

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Mai 2008 (08.05.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/052981 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09B 5/62 (2006.01) **H01L 51/00** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/061652

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Oktober 2007 (30.10.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06123387.0 2. November 2006 (02.11.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **QU, Jianqiang**
[CN/DE]; Van-Leyden-Str. 24, 67061 Ludwigshafen
(DE). **PSCHIRER, Neil Gregory** [US/DE]; Heiliggrab-
gasse 5, 55116 Mainz (DE). **SENS, Rüdiger** [DE/DE];
Faselwiese 15, 67069 Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; ISENBRUCK BÖSL
HÖRSCHLER WICHMANN HUHN, Patentanwälte,
Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

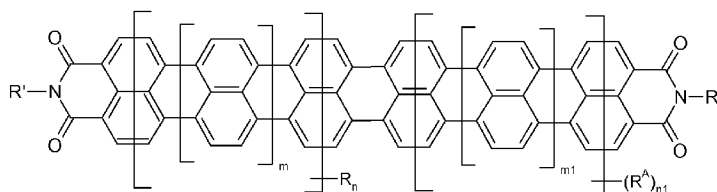
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

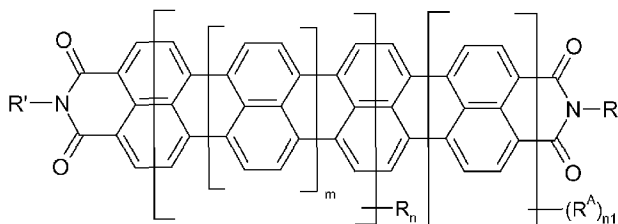
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PENTARYLENE AND HEXARYLENE TETRACARBOXYLIC ACID DIIMIDES, AND PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: PENTARYLEN- UND HEXARYLENTETRACARBONSÄUREDIIIMIDE UND DEREN HERSTELLUNG



(I)



(Ia)

(57) Abstract: The invention relates to methods for producing pentarylene and hexarylene tetracarboxylic acid diimides of general formula (!) or (Ia) or the mixtures thereof, pentarylene and hexarylene tetracarboxylic acid diimides having a high substitution rate, and the use thereof.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2008/052981 A1



MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Pentarylen- und Hexarylentetracarbonsäurediimide der allgemeinen Formel (I) oder (Ia) oder deren Mischungen, Pentarylen- und Hexarylentetracarbonsäurediimide mit hohem Substitutionsgrad sowie deren Verwendung.

Pentarylen- und Hexarylentetracarbonsäurediimide und deren Herstellung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Pentarylen- und Hexarylentetracarbonsäurediimide sowie deren Herstellung und Verwendung.

10

Rylentetracarbonsäurediimide sind bekanntermaßen aufgrund ihrer starken Absorption im Nahinfrarot (NIR-)Bereich des elektromagnetischen Spektrums von besonderem anwendungstechnischen Interesse.

15

So wird zum Beispiel in WO-A 02/77081 der Einsatz von Quaterrylentetracarbonsäurediimiden als Infrarotabsorber für den Wärmeschutz in Glaslaminaten beschrieben.

20

Pentarylen- und Hexarylenderivate, die unsubstituiert sind oder einen geringen Substitutionsgrad aufweisen, sind von N. G. Pschirer et al., Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006), 1401-1404 beschrieben.

25

Ähnliche Pentarylen- und Hexarylenderivate sind auch in DE-A 10 2005 018241 beschrieben.

Trotz der bereits beschriebenen Pentarylen- und Hexarylenderivate sowie deren Verwendung im Zusammenhang mit deren Absorptionsvermögen im NIR besteht ein Bedarf an weiteren, insbesondere hochsubstituierten, Derivaten sowie an Verfahren zu deren Herstellung.

30

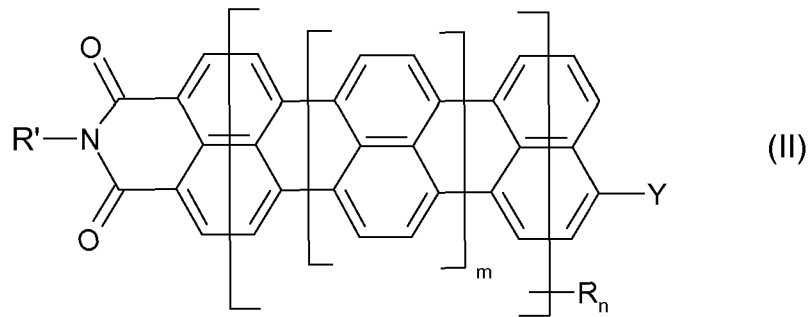
Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung solcher Derivate und Verfahren zu deren Herstellung, die insbesondere aufgrund ihres Absorptionsvermögens von besonderem Interesse sind und aufgrund möglichst einfacher Herstellverfahren trotz ihres vergleichsweise hohen Substitutionsgrades leicht herstellbar sein sollen.

35

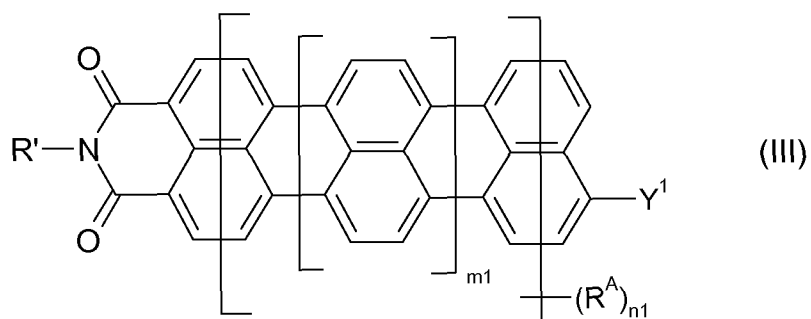
Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Pentarylen- und Hexarylentetracarbonsäurediimiden, die Schritte enthaltend

- (a) Kupplung mindestens einer Terrylen- oder Quaterrylenverbindung der Formel (II)

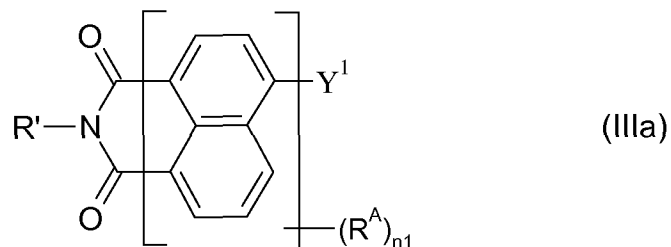
2



mit mindestens einer Verbindung der Formel (III) oder (IIIa)



5



wobei

10

Y, Y¹ beide Halogen sind oder ein Rest von Y, Y¹ Halogen und der andere B(OR'')₂ ist;

15

Jedes R, R^A unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene der folgenden Reste sind:

Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, an das jeweils weitere gesättigte oder ungesättigte 5- bis 7-gliedrige Ringe, deren Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-,

-CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, anneliert sein können, wobei das gesamte Ringsystem ein- oder mehrfach durch die Reste (i), (ii), (iii), (iv) und/oder (v) substituiert sein kann:

- 5 (i) C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -C≡C-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das ein- oder mehrfach substituiert sein kann durch: C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, -C≡CR¹,
 10 -CR¹=CR¹₂, Hydroxy, Mercapto, Halogen, Cyano, Nitro, -NR²R³,
 -NR²COR³, -CONR²R³, -SO₂NR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³, -POR²R³,
 Aryl und/oder gesättigtes oder ungesättigtes C₄-C₇-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-,
 -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen
 15 sein kann, wobei die Aryl- und Cycloalkylreste jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder die vorstehenden, als Substituenten für Alkyl genannten Reste substituiert sein können;
- (ii) C₃-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und an das weitere gesättigte
 20 oder ungesättigte 5- bis 7-gliedrige Ringe, deren Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, anneliert sein können, wobei das gesamte Ringsystem ein- oder mehrfach substituiert sein kann durch: C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, -C≡CR¹, -CR¹=CR¹₂, Hydroxy, Mercapto, Halogen, Cyano, Nitro, -NR²R³,
 25 -NR²COR³, -CONR²R³, -SO₂NR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³ und/oder -POR²R³;
- (iii) Aryl oder Hetaryl, an das weitere gesättigte oder ungesättigte 5- bis 7-gliedrige Ringe, deren Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, anneliert sein können, wobei
 30 das gesamte Ringsystem ein- oder mehrfach substituiert sein kann durch: C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, -C≡CR¹, -CR¹=CR¹₂, Hydroxy, Mercapto, Halogen, Cyano, Nitro, -NR²R³, -NR²COR³, -CONR²R³, -SO₂NR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³, -POR²R³, Aryl und/oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Hydroxy, Mercapto, Halogen, Cyano, Nitro, -NR²R³, -NR²COR³, -CONR²R³, -SO₂NR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³ und/oder -POR²R³ substituiert sein
 35
 40 kann;

(iv) ein Rest -U-Aryl, der ein- oder mehrfach durch die vorstehenden, als Substituenten für die Arylreste (iii) genannten Reste substituiert sein kann, wobei U eine Gruppierung -O-, -S-, -NR¹-, -CO-, -SO- oder -SO₂- bedeutet;

(v) C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, -C≡CR¹, -CR¹=CR¹₂, Hydroxy, Mercapto, Halogen, Cyano, Nitro, -NR²R³, -NR²COR³, -CONR²R³, -SO₂NR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³ und/oder -POR²R³;

jedes R' jeweils unabhängig Wasserstoff;

C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -C≡C-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das ein- oder mehrfach durch die als Substituenten für die Reste R genannten Reste (ii), (iii), (iv) und/oder (v) substituiert sein kann;

C₃-C₈-Cycloalkyl, an das weitere gesättigte oder ungesättigte 5- bis 7-gliedrige Ringe, deren Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, anneliert sein können, wobei das gesamte Ringsystem durch die als Substituenten für die Reste R genannten Reste (i), (ii), (iii), (iv) und/oder (v) substituiert sein kann; oder

Aryl oder Hetaryl, an das weitere gesättigte oder ungesättigte 5- bis 7-gliedrige Ringe, deren Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, anneliert sein können, wobei das gesamte Ringsystem substituiert sein kann durch die als Substituenten für die Reste R genannten Reste (i), (ii), (iii), (iv), (v), Aryl- und/oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder Cyano substituiert sein kann, ist;

jedes R" unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl ist oder miteinander verbunden unter Ausbildung eines die beiden Sauerstoffatome sowie das Boratom enthaltenden 5- bis 7-gliedrigen Rings, an den ungesättigte oder gesättigte Ringe anneliert sein können und der an den Kohlenstoffatomen durch bis zu 4 C₁-C₃₀-Alkyl-, C₅-C₈-Cycloalkyl-, Aryl- oder Hetarylgruppen substituiert sein kann, sind;

R^1 Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl, wobei die Reste R^1 gleich oder verschieden sein können, wenn sie mehrfach auftreten, ist;

5

R^2 , R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff;

C_1 - C_{18} -Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das ein- oder mehrfach durch C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, Hydroxy, Mercapto, Halogen, Cyano, Nitro und/oder -COOR¹ substituiert sein kann;

10

Aryl oder Hetaryl, an das jeweils weitere gesättigte oder ungesättigte 5- bis 7-gliedrige Ringe, deren Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, anneliert sein können, wobei das gesamte Ringsystem ein- oder mehrfach durch C_1 - C_{12} -Alkyl und/oder die vorstehenden, als Substituenten für Alkyl genannten Reste substituiert sein kann, sind;

15

und wobei m , m_1 , n , n_1 mindestens eine der folgenden Bedingungen erfüllen:

20

$m = 1$, $m_1 = 0$ und n , n_1 sind ganze Zahlen, deren Summe eine Zahl von 5 bis 8 ergibt;

25

$m = 2$ und n , n_1 sind ganze Zahlen, deren Summe eine Zahl von 0 bis 8 ergibt, wobei die Umsetzung mit (IIIa) erfolgt;

$m = 1$, $m_1 = 1$ und n , n_1 sind ganze Zahlen, deren Summe eine Zahl von 5 bis 12 ergibt;

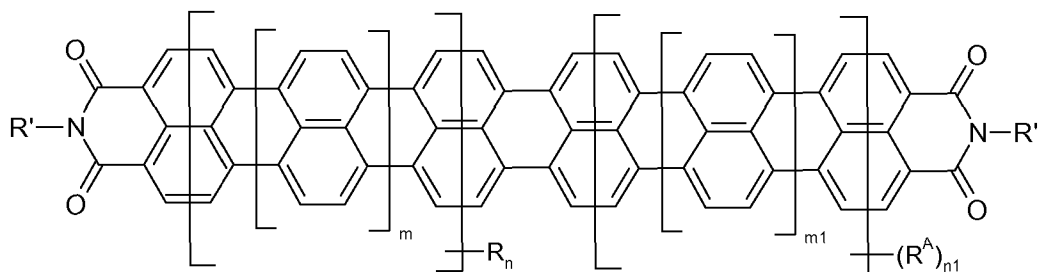
30

$m = 2$, $m_1 = 0$ und n , n_1 sind ganze Zahlen, deren Summe eine Zahl von 0 bis 12 ergibt;

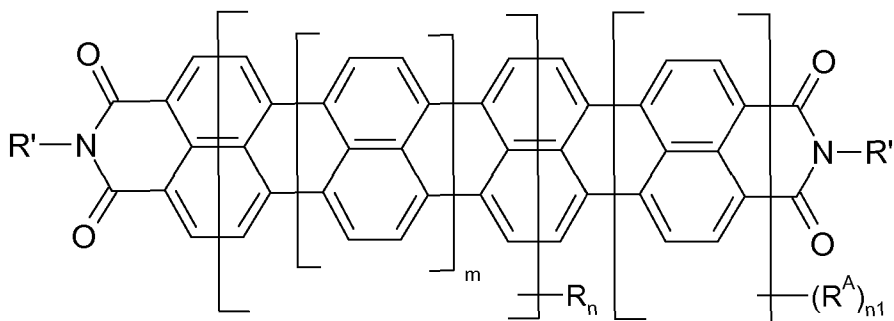
(b) Cyclodehydrierung des in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsproduktes zu einer Rylenverbindung der allgemeinen Formel (I) oder (Ia)

35

6



(I)



(Ia)

5 oder deren Mischungen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren erfüllen m , $m1$, n , $n1$ mindestens eine der folgenden Bedingungen erfüllen.

- 10 Zur Herstellung von Pentarylentetracarbonsäurediimiden werden ein entsprechendes Terrylen und ein entsprechendes Perylen ($m = 1$, $m1 = 0$) umgesetzt, wobei n , $n1$ ganze Zahlen sind, deren Summe eine Zahl von 5 bis 8, also 5, 6, 7 oder 8, vorzugsweise 5 oder 6 ergibt. Beispiele für $n + n1$ sind 6 + 2, 5 + 3, 4 + 4, 6 + 1, 5 + 2, 4 + 3, 3 + 4, 6 + 0, 5 + 1, 4 + 2, 2 + 4, 3 + 3, 5 + 0, 4 + 1, 1 + 4, 3 + 2, 2 + 3. Bevorzugt für $n + n1$ sind
- 15 4 + 4, 4 + 2, 2 + 4, 3 + 2.

- Weiterhin können Pentarylentetracarbonsäurediimide dadurch erhalten werden, dass ein entsprechendes Quaterrylen ($m = 2$) eingesetzt wird und n , $n1$ ganze Zahlen sind, deren Summe eine Zahl von 0 bis 8, also 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, vorzugsweise 4, 5
- 20 oder 6, weiterhin vorzugsweise 5, 6, 7, oder 8, insbesondere 5 oder 6 ergibt, wobei die Umsetzung mit einem entsprechenden Naphthalin der Formel (IIIa) erfolgt. Beispiele für $n + n1$ sind 8 + 0, 7 + 0, 6 + 0, 5 + 0, 4 + 0, 3 + 0, 2 + 0, 1 + 0, 0 + 0, 7 + 1, 6 + 1, 5 + 1, 4 + 1, 3 + 1, 2 + 1, 1 + 1, 0 + 1. Bevorzugt für $n + n1$ sind 6 + 0, 5 + 0, 4 + 0, 3 + 0, 2 + 0, 6 + 1, 5 + 1, 4 + 1, 3 + 1, 2 + 1; mehr bevorzugt sind 6 + 0, 5 + 0, 4 + 0, 3 + 0.

- Zur Herstellung von Hexarylentetracarbonsäurediimiden werden zwei entsprechende Terrylen ($m = 1$, $m_1 = 1$) umgesetzt, wobei n , n_1 ganze Zahlen sind, deren Summe eine Zahl von 5 bis 12, also 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12, vorzugsweise 5, 6, 7 oder 8 ergibt. Beispiele für $n + n_1$ sind 6 + 6, 6 + 4, 4 + 6, 5 + 5, 6 + 3, 3 + 6, 5 + 4, 4 + 5, 6 + 2, 2 + 6, 5 + 3, 3 + 5, 4 + 4, 6 + 1, 1 + 6, 5 + 2, 2 + 5, 4 + 3, 3 + 4, 6 + 0, 0 + 6, 5 + 1, 1 + 5, 4 + 2, 2 + 4, 3 + 3, 5 + 0, 0 + 5, 4 + 1, 1 + 4, 3 + 2, 2 + 3. Bevorzugt für $n + n_1$ sind 4 + 4, 4 + 3, 3 + 4, 3 + 3.
- 10 Weiterhin können Hexarylentetracarbonsäurediimide dadurch erhalten werden, dass ein entsprechendes Quatterrylen ($m = 2$) und ein entsprechendes Perylen ($m_1 = 0$) umgesetzt werden, wobei n , n_1 ganze Zahlen sind, deren Summe eine Zahl von 0 bis 12 ergibt, also 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12, vorzugsweise 4, 5, 6, 7, oder 8, insbesondere 5, 6, 7, oder 8 ergibt. Beispiele für $n + n_1$ sind 8 + 0, 7 + 0, 6 + 0, 5 + 0, 4 + 0, 3 + 0, 2 + 0, 1 + 0, 0 + 0, 8 + 1, 7 + 1, 6 + 1, 5 + 1, 4 + 1, 3 + 1, 2 + 1, 1 + 1, 0 + 1, 8 + 2, 7 + 2, 6 + 2, 5 + 2, 4 + 2, 3 + 2, 2 + 2, 1 + 2, 0 + 2, 8 + 3, 7 + 3, 6 + 3, 5 + 3, 4 + 3, 3 + 3, 2 + 3, 1 + 3, 0 + 3, 8 + 4, 7 + 4, 6 + 4, 5 + 4, 4 + 4, 3 + 4, 2 + 4, 1 + 4, 0 + 4. Bevorzugt für $n + n_1$ sind 6 + 4, 5 + 4, 4 + 4, 3 + 4, 6 + 2, 6 + 0, 5 + 2, 5 + 0, 4 + 2, 4 + 0, 2 + 2, 2 + 0; besonders bevorzugt sind 6 + 4, 4 + 4, 6 + 2, 4 + 2, 6 + 0, 4 + 0.
- 20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Pentarylen- und Hexarylentetracarbonsäurediimiden erfolgt die Umsetzung mit einer Quatterrylenverbindung der allgemeinen Formel (II, $m = 2$).
- 25 Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei $m = 2$ ist.
- Weiterhin wird die Aufgabe gelöst durch Pentarylentetracarbonsäurediimide der allgemeinen Formel (I) oder Mischungen davon, wobei n und n_1 ganze Zahlen sind, deren Summe eine Zahl von 5 bis 8, also 5, 6, 7 oder 8, vorzugsweise 5 oder 6, ergibt und R , R^A , R' , m , m_1 die oben angegebene Bedeutung besitzen. Beispiele für $n + n_1$ sind 6 + 2, 5 + 3, 4 + 4, 6 + 1, 5 + 2, 4 + 3, 3 + 4, 6 + 0, 5 + 1, 4 + 2, 2 + 4, 3 + 3, 5 + 0, 4 + 1, 1 + 4, 3 + 2, 2 + 3. Bevorzugt für $n + n_1$ sind 4 + 4, 4 + 2, 2 + 4, 3 + 2.
- 30 Die erfindungsgemäßen Pentarylenverbindungen können also mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Kupplung einer entsprechenden Terrylenverbindung mit der entsprechenden Perylenverbindung erhalten werden. Die erfindungsgemäßen Pentarylenverbindungen weisen einen hohen Substitutionsgrad auf, bei dem die Reste R und R^A zusammen mindestens fünfmal vorhanden sind. Die Summe der Substituenten R und R^A beträgt jedoch maximal 8.
- 40

Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch Pentarylentetracarbonsäurediimide der allgemeinen Formel (Ia) oder Mischungen davon, wobei n und n_1 ganze Zahlen sind, deren Summe eine Zahl von 5 bis 8, also 5, 6, 7 oder 8, vorzugsweise 5 oder 6, ergibt und R , R^A , R' , m die oben angegebene Bedeutung besitzen. Beispiele für $n + n_1$ sind 8 + 0, 7 + 1, 7 + 0, 6 + 1, 6 + 0, 5 + 1, 5 + 0, 4 + 1. Bevorzugt für $n + n_1$ sind 6 + 0, 5 + 0, 4 + 0.

Die erfindungsgemäßen Pentarylenverbindungen können also mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Kupplung einer entsprechenden Quaterrylenverbindung mit der entsprechenden Naphthalinverbindung erhalten werden. Die erfindungsgemäßen Pentarylenverbindungen weisen einen hohen Substitutionsgrad auf, bei dem die Reste R und R^A zusammen mindestens fünfmal vorhanden sind. Die Summe der Substituenten R und R^A beträgt jedoch maximal 8.

Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch Hexarylentetracarbonsäurediimide der allgemeinen Formel (I) oder Mischungen davon, wobei n und n_1 ganze Zahlen sind, deren Summe 5 bis 12, also 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12, vorzugsweise 5, 6, 7 oder 8, ergibt und R , R^A , R' , m , m_1 die oben angegebene Bedeutung besitzen. Beispiele für $n + n_1$ sind 8 + 0, 7 + 0, 6 + 0, 5 + 0, 8 + 1, 7 + 1, 6 + 1, 5 + 1, 4 + 1, 8 + 2, 7 + 2, 6 + 2, 5 + 2, 4 + 2, 3 + 2, 8 + 3, 7 + 3, 6 + 3, 5 + 3, 4 + 3, 3 + 3, 2 + 3, 8 + 4, 7 + 4, 6 + 4, 5 + 4, 4 + 4, 3 + 4, 2 + 4, 1 + 4. Bevorzugt für $n + n_1$ sind 6 + 0, 5 + 0, 6 + 2, 5 + 2, 4 + 2, 6 + 4, 5 + 4, 4 + 4.

Die erfindungsgemäßen Hexarylenverbindungen können also mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Kupplung einer entsprechenden Quaterrylenverbindung mit der entsprechenden Perylenverbindung erhalten werden. Die erfindungsgemäßen Hexarylenverbindungen weisen einen hohen Substitutionsgrad auf, bei dem die Reste R und R^A zusammen mindestens fünfmal vorhanden sind. Die Summe der Substituenten R und R^A beträgt jedoch maximal 12.

Die Ausgangsverbindungen gemäß der Formeln (II), (III), (IIIa) sind aus dem Stand der Technik bekannt oder können anhand literaturbekannter Synthesen analoger Verbindungen hergestellt werden. Insbesondere Terrylen- und Quaterrylenderivate, die als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Pentarylen- und Hexarylentetracarbonsäurediimiden dienen können, sind in der deutschen Patentanmeldung mit der Anmeldenummer 10 2005 021362 beschrieben. Darüber hinaus wird die Herstellung von Hexarylen- und Pentarylentetracarbonsäurediimiden in DE-A 10 2005 018241 beschrieben. Eine Herstellung der erfindungsgemäßen Imidverbindungen kann analog erfolgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Pentarylen- und Hexarylentetracarbonsäurediimiden enthält als ersten Schritt (a) die Kupplung mindestens einer Ter-

rylen- oder Quaterrylenverbindung der Formel (II) mit mindestens einer Verbindung der Formel (III) oder (IIIa), wobei die Verknüpfung der beiden Bausteine jeweils mit Hilfe der Gruppen Y und Y¹ erfolgt.

- 5 Dabei können Y und Y¹ Halogenide sein, durch die mit Hilfe einer katalytischen Kupp-
lung die gewünschte Bindung der beiden aromatischen Bausteine ermöglicht wird. E-
benso ist es möglich, dass einer der Reste Y, Y¹ ein Halogenid und der andere eine
Boronsäure oder eine ähnliche Verbindung der Formel B(OR'')₂ sein kann. Eine Kupp-
lung erfolgt dann über die sog. Suzuki-Reaktion. Vorzugsweise handelt es sich in bei-
10 den Fällen bei den Halogeniden um Bromid oder Chlorid.

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Diimide mit Hilfe des erfindungsgemäßen Ver-
fahrens erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines organischen Lösemittels, gewünsch-
tenfalls im Gemisch mit Wasser, sowie eines Übergangsmetallkatalysators und einer
15 Base, wobei wie oben ausgeführt wurde, einer der beiden Bausteine ein Boronäurede-
rivat und der andere ein Halogenid darstellen kann. Ein solches Boronsäurederivat ist
beispielsweise durch Umsetzung des entsprechenden halogenierten Aromaten mit
Hilfe von Diboranen der allgemeinen Formel (IV) (R''O)₂B-B(OR'')₂ in Gegenwart eines
aprotischen organischen Lösungsmittels, eines Übergangsmetallkatalysators und einer
20 Base erhältlich.

- Geeignete Diborane der allgemeinen Formel (IV) sind insbesondere Bis(1,2- und 1,3-
diolato)diborane, Tetraalkoxydiborane, Tetracycloalkoxydiborane und Tet-
ra(het)aryloxydiborane sowie deren Mischformen. Als Beispiele für diese Verbindungen
25 seien genannt: Bis(pinacolato)diboran, Bis(1,2-benzodiolato)-diboran, Bis(2,2-dimethyl-
1,3-propandiolato)diboran, Bis(1,1,3,3-tetramethyl-1,3-pro-pandiolato)diboran, Bis(4,5-
pinandiolato)diboran, Bis(tetramethoxy)diboran, Bis(tetra-cyclopentoxy)diboran,
Bis(tetraphenoxy)diboran und Bis(4-pyridyloxy)diboran.

- 30 Bevorzugt sind Diborane der allgemeinen Formel (IV), bei denen die beiden an einem
Boratom befindlichen Reste R'' unter Ausbildung eines die beiden Sauerstoffatome
sowie das Boratom enthaltenden Fünf- oder Sechsrings miteinander verbunden sind.
An die gebildeten Fünf- oder Sechsringe können aromatische oder gesättigte, auch
bicyclische, Ringe, mit 5 bis 7 C-Atomen als Ringglieder anneliert sein. Alle Ringe bzw.
35 Ringsysteme können durch bis zu 4 C₁-C₃₀-Alkyl-, C₅-C₈-Cycloalkyl-, Aryl- und/oder
Hetarylreste substituiert sein, vorzugsweise sind sie durch bis zu 4 C₁-C₄-Alkylreste
substituiert. Beispiele für diese bevorzugten Diborane sind die bereits oben genannten
Bis(1,2- und 1,3-diolato)-diborane, wobei Bis(pinacolato)diboran besonders bevorzugt
ist.

Das Molverhältnis Diboran der allgemeinen Formel (IV) zum halogenierten Aromaten liegt dabei im Allgemeinen bei 0,8 : 1 bis 3 : 1, insbesondere bei 1,5 : 1 bis 2 : 1.

5 Als Lösungsmittel sind grundsätzlich alle unter den Reaktionsbedingungen gegen Basen stabilen aprotischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt oberhalb der gewählten Reaktionstemperatur geeignet, in denen sich die Edukte bei Reaktionstemperatur vollständig und die verwendeten Katalysatoren und Basen zumindest partiell lösen, so dass weitgehend homogene Reaktionsbedingungen vorliegen. Es können sowohl unpolare aprotische als auch polare aprotische Lösungsmittel eingesetzt werden.

10

Beispiele für bevorzugte unpolar-aprotische Lösungsmittel sind bei $> 100^{\circ}\text{C}$ siedende Lösungsmittel aus den folgenden Gruppen: Aliphaten (insbesondere C_8 - C_{18} -Alkane), unsubstituierte, alkylsubstituierte und kondensierte Cycloaliphaten (insbesondere unsubstituierte C_7 - C_{10} -Cycloalkane, C_6 - C_8 -Cycloalkane, die durch ein bis drei C_1 - C_6 -Alkylgruppen substituiert sind, polycyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 10 bis 18 C-Atomen), alkyl- und cycloalkylsubstituierte Aromaten (insbesondere Benzol, das durch ein bis drei C_1 - C_6 -Alkylgruppen oder einen C_5 - C_8 -Cycloalkylrest substituiert ist) und kondensierte Aromaten, die alkylsubstituiert und/oder teilhydriert sein können (insbesondere Naphthalin, das durch ein bis vier C_1 - C_6 -Alkylgruppen substituiert ist) sowie 15 Mischungen dieser Lösungsmittel.

Als Beispiele für besonders bevorzugte Lösungsmittel seien im einzelnen genannt: Octan, Isooctan, Nonan, Isononan, Decan, Isodecan, Undecan, Dodecan, Hexadecan und Octadecan; Cycloheptan, Cyclooctan, Methylcyclohexan, Dimethylcyclohexan, 25 Trimethylcyclohexan, Ethylcyclohexan, Diethylcyclohexan, Propylcyclohexan, Isopropylcyclohexan, Dipropylcyclohexan, Butylcyclohexan, tert.-Butylcyclohexan, Methylcycloheptan und Methylcyclooctan; Toluol, o-, m- und p-Xylol, 1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen), 1,2,4- und 1,2,3-Trimethylbenzol, Ethylbenzol, Propylbenzol, Isopropylbenzol, Butylbenzol, Isobutylbenzol, tert.-Butylbenzol und Cyclohexylbenzol; Naphthalin, Decahydronaphthalin (Dekalin), 1- und 2-Methylnaphthalin und 1- und 2-Ethyl- 30 naphthalin; Kombinationen aus den zuvor genannten Lösungsmitteln, wie sie aus den hochsiedenden, teil- oder durchhydrierten Fraktionen thermischer und katalytischer Crackprozesse bei der Rohöl- oder Naphthaverarbeitung gewonnen werden können, z.B. Gemische vom Exsol[®] Typ und Alkylbenzolgemische vom Solvesso[®] Typ.

35

Ganz besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Xylol (alle Isomeren), Mesitylen und vor allem Toluol.

Beispiele für geeignete polar-aprotische Lösungsmittel sind N,N-disubstituierte aliphatische Carbonsäureamide (insbesondere N,N-Di- C_1 - C_4 -alkyl- C_1 - C_4 -carbonsäureamide), 40 stickstoffhaltige Heterocyclen und aprotische Ether (insbesondere cyclische Ether, Di-

arylether und Di-C₁-C₆-alkylether von monomeren und oligomeren C₂-C₃-Alkylenglykolen, die bis zu 6 Alkylenoxeinheiten enthalten können, vor allem Diethylenglykoldi-C₁-C₄-alkylether).

- 5 Als Beispiele für besonders geeignete Lösungsmittel seien im einzelnen genannt: N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylformamid, N,N-Dimethylacetamid und N,N-Dimethylbutyramid; N-Methyl-2-pyrrolidon, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin, Pyrimidin, N-Methylpiperidin und Pyridin; Tetrahydrofuran, Dioxan, Diphenylether, Diethylenglykoldimethyl-, -diethyl-, -dipropyl-, -diisopropyl-, -di-n-butyl-, -di-sec.-butyl- und -di-tert.-butyl-
10 ether, Diethylenglykolmethylethylether, Triethylenglykoldimethyl- und -diethylether und Triethylenglykolmethylethylether.

Die Lösungsmittelmenge beträgt in der Regel 10 bis 1000 ml, bevorzugt 20 bis 300 ml, pro g halogeniertem Aromaten.

15

Als Übergangsmetallkatalysator eignen sich insbesondere Palladiumkomplexe, die wiederum in der Regel in Mengen von 1 bis 20 mol-%, vor allem 2 bis 10 mol-%, bezogen auf den halogenierten Aromaten eingesetzt werden.

- 20 Beispiele für solche Katalysatoren sind Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), Tetrakis(tris-o-tolylphosphin)palladium(0), [1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]palladium(II)-chlorid, [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)chlorid, Bis(triethylphosphin)palladium(II)chlorid, Bis(tricyclo-hexylphosphin)palladium(II)acetat, (2,2'-Bipyridyl)palladium(II)chlorid, Bis(triphenyl-phosphin)palladium(II)chlorid, Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0), 1,5-Cycloocta-dienpalladium(II)chlorid, Bis(acetonitril)palladium(II)chlorid und Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid, Palladium(II)acetat, wobei [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)chlorid, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und Palladium(II)acetat bevorzugt sind.

- 30 In der Regel empfiehlt sich die gleichzeitige Anwesenheit freier Ligandmoleküle, z.B. von Tri(tert.-butyl)phosphin, Tri(i-butyl)phosphin, Triphenylphosphin und Tris(o-tolyl)phosphin und 2-Dicyclohexylphosphino-2,6-dimethoxybiphenyl. Übliche Mengen liegen bei 80 bis 500 mol-%, bevorzugt 100 bis 300 mol-%, bezogen auf den Übergangsmetallkatalysator.

35

Als Base kommen vorzugsweise die Alkalimetallsalze, insbesondere die Natrium- und vor allem die Kaliumsalze, schwacher organischer und anorganischer Säuren, wie Natriumacetat, Kaliumacetat, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat und Kaliumhydrogencarbonat, Phosphate, Fluoride wie Kaliumfluorid, zum Einsatz.

- 40 Bevorzugte Basen sind die Acetate, vor allem Kaliumacetat.

Im Allgemeinen werden 1 bis 5 mol, bevorzugt 2 bis 4 mol, Base pro mol halogeniertem Aromaten verwendet.

5 Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise bei 20 bis 180°C, vor allem bei 60 bis 120°C.

Die Reaktionszeit beträgt in der Regel 0,5 bis 30 h, insbesondere 1 bis 20 h.

10 Verfahrenstechnisch geht man bei der Herstellung der Boronsäurederivate zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man legt den halogenierten Aromaten und Lösungsmittel vor, gibt das Diboran der allgemeinen Formel (IV), den Übergangsmetallkatalysator und die Base nacheinander zu und erhitzt die Mischung 0,5 bis 30 h unter Schutzgas auf die gewünschte Reaktions-
15 temperatur. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert man die festen Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch ab und destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab.

20 Die Suzuki-Reaktion des so hergestellten Boronsäurederivates mit dem entsprechenden halogenierten Aromaten kann grundsätzlich zur Herstellung des Produktes in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens unter analogen Bedingungen verwendet werden, wobei an Stelle des Diborans das entsprechende Boronsäurederivat mit dem entsprechenden halogenierten Aromaten umgesetzt wird.

25 Vorzugsweise erfolgt jedoch die Umsetzung des Boronsäurederivates mit dem halogenierten Aromaten in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, gewünschtenfalls im Gemisch mit Wasser, sowie eines Übergangsmetallkatalysators und einer Base durchgeführt, wobei das Molverhältnis von Boronsäurederivat zu halogeniertem Aromaten dabei in der Regel 0,8 : 1 bis 3 : 1, vorzugsweise 0,9 : 1 bis 2 : 1 beträgt.

30 Als Lösungsmittel eignen sich alle Lösungsmittel, in denen sich die Edukte bei Reaktionstemperatur vollständig und die verwendeten Katalysatoren und Basen zumindest partiell lösen, so dass weitgehend homogene Reaktionsbedingungen vorliegen.

35 Beispielsweise geeignet sind Octan, Isooctan, Nonan, Isononan, Decan, Isodecan, Undecan, Dodecan, Hexadecan und Octadecan; Cycloheptan, Cyclooctan, Methylcyclohexan, Dimethylcyclohexan, Trimethylcyclohexan, Ethylcyclohexan, Diethylcyclohexan, Propylcyclohexan, Isopropylcyclohexan, Dipropylcyclohexan, Butylcyclohexan, tert.-Butylcyclohexan, Methyl-cycloheptan und Methylcyclooctan; Toluol, o-, m- und p-
40 Xylol, 1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen), 1,2,4- und 1,2,3-Trimethylbenzol, Ethylbenzol, Propylbenzol, Isopropylbenzol, Butylbenzol, Isobutylbenzol, tert.-Butylbenzol und Cyc-

lohexylbenzol; Naphthalin, Decahydronaphthalin (Dekalin), 1- und 2-Methylnaphthalin und 1- und 2-Ethyl-naphthalin; Kombinationen aus den zuvor genannten Lösungsmitteln, wie sie aus den hochsiedenden, teil- oder durchhydrierten Fraktionen thermischer und katalytischer Crackprozesse bei der Rohöl- oder Naphthaverarbeitung gewonnen werden können, z.B. Gemische vom Exsol[®] Typ und Alkylbenzolgemische vom Sol-
5 vesso[®] Typ.

Ganz besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Xylol (alle Isomeren), Mesitylen und vor allem Toluol.

10 Die Lösungsmittelmenge liegt üblicherweise bei 10 bis 1000 ml, vorzugsweise bei 20 bis 100 ml, je g Boronsäurederivat.

Vorzugsweise setzt man Wasser als zusätzliches Lösungsmittel ein. In diesem Fall werden in der Regel 10 bis 1000 ml, insbesondere 250 bis 500 ml, Wasser je l organi-
15 sches Lösungsmittel verwendet.

Als Übergangsmetallkatalysatoren werden ebenfalls vorzugsweise Palladiumkomplexe eingesetzt. Die Einsatzmenge Katalysator beträgt üblicherweise 1 bis 20 mol-%, insbe-
20 sondere 1,5 bis 5 mol-%, bezogen auf das Boronsäurederivat.

In der Regel empfiehlt sich die gleichzeitige Anwesenheit freier Ligandmoleküle, z.B. von Tri(tert.-butyl)phosphin, Tri(i-butyl)phosphin, Triphenylphosphin und Tris(o-
25 tolyl)phosphin und 2-Dicyclohexylphosphino-2,6-dimethoxybiphenyl. Übliche Mengen liegen bei 80 bis 500 mol-%, bevorzugt 100 bis 300 mol-%, bezogen auf den Übergangsmetallkatalysator.

Als Base sind Alkalimetallsalze schwacher Säuren bevorzugt, wobei die Carbonate, wie Natriumcarbonat und vor allem Kaliumcarbonat besonders bevorzugt sind. Auch
30 Phosphate, wie Natrium- oder Kaliumphosphat, sind hierbei ebenfalls bevorzugt. In der Regel liegt die Basenmenge bei 0,1 bis 10 mol, insbesondere bei 0,2 bis 5 mol, je mol Boronsäurederivat.

Die Reaktionstemperatur beträgt im Allgemeinen 20 bis 180°C, bevorzugt 60 bis
35 120°C. Wird in Schritt b) Wasser eingesetzt, so empfiehlt es sich, die Umsetzung nicht bei Temperaturen über 100°C vorzunehmen, da ansonsten unter Druck gearbeitet werden müsste.

Die Reaktion ist üblicherweise in 0,5 bis 48 h, insbesondere in 5 bis 20 h, beendet.

40 Verfahrenstechnisch geht man zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man legt das Boronsäurederivat und den halogenierten Aromaten sowie Lösungsmittel vor, gibt Übergangsmetallkatalysator und die vorzugsweise in Wasser oder einem Wasser/Alkohol-Gemisch gelöste Base zu und erhitzt die Mischung 0,5 bis 48 h unter Schutzgas auf die gewünschte Reaktionstemperatur. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur trennt man die organische Phase aus dem Reaktionsgemisch ab und destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab.

Die Reinheit des so hergestellten Produktes aus Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Pentarylen- und Hexarylentetracarbonsäurediimide reicht im allgemeinen für die weitere Umsetzung in Schritt (b) aus. Gegebenenfalls kann das Rohprodukt durch Waschen mit Wasser und gewünschtenfalls einem geeigneten organischen Lösungsmittel, insbesondere einem chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff, oder durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit einem Gemisch von Methylenchlorid und Hexan oder Pentan oder mit Toluol als Eluens weiter aufgereinigt werden.

Die Ausbeute in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt üblicherweise bei 20 bis 95%.

Neben der oben beschriebenen Suzuki-Reaktion, die ein entsprechendes Boronsäurederivat erfordert, kann auch eine direkte Kupplung, insbesondere bei Homokupplungen, von Halogeniden erfolgen.

Hierbei kann die Umsetzung der entsprechend halogenierten Aromaten der Formel (II) und (III) bzw. (IIIa) in Gegenwart eines Diborans der allgemeinen Formel (IV) erfolgen. Dabei läuft schließlich ebenfalls eine Suzuki-Reaktion ab, wobei jedoch das entsprechende Boronsäurederivat nur in situ erzeugt wird.

Die Kupplung kann dabei beispielsweise in Gegenwart von 30 bis 70 mol-%, bezogen auf das den halogenierten Aromaten, eines Diborans der allgemeinen Formel (IV), eines Übergangsmetallkatalysators, einer Base und eines aprotischen Lösungsmittels gemäß einer Suzuki-Kupplungsreaktion erfolgen, wobei das in situ gebildete Boronsäurederivat nicht zwischenisoliert, sondern direkt mit dem verbleibenden halogenierten Aromaten umgesetzt wird.

Bei dieser Verfahrensvariante wird analog wie oben vorgegangen, wobei jedoch beispielsweise nur 30 bis 70 mol-% Diboran der allgemeinen Formel (IV), bezogen auf den halogenierten Aromaten eingesetzt werden.

In der Regel werden 1 bis 20 mol-%, bevorzugt 5 bis 10 mol-%, Übergangsmetallkatalysator und 1 bis 5 mol, vorzugsweise 2 bis 3 mol, Base je mol halogeniertem Aromaten verwendet. Das aprotische organische Lösungsmittel kommt üblicherweise in Mengen von 10 bis 100 ml, insbesondere 20 bis 50 ml, je g halogeniertem Aromaten zum Einsatz.

Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen bei 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 60 bis 80°C, und die Reaktionsdauer bei 12 bis 72 h, bevorzugt 24 bis 48 h.

Verfahrenstechnisch geht man zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man legt den halogenierten Aromaten und Lösungsmittel vor, gibt das Diboran der allgemeinen Formel (IV), den Übergangsmetallkatalysator und die Base nacheinander zu und erhitzt die Mischung 12 bis 72 h auf die gewünschte Reaktionstemperatur. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur trennt man die organische Phase aus dem Reaktionsgemisch ab und destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab.

Auch hier reicht die Reinheit des erhaltenen Produktes in der Regel für die nachfolgende Cyclodehydrierung in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens aus. Eine weitere Aufreinigung ist beispielsweise durch Säulenchromatographie möglich.

Die Ausbeute liegt üblicherweise bei 80 bis 95%.

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit eine direkte Kupplung der halogenierten Aromaten (Halogenverbindung) durchzuführen, ohne dass ein Diboran eingesetzt wird.

Diese Kupplung kann dabei beispielsweise in Gegenwart eines organischen Übergangsmetallkomplexes als Katalysator, freier Ligandmoleküle und eines aprotischen Lösungsmittels im Sinne einer Homo-Kupplung erfolgen.

Geeignete inerte Verdünnungsmittel sind zum Beispiel aliphatische Carbonsäureamide, wie N, N-Dimethylformamid und N, N-Dimethylacetamid, aliphatische und cycloaliphatische Ether, wie 1,2-Dimethoxyethan, und Aromaten, wie Benzol, Toluol und Xylol, wobei N, N-Dimethylformamid und N, N-Dimethylacetamid bevorzugt sind.

Die Verdünnungsmittelmenge beträgt in der Regel 20 bis 100 g, vorzugsweise 25 bis 45 g je Gramm Halogenverbindung.

Bei den als Katalysator dienenden organischen Übergangsmetallkomplexen kommen neben den bekannten Palladiumkomplexen, wie Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) insbesondere Nickelkomplexe in Betracht, zum Beispiel Bis(triphenyl-

phosphin)nickel(II)chlorid, Tetrakis(triphenylphosphin)nickel(0), [1,2-Bis(diphenylphosphino)etan]nickel(II)chlorid und bevorzugt Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0). Man kann die Katalysatoren auch durch die Zugabe von Übergangsmetallsalzen oder -verbindungen, freien Liganden wie Cyclooctadien, Bipyridyl, Triphenylphosphin, Trifluorophosphin, η -, δ - und π -gebundenen Olefine, Cycloolefine, Aromaten und Antiaromaten, Carbonylen, Wasserstoff und Halogen sowie auch deren Mischungen und erforderlichenfalls Oxidations- und Reduktionsmitteln erzeugen.

Im Allgemeinen werden 40 bis 150 mol-%, vorzugsweise 50 bis 100 mol-%, organischer Übergangsmetallkomplex bezogen auf die eingesetzte Halogenverbindung eingesetzt.

In der Regel empfiehlt sich stets die gleichzeitige Anwesenheit von freien Ligandmolekülen, wie insbesondere Mischungen von Cyclooctadien und Bipyridyl im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 8 : 1. Hierbei sind Mengen von üblicherweise 80 bis 900 mol-%, bevorzugt 80 bis 200 mol-%, bevorzugt bezogen auf die Halogenverbindung geeignet.

Die Kupplungstemperatur beträgt im Allgemeinen 40 bis 80°C, vorzugsweise 60 bis 70°C.

Die Reaktionszeit liegt in der Regel bei 24 bis 48 h, insbesondere bei 36 bis 48 h.

Verfahrenstechnisch geht man bei dieser direkten Kupplung zweckmäßigerweise so vor, dass man die Halogenverbindung, den metallorganischen Katalysator sowie freie Ligandmoleküle im inerten Verdünnungsmittel vorlegt und, ggf. unter Schutzgas 24 bis 48 h auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt. Nach Abkühlen trägt man das Reaktionsgemisch in Wasser, das ggf. Methanol enthalten kann, ein, gibt verdünnte anorganische Säure, z. B. verdünnte Salzsäure, zu und filtriert den gebildeten Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum.

Die Reinheit des so hergestellten erfindungsgemäßen Produktes reicht im Allgemeinen für die nachfolgende Cyclodehydrierung in Schritt (b) des erfindungsgemäßen verfahrens aus. Gegebenenfalls kann das Produkt noch zusätzlich durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel mit einem Gemisch von Methylenchlorid und Hexan oder Pentan als Elluenz weiter aufgereinigt werden.

Die Ausbeute liegt im Allgemeinen bei 70 bis 90%.

In Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens findet die Cyclodehydrierung des in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsprodukts statt. Die Cyclodehydrierung kann in einem Hydroxy- und Aminofunktionen aufweisenden und eine im Wesentlichen ungelöste

Base enthaltenden organischen Reaktionsmedium oder in Gegenwart eines basenstabilen, hochsiedenden, organischen Lösemittels sowie einer alkali- oder erdalkalimetallhaltigen Base und einer stickstoffhaltigen Hilfsbase vorgenommen werden.

- 5 Bevorzugt ist die erstgenannte Verfahrensvariante. Hierbei sind als organisches Reaktionsmedium vor allem Aminoalkohole geeignet, die 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Kohlenstoffkette dieser Alkohole kann durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein. Beispiele für besonders geeignete Lösungsmittel sind Ethanolamin, Triethanolamin und Diethanolamin, wobei Ethanolamin
10 bevorzugt ist. Es ist auch möglich, Mischungen von Alkoholen und Aminen zu verwenden, die jeweils einen Siedepunkt von mindestens 70°C haben und bei der Reaktionstemperatur flüssig sind.

- Üblicherweise werden 1,5 bis 150 ml, bevorzugt 5 bis 50 ml, Reaktionsmedium je
15 Gramm Ausgangsverbindung eingesetzt.

- Als im Reaktionsmedium wesentlich unlösliche Base eignen sich die Alkalimetallsalze, insbesondere die Natriumsalze und v.a. die Kaliumsalze, schwacher organischer und bevorzugt schwacher anorganischer Säuren, wie Formiate, Acetate, Propionate,
20 Hydrogencarbonate und besonders bevorzugt Karbonate, insbesondere Natriumkarbonat und v.a. Kaliumkarbonat.

- In der Regel beträgt die Basenmenge 1 bis 10 mol, bevorzugt 2 bis 5 mol, je Mol Ausgangsverbindung.
25

Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen bei 40 bis 200°C, insbesondere bei 80 bis 160°C.

- Die Reaktionszeit beträgt üblicherweise 0,5 bis 64 h, vorzugsweise 1 bis 12 h.
30

- Verfahrenstechnisch geht man zweckmäßigerweise so vor, dass man eine Mischung Ausgangsverbindung, Lösungsmittel und Base 0,5 bis 24 h unter Schutzgas bei der gewünschten Reaktionstemperatur rührt und das gebildete erfindungsgemäße Produkt der Formel (I) oder (Ia) nach Abkühlen auf Raumtemperatur durch Zugabe eines Alkohols, wie Ethanol, oder von Wasser aus dem Reaktionsgemisch ausfällt, abfiltriert und
35 mit Wasser wäscht.

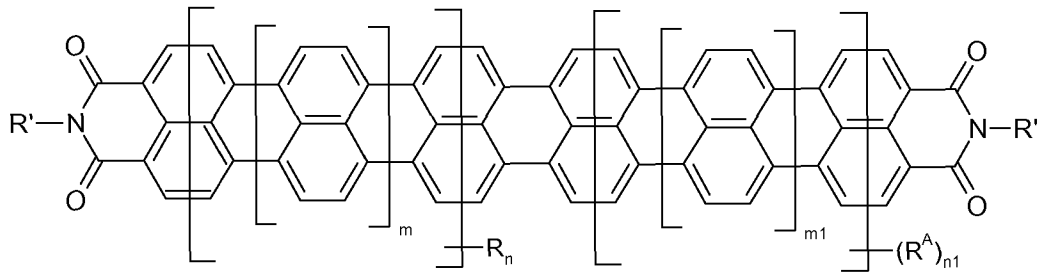
- Die Reinigung der erfindungsgemäßen Rylene Verbindung kann dadurch erfolgen, dass Katalysatorrückstände durch eine schnelle Filtration über Kieselgel unterwaschen mit
40 einem halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoff, wie Methylenchlorid, entfernt werden. Rückstände nicht umgesetzter Edukte können durch Säulenchromatographie

an Kieselgel mit Methylenchlorid als Eluenz oder durch wiederholtes Waschen mit Hexan oder Pentan entfernt werden.

Die Ausbeute liegt im Allgemeinen bei 90 bis 100%.

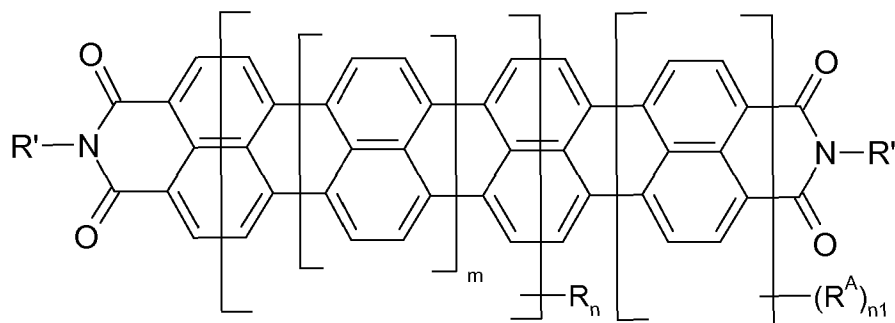
5

Als Produkt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Pentarylen- und Hexarylentetracarbonsäuredimiden werden Diimide der allgemeinen Formel (I) oder (Ia)



(I)

10



(Ia)

15 oder deren Mischungen erhalten.

Hierbei haben die Variablen R, R^A, R' folgende Bedeutung:

Jedes R, R^A unabhängig voneinander sind gleiche oder verschiedene der folgenden
20 Reste:

Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, an das jeweils weitere gesättigte oder ungesättigte 5- bis 7-gliedrige Ringe, deren Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein

kann, anneliert sein können, wobei das gesamte Ringsystem ein- oder mehrfach durch die Reste (i), (ii), (iii), (iv) und/oder (v) substituiert sein kann:

- 5 (i) C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -C≡C-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das ein- oder mehrfach substituiert sein kann durch: C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, -C≡CR¹, -CR¹=CR¹₂, Hydroxy, Mercapto, Halogen, Cyano, Nitro, -NR²R³, -NR²COR³, -CONR²R³, -SO₂NR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³, -POR²R³,
10 Aryl und/oder gesättigtes oder ungesättigtes C₄-C₇-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, wobei die Aryl- und Cycloalkylreste jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder die vorstehenden, als Substituenten für Alkyl genannten Reste substituiert sein können;
15
- (ii) C₃-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und an das weitere gesättigte oder ungesättigte 5- bis 7-gliedrige Ringe, deren Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, anneliert sein können, wobei das gesamte Ringsystem ein- oder mehrfach substituiert sein kann durch: C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, -C≡CR¹, -CR¹=CR¹₂, Hydroxy, Mercapto, Halogen, Cyano, Nitro, -NR²R³, -NR²COR³, -CONR²R³, -SO₂NR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³ und/oder -POR²R³;
20
25
- (iii) Aryl oder Hetaryl, an das weitere gesättigte oder ungesättigte 5- bis 7-gliedrige Ringe, deren Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, anneliert sein können, wobei das gesamte Ringsystem ein- oder mehrfach substituiert sein kann durch: C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, -C≡CR¹, -CR¹=CR¹₂, Hydroxy, Mercapto, Halogen, Cyano, Nitro, -NR²R³, -NR²COR³, -CONR²R³, -SO₂NR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³, -POR²R³, Aryl und/oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Hydroxy, Mercapto, Halogen, Cyano, Nitro, -NR²R³, -NR²COR³, -CONR²R³, -SO₂NR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³ und/oder -POR²R³ substituiert sein kann;
30
35
40

(iv) ein Rest -U-Aryl, der ein- oder mehrfach durch die vorstehenden, als Substituenten für die Arylreste (iii) genannten Reste substituiert sein kann, wobei U eine Gruppierung -O-, -S-, -NR¹-, -CO-, -SO- oder -SO₂- bedeutet;

5

(v) C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, -C≡CR¹, -CR¹=CR¹, Hydroxy, Mercapto, Halogen, Cyano, Nitro, -NR²R³, -NR²COR³, -CONR²R³, -SO₂NR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³ und/oder -POR²R³;

10 jedes R' ist jeweils unabhängig Wasserstoff;

C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -C≡C-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das ein- oder mehrfach durch die als Substituenten für die Reste R genannten Reste (ii), (iii), (iv) und/oder (v) substituiert sein kann;

15

C₃-C₈-Cycloalkyl, an das weitere gesättigte oder ungesättigte 5- bis 7-gliedrige Ringe, deren Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, anneliert sein können, wobei das gesamte Ringsystem durch die als Substituenten für die Reste R genannten Reste (i), (ii), (iii), (iv) und/oder (v) substituiert sein kann; oder

20

Aryl oder Hetaryl, an das weitere gesättigte oder ungesättigte 5- bis 7-gliedrige Ringe, deren Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, anneliert sein können, wobei das gesamte Ringsystem substituiert sein kann durch die als Substituenten für die Reste R genannten Reste (i), (ii), (iii), (iv), (v), Aryl- und/oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und/oder Cyano substituiert sein kann.

25

30

Hierbei haben die Variablen R'', R¹ bis R² die folgende Bedeutung:

35

Jedes R'' ist unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl oder miteinander verbunden unter Ausbildung eines die beiden Sauerstoffatome sowie das Boratom enthaltenden 5- bis 7-gliedrigen Rings, an den ungesättigte oder gesättigte Ringe anneliert sein können und der an den Kohlenstoffatomen durch bis zu 4 C₁-C₃₀-Alkyl-, C₅-C₈-Cycloalkyl-, Aryl- oder Hetarylgruppen substituiert sein kann;

40

R^1 ist Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl, wobei die Reste R^1 gleich oder verschieden sein können, wenn sie mehrfach auftreten;

- 5 R^2 , R^3 sind unabhängig voneinander Wasserstoff;
 C_1 - C_{18} -Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das ein- oder mehrfach durch C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, Hydroxy, Mercapto, Halogen, Cyano, Nitro und/oder -COOR¹ substituiert sein kann;
- 10 Aryl oder Hetaryl, an das jeweils weitere gesättigte oder ungesättigte 5- bis 7-gliedrige Ringe, deren Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, anneliert sein können, wobei das gesamte Ringsystem ein- oder mehrfach durch C_1 - C_{12} -Alkyl und/oder die vorstehenden, als Substituenten für Alkyl genannten Reste substituiert sein kann.

15

Als Beispiele für die in den Formeln genannten Reste R, R^A, R', R'', R¹ bis R³ sowie deren Substituenten seien im Einzelnen genannt:

- Beispiele für Alkyle sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, 20 Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind 25 Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen); Die als Indizes angegebenen Zahlen nach dem Symbol „C“ beziehen sich auf die Mindest- und Höchstanzahl der C-Atome der Alkyle.

- Beispiele für durch Sauerstoff unterbrochene Alkyle sind 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- und 3- 30 Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2- und 3-Propoxypropyl, 2- und 3-Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxybutyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- und 4-Butoxybutyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxa- 35 tetradecyl;

- Beispiele für durch Schwefel unterbrochene Alkyle sind 2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2-Propylthioethyl, 2-Isopropylthioethyl, 2-Butylthio-ethyl, 2- und 3- 40 Methylthiopropyl, 2- und 3-Ethylthiopropyl, 2- und 3-Propylthiopropyl, 2- und 3-Butylthiopropyl, 2- und 4-Methylthiobutyl, 2- und 4-Ethylthiobutyl, 2- und 4-Propylthiobutyl, 3,6-Dithiaheptyl, 3,6-Dithiaoctyl, 4,8-Dithianonyl, 3,7-Dithiaoctyl, 3,7-Di-

thianonyl, 2- und 4-Butylthiobutyl, 4,8-Dithiadecyl, 3,6,9-Trithiadecyl, 3,6,9-Trithiaundecyl, 3,6,9-Trithiadodecyl, 3,6,9,12-Tetrathiatridecyl und 3,6,9,12-Tetrathiatetradecyl;

- 5 Beispiele für durch Aminogruppen unterbrochene Alkyle sind 2-Monomethyl- und 2-Monoethylaminoethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2- und 3- Dimethylaminopropyl, 3-Monoisopropylaminopropyl, 2- und 4-Monopropylaminobutyl, 2- und 4-Dimethylaminobutyl, 6-Methyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Diazaoctyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaoctyl, 9-Methyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Triazaundecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazaundecyl, 12-Methyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl und 3,6,9,12-Tetramethyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl;

Weitere Beispiele für Alkylgruppen, die unterbrochen sind und/oder Substituenten aufweisen, sind

- 15 (1-Ethylethyliden)aminoethylen, (1-Ethylethyliden)aminopropylen, (1-Ethylethyliden)aminobutylen, (1-Ethylethyliden)aminodecylen und (1-Ethylethyliden)aminododecylen;

Propan-2-on-1-yl, Butan-3-on-1-yl, Butan-3-on-2-yl und 2-Ethylpentan-3-on-1-yl;

- 20 2-Methylsulfoxidoethyl, 2-Ethylsulfoxidoethyl, 2-Propylsulfoxidoethyl, 2-Isopropylsulfoxidoethyl, 2-Butylsulfoxidoethyl, 2- und 3-Methylsulfoxidopropyl, 2- und 3-Ethylsulfoxidopropyl, 2- und 3-Propylsulfoxidopropyl, 2- und 3-Butylsulfoxidopropyl, 2- und 4-Methylsulfoxidobutyl, 2- und 4-Ethylsulfoxidobutyl, 2- und 4-Propylsulfoxidobutyl und 4-Butylsulfoxidobutyl;

- 2-Methylsulfonylethyl, 2-Ethylsulfonylethyl, 2-Propylsulfonylethyl, 2-Isopropylsulfonylethyl, 2-Butylsulfonylethyl, 2- und 3-Methylsulfonylpropyl, 2- und 3-Ethylsulfonylpropyl, 2- und 3-Propylsulfonylpropyl, 2- und 3-Butylsulfonylpropyl, 2- und 4-Methylsulfonylbutyl, 2- und 4-Ethylsulfonylbutyl, 2- und 4-Propylsulfonylbutyl und 4-Butylsulfonylbutyl;

Carboxymethyl, 2-Carboxyethyl, 3-Carboxypropyl, 4-Carboxybutyl, 5-Carboxypentyl, 6-Carboxyhexyl, 8-Carboxyoctyl, 10-Carboxydecyl, 12-Carboxydodecyl und 14-Carboxytetradecyl;

- 35 Sulfomethyl, 2-Sulfoethyl, 3-Sulfopropyl, 4-Sulfobutyl, 5-Sulfopentyl, 6-Sulfohexyl, 8-Sulfooctyl, 10-Sulfodecyl, 12-Sulfododecyl und 14-Sulfotetradecyl;

- 2-Hydroxyethyl, 2- und 3-Hydroxypropyl, 1-Hydroxyprop-2-yl, 3- und 4-Hydroxybutyl, 1-Hydroxybut-2-yl und 8-Hydroxy-4-oxaoctyl;

40

2-Cyanoethyl, 3-Cyanopropyl, 3- und 4-Cyanobutyl, 2-Methyl-3-ethyl-3-cyanopropyl, 7-Cyano-7-ethylheptyl und 4-Methyl-7-methyl-7-cyanoheptyl;

2-Chlorethyl, 2- und 3-Chlorpropyl, 2-, 3- und 4-Chlorbutyl, 2-Bromethyl, 2- und 3-Brompropyl und 2-, 3- und 4-Brombutyl;

2-Nitroethyl, 2- und 3-Nitropropyl und 2-, 3- und 4-Nitrobutyl;

Beispiele für Alkyloxy sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Neopentoxy, tert.-Pentoxy und Hexoxy;

Beispiele für Alkylthio sind Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio, sec.-Butylthio, tert.-Butylthio, Pentylthio, Isopentylthio, Neopentylthio, tert.-Pentylthio und Hexylthio;

Beispiele für Reste mit Dreifachbindung sind Ethinyl, 1- und 2-Propinyl, 1-, 2- und 3-Butinyl, 1-, 2-, 3- und 4-Pentinyl, 1-, 2-, 3-, 4- und 5-Hexinyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- und 9-Decinyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10- und 11-Dodecinyl und 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13-, 14-, 15-, 16- und 17-Octadecinyl;

Beispiele für Reste mit Doppelbindung sind Ethenyl, 1- und 2-Propenyl, 1-, 2- und 3-Butenyl, 1-, 2-, 3- und 4-Pentenyl, 1-, 2-, 3-, 4- und 5-Hexenyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- und 9-Decenyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10- und 11-Dodecenyl und 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13-, 14-, 15-, 16- und 17-Octadecenyl;

Beispiele für weitere Reste sind

Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, Butylamino, Isobutylamino, Pentylamino, Hexylamino, Dimethylamino, Methylethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Diisopropylamino, Dibutylamino, Diisobutylamino, Dipentylamino, Dihexylamino, Dicyclopentylamino, Dicyclohexylamino, Dicycloheptylamino, Diphenylamino und Dibenzylamino;

Formylamino, Acetylamino, Propionylamino und Benzoylamino;

Carbamoyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Propylaminocarbonyl, Butylaminocarbonyl, Pentylaminocarbonyl, Hexylaminocarbonyl, Heptylaminocarbonyl, Octylaminocarbonyl, Nonylaminocarbonyl, Decylaminocarbonyl und Phenylaminocarbonyl;

Aminosulfonyl, N,N-Dimethylaminosulfonyl, N,N-Diethylaminosulfonyl, N-Methyl-N-ethylaminosulfonyl, N-Methyl-N-dodecylaminosulfonyl, N-Dodecylaminosulfonyl, (N,N-Dimethylamino)ethylaminosulfonyl, N,N-(Propoxyethyl)dodecylaminosulfonyl, N,N-Diphenylaminosulfonyl, N,N-(4-tert.-Butylphenyl)octadecylaminosulfonyl und N,N-Bis(4-Chlorphenyl)aminosulfonyl;

Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Hexoxycarbonyl, Dodecyloxycarbonyl, Octadecyloxycarbonyl, Phenoxycarbonyl, (4-tert.-Butylphenoxy)carbonyl und (4-Chlorphenoxy)carbonyl;

Methoxysulfonyl, Ethoxysulfonyl, Propoxysulfonyl, Isopropoxysulfonyl, Butoxysulfonyl, Isobutoxysulfonyl, tert.-Butoxysulfonyl, Hexoxysulfonyl, Dodecyloxysulfonyl, Octadecyloxysulfonyl, Phenoxysulfonyl, 1- und 2-Naphthyloxysulfonyl, (4-tert.-Butylphenoxy)sulfonyl und (4-Chlorphenoxy)sulfonyl;

Diphenylphosphino, Di-(o-tolyl)phosphino und Diphenylphosphinoxido;

Halogene sind Chlor, Brom und Iod;

Aryl- bzw. Hetarylazo sind beispielsweise Phenylazo, 2-Naphthylazo, 2-Pyridylazo und 2-Pyrimidylazo;

Gegebenenfalls substituierte Cycloalkyle sind beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, 2- und 3-Methylcyclopentyl, 2- und 3-Ethylcyclopentyl, Cyclohexyl, 2-, 3- und 4-Methylcyclohexyl, 2-, 3- und 4-Ethylcyclohexyl, 3- und 4-Propylcyclohexyl, 3- und 4-Isopropylcyclohexyl, 3- und 4-Butylcyclohexyl, 3- und 4-sec.-Butylcyclohexyl, 3- und 4-tert.-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl, 2-, 3- und 4-Methylcycloheptyl, 2-, 3- und 4-Ethylcycloheptyl, 3- und 4-Propylcycloheptyl, 3- und 4-Iso-propylcycloheptyl, 3- und 4-Butylcycloheptyl, 3- und 4-sec.-Butylcycloheptyl, 3- und 4-tert.-Butylcycloheptyl, Cyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Methylcyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Ethylcyclooctyl und 3-, 4- und 5-Propylcyclooctyl; 3- und 4-Hydroxycyclohexyl, 3- und 4- Nitrocyclohexyl und 3- und 4-Chlorcyclohexyl. Die als Indizes angegebenen Zahlen nach dem Symbol „C“ beziehen sich auf die Mindest- und Höchstanzahl der C-Atome der Cycloalkyle.

Beispiele für gegebenenfalls unterbrochene Cycloalkyle sind

1-, 2- und 3-Cyclopentenyl, 1-, 2-, 3- und 4-Cyclohexenyl, 1-, 2- und 3-Cycloheptenyl und 1-, 2-, 3- und 4-Cyclooctenyl;

2-Dioxanyl, 1-Morpholinyl, 1-Thiomorpholinyl, 2- und 3-Tetrahydrofuryl, 1-, 2- und 3-Pyrrolidinyl, 1-Piperazyl, 1-Diketopiperazyl und 1-, 2-, 3- und 4-Piperidyl;

Gegebenenfalls kondensierte und/oder substituierte und/oder unterbrochene Aryl- und Hetarylgruppen sollten mindestens 3 bis 14 Ringatome aufweisen, vorzugsweise 5 bis 10 Ringatome, und sind beispielsweise

5

Phenyl, 2-Naphthyl, 2- und 3-Pyrryl, 2-, 3- und 4-Pyridyl, 2-, 4- und 5-Pyrimidyl, 3-, 4- und 5-Pyrazolyl, 2-, 4- und 5-Imidazolyl, 2-, 4- und 5-Thiazolyl, 3-(1,2,4-Triazolyl), 2-(1,3,5-Triazolyl), 6-Chinaldyl, 3-, 5-, 6- und 8-Chinolinyl, 2-Benzoxazolyl, 2-Benzothiazolyl, 5-Benzothiadiazolyl, 2- und 5-Benzimidazolyl und 1- und 5-Isochinolinyl;

10

1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- und 7-Indolyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- und 7-Isoindolyl, 5-(4-Methylisoindolyl), 5-(4-Phenylisoindolyl), 1-, 2-, 4-, 6-, 7- und 8-(1,2,3,4-Tetrahydroisochinolinyl), 3-(5-Phenyl)-(1,2,3,4-tetrahydroisochinolinyl), 5-(3-Dodecyl-(1,2,3,4-tetrahydroisochinolinyl), 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- und 8-(1,2,3,4-Tetrahydrochinolinyl) und 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- und 8-Chromanyl, 2-, 4- und 7-Chinolinyl, 2-(4-Phenylchinolinyl) und 2-(5-Ethylchinolinyl);

15

2-, 3- und 4-Methylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Ethylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Diethylphenyl, 2,4,6-Triethylphenyl, 2-, 3- und 4-Propylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dipropylphenyl, 2,4,6-Tripropylphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Diisopropylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl, 2-, 3- und 4-Butylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dibutylphenyl, 2,4,6-Tributylphenyl, 2-, 3- und 4-Isobutylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Diisobutylphenyl, 2,4,6-Triisobutylphenyl, 2-, 3- und 4-sec.-Butylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Di-sec.-butylphenyl und 2,4,6-Tri-sec.-butylphenyl; 2-, 3- und 4-Methoxyphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-Tri-methoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Ethoxyphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Diethoxyphenyl, 2,4,6-Triethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Propoxyphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dipropoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropoxyphenyl, 2,4- und 2,6-Diisopropoxyphenyl und 2-, 3- und 4-Butoxyphenyl; 2-, 3- und 4-Chlorphenyl und 2,4-, 3,5- und 2,6-Dichlorphenyl; 2-, 3- und 4-Hydroxyphenyl und 2,4-, 3,5- und 2,6-Dihydroxyphenyl; 2-, 3- und 4-Cyanophenyl; 3- und 4-Carboxyphenyl; 3- und 4-Carboxamidophenyl, 3- und 4-N-Methylcarboxamidophenyl und 3- und 4-N-Ethylcarboxamidophenyl; 3- und 4-Acetylaminophenyl, 3- und 4-Propionylaminophenyl und 3- und 4-Butyrylaminophenyl; 3- und 4-N-Phenylaminophenyl, 3- und 4-N-(o-Tolyl)aminophenyl, 3- und 4-N-(m-Tolyl)aminophenyl und 3- und 4-(p-Tolyl)aminophenyl; 3- und 4-(2-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(3-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(4-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(2-Pyrimidyl)aminophenyl und 4-(4-Pyrimidyl)aminophenyl;

35

4-Phenylazophenyl, 4-(1-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Naphthylazo)phenyl, 4-(4-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Pyridylazo)phenyl, 4-(3-Pyridylazo)phenyl, 4-(4-Pyridylazo)phenyl, 4-(2-Pyrimidylazo)phenyl, 4-(4-Pyrimidylazo)phenyl und 4-(5-Pyrimidylazo)phenyl;

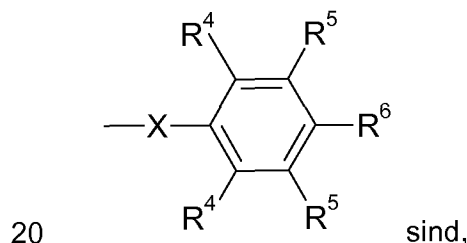
40

Phenoxy, Phenylthio, 2-Naphthoxy, 2-Naphthylthio, 2-, 3- und 4-Pyridyloxy, 2-, 3- und 4-Pyridylthio, 2-, 4- und 5-Pyrimidyloxy und 2-, 4- und 5-Pyrimidylthio.

- 5 Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Diimiden der allgemeinen Formeln (I) und (Ia) oder Mischungen davon um solche, bei denen R und R^A die gleiche Bedeutung besitzen.

- 10 Ebenfalls bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Diimiden der allgemeinen Formeln (I) und (Ia) oder Mischungen davon um solche, bei denen R, R^A unabhängig voneinander Aryloxy oder Arylthio sind, wobei das gesamte Ringsystem ein- oder mehrfach durch die Reste (i), (ii), (iii), (iv) und/oder (v) wie oben angegeben, substituiert sein kann. Insbesondere bevorzugt ist, wenn R, R^A unabhängig voneinander ein- oder mehrfach durch einen Rest (i) substituiert sein kann.

- 15 Ebenfalls bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Diimiden der allgemeinen Formeln (I) und (Ia) oder Mischungen davon um solche, bei denen R, R^A unabhängig voneinander



wobei

X O oder S ist und

- 25 R⁴, R⁵, R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder die Reste (i), (ii), (iii), (iv) und/oder (v) wie oben angegeben mit der Maßgabe sein können, dass zumindest einer der Reste R⁴, R⁶ kein Wasserstoff ist. Insbesondere bevorzugt ist, dass wenn R⁴ C₁-C₃₀ Alkyl oder C₃-C₈ Cycloalkyl ist, in der 1-Position kein ternäres Kohlenstoffatom auftritt.
- 30 Weiterhin bevorzugt ist, dass beide R⁴ kein Wasserstoff und R⁵, R⁶ Wasserstoff sind oder dass R⁶ kein Wasserstoff ist und R⁴, R⁵ Wasserstoff sind.

- Ebenfalls bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Diimiden der allgemeinen Formeln (I) und (Ia) oder Mischungen davon um solche, bei denen jedes R'
- 35 unabhängig voneinander C₁-C₃₀ Alkyl oder Aryl ist, wobei das gesamte Ringsystem ein- oder mehrfach durch die Reste (i), (ii), (iii), (iv) und/oder (v) wie oben angegeben,

substituiert sein kann. Insbesondere bevorzugt ist R' ein- oder mehrfach durch einen Rest (i) substituiert. Ebenfalls bevorzugt sind alle R' gleich.

Die erfindungsgemäßen Diimide der allgemeinen Formel (I) und (Ia) zeigen starke Absorption im Infrarotbereich bei Wellenlängen von 700 bis 1100 nm. Ihre Funktionalisierung kann gezielt gewählt werden, so dass sie direkt an den gewünschten Verwendungszweck angepasst werden können.

Sie eignen sich für eine Vielzahl von Anwendungen, wie die Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien, z.B. von Lacken, Druckfarben und Kunststoffen, zur Herstellung im nahinfraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbierender wässriger Polymerisatdispersionen, zur Erzeugung für das menschliche Auge nicht sichtbarer, Infrarotlicht absorbierender Markierungen und Beschriftungen, als Infrarotabsorber für das Wärmemanagement, als IR-laserstrahlenabsorbierende Materialien beim Schweißbehandeln von Kunststoffteilen, als Halbleiter in der organischen Elektronik, als Emitter in Elektro- und Chemilumineszenzanwendungen sowie als Aktivkomponenten in der Photovoltaik.

Beispiele

20

Beispiel 1

Herstellung von N-(2,6-Diisopropylphenyl-1,6,11,15-tetra[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]-13-(4-[N-(2,6-diisopropylphenyl)]-naphthalen-1,8-dicarbonsäureimid)quaterrylen-3,4-dicarbonsäureimid

Zu einer unter N₂ gerührten Mischung von 0,028g (0,058 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaboran-2-yl)-naphthalen-1,8-dicarbonsäureimid und 0,07 g (0,044 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl-1,6,11,15-tetra[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]-13-chloro-quaterrylen-3,4-dicarbonsäureimid in 15 ml Toluol wurden zuerst eine Lösung von 0,042 g (0,3 mmol) Kaliumcarbonat in 2 ml Wasser und dann 0,01 g (0,004 mmol) Palladium(II)-acetat und 0,36 g (0,009 mmol) 2-Dicyclohexylphosphino-2,6-dimethoxybiphenyl zugegeben. Die Mischung wurde unter N₂ auf 85°C erhitzt und 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die organische Phase abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das Rohprodukt wurde einer Säulenchromatographie an Kieselgel mit einer 1:1-Mischung von Methylenchlorid und Hexan als Eluens unterzogen.

Es wurden 25 mg Produkt in Form eines grünen Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 31% entspricht.

Analytische Daten:

UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 759 nm;

MS (Maldi): m/z (rel. Int.) = 1900,9 (100%) [M⁺].

5

Beispiel 2

Cyclodehydrierung zum N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,11,20-tetra[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]pentarylen-3,4:15,16-tetracarbonsäuredimid

10

Eine Mischung von 0,05 g (0,03 mmol) Produkt aus Beispiel 1, 0,12 g (0,86 mmol) Kaliumcarbonat und 2,0 mL Ethanolamin und 1,0 mL Diethylglycoldientylether wurde auf 120°C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Nach 24 h war noch viel Edukt mittels DC beobachtet. Nach 64 h war Edukt komplett umgesetzt.

15

Nach Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt auf Wasser gefällt, abfiltriert, mit heißem Wasser und abschließend mit Hexans gewaschen, bis der Ablauf farblos wurde. Dem Rückstand wurde übernacht ein Soxleth-Extraktion mit Hexans unterzogen. Das Produkt wurde im Vakuum bei 70°C getrocknet.

20

Es wurden 0,03 g Produkt in Form eines schwarzgrünen Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 60% entspricht.

Analytische Daten:

25

UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 863, 777 nm;

MS (Maldi): m/z (rel. Int.) = 1899,2 (100%) [M⁺].

30

Beispiel 3

Herstellung von N-(2,6-Diisopropylphenyl-1,6,8,11,15, (17)18-hexa[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenoxy]-13-(4-[N-(2,6-diisopropylphenyl)]-naphthalen-1,8-dicarbonsäureimid)quaterrylen-3,4-dicarbonsäureimid

35

Zu einer unter N₂ gerührten Mischung von 0,03g (0,06 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaboran-2-yl)-naphthalen-1,8-dicarbonsäureimid und 0,10 g (0,052 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl-1,6,8,11,15, (17)18-penta[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenoxy]-13-cholro-quaterrylen-3,4-dicarbon-säureimid in 15 ml Toluol wurden zuerst eine Lösung von 0,042 g (0,3 mmol) Kalium-carbonat in 2 ml Wasser und dann 0,01 g (0,004 mmol) Palladium(II)-acetat und 0,36 g

40

(0,009 mmol) 2-Dicyclohexylphosphino-2,6-dimethoxybiphenyl zugegeben. Die Mischung wurde unter N₂ auf 85°C erhitzt und 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die organische Phase abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das Rohprodukt wurde einer Säulenchromatographie an Kieselgel mit einer 1:1-Mischung von Methylenchlorid und Hexan als Eluens unterzogen.

Es wurden 25 mg Produkt in Form eines grünen Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 21% entspricht.

10

Analytische Daten:

UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$ = 760 nm;

MS (Maldi): m/z (rel. Int.) = 2310,9 (100%) [M⁺].

15

Beispiel 4

Cyclodehydrierung zum N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,8,11,20, (22)23-hexa[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]pentarylen-3,4:15,16-tetracarbonsäuredimid

20

Eine Mischung von 0,05 g (0,038 mmol) Beispiel 3, 0,12 g (0,86 mmol) Kaliumcarbonat und 2,0 mL Ethanolamin und 1,0 mL Diethylglycoldientylether wurde auf 120°C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Nach 24 h war noch viel Edukt mittels DC beobachtet.

25 Nach 64 h war Edukt komplett umgesetzt.

Nach Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt auf Wasser gefällt, abfiltriert, mit heißem Wasser und abschließend mit Hexans gewaschen, bis der Ablauf farblos wurde. Dem Rückstand wurde übernacht ein Soxleth-Extraktion mit Hexans unterzogen. Das Produkt wurde im Vakuum bei 70°C getrocknet.

30

Es wurden 0,027 g Produkt in Form eines schwarzgrünen Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 55% entspricht.

35 UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$ = 865, 779 nm;

MS (Maldi): m/z (rel. Int.) = 2309,1 (100%) [M⁺].

40

Beispiel 5

Herstellung von N-(2,6-Diisopropylphenyl-1,6,11,15-tetra [4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-
phenoxy]-13-(9-[N-(2,6-diisopropylphenyl)]-1,6-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-
5 phenoxy]perylene-3,4-dicarbonsäureimid)quaterrylen-3,4-dicarbonsäureimid

Zu einer unter N₂ gerührten Mischung von 0,059 g (0,058 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl-1,6-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenoxy]-9-(4,4,5,5-tetramethyl-
1,3,2-dioxaboran-2-yl)- perylen-3,4-dicarbonsäureimid und 0,07 g (0,044 mmol) N-
10 (2,6-Diisopropylphenyl-1,6,11,15-tetra[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenoxy]-13-chloro-
quaterrylen-3,4-dicarbonsäureimid in 15 ml Toluol wurden zuerst eine Lösung von
0,042 g (0,3 mmol) Kaliumcarbonat in 2 ml Wasser und dann 0,01 g (0,004 mmol) Pal-
ladium(II)-acetat und 0,36 g (0,009 mmol) 2-Dicyclohexylphosphino-2,6-
dimethoxybiphenyl zugegeben. Die Mischung wurde unter N₂ auf 85°C erhitzt und 24 h
15 bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die organi-
sche Phase abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das Rohpro-
dukt wurde einer Säulenchromatographie an Kieselgel mit einer 1:1-Mischung von Me-
thylenchlorid und Hexan als Eluens unterzogen.

20 Es wurden 30 mg Produkt in Form eines schwarzgrünen Feststoffs erhalten, was einer
Ausbeute von 28% entspricht.

Analytische Daten:

25 UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$ = 757, 528 nm;
MS (Maldi): m/z (rel. Int.) = 2433,2(100%) [M⁺].

Beispiel 6

30

Cyclodehydrierung zum N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,10,15,20,25-hexa[4-
(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]hexarylen-3,4:17,18-tetracarbonsäuredimid

Eine Mischung von 0,05 g (0,03 mmol) Produkt aus Beispiel 5, 0,12 g (0,86 mmol) Ka-
35 liumcarbonat und 2,0 mL Ethanolamin und 1,0 mL wurde auf 120°C unter Stickstoffat-
mosphäre erhitzt. Nach 24 h war noch viel Edukt mittels DC beobachtet. Nach 64 h war
Edukt komplett umgesetzt.

Nach Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt auf Wasser gefällt, abfiltriert, mit heißem
40 Wasser und abschließend mit Hexans gewaschen, bis der Ablauf farblos wurde. Dem

Rückstand wurde übernacht ein Soxleth-Extraktion mit Hexans unterzogen. Das Produkt wurde im Vakuum bei 70°C getrocknet.

Es wurden 0,031 g Produkt in Form eines blau-grünen Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 60% entspricht.

Analytische Daten:

UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$ = 942, 841 nm;

MS (Maldi): m/z (rel. Int.) = 2431,5(100%) [M⁺].

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2958, 2360, 2342, 1703, 1668, 1589, 1567, 1537, 1503, 1472, 1409, 1364, 1320, 1279, 1211, 1179, 1105, 1056, 875, 837;

15 Beispiel 7

Herstellung von N-(2,6-Diisopropylphenyl-1,6,9,14-tetra [2,6-diisopropylphenoxy]-11-(11-[N-(2,6-diisopropylphenyl)]-1,6-bis[2,6-diisopropyl phenoxy]terrylen-3,4-dicarbon-säureimid)terrylen-3,4-dicarbon-säureimid

20

Eine Mischung von 0,47 g (0,33 mol) N-(2,6-Diisopropylphenyl-1,6,9,14-tetra (2,6-diisopropylphenoxy)-11-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaboran-2-yl)-terrylen-3,4-dicarbon-säureimid, 0,41 g (0,30 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl-1,6,9,14-tetra (2,6-diisopropylphenoxy)-11-bromo-terrylen-3,4-dicarbon-säureimid und 25 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur unter N₂ gerührt. Nach 10 min wurden 0,035 g (0,030 mmol) Pd(PPh₃)₄ und 0,3 g Kaliumcarbonat in der 5,5 ml Wasser und Ethanol (10:1) gegeben. Dann wurde die Mischung auf 85°C unter N₂ erhitzt und 72 h bei dieser Temperatur gerührt.

25

30 Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde einer Säulenchromatographie an Kieselgel mit CHCl₃: Ethylacetat (19:1) als Eluens unterzogen.

Es wurden 0,43 g Produkt erhalten, was einer Ausbeute von 53% entspricht.

35 Analytische Daten:

¹H-NMR : (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 9,8 (d, 4H), 9,5 (d, 4H), 7,85(s, 4H), 7,8 –7,1 (m, 36 H), 3,15 (m, 16H), 2,6 (m, 4H), 1,4-0,9 (m 120 H)

UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 698 (163 000) (M⁻¹cm⁻¹);

40 MS (Maldi): m/z (rel. Int.) = 2617,3 (100%) [M⁺].

Beispiel 8

5 Cyclodehydrierung zum N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,9,12,15,20,23,26-octa(2,6-diisopropylphenyl phenoxy)hexarylen-3,4:17,18-tetracarbonsäuredimid

10 Eine Mischung von 0,210 g (0,080 mmol) Produkt aus Beispiel 7, 0,610 g (4,4 mmol) Kaliumcarbonat und 10 mL Ethanolamin wurde auf 120°C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Nach 24 h war noch viel Edukt mittels DC beobachtet. Nach 64 h war Edukt komplett umgesetzt.

15 Nach Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt auf Wasser gefällt, abfiltriert, mit heißem Wasser und abschließend mit Hexans gewaschen, bis der Ablauf farblos wurde. Dem Rückstand wurde übernacht ein Soxleth-Extraktion mit Hexans unterzogen. Das Produkt wurde im Vakuum bei 70°C getrocknet.

Es wurden 0,131 g Produkt in Form eines grünen Feststoffs erhalten, was einer Ausbeute von 63% entspricht.

20 Analytische Daten:

UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 973, 862 nm;

MS (Maldi): m/z (rel. Int.) = 2615,5 (100%) [M⁺].

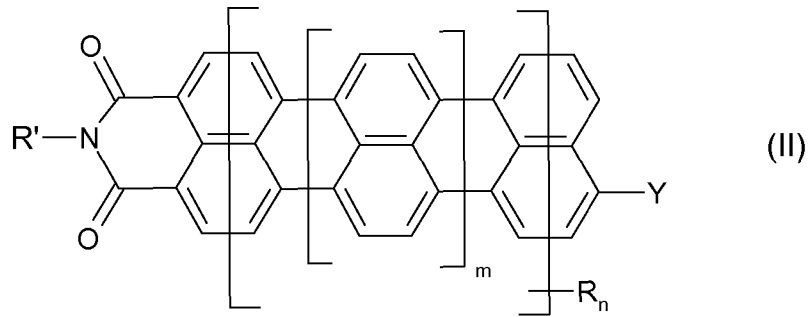
25

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Pentarylen- und Hexarylentetracarbonsäurediimiden, die Schritte enthaltend

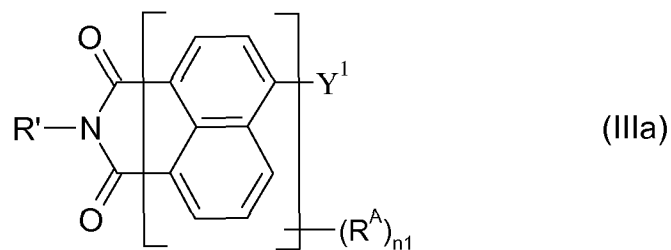
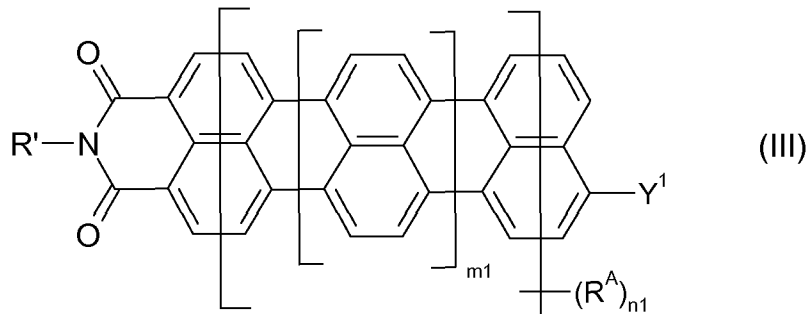
5

- (a) Kupplung mindestens einer Terrylen- oder Quaterrylenverbindung der Formel (II)



10

mit mindestens einer Verbindung der Formel (III) oder (IIIa)



15

wobei

Y, Y¹ beide Halogen sind oder ein Rest von Y, Y¹ Halogen und der andere B(OR'')₂ ist;

20

Jedes R, R^A unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene der folgenden Reste sind:

- 5 Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, an das jeweils weitere gesättigte oder ungesättigte 5- bis 7-gliedrige Ringe, deren Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, anneliert sein können, wobei das gesamte Ringsystem ein- oder mehrfach durch die Reste (i), (ii), (iii), (iv) und/oder (v) substituiert sein kann:
- 10 (i) C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -C≡C-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das ein- oder mehrfach substituiert sein kann durch: C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, -C≡CR¹, -CR¹=CR¹₂, Hydroxy, Mercapto, Halogen, Cyano, Nitro, -NR²R³, -NR²COR³, -CONR²R³, -SO₂NR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³, -POR²R³, Aryl und/oder gesättigtes oder ungesättigtes C₄-C₇-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, wobei die Aryl- und Cycloalkylreste jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₈-Alkyl und/oder die vorstehenden, als Substituenten für Alkyl genannten Reste substituiert sein können;
- 15 (ii) C₃-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und an das weitere gesättigte oder ungesättigte 5- bis 7-gliedrige Ringe, deren Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, anneliert sein können, wobei das gesamte Ringsystem ein- oder mehrfach substituiert sein kann durch: C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, -C≡CR¹, -CR¹=CR¹₂, Hydroxy, Mercapto, Halogen, Cyano, Nitro, -NR²R³, -NR²COR³, -CONR²R³, -SO₂NR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³ und/oder -POR²R³;
- 20 (iii) Aryl oder Hetaryl, an das weitere gesättigte oder ungesättigte 5- bis 7-gliedrige Ringe, deren Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, anneliert sein können, wobei das gesamte Ringsystem ein- oder mehrfach substituiert sein kann durch: C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, -C≡CR¹, -CR¹=CR¹₂,
- 25
- 30
- 35
- 40

5

Hydroxy, Mercapto, Halogen, Cyano, Nitro, $-NR^2R^3$, $-NR^2COR^3$, $-CONR^2R^3$, $-SO_2NR^2R^3$, $-COOR^2$, $-SO_3R^2$, $-PR^2R^3$, $-POR^2R^3$, Aryl und/oder Hetaryl, das jeweils durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Hydroxy, Mercapto, Halogen, Cyano, Nitro, $-NR^2R^3$, $-NR^2COR^3$, $-CONR^2R^3$, $-SO_2NR^2R^3$, $-COOR^2$, $-SO_3R^2$, $-PR^2R^3$ und/oder $-POR^2R^3$ substituiert sein kann;

10

(iv) ein Rest -U-Aryl, der ein- oder mehrfach durch die vorstehenden, als Substituenten für die Arylreste (iii) genannten Reste substituiert sein kann, wobei U eine Gruppierung -O-, -S-, $-NR^1$ -, -CO-, -SO- oder $-SO_2$ - bedeutet;

15

(v) C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, $-C\equiv CR^1$, $-CR^1=CR^1$, Hydroxy, Mercapto, Halogen, Cyano, Nitro, $-NR^2R^3$, $-NR^2COR^3$, $-CONR^2R^3$, $-SO_2NR^2R^3$, $-COOR^2$, $-SO_3R^2$, $-PR^2R^3$ und/oder $-POR^2R^3$;

jedes R' jeweils unabhängig Wasserstoff;

20

C_1 - C_{30} -Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, $-NR^1$ -, $-N=CR^1$ -, $-C\equiv C$ -, $-CR^1=CR^1$ -, -CO-, -SO- und/oder $-SO_2$ - unterbrochen sein kann und das ein- oder mehrfach durch die als Substituenten für die Reste R genannten Reste (ii), (iii), (iv) und/oder (v) substituiert sein kann;

25

C_3 - C_8 -Cycloalkyl, an das weitere gesättigte oder ungesättigte 5- bis 7-gliedrige Ringe, deren Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, $-NR^1$ -, $-N=CR^1$ -, $-CR^1=CR^1$ -, -CO-, -SO- und/oder $-SO_2$ - unterbrochen sein kann, anneliert sein können, wobei das gesamte Ringsystem durch die als Substituenten für die Reste R genannten Reste (i), (ii), (iii), (iv) und/oder (v) substituiert sein kann; oder

30

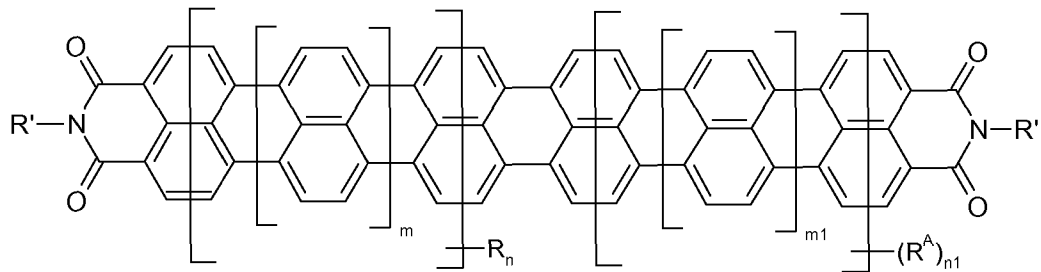
35

Aryl oder Hetaryl, an das weitere gesättigte oder ungesättigte 5- bis 7-gliedrige Ringe, deren Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, $-NR^1$ -, $-N=CR^1$ -, $-CR^1=CR^1$ -, -CO-, -SO- und/oder $-SO_2$ - unterbrochen sein kann, anneliert sein können, wobei das gesamte Ringsystem substituiert sein kann durch die als Substituenten für die Reste R genannten Reste (i), (ii), (iii), (iv), (v), Aryl- und/oder Hetarylazo, das jeweils durch C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy und/oder Cyano substituiert sein kann, ist;

40

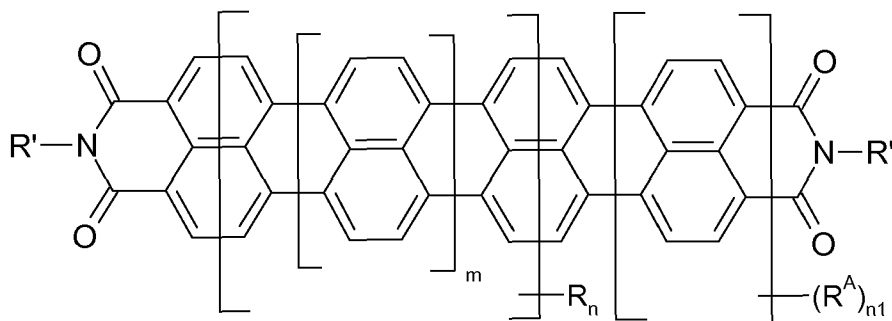
- 5 jedes R" unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl ist oder miteinander verbunden unter Ausbildung eines die beiden Sauerstoffatome sowie das Boratom enthaltenden 5- bis 7-gliedrigen Rings, an den ungesättigte oder gesättigte Ringe anneliert sein können und der an den Kohlenstoffatomen durch bis zu 4 C₁-C₃₀-Alkyl-, C₅-C₈-Cycloalkyl-, Aryl- oder Hetarylgruppen substituiert sein kann, sind;
- 10 R¹ Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl, wobei die Reste R¹ gleich oder verschieden sein können, wenn sie mehrfach auftreten, ist;
- 15 R², R³ unabhängig voneinander Wasserstoff;
C₁-C₁₈-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -CO-, -SO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, Hydroxy, Mercapto, Halogen, Cyano, Nitro und/oder -COOR¹ substituiert sein kann;
- 20 Aryl oder Hetaryl, an das jeweils weitere gesättigte oder ungesättigte 5- bis 7-gliedrige Ringe, deren Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann, anneliert sein können, wobei das gesamte Ringsystem ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl und/oder die vorstehenden, als Substituenten für Alkyl genannten Reste substituiert sein kann, sind;
- 25 und wobei m, m1, n, n1 mindestens eine der folgenden Bedingungen erfüllen:
- 30 m = 1, m1 = 0 und n, n1 sind ganze Zahlen, deren Summe eine Zahl von 5 bis 8 ergibt;
- m = 2 und n, n1 sind ganze Zahlen, deren Summe eine Zahl von 0 bis 8 ergibt, wobei die Umsetzung mit (IIIa) erfolgt;
- 35 m = 1, m1 = 1 und n, n1 sind ganze Zahlen, deren Summe eine Zahl von 5 bis 12 ergibt;
- m = 2, m1 = 0 und n, n1 sind ganze Zahlen, deren Summe eine Zahl von 0 bis 12 ergibt;
- 40

- (b) Cyclodehydrierung des in Schritt (a) erhaltenen Umsetzungsproduktes zu einer Rylonverbindung der allgemeinen Formel (I) oder (Ia)



(I)

5

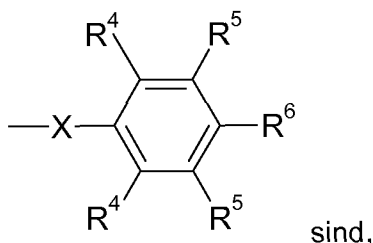


(Ia)

oder deren Mischungen.

- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $m = 2$ ist.
3. Pentarylentetracarbonsäurediimid der allgemeinen Formel (I) oder Mischungen davon, wobei n und $n1$ ganze Zahlen sind, deren Summe eine Zahl von 5 bis 8 ergibt und R , R^A , R' , m , $m1$ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen.
- 15 4. Pentarylentetracarbonsäurediimid der allgemeinen Formel (Ia) oder Mischungen davon, wobei n und $n1$ ganze Zahlen sind, deren Summe eine Zahl von 5 bis 8 ergibt und R , R^A , R' , m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen.
- 20 5. Hexarylentetracarbonsäurediimid der allgemeinen Formel (I) oder Mischungen davon, wobei n und $n1$ ganze Zahlen sind, deren Summe eine Zahl von 5 bis 12 ergibt und R , R^A , R' , m , $m1$ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen.

6. Diimid oder Mischungen davon nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass R und R^A die gleiche Bedeutung besitzen.
7. Diimid oder Mischungen davon nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass R, R^A unabhängig voneinander Aryloxy oder Arylthio sind, wobei das gesamte Ringsystem ein- oder mehrfach durch die Reste (i), (ii), (iii), (iv) und/oder (v) wie in Anspruch 1 angegeben, substituiert sein kann.
8. Diimid oder Mischungen davon nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R, R^A unabhängig voneinander ein- oder mehrfach durch einen Rest (i) substituiert sein kann.
9. Diimid oder Mischungen davon nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass R, R^A unabhängig voneinander



wobei

X O oder S ist und

R⁴, R⁵, R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder die Reste (i), (ii), (iii), (iv) und/oder (v) wie in Anspruch 1 angegeben mit der Maßgabe sein können, dass zumindest einer der Reste R⁴, R⁶ kein Wasserstoff ist.

10. Diimid nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass wenn R⁴ C₁-C₃₀ Alkyl oder C₃-C₈ Cycloalkyl ist, in der 1-Position kein ternäres Kohlenstoffatom auftritt.
11. Diimid oder Mischungen davon nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass beide R⁴ kein Wasserstoff und R⁵, R⁶ Wasserstoff sind oder dass R⁶ kein Wasserstoff ist und R⁴, R⁵ Wasserstoff sind.
12. Diimid oder Mischungen davon nach einem der Ansprüche 3 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass jedes R' unabhängig voneinander C₁-C₃₀ Alkyl oder Aryl ist, wobei das gesamte Ringsystem ein- oder mehrfach durch die Reste (i), (ii), (iii), (iv) und/oder (v) wie in Anspruch 1 angegeben, substituiert sein kann.

13. Diimid oder Mischungen davon nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass R' ein- oder mehrfach durch einen Rest (i) substituiert ist.
- 5 14. Verwendung eines Diimids oder Mischungen davon nach einem der Ansprüche 3 bis 13 zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien, als Dispergierhilfsmittel und Pigmentadditive für organische Pigmente, zur Herstellung im nahinfraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbierender wässriger Polymerisatdispersionen, zur Erzeugung für das menschliche Auge nicht sichtbarer, Infrarotlicht absorbierender Markierungen
10 und Beschriftungen, als Infrarotabsorber für das Wärmemanagement, als IR-laserstrahlenabsorbierende Materialien beim Schweißbehandeln von Kunststoffteilen, als Halbleiter in der organischen Elektronik, als Emitter in Elektro- und Chemilumineszenzanwendungen oder als Aktivkomponente in der Photovoltaik.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/061652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09B5/62 H01L51/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 10 2005 018241 A1 (BASF AG [DE]) 26 October 2006 (2006-10-26) cited in the application claims 3-6,11,12	1-14
Y	N.G.PSCHIRER ET AL.: "Pentarylene- and Hexarylenebis(dicarboximide)s: Near-Infrared-Absorbing Polyaromatic Dyes" ANGEW.CHEM.INT.ED., vol. 45, 2006, pages 1401-1404, XP002474592 cited in the application Scheme 1, steps e,f compounds 7,8	1-14
Y	DE 42 36 885 A1 (BASF AG [DE]) 5 May 1994 (1994-05-05) examples 4,5	1,2
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 April 2008

Date of mailing of the international search report

11/04/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friebe, Friedrich

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/061652

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 373 272 A (BASF AG [DE]) 2 January 2004 (2004-01-02) examples 6,7,11 -----	3-14
Y	WO 96/22332 A (BASF AG [DE]; MAX PLANCK GESELLSCHAFT [DE]; MUELLEN KLAUS [DE]; QUANTE) 25 July 1996 (1996-07-25) formula (I); claims 4-6 -----	1-14
Y	HOLTRUP F O ET AL: "TERRYLENIMIDES: NEW NIR FLUORESCENT DYES" CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, VCH PUBLISHERS, US, vol. 3, no. 2, 1997, pages 219-225, XP000931226 ISSN: 0947-6539 the whole document -----	1,2
A	KOHL C ET AL: "Bis(rylenedicarboximid)-a,d-1,5-diaminoan thraquinones as unique infrared absorbing dyes" CHEMICAL COMMUNICATIONS - CHEMCOM, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, 2002, pages 2778-2779, XP002256670 ISSN: 1359-7345 the whole document -----	1,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/061652

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005018241 A1	26-10-2006	EP 1874773 A1 WO 2006111511 A1	09-01-2008 26-10-2006
DE 4236885 A1	05-05-1994	EP 0596292 A1 JP 3650628 B2 JP 6263994 A US 5405962 A	11-05-1994 25-05-2005 20-09-1994 11-04-1995
EP 1373272 A	02-01-2004	AT 298754 T CN 1525975 A DE 50203504 D1 DK 1373272 T3 WO 02076988 A2 ES 2244777 T3 JP 2004533422 T US 2004049030 A1	15-07-2005 01-09-2004 04-08-2005 05-09-2005 03-10-2002 16-12-2005 04-11-2004 11-03-2004
WO 9622332 A	25-07-1996	CN 1413988 A CN 1169155 A EP 0804507 A1 FI 973056 A JP 4054377 B2 JP 11502546 T US 5986099 A	30-04-2003 31-12-1997 05-11-1997 18-07-1997 27-02-2008 02-03-1999 16-11-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/061652

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09B5/62 H01L51/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 2005 018241 A1 (BASF AG [DE]) 26. Oktober 2006 (2006-10-26) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 3-6,11,12	1-14
Y	N.G.PSCHIRER ET AL.: "Pentarylene- and Hexarylenebis(dicarboximide)s: Near-Infrared-Absorbing Polyaromatic Dyes." ANGEW.CHEM.INT.ED., Bd. 45, 2006, Seiten 1401-1404, XP002474592 in der Anmeldung erwähnt Scheme 1, steps e,f Verbindungen 7,8	1-14
Y	DE 42 36 885 A1 (BASF AG [DE]) 5. Mai 1994 (1994-05-05) Beispiele 4,5	1,2
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. April 2008

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/04/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Friebe!, Friedrich

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/061652

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 373 272 A (BASF AG [DE]) 2. Januar 2004 (2004-01-02) Beispiele 6,7,11	3-14
Y	WO 96/22332 A (BASF AG [DE]; MAX PLANCK GESELLSCHAFT [DE]; MUELLEN KLAUS [DE]; QUANTE) 25. Juli 1996 (1996-07-25). formula (I); Ansprüche 4-6	1-14
Y	HOLTRUP F O ET AL: "TERRYLENIMIDES: NEW NIR FLUORESCENT DYES" CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, VCH PUBLISHERS, US, Bd. 3, Nr. 2, 1997, Seiten 219-225, XP000931226 ISSN: 0947-6539 das ganze Dokument	1,2
A	KOHL C ET AL: "Bis(rylenedicarboximid)-a,d-1,5-diaminoan thraquinones as unique infrared absorbing dyes" CHEMICAL COMMUNICATIONS - CHEMCOM, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, 2002, Seiten 2778-2779, XP002256670 ISSN: 1359-7345 das ganze Dokument	1,3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/061652

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005018241 A1	26-10-2006	EP 1874773 A1	09-01-2008
		WO 2006111511 A1	26-10-2006
DE 4236885 A1	05-05-1994	EP 0596292 A1	11-05-1994
		JP 3650628 B2	25-05-2005
		JP 6263994 A	20-09-1994
		US 5405962 A	11-04-1995
EP 1373272 A	02-01-2004	AT 298754 T	15-07-2005
		CN 1525975 A	01-09-2004
		DE 50203504 D1	04-08-2005
		DK 1373272 T3	05-09-2005
		WO 02076988 A2	03-10-2002
		ES 2244777 T3	16-12-2005
		JP 2004533422 T	04-11-2004
		US 2004049030 A1	11-03-2004
WO 9622332 A	25-07-1996	CN 1413988 A	30-04-2003
		CN 1169155 A	31-12-1997
		EP 0804507 A1	05-11-1997
		FI 973056 A	18-07-1997
		JP 4054377 B2	27-02-2008
		JP 11502546 T	02-03-1999
		US 5986099 A	16-11-1999