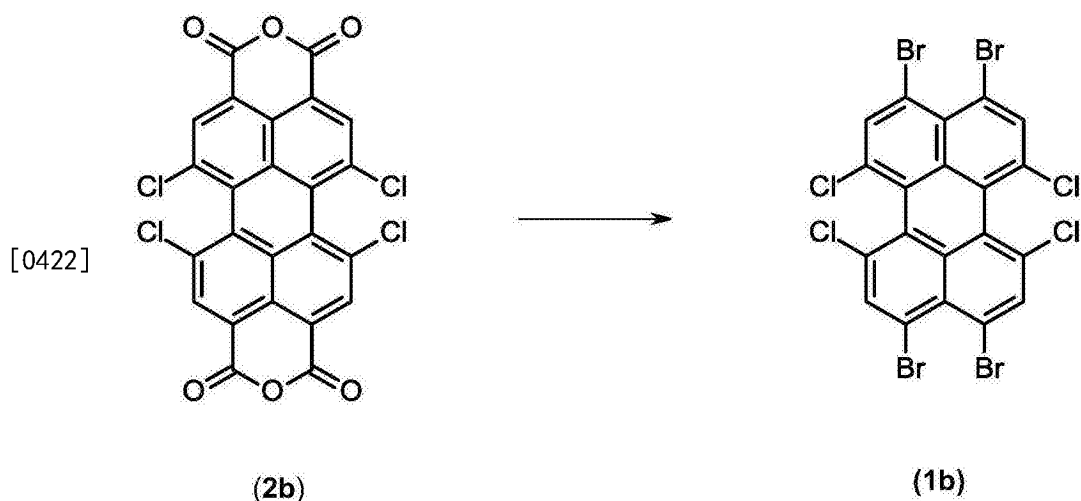
[0417] 制备化合物1a



[0419] 将20ml 1M NaOH添加至处于20ml水中的化合物2a(4.00mmol)的悬浮液中,并将所述混合物搅拌以获得澄清溶液。一次添加溴(1.0ml, 3.11g),并将所述反应混合物在90-95°C下搅拌24小时。过滤沉淀物并干燥。使用二氯甲烷提取粗固体。将有机溶剂蒸发至干,并通过在二氧化硅上使用己烷作为洗脱液的柱层析提纯化合物1a。产率180mg(10%)。FD质谱:计算值443.75,实测值444.0。 $^1\text{H-NMR}$ (δ (ppm), CD_2Cl_2): 7.66(s, 4H, CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (δ (ppm), CD_2Cl_2): 120.54(4C, CBr); 130.49(2C, C); 135.91(4C, CH)。

[0420] 实施例2

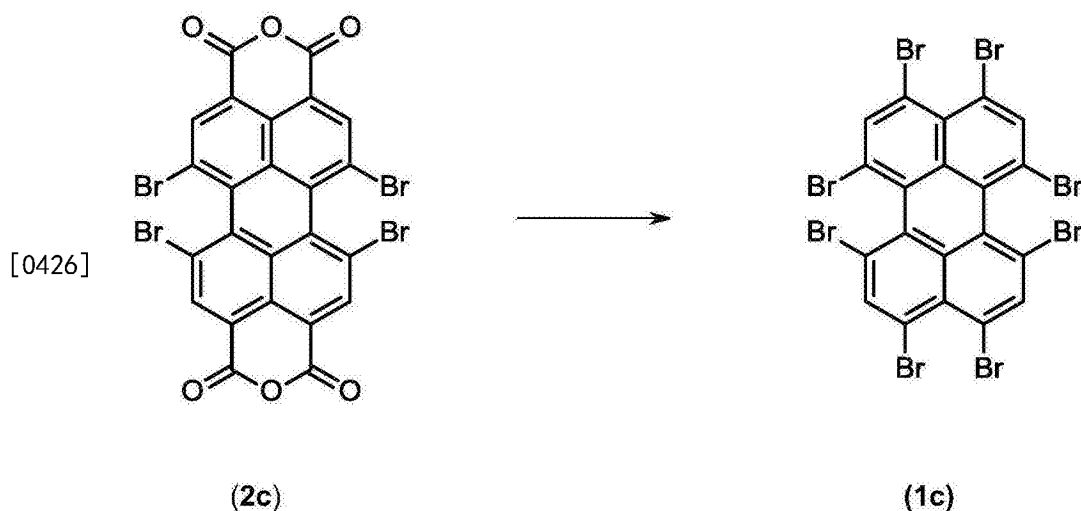
[0421] 制备化合物1b



[0423] 将10ml 1M NaOH添加至处于20ml水中的化合物2b(2.00mmol)的悬浮液中,并将所述混合物在55℃下搅拌30分钟。添加溴(1.0ml),将反应混合物搅拌24小时。过滤沉淀物并干燥。通过升华(1.27g;90%)或由1,2-二氯苯重结晶(1.17g;83%)提纯粗化合物1b。FD质谱:计算值705.67,实测值706.0。MALDI-TOF:计算值705.67,实测值705.75。元素分析:计算值:%C34.04;%H 0.57;实测值:%C 34.23;%H 0.70。¹H-NMR(δ (ppm),1,2-二氯苯-d₄):7.80(s,4H)。

[0424] 实施例3

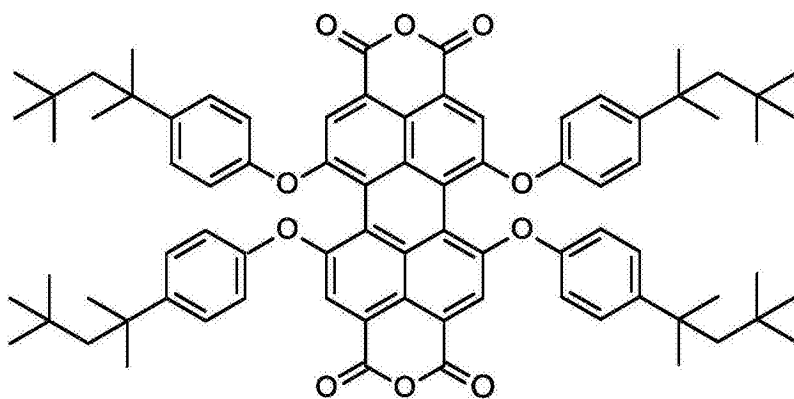
[0425] 制备化合物1c



[0427] 将10ml 1M NaOH添加至处于30ml水中的化合物2c(1.42g,2.00mmol)的悬浮液中,并将所述混合物在55℃下搅拌30分钟。添加溴(1.0ml),并将反应混合物搅拌24小时。过滤沉淀物并干燥(1.70g,96%)。通过由1,2-二氯苯重结晶而提纯粗化合物1c(1.47g;83%)。FD质谱:计算值883.48,实测值883.7。元素分析:计算值:%C 27.19;%H 0.46;实测值:%C 27.34;%H 0.53。¹H-NMR(δ (ppm),1,2-二氯苯-d₄):7.96(s,4H)。

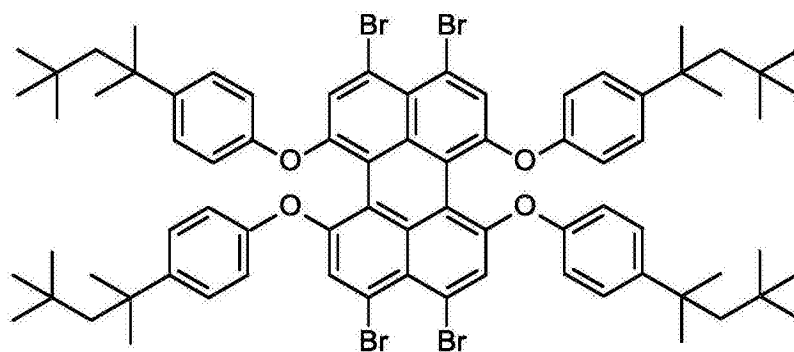
[0428] 实施例4

[0429] 制备化合物1d



(2d)

[0430]



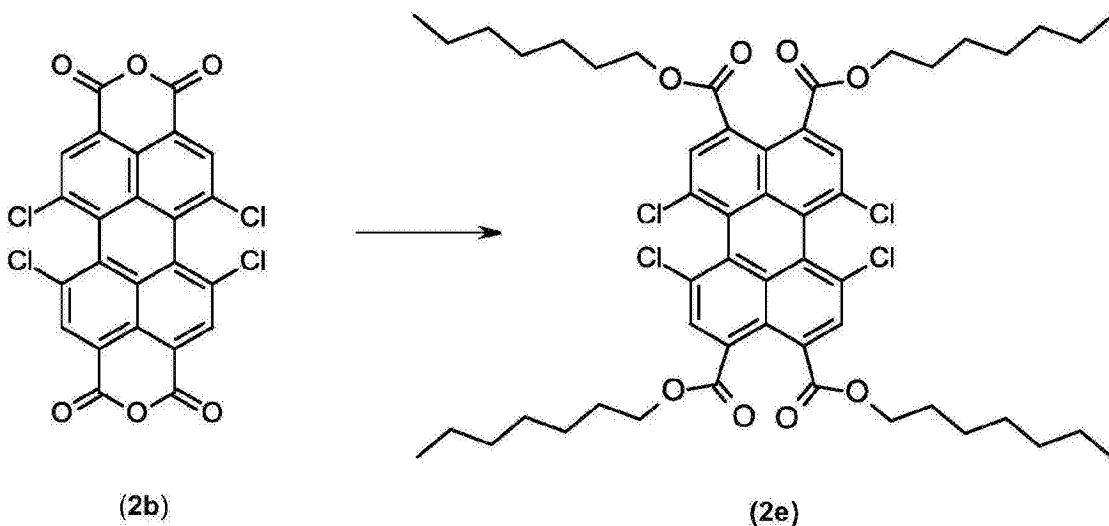
(1d)

[0431] 在将3ml 1M NaOH添加至处于10ml水中的化合物2d(0.50mmol)的溶液中之后,添加THF以获得澄清溶液。一次添加溴(0.40ml),并将所述反应混合物在室温下搅拌0.5-1小时(TLC监控)。添加Na₂SO₃溶液(1g,于10ml水中)并搅拌20分钟。用二氯甲烷萃取化合物1d并通过在二氧化硅上使用己烷作为洗脱液的柱层析提纯。产率5-30mg(1-6%),¹H-NMR(δ (ppm), CD₂Cl₂): 0.67(s, 36H, CH₃); 1.27(s, 12H, CH₃); 1.28(s, 12H, CH₃); 1.65(s, 8H, CH₂); 6.72(d, 8H, ³J_{HH}=8.7Hz); 7.19(d, 8H, ³J_{HH}=8.7Hz); 7.32(s, 4H)。FD质谱: 计算值1385.13; 实测值: 1385.9。

[0432] 实施例5

[0433] 制备化合物2e

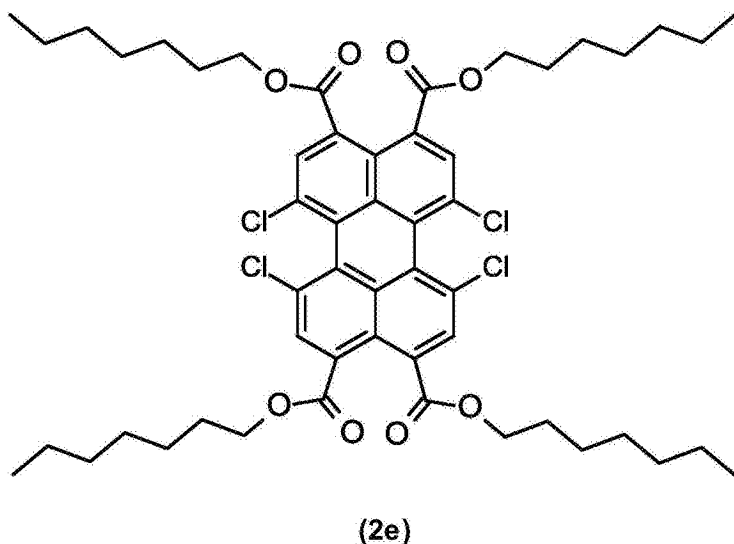
[0434]



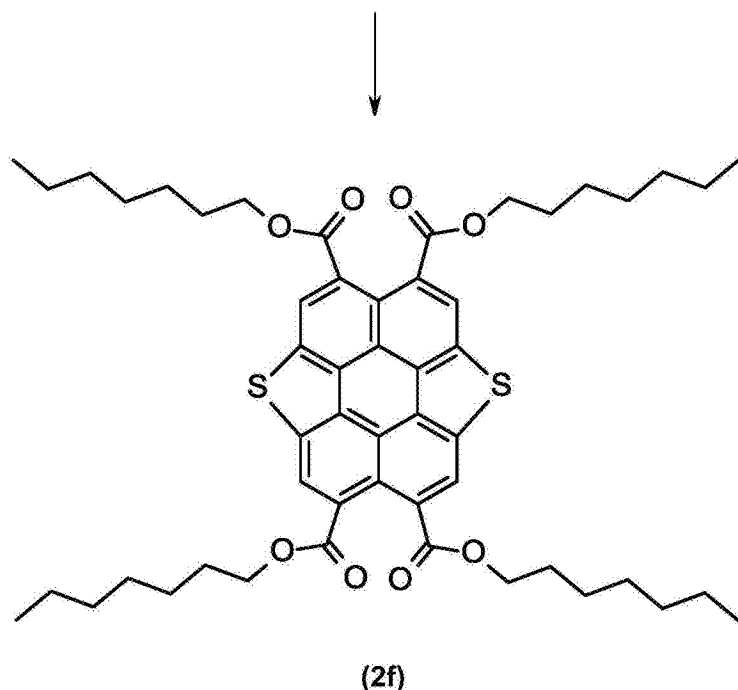
[0435] 在氩气下,将1M NaOH(22ml)添加至化合物2b(2.65g,5.00mmol)和18ml水的混合物中。将所述混合物在70℃下搅拌30分钟,添加1ml Aliquat336(Stark的催化剂)并在相同温度下再搅拌10分钟。添加1-碘庚烷,并将所述反应混合物回流2小时。在冷却至室温后,用二氯甲烷萃取所述混合物。真空移除溶剂,并通过柱层析(硅胶,石油醚/二氯甲烷)提纯粗化合物2e。产率4.315g(90%),呈橙色油状。FD质谱:计算值958.87;实测值959.7。¹H-NMR(δ (ppm),CDCl₃):0.82(t,12H,CH₃,³J_{HH}=6.7Hz);1.18-1.43(m,32H,CH₂);1.74(p,8H,³J_{HH}=6.9Hz,CH₂);4.21-4.34(m,8H,CH₂O);8.01(s,4H,CH-芘)。¹³C-NMR(δ (ppm),CDCl₃):14.20(4C,CH₃);22.73(4C,CH₂);26.06(4C,CH₂);28.66(4C,CH₂);29.11(4C,CH₂);31.84(4C,CH₂);66.48(4C,CH₂O);123.24(2C);127.32(4C);130.90(4C);132.12(4C);133.67(4C);134.06(2C);167.11(4C,CO)。元素分析:C₅₂H₆₄Cl₄O₈计算值(%):C 65.13,H 6.73;实测值:C 65.17,H 6.87。

[0436] 实施例6

[0437] 制备化合物2f



[0438]

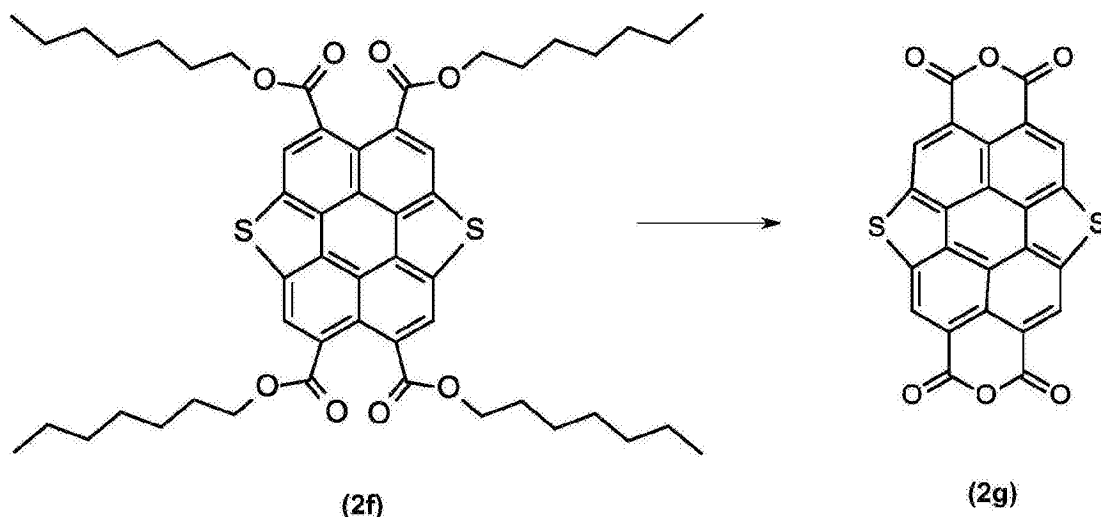


[0439] 在氩气下,将 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (780mg, 0.67mmol)和 $\text{Bu}_3\text{SnSSnBu}_3$ (3.67g, 6.00mmol)添加至处于100ml甲苯中的化合物2e(2.60g, 2.71mmol)的溶液中。将所述混合物搅拌并回流24小时。真空移除溶剂,用甲醇洗涤粗化合物2f并通过柱层析(硅胶,石油醚/乙酸乙酯)提纯。产率1.58g(66%)。 $^1\text{H-NMR}$ (δ (ppm), CDCl_3): 0.83(t, 12H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}=6.9\text{Hz}$); 1.26-1.48(m, 32H, CH_2); 1.83(p, 8H, $^3J_{\text{HH}}=6.9\text{Hz}$, CH_2); 4.42(t, 8H, CH_2O , $^3J_{\text{HH}}=6.9\text{Hz}$); 8.74(s, 4H, CH-芘)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (δ (ppm), CDCl_3): 14.22(4C, CH_3); 22.78(4C, CH_2); 26.26(4C, CH_2); 28.91(4C, CH_2); 29.24(4C, CH_2); 31.92(4C, CH_2); 66.22(4C, CH_2O); 120.98(2C); 121.54(2C); 125.31(4C); 129.60(4C); 131.13(4C); 136.83(4C); 168.61(4C, CO)。元素分析: $\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{S}_2$ 计算值(%): C 70.88, H 7.32, S 7.28; 实测值: C 70.85, H 76.48, S 7.22。

[0440] 实施例7

[0441] 制备化合物2g

[0442]

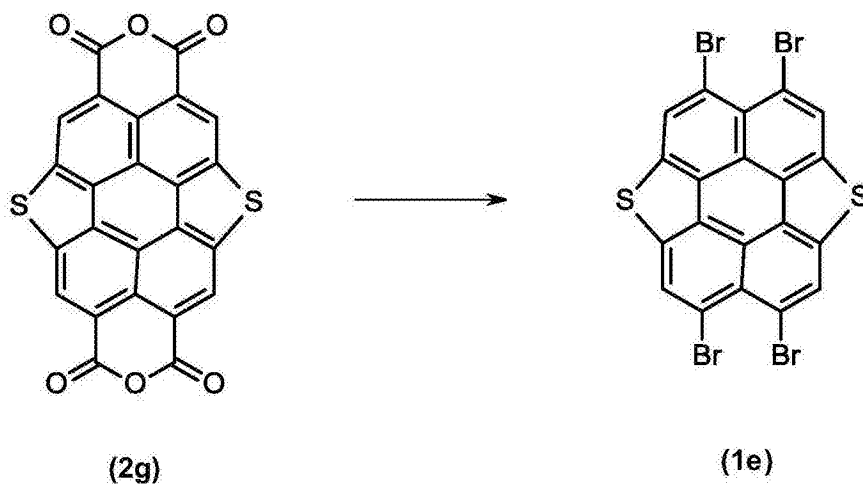


[0443] 将KOH(2.25g, 34mmol)和5ml水添加至处于100ml 2-丙醇中的化合物2f(1.5g, 1.70mmol)的溶液中。将所述反应混合物回流过夜。在冷却后,将所述反应混合物倾入冰/10%盐酸中。过滤沉淀物,用水和甲醇洗涤并干燥。将固体悬浮于乙酸(50ml)中并在70℃下搅拌5小时。真空移除乙酸。粗化合物2g不经进一步提纯使用。产率0.75g(98%)。FD质谱:计算值452.41;实测值:453.2。

[0444] 实施例8

[0445] 制备化合物1e

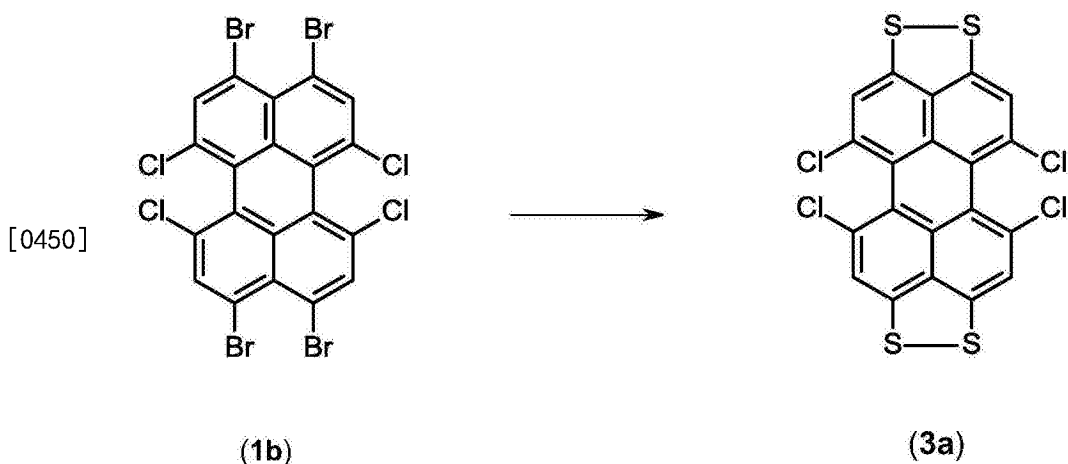
[0446]



[0447] 将4.5ml 1M NaOH添加至处于20ml水中的化合物2g(0.455g, 1.00mmol)的悬浮液中,并将所述混合物在30℃下搅拌20分钟。添加溴(0.21ml, 4.1mmol)并将所述反应混合物在30℃下搅拌10分钟。过滤沉淀物,用水洗涤并干燥。将粗化合物1e悬浮于THF(20ml)中,过滤、洗涤并干燥(0.56g; 89%)。MALDI-TOF:计算值627.99;实测值627.8。元素分析: C₂₀H₄Br₄S₂计算值(%):C 38.25, H 0.64, S 10.21;实测值:C 37.95, H 1.39, S 9.65。

[0448] 实施例9

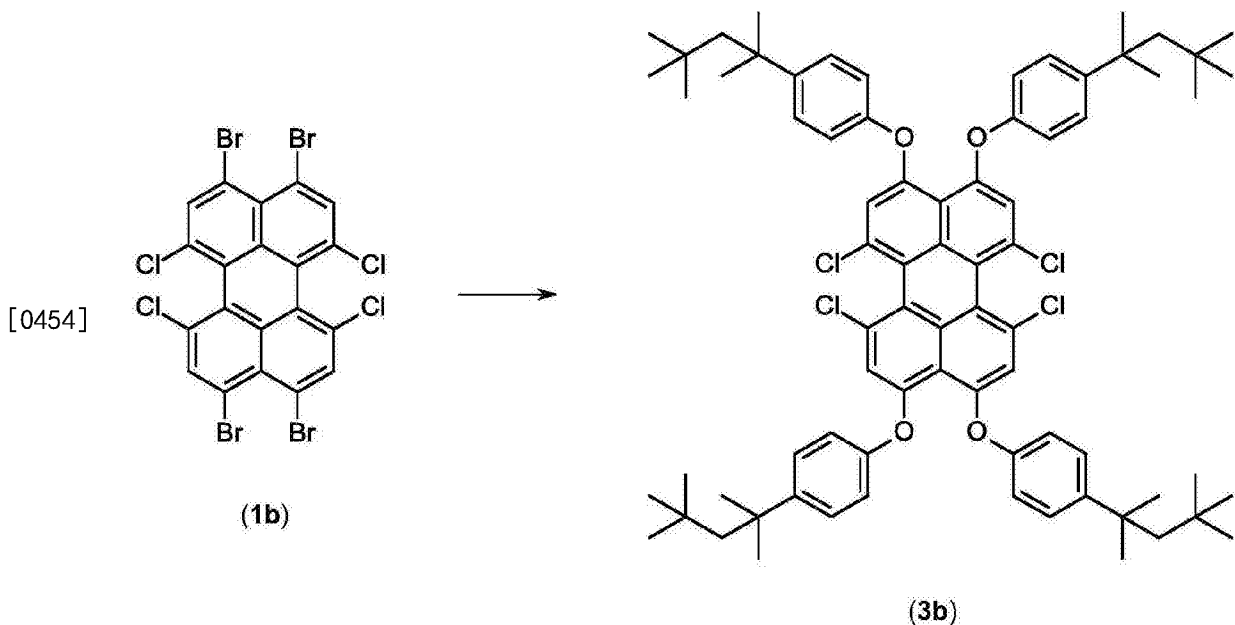
[0449] 制备化合物3a



[0451] 将处于40ml NMP中的3,4,9,10-四溴-1,6,7,12-四氯菲(0.71g,1.00mmol)和硫(0.26g,8.0mmol)的悬浮液在190℃下搅拌3小时。在冷却至室温后,将所述反应混合物倾入水中。过滤沉淀物,用水洗涤并干燥。通过在二氧化硅上使用二氯甲烷作为洗脱液的柱层析提纯粗化合物3a(0.50g,97%)。FD质谱:计算值514.32;实测值:514.1。¹H-NMR(δ (ppm),DMSO-d₆):7.72(s,4H)。

[0452] 实施例10

[0453] 制备化合物3b

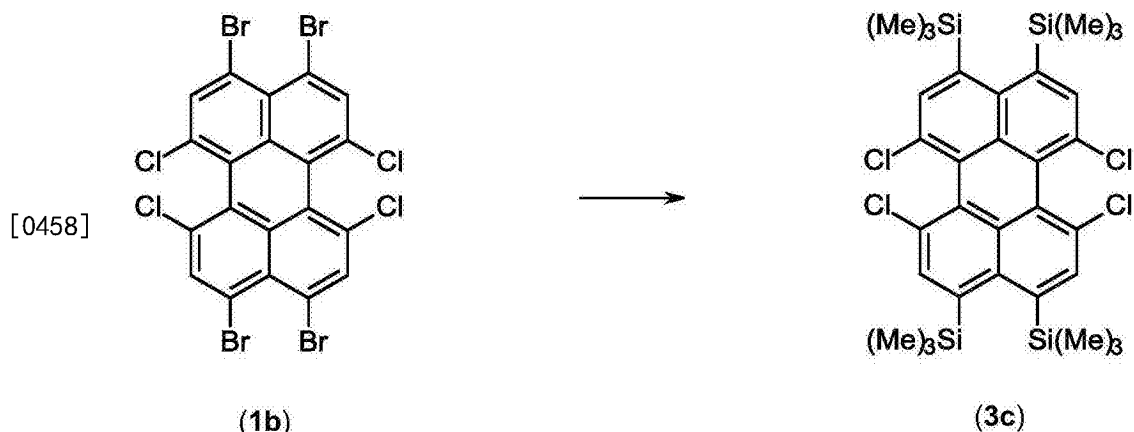


[0455] 将处于30ml NMP中的化合物1b(706mg,1mmol)、4-(2,4,4-三甲基戊烷-2-基)苯酚(1240mg,6mmol)和K₂CO₃(830mg,6mmol)的混合物在120℃下搅拌5小时。将所述混合物冷却至室温并添加二氯甲烷(100ml)。用水洗涤所述溶液数次,干燥并蒸发。通过在二氧化硅上使用己烷/二氯甲烷作为洗脱液的柱层析提纯粗化合物3b。产率890mg(74%)。¹H-NMR(δ (ppm),CD₂Cl₂):0.66(s,36H,CH₃);1.27(s,24H,CH₃);1.65(s,8H,CH₂);6.72(d,8H,³J_{HH}=8.7Hz);6.88(s,4H);7.24(d,8H,³J_{HH}=8.8Hz)。¹³C-NMR(δ (ppm),CD₂Cl₂):31.98(4C,CH₃);32.01(4C,CH₃);32.15(12C,CH₃);32.83(4C,CH₂);38.77(4C);57.47(4C);116.29(2C);117.98(4C);118.61(8C,CH);121.30(4C);128.20(8C,CH);133.66(4C);137.32(2C);

146.44(4C,CH);154.01(4C);154.98(4C)。FD质谱:计算值1207.32;实测值:1208.1。

[0456] 实施例11

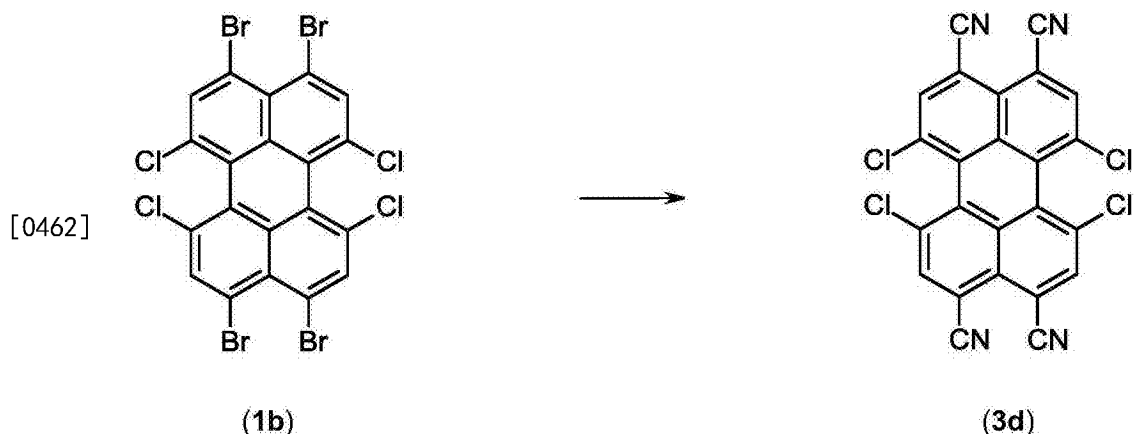
[0457] 制备化合物3c



[0459] 在 -78°C 下,将4.40ml $n\text{-BuLi}$ (1.6M,7mmol)溶液添加至处于20ml无水THF中的化合物1b(1mmol,706mg)的悬浮液中。将所述反应混合物在 -78°C 下搅拌1小时,并向该溶液中滴加TMSCl(0.90ml,7mmol)。使所述混合物逐步温热至室温并再搅拌2小时。添加甲醇(1ml)并蒸发溶剂。通过在二氧化硅上使用己烷作为洗脱液的柱层析并额外由甲醇重结晶而提纯粗化合物3c。产率325mg(48%)。 $^1\text{H-NMR}$ (δ (ppm), CDCl_3):0.52(s,18H, CH_3);0.54(s,18H, CH_3);7.68(s,2H);8.18(s,2H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (δ (ppm), CD_2Cl_2):0.07(6C, CH_3);0.28(6C, CH_3);125.59(2C);125.84(2C);131.39(2C);132.67(2C);134.52(2C);134.93(2C);135.58(2C);138.28(2C);138.76(2C);140.26(2C)。

[0460] 实施例12

[0461] 制备化合物3d



[0463] 将处于50ml DMF中的化合物1b(2.11g,3.00mmol)和CuCN(5.40g,60mmol)的悬浮液在 130°C 下搅拌2小时。在冷却至室温后,将所述反应混合物倾入水中。过滤沉淀物、干燥并将其溶于600ml二氯甲烷中。向所述溶液中添加20g二氧化硅并蒸发至干。通过在二氧化硅上使用二氯甲烷作为洗脱液的柱层析提纯粗化合物3d。(1.03g,70%)。FD质谱:计算值490.13;实测值489.7。 $^1\text{H-NMR}$ (δ (ppm), $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):8.21(s,4H,CH)。