



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 128 200** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁶ **C 09 B 3/16, 5/62**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97101290/04, 27.01.1997

(46) Дата публикации: 27.03.1999

(56) Ссылки: Шигалевский В.А. и др. ЖОРХ, 1987, т.23, вып.7, с.1572 - 1573. SU 1036731 А, 1983. SU 359956 А, 1974. SU 240144 А, 1969.

(98) Адрес для переписки:
630090, Новосибирск, пр.акад.Лаврентьева, 9,
НИОХ СО РАН

(71) Заявитель:

Новосибирский институт органической химии
СО РАН

(72) Изобретатель: Адонин Н.Ю.,
Стариченко В.Ф., Рябинин В.А.

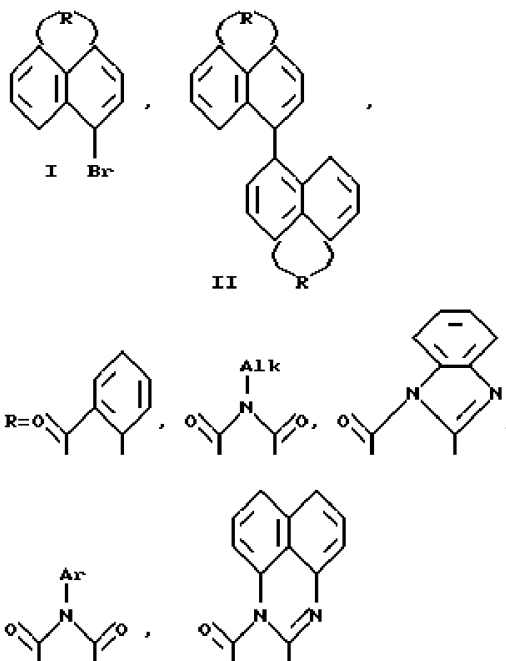
(73) Патентообладатель:

Новосибирский институт органической химии
СО РАН

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КУБОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ПИГМЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЕРИЛЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

(57) Реферат:

Способ получения кубовых красителей и пигментов, содержащих периленовый фрагмент, включает обработку исходного соединения формулы 1 или 2 в присутствии цинковой пыли и катализатора в среде апротонного диполярного растворителя при 70-220°C с последующим окислением реакционной смеси. При этом в качестве катализатора используют фторид, хлорид, бромид, иодид или сульфат никеля (II), а промотора - галогенид щелочного или щелочноземельного металла, соль аммония. Изобретение повышает выход целевых продуктов. 7 табл.



RU 2 128 200 C1

RU 2 128 200 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 128 200** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.⁶ **C 09 B 3/16, 5/62**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97101290/04, 27.01.1997

(46) Date of publication: 27.03.1999

(98) Mail address:
630090, Novosibirsk, pr.akad.Lavrent'eva, 9,
NIOKh SO RAN

(71) Applicant:
Novosibirskij institut organicheskoj khimii SO RAN

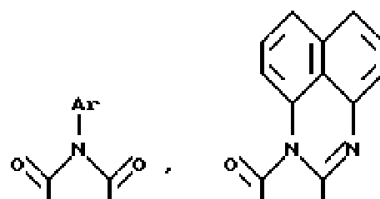
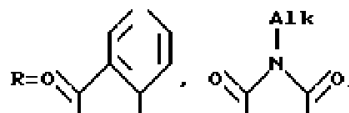
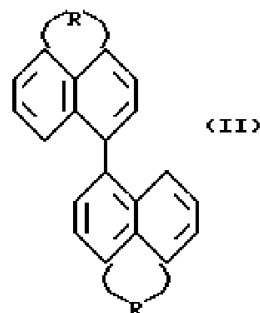
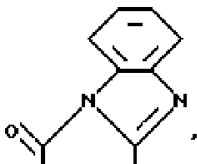
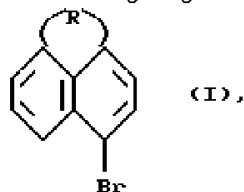
(72) Inventor: Adonin N.Ju.,
Starichenko V.F., Rjabinin V.A.

(73) Proprietor:
Novosibirskij institut organicheskoj khimii SO RAN

(54) **METHOD OF PREPARING VAT DYES AND PIGMENTS CONTAINING PERYLENE FRAGMENT**

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry. SUBSTANCE:
method comprises treating original compound
of formula I: or II:



the presence of zinc dust and catalyst in aprotic dipolar solvent at 70-220 C and subsequently oxidizing reaction mixture. Catalyst is nickel (II) fluoride, chloride, bromide, iodide or sulfate, and promoter is alkali or alkaline-earth metal halide, or ammonium salt. EFFECT: increased yield of these desired products. 72, 7 tbl

RU 2 1 2 8 2 0 0 C 1

RU 2 1 2 8 2 0 0 C 1

Настоящее изобретение относится к способам получения соединений, содержащих периленовый фрагмент формулы (1)

(антра[9,1,2-cde]бензо[rst:]пентафен-5,10-диона (виолантрона) (1a), 2,9-диалкил- и -диарилзамещенных антра[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f']диизохинолин-1,3,8,10 (2H,9H)-тетрона N,N'-диалкил и -диарилдиимиды

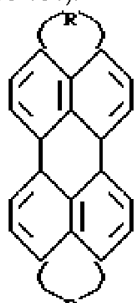
1,1'-бинафтил-4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты) (1b и 1c соответственно), фенантро[10,1,2-def;

7,8,9-d'e'f']ди-7H-бензимидазо[2,1-a]изохинолин-5,10-диона, антра[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f']ди-7H-бензимидазо[2,1-a]

изохинолин-10,20-диона (1d), фенантро[7,8,9-def; 2,1,10-d'e'f']диизохино[2,1-a] перимидин-7,12-диона и антра[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f']

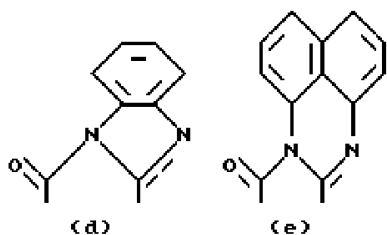
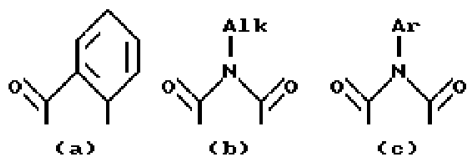
диизохино[2,1-a] перимидин-7,19-диона (1e)), которые используются в качестве кубовых красителей, пигментов и полупродуктов для их производства (Венкатараман К. Химия синтетических красителей.- Л.: Химия, 1957, т.2, с. 1102-1103. Дашевский М.М., Аценафтен.- М.: "Химия", 1966, с.202.)

Широко известны способы получения соединений (1a-e), заключающиеся во взаимодействии бензантрона, N-алкил и -арилмидов нафталин-1,8-дикарбоновой кислоты, 11H-бензимидазо[2,1-b]бензо[d,e]изохинолин-11-она и бенз[4,5]изохинолино[2,3-a] перимидин-14-она с гидроксидом калия как в среде растворителя, так и в отсутствие такового (Химия синтетических красителей. Ред. Венкатараман К.-Л.: Химия, 1977, т.5, с.166-181).

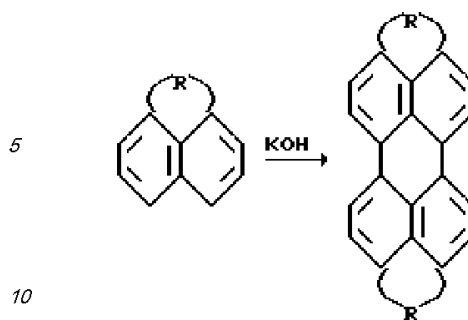


(1a-e)

где R



(Схема 1). (Аналог 1). Так, в процессе, описанном в монографии (Венкатараман К. Химия синтетических красителей, Л., "Химия", 1957, т. 2, стр. 1102 - 1103),



где R

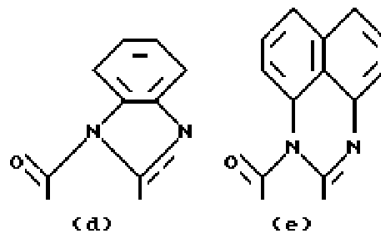
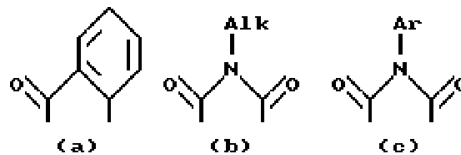
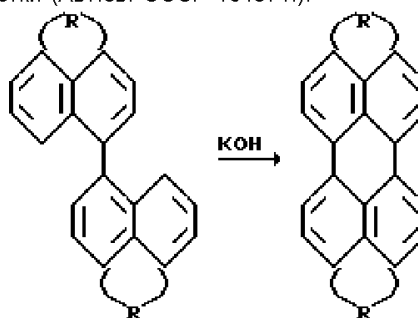


Схема 1

сплавляют бензантрон, антраценовые остатки, очищенные от карбазола, или нафталин в качестве флюса, добавляют смесь 67-68% КОН и 27-28% NaOH вместе с безводным ацетатом натрия. Реакция начинается при 180°C, а плавку проводят при 225-230°C. Выход продукта (1a) составляет 78,7%. Антраценовые остатки или нафталин можно заменить бифенилом или 2 (или 4)-гидроксифенилом. Выход виолантрона при этом - 80%; использование триэтанолamina или триэтиленгликоля повышает выход до 94-97% (Reichel I., Secosan E., Hentiu D., Rev.Chim. (Bucharest), 1958, 9, 80). Полиэтиленгликоли или их моноалкильные эфиры молекулярной массы 200-600 позволяют понизить температуру реакции и исключить стадию очистки (Авт.св. СССР 164371.).



где R:

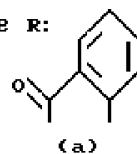


Схема 2

Соединения (1b-e) также получают сплавлением соответствующих производных нафталин-1,8-дикарбоновой кислоты с КОН (Дашевский М.М., Аценафтен, М., "Химия", 1966, стр.202).

Недостатком этого способа получения соединений (1а-е) являются достаточно жесткие условия проведения реакций, характерные для щелочного плавления.

Также известны способы получения антра[9,1,2-cde]бензо[rst]пентафен-5,10-диона (1а) путем окислительной циклизации 3,3'- и 4,4'-дибензантронилов, протекающей под действием различных реагентов (Аналог 2) (Схема 2). Так, 3,3'-дибензантронил может быть превращен в виолантрон простым нагреванием в течение 10 минут при 380-390 °С в атмосфере азота (Nagai Y., Nagasawa K., Bull. Chem.Soc.Jpn, 1966, 33, 1168). Кроме того, 3,3'-дибензантронил с хорошим выходом превращается в виолантрон (1а) при сплавлении его с метанольным раствором едкого кали при 115-120 °С, а 4,4'-дибензантронил сплавлением с едким кали при 250 °С (Weis I., Trans. Faraday Soc., 1946, 42, 116).

Недостатком этого способа получения соединения (1а) являются достаточно жесткие условия проведения реакций.

Соединения (1b-е) могут быть получены путем взаимодействия диангида перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты с аминами, 1,2- и 1,3-диаминами (Химия синтетических красителей. Ред. Венкатараман К., Ленинград, "Химия", 1977, т.5, стр. 188-191) (Схема 3).

Кроме того, они образуются в результате восстановления дифенилдиимидов, бисбензимидазолов и бисперимидинов 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты (Ворожцов Г.Н. Автореферат дисс. докт. хим. наук. "Москва", 1984) (Аналог 3) (Схема 4). Реакция протекает в воде под действием различных восстановителей.

Недостатком этого способа является труднодоступность 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты и, как следствие, ее производных.

Известен способ получения антра[9,1,2-cde]бензо[rst]пентафен-5,10-диона из 3-бромбензантрона (Шигалевский В.А., Бородина А.В., Козюберда Л.Н. Журн. орган. химии, 1987, Т.23, Вып. 7, стр. 1572-1573) (Схема 5). Реакция протекает при восстановлении 3-бромбензантрона гидразином в присутствии хлорида бис(трифенилфосфин)палладия (II) в двухфазной системе: толуол - 40%-ный раствор едкого кали в условиях катализа

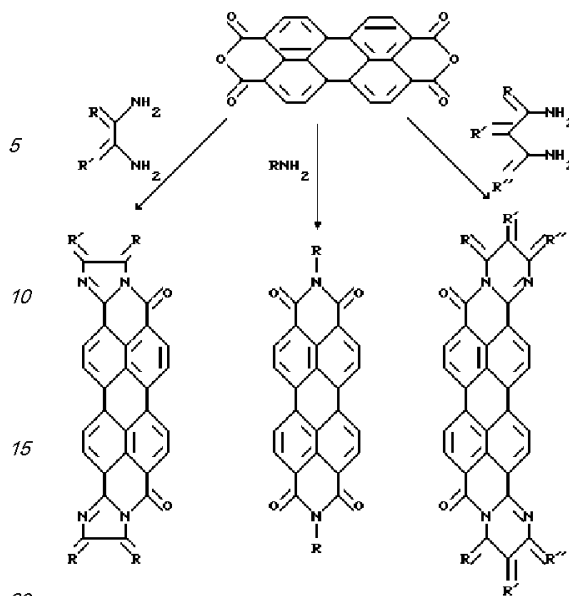


Схема 3
межфазного переноса хлоридом алкилтриметиламмония (наиболее близкий аналог).

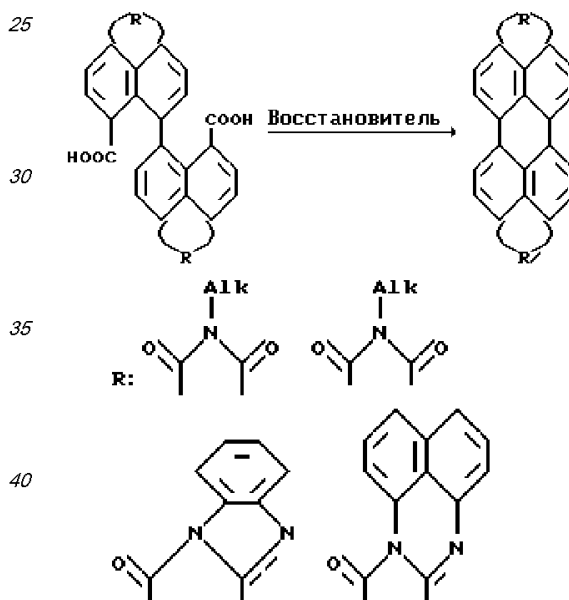


Схема 4

Реакция проводится при температуре 90-95 °С. Выход виолантрона (1а) при этом составляет 20%.

Недостатки наиболее близкого аналога заключаются в следующем:

в качестве восстановителя используется ядовитый гидразин; катализируют реакцию достаточно дорогостоящие соединения палладия; выход виолантрона (1а) не превышает 20%.

Задачей данного изобретения является повышение выхода целевых продуктов.

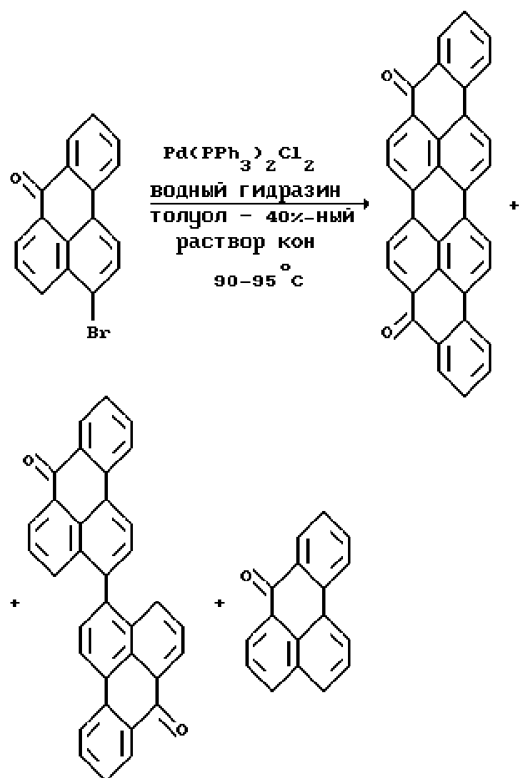


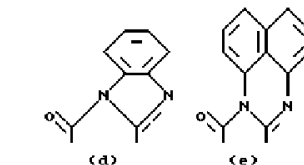
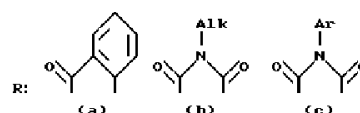
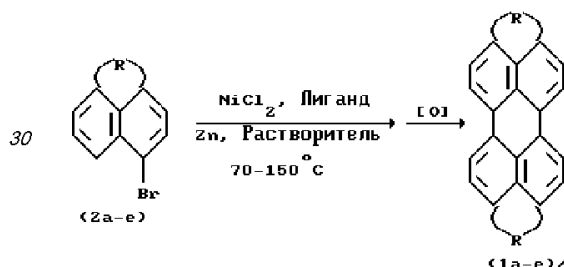
Схема 5

Поставленная задача решается следующим образом: целевые продукты получают путем восстановительного сочетания 3-бромбензантрона (2a), N-алкил- (2b) и N-арилмидов 4-бромнафталин-1,8-карбоновой кислоты (2c), бензимидазо- (2d) и перимидопроизводных (2e) 4-бромнафталин-1,8-карбоновой кислоты (Схема 6), или окислительной циклизации 3,3'-дибензантрона (3a), N,N'-диалкил- (3b) и -диарилдиимидов- (3c), бисбензимидазо- (3d) и бисперимидопроизводных (3e)

1,1'-бинафтил-4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты с предварительной восстановительной активацией этих соединений (Схема 7), протекающей под действием цинковой пыли в присутствии каталитических количеств генерируемых *in situ* комплексных соединений Ni. Реакции проводятся в среде апротонных диполярных растворителей при температуре 70-220°C в присутствии промоторов. По окончании реакции реакцию смесь подвергают обработке окислителем, таким, как кислород воздуха, перекись водорода, перманганат или дихромат калия.

Катализатор готовится в процессе проведения реакции из солей двухвалентного никеля и лигандов. В качестве источника двухвалентного никеля могут быть использованы любые растворимые его соединения (фторид, хлорид, бромид, иодид, ацетат или сульфат никеля (II)) за исключением нитратов. Предпочтительнее использовать галогениды никеля и в частности хлорид. В качестве лигандов может быть использован широкий круг соединений, стабилизирующих низковалентные состояния никеля. К ним относятся алкилированные и

арилированные фосфины, бидентатные азотсодержащие лиганды, такие, как 2,2'-бипиридил и 1,10-фенантролин, различные хиноны (1-амино- и 1-оксиантрахиноны, аценафтенхинон). На 1 моль галогенида никеля требуется 1 моль бидентатного лиганда (2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин, 1-аминоантрахинон, 1-оксиантрахинон, аценафтенхинон и др.) или 3-4 моля монодентатного (трифенилфосфин) лиганда. Количество катализатора относительно субстрата составляет от 1 до 50 мол. %. Наиболее предпочтительное количество катализатора находится в промежутке от 5 до 10 мол.%. При меньшем количестве значительно увеличивается время, необходимое для проведения реакции, а при большем неоправданно возрастает расход реагентов. В качестве восстановителя используется цинковая пыль. Как правило, на один моль субстрата требуется от 1 до 10 молей цинка. Наилучшие результаты достигаются тогда, когда на один моль субстрата берется 2-3 моля восстановителя. При меньшем количестве восстановителя становится невозможным достичь полной конверсии. А при большем - неоправданно возрастает расход цинка.

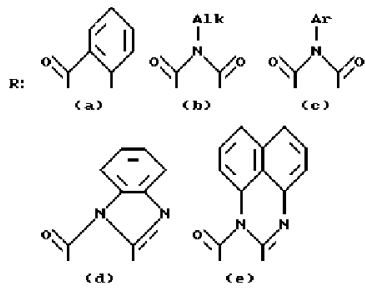


Лиганд: PPh_3 , 2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин, 1-аминоантрахинон, 1-оксиантрахинон, аценафтенхинон.
Растворитель: ДМФ, ДМА, МП, ДМСО, ГМФА

Схема 6

В качестве растворителя могут быть использованы N,N'-диметилформамид (ДМФ),





Лиганд: RR_3 , 2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин, 1-аминоантрахинон, 1-оксиантрахинон, аценафтенхинон.

Схема 7

N, N'-диметилацетамид (ДМА), N-метилпирролидон-2 (МП), диметилсульфоксид (ДМСО) и гексаметилфосфортриамид (ГМФА) как в чистом виде, так и в смеси с другими инертными растворителями, такими, например, как бензол, толуол и тетрагидрофуран (ТГФ).

В качестве промоторов могут быть использованы различные хорошо растворимые в апротонных диполярных растворителях соли. К ним прежде всего относятся бромиды и иодиды щелочных и щелочноземельных металлов, а также соли аммония. Количество промотора определяется так, чтобы его концентрация в растворе составляла от 0.1 до 10 г/л.

Проведение реакции при 70-220°C обусловлено следующими соображениями: при температуре ниже 70°C существенно возрастает время, необходимое для полной конверсии субстрата, и снижается выход целевых продуктов, верхний предел ограничивается температурой кипения применяемого растворителя.

Ключевой стадией, существенно отличающей предлагаемый способ от наиболее близкого аналога, является стадия окисления промежуточных соединений, образующихся в результате восстановления соединений (2а-е) и (3а-е) цинком в присутствии комплексных соединений никеля. Окисление промежуточных соединений проводится по окончании реакции. В качестве окислителя могут быть использованы кислород воздуха, перекись водорода, перманганат калия и дихромат калия.

Далее реакционная смесь разбавляется водой. Осадок отфильтровывается и перемешивается с концентрированной соляной кислотой для удаления избытка восстановителя. Промывается водой и высушивается. Сырой продукт очищается одним из ранее описанных способов.

Неочевидность предлагаемого решения поставленной задачи иллюстрируется имеющимися на сегодняшний день литературными данными. Так, по сравнению с наиболее близким аналогом априорно не было известно как скажется на протекании реакции изменение природы катализатора и условий проведения реакции. При этом нам удалось за счет окисления промежуточных соединений, образующихся в результате восстановления исходных соединений, существенно увеличить выход целевых продуктов, что также было неочевидно из способа - наиболее близкого аналога.

Таким образом существенные отличия предлагаемого способа получения

антра[9,1,2-cde] бензо[rst] пентафен-5,10-диона (виолантрона) (1а), 2,9-диалкил- и -диарилзамещенных антра[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f']дизохинолин-1,3,8,10 (2Н,9Н)-тетрона (N,N'-диалкил и -диарилдиимиды 1,1'-бинафтил-4,4', 5,5'-тетракарбоновой кислоты) (1b и 1c, соответственно), фенантро[10,1,2-def; 7,8,9-d'e'f'] ди-7Н-бензимидазо[2,1-а] изохинолин- 5,10-диона, антра[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f']ди-7Н-бензимидазо[2,1-а]изохинолин-10,20-диона (1d), фенантро[7,8,9-def; 2,1,10-d'e'f'] диизохино[2,1-а]перимидин-7,12-диона и антра[2,1,9-d'e'f'; 6,5,10-d'e'f']дизохино[2,1-а]пиримидин-7,19-диона (1e) от способа - наиболее близкого аналога состоят в:

использовании в качестве субстратов не только 3-бромбензантрона, но и соединений, содержащих 1,1'-бинафтильный фрагмент; использовании в качестве восстановителя цинковой пыли;

использовании в качестве катализатора генерируемые in situ из солей никеля и лигандов комплексных соединений никеля; окислении продуктов реакции в процессе выделения, что позволяет существенно увеличить выход целевых продуктов.

Данное изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Примеры 1-5 демонстрируют образование соединений, содержащих периленовый фрагмент в результате восстановительного сочетания 3-бромбензантрона, N-фенилимида 4-бромнафталин-1,8-карбоновой кислоты, 7Н-11-бромбензимидазо[2,1-b]бензо[d,e]изохинолин-7-она и 14Н-11-бромбенз[4,5]изохинолино[2,3-а]перимидин-14-она.

Пример 1. В колбу, помещенную в масляную баню с автоматическим терморегулятором и снабженную механической мешалкой, помещают 1 г (15 ммоль) цинковой пыли, 0.065 г (0.5 ммоль) хлорида никеля, 0.078 г (0.5 ммоль) 2,2'-бипиридила и 0.052 г бромид натрия. Добавляют 6 мл диметилформамида. Смесь нагревают до 65±5°C и перемешивают при этой температуре 40 мин. После этого к ней осторожно добавляют взвесь 3,09 г (10 ммоль) 3-бромбензантрона (2а) в 6 мл ДМФ. Смесь перемешивается еще 6 ч.

Добавляют 20 мл 20%-ного раствора HCl и выдерживают до полного растворения цинка. Содержание антра[9,1,2-cde] бензо[rst] пентафен-5,10-диона (виолантрона) (1а) определяют спектрофотометрически. Выход 40%.

Пример 2. В колбу, помещенную в масляную баню с автоматическим терморегулятором и снабженную механической мешалкой, помещают 1 г (15 ммоль) цинковой пыли, 0.065 г (0.5 ммоль) хлорида никеля, 0.078 г (0.5 ммоль) 2,2'-бипиридила и 0.052 г бромид натрия. Добавляют 6 мл диметилформамида. Смесь нагревают до 65±5°C и перемешивают при этой температуре 40 мин. После этого к ней осторожно добавляют взвесь 2.90 г (10 ммоль) N-метилимида 4-бромнафталин-1,8-карбоновой кислоты (2b) в 6 мл ДМФ. Смесь перемешивается еще 6 часов.

Добавляют 20 мл 20%-ного раствора HCl и выдерживают до полного растворения цинка. Содержание 2,9-диметилантра[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f']диизохинолин-1,3,8,10 (2Н,9Н)-тетрона (N,N'-диметилдиимида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты) (1b) определяют спектрофотометрически. Выход 35%.

Пример 3. В колбу, помещенную в масляную баню с автоматическим терморегулятором и снабженную механической мешалкой, помещают 1 г (15 ммоль) цинковой пыли, 0.065 г (0.5 ммоль) хлорида никеля, 0.078 г (0.5 ммоль) 2,2'-бипиридила и 0.052 г бромида натрия. Добавляют 6 мл диметилформамида. Смесь нагревают до 65±5°C и перемешивают при этой температуре 40 мин. После этого к ней осторожно добавляют взвесь 3,52 г (10 ммоль) N-фенилимида 4-бромнафталин-1,8-карбоновой (2c) кислоты в 6 мл ДМФ. Смесь перемешивается еще 6 часов.

Добавляют 20 мл 20%-ного раствора HCl и выдерживают до полного растворения цинка. Содержание 2,9-дифенилантра[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f']диизохинолин-1,3,8,10 (2Н, 9Н)-тетрона (N, N'-дифенилдиимида 1,1'-бинафтил-4,4', 5,5'-тетракарбоновой кислоты) (1c) определяют спектрофотометрически. Выход 30%.

Пример 4. В колбу, помещенную в масляную баню с автоматическим терморегулятором и снабженную механической мешалкой, помещают 1 г (15 ммоль) цинковой пыли, 0.065 г (0.5 ммоль) хлорида никеля, 0.078 г (0.5 ммоль) 2,2'-бипиридила и 0.052 г бромида натрия. Добавляют 6 мл диметилформамида. Смесь нагревают до 65±5°C и перемешивают при этой температуре 40 мин. После этого к ней осторожно добавляют взвесь 3,49 г (10 ммоль) 7Н-3-бромбензимидазо[2,1-а]бензо[d,e]изохинолин-7-она и 7Н-4-бромбензимидазо[2,1-а]бензо[d,e]изохинолин-7-она(2d) в 6 мл ДМФ (здесь и далее используется смесь изомерных 7Н-3-бромбензимидазо[2,1-а]бензо[d, e]изохинолин-7-она и 7Н-4-бромбензимидазо[2,1-а]бензо[d,e]изохинолин-7-она, образующихся при конденсации о-фенилендиамина с 4-бромнафталевым ангидридом). Смесь перемешивается еще 6 часов.

Добавляют 20 мл 20%-ного раствора HCl и выдерживают до полного растворения цинка. Содержание смеси фенантро[10,1,2-def; 7,8,9-d'e'f']ди-7Н-бензимидазо[2,1-а]изохинолин-5,10-диона и антра[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f']ди-7Н-бензимидазо[2,1-а]изохинолин-10,20-диона (1d) определяют спектрофотометрически. Выход 40%.

Пример 5. В колбу, помещенную в масляную баню с автоматическим терморегулятором и снабженную механической мешалкой, помещают 1 г (15 ммоль) цинковой пыли, 0.065 г (0.5 ммоль) хлорида никеля, 0.078 г (0.5 ммоль) 2,2'-бипиридила и 0.052 г бромида натрия. Добавляют 6 мл диметилформамида. Смесь нагревают до 65±5°C и перемешивают при этой температуре 40 минут. После чего, к ней осторожно добавляют взвесь 4 г (10 ммоль) 14Н-11-бромбенз[4,5] изохинолино[2,3-а] перимидин-14-она и

14Н-10-бромбенз[4,5]изохинолино[2,3-а] перимидин-14-она (2e) в 6 мл ДМФ (здесь и далее используется смесь изомерных 14Н-11-бромбенз[4,5] изохинолино[2,3-а] перимидин-14-она и 14Н-10-бромбенз[4,5]изохинолино[2,3-а]перимидин-14-она, образующихся при взаимодействии 1,8-диаминонафталина с 4-бромнафталевым ангидридом). Смесь перемешивается еще 6 часов.

Добавляют 20 мл 20%-ного раствора HCl и выдерживают до полного растворения цинка. Содержание смеси фенантро[7,8,9-def; 2,1,10-d'e'f']диизохино[2,1-а] перимидин-7,12-диона и антра[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f']диизохино[2,1-а] перимидин-7,19-диона (1e) определяют спектрофотометрически. Выход 40%.

Примеры 6-10 демонстрируют увеличение выхода продуктов (1a-e) при обработке конечных реакционных смесей перекисью водорода.

Пример 6. В колбу, помещенную в масляную баню с автоматическим терморегулятором и снабженную механической мешалкой, помещают 1 г (15 ммоль) цинковой пыли, 0.065 г (0.5 ммоль) хлорида никеля, 0.078 г (0.5 ммоль) 2,2'-бипиридила и 0.052 г бромида натрия. Добавляют 6 мл диметилформамида. Смесь нагревают до 65±5°C и перемешивают при этой температуре 40 мин. После этого к ней осторожно добавляют взвесь 3,09 г (10 ммоль) 3-бромбензантра[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f']диизохино[2,1-а] перимидин-7,12-диона (2a) в 6 мл ДМФ. Смесь перемешивается еще 6 ч.

Смесь выливают в 20 мл 30%-ной перекиси водорода, отфильтровывают. Добавляют 20 мл 20%-ного раствора HCl и выдерживают до полного растворения цинка. Содержание антра[9,1,2-cde]бензо[rs]пентафен-5,10-диона (виолантра[9,1,2-cde]бензо[rs]пентафен-5,10-диона) (1a) определяют спектрофотометрически. Выход 70%.

Пример 7. В колбу, помещенную в масляную баню с автоматическим терморегулятором и снабженную механической мешалкой, помещают 1 г (15 ммоль) цинковой пыли, 0.065 г (0.5 ммоль) хлорида никеля, 0.078 г (0.5 ммоль) 2,2'-бипиридила и 0.052 г бромида натрия. Добавляют 6 мл диметилформамида. Смесь нагревают до 65±5°C и перемешивают при этой температуре 40 мин. После этого к ней осторожно добавляют взвесь 3,52 г (10 ммоль) N-фенилимида 4-бромнафталин-1,8-карбоновой кислоты (2c) в 6 мл ДМФ. Смесь перемешивается еще 6 ч.

Смесь выливают в 20 мл 30%-ной перекиси водорода, отфильтровывают. Добавляют 20 мл 20%-ного раствора HCl и выдерживают до полного растворения цинка. Содержание 2,9-дифенилантра[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f'] диизохинолин-1,3,8,10 (2Н,9Н)-тетрона (N,N'-дифенилдиимида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты) (1c) определяют спектрофотометрически. Выход 65%.

Пример 8. В колбу, помещенную в масляную баню с автоматическим терморегулятором и снабженную механической мешалкой, помещают 1 г (15 ммоль) цинковой пыли, 0.065 г (0.5 ммоль) хлорида никеля, 0.078 г (0.5 ммоль) 2,2'-бипиридила и 0.052 г бромида натрия. Добавляют 6 мл диметилформамида. Смесь

нагревают до $65 \pm 5^\circ\text{C}$ и перемешивают при этой температуре 40 мин. После чего к ней осторожно добавляют взвесь 2.90 г (10 ммоль) N-метилимида

4-бромнафталин-1,8-карбоновой кислоты в 6 мл ДМФ. Смесь перемешивается еще 6 ч.

Смесь выливают в 20 мл 30%-ной перекиси водорода, отфильтровывают. Добавляют 20 мл 20%-ного раствора HCl и выдерживают до полного растворения цинка. Содержание 2,9-диметилантра[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f'] диизохинолин-1,3,8,10 (2H,9H)-тетрона (N,N'-диметилдиимида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты) (1b) определяют спектрофотометрически. Выход 75%.

Пример 9. В колбу, помещенную в масляную баню с автоматическим терморегулятором и снабженную механической мешалкой, помещают 1 г (15 ммоль) цинковой пыли, 0.065 г (0.5 ммоль) хлорида никеля, 0.078 г (0.5 ммоль) 2,2'-бипиридила и 0.052 г бромид натрия. Добавляют 6 мл диметилформамида. Смесь нагревают до $65 \pm 5^\circ\text{C}$ и перемешивают при этой температуре 40 мин. После этого к ней осторожно добавляют взвесь 3.49 г (10 ммоль)

7H-3-бромбензимидазо[2,1-a]бенз[d,e]изохинолин-7-она (2d) в 6 мл ДМФ. Смесь перемешивается еще 6 ч.

Смесь выливают в 20 мл 30%-ной перекиси водорода, отфильтровывают. Добавляют 20 мл 20%-ного раствора HCl и выдерживают до полного растворения цинка. Содержание смеси фенантро[10,1,2-def; 7,8,9-d'e'f']ди-7H-бензимидазо[2,1-a]изохинолин-5,10-диона и антра[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f']ди-7H-бензимидазо[2,1-a]изохинолин-10,20-диона (1d) определяют спектрофотометрически. Выход 70%.

Пример 10. В колбу, помещенную в масляную баню с автоматическим терморегулятором и снабженную механической мешалкой, помещают 1 г (15 ммоль) цинковой пыли, 0.065 г (0.5 ммоль) хлорида никеля, 0.078 г (0.5 ммоль) 2,2'-бипиридила и 0.052 г бромид натрия. Добавляют 6 мл диметилформамида. Смесь нагревают до $65 \pm 5^\circ\text{C}$ и перемешивают при этой температуре 40 мин. После этого к ней осторожно добавляют взвесь 4 г (10 ммоль) 14H-11-бромбенз[4,5]изохинолино[2,3-a]перимидин-14-ола в 6 мл ДМФ. Смесь перемешивается еще 6 ч.

Смесь выливают в 20 мл 30%-ной перекиси водорода, отфильтровывают. Добавляют 20 мл 20%-ного раствора HCl и выдерживают до полного растворения цинка. Содержание смеси фенантро[7,8,9-def; 2,1,10-d'e'f']диизохино[2,1-a]перимидин-7,12-диона и антра[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f']диизохино[2,1-a]перимидин-7,19-диона (1e) определяют спектрофотометрически. Выход 70%.

Примеры 11-15 демонстрируют, что в качестве субстратов могут быть использованы соединения (3a-e), содержащие 1,1'-бинафтильный фрагмент.

Пример 11. В колбу, помещенную в масляную баню с автоматическим терморегулятором и снабженную механической мешалкой, помещают 1 г (15 ммоль) цинковой пыли, 0.065 г (0.5 ммоль) хлорида никеля, 0.078 г (0.5 ммоль)

2,2'-бипиридила и 0.052 г бромид натрия. Добавляют 6 мл диметилформамида. Смесь нагревают до $65 \pm 5^\circ\text{C}$ и перемешивают при этой температуре 40 мин. После этого к ней осторожно добавляют взвесь 4.58 г (10 ммоль) 3,3'-добензантронила (3a) в 6 мл ДМФ. Смесь перемешивается еще 6 ч.

Смесь выливают в 20 мл 30%-ной перекиси водорода, отфильтровывают. Добавляют 20 мл 20%-ного раствора HCl и выдерживают до полного растворения цинка. Содержание антра[9,1,2-cde]бензо[rs]пентафен-5,10-диона (виолантрона) (1a) определяют спектрофотометрически. Выход 75%.

Пример 12. В колбу, помещенную в масляную баню с автоматическим терморегулятором и снабженную механической мешалкой, помещают 1 г (15 ммоль) цинковой пыли, 0.065 г (0.5 ммоль) хлорида никеля, 0.078 г (0.5 ммоль) 2,2'-бипиридила и 0.052 г бромид натрия. Добавляют 6 мл диметилформамида. Смесь нагревают до $65 \pm 5^\circ\text{C}$ и перемешивают при этой температуре 40 мин. После чего к ней осторожно добавляют взвесь 5.44 г (10 ммоль) N,N'-дифенилдиимида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты (3c) в 6 мл ДМФ. Смесь перемешивается еще 6 ч.

Смесь выливают в 20 мл 30%-ной перекиси водорода, отфильтровывают. Добавляют 20 мл 20%-ного раствора HCl и выдерживают до полного растворения цинка. Содержание 2,9-дифенилантра[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f']диизохинолин-1,3,8,10 (2H,9H)-тетрона (N,N'-дифенилдиимида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты) (1c) определяют спектрофотометрически. Выход 70%.

Пример 13. В колбу, помещенную в масляную баню с автоматическим терморегулятором и снабженную механической мешалкой, помещают 1 г (15 ммоль) цинковой пыли, 0.065 г (0.5 ммоль) хлорида никеля, 0.078 г (0.5 ммоль) 2,2'-бипиридила и 0.052 г бромид натрия. Добавляют 6 мл диметилформамида. Смесь нагревают до $65 \pm 5^\circ\text{C}$ и перемешивают при этой температуре 40 мин. После этого к ней осторожно добавляют взвесь 4.20 г (10 ммоль) N,N'-диметилдиимида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты в 6 мл ДМФ. Смесь перемешивается еще 6 ч.

Смесь выливают в 20 мл 30%-ной перекиси водорода, отфильтровывают. Добавляют 20 мл 20%-ного раствора HCl и выдерживают до полного растворения цинка. Содержание 2,9-диметилантро[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f']диизохинолин-1,3,8,10 (2H,9H)-тетрона (N,N'-диметилдиимида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты) (1b) определяют спектрофотометрически. Выход 70%.

Пример 14. В колбу, помещенную в масляную баню с автоматическим терморегулятором и снабженную механической мешалкой, помещают 1 г (15 ммоль) цинковой пыли, 0.065 г (0.5 ммоль) хлорида никеля, 0.078 г (0.5 ммоль) 2,2'-бипиридила и 0.052 г бромид натрия. Добавляют 6 мл диметилформамида. Смесь нагревают до $65 \pm 5^\circ\text{C}$ и перемешивают при этой температуре 40 мин. После этого к ней

осторожно добавляют взвесь 5.38 г (10 ммоль) 3,3'-би-7Н-бензимидазо[2,1-а]бенз[(d,e)изохинолин-7,7'-диона (3d) в 6 мл ДМФ (здесь используется смесь, состоящая из трех изомеров, образующихся в результате взаимодействия о-фенилендиамин с 1,1'-бинафтил-4,4',5,5'-тетракарбоновой кислотой). Смесь перемешивается еще 6 часов.

Смесь выливают в 20 мл 30%-ной перекиси водорода, отфильтровывают. Добавляют 20 мл 20%-ного раствора HCl и выдерживают до полного растворения цинка. Содержание смеси фенантро[10,1,2-def; 7,8,9-d'e'f']ди-7Н-бензимидазо[2,1-а]изохинолин-5,10-диона и антра[2,1,9-def; 6,5,10-d'e'f']ди-7Н-бензимидазо[2,1-а]изохинолин-10,20-диона (1d) определяют спектрофотометрически. Выход 70%.

Пример 15. В колбу, помещенную в масляную баню с автоматическим терморегулятором и снабженную механической мешалкой, помещают 1 г (15 ммоль) цинковой пыли, 0.065 г (0.5 ммоль) хлорида никеля, 0.078 г (0.5 ммоль) 2,2'-бипиридила и 0.052 г бромида натрия. Добавляют 6 мл диметилформамида. Смесь нагревают до 65±5°C и перемешивают при этой температуре 40 мин. После чего к ней осторожно добавляют взвесь 6.38 г (10 ммоль) 11,11'-би-14Н-бенз[4,5]изохино[2,1-а]перимидин-14,14'-диона в 6 мл ДМФ (здесь также используется смесь, из трех изомеров). Смесь перемешивается еще 6 часов.

Смесь выливают в 20 мл 30%-ной перекиси водорода, отфильтровывают. Добавляют 20 мл 20%-ного раствора HCl и выдерживают до полного растворения цинка. Содержание смеси фенантро[7,8,9-def; 2,1,10-d'e'f']диизохино[2,1-а]перимидин-7,12-диона и антра[2,2,9-def; 6,5,10-d'e'f']диизохино[2,1-а]перимидин-7,19-диона (1e) определяют спектрофотометрически. Выход 70%.

Примеры 16-27 демонстрируют влияние природы соли двухвалентного никеля на выход целевых продуктов.

Примеры 16-27. Реакции проводятся в условиях примеров 7 и 12. Изменяется природа соли никеля. Результаты приведены в табл. 1.

Примеры 28-37 демонстрируют возможность использования в качестве катализаторов различных комплексов никеля.

Примеры 28-37. Реакции проводятся в условиях примеров 7 и 12. Изменяется природа каталитического комплекса. Результаты приведены в табл. 2.

Примеры 38-40 демонстрируют влияние количества восстановителя на образование целевых продуктов.

Примеры 38-40. Реакции проводятся в условиях примера 7. Меняется количество цинковой пыли. Результаты приведены в табл. 3.

Примеры 41-47 демонстрируют возможность использования в качестве растворителей ДМА, МП, ДМСО, ГМФА, а также смесей некоторых из них с ароматическими углеводородами и простыми эфирами.

Примеры 41-47. Реакции проводятся в условиях примера 7. Меняется природа

растворителя. Результаты приведены в табл. 4.

Примеры 48-59 демонстрируют влияние природы промоторов на образование соединения (2).

5 Примеры 48-59. Реакции проводятся в условиях примеров 7 и 12. Варьируется природа промотора. Результаты представлены в табл. 5.

10 Примеры 60-63 демонстрируют заместитель температурного интервала от природы используемого растворителя и катализатора.

15 Примеры 60-63. Реакции проводятся в условиях примера 7. Варьируются температура, при которой проводится реакция, и природа каталитического комплекса. Результаты представлены в табл. 6.

20 Примеры 64 - 69 демонстрируют зависимость влияния соотношения субстрат/катализатор на выходы целевых продуктов.

Примеры 64-69. Реакции проводятся в условиях примера 7. Варьируется соотношение субстрат/катализатор. Результаты приведены в табл. 7.

25 Примеры 70-72 демонстрируют возможность использования в качестве окислителя кислорода воздуха, перманганата калия и дихромата калия.

Пример 70. Реакция проводится в условиях примера 7. По окончании реакции через реакционную смесь в течение 2 ч при перемешивании продувается воздух. Реакционная смесь выливается в раствор соляной кислоты. После растворения избытка цинковой пыли осадок отфильтровывается, промывается водой и высушивается.

35 Содержание целевого продукта (1с) определяется спектрофотометрически.

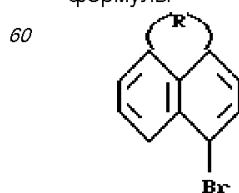
Пример 71. Реакция проводится в условиях примера 7. По окончании реакции реакционная смесь выливается в 20 мл подкисленного серной кислотой раствора дихромата калия. Далее продукт обрабатывается вышеописанным способом. Выход целевого продукта (1с) 70%.

40 Пример 72. Реакция проводится в условиях примера 71, но вместо подкисленного раствора дихромата калия используется подкисленный раствор перманганата калия. Выход целевого продукта (1с) 71%.

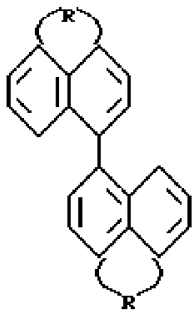
45 Таким образом, предлагаемый способ позволяет получать соединения, содержащие периленовый фрагмент с высокими выходами в мягких условиях.

Формула изобретения:

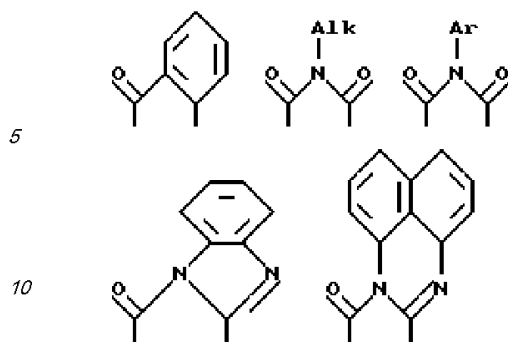
55 Способ получения кубовых красителей и пигментов, содержащих периленовый фрагмент, обработкой исходного соединения восстановителем в присутствии катализатора в среде растворителя при повышенной температуре, отличающийся тем, что в качестве субстрата используют соединение формулы



или



где R



в качестве восстановителя - цинковую
 пыль, в качестве катализатора - фторид,
 хлорид, бромид, иодид, ацетат или сульфат
 никеля (II), и обработку ведут в присутствии
 лиганда - 2,2'-бипиридила,
 1,10-фенантролина, 1-аминоантрахинона,
 1-оксиантрахинона, аценафтенхинона,
 трифенилфосфина и промотора - галогенида
 щелочного или щелочноземельного металла,
 соли аммония, в среде апротонного
 диполярного растворителя при 70 - 220 °С с
 последующим окислением реакционной
 смеси.

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

№ Примера	Субстрат	Соль никеля	Выход (1с), %
16	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	NiF ₂	65
17	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	NiCl ₂	65

Продолжение таблицы 1

№ Примера	Субстрат	Соль никеля	Выход (1с), %
18	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	NiBr ₂	70
19	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	NiI ₂	70
20	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	Ni(CH ₃ COO) ₂	65
21	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	NiSO ₄	70
22	N,N'-Дифенилдиимид 1,1'-бинафтил- 4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты (3с)	NiF ₂	70
23	N,N'-Дифенилдиимид 1,1'-бинафтил- 4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты (3с)	NiCl ₂	75
24	N,N'-Дифенилдиимид 1,1'-бинафтил- 4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты (3с)	NiBr ₂	75
25	N,N'-Дифенилдиимид 1,1'-бинафтил- 4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты (3с)	NiI ₂	70
26	N,N'-Дифенилдиимид 1,1'-бинафтил- 4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты (3с)	Ni(CH ₃ COO) ₂	70
27	N,N'-Дифенилдиимид 1,1'-бинафтил- 4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты (3с)	NiSO ₄	70

Таблица 2

№ Примера	Субстрат	Лиганд	Выход (1с), %
28	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	1,10-Фенантролин	70
29	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	Трифенилфосфин	70
30	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	Аценафтенхинон	60
31	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	1-Аминоантрахинон	55
32	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	1-Оксиантрахинон	55
33	N,N'-Дифенилдиимид 1,1'- бинафтил-4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты (3с)	1,10-Фенантролин	76
34	N,N'-Дифенилдиимид 1,1'- бинафтил-4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты (3с)	Трифенилфосфин	70
35	N,N'-Дифенилдиимид 1,1'- бинафтил-4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты (3с)	Аценафтенхинон	50
36	N,N'-Дифенилдиимид 1,1'- бинафтил-4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты (3с)	1-Аминоантрахинон	50

RU 2128200 C1

RU 2128200 C1

Продолжение таблицы 2

№ Примера	Субстрат	Лиганд	Выход (1с), %
37	N,N'-Дифенилдиимид 1,1'- бинафтил-4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты (3с)	1-Оксиантрахинон	50

Таблица 3

№ Примера	Субстрат	Мол. отношение восст./субстрат	Время, ч.	Выход (1с), %
38	N-Фенилимид 4- бромнафталевой кислоты (2с)	0.5	6	30
39	N-Фенилимид 4- бромнафталевой кислоты (2с)	1.0	6	46
40	N-Фенилимид 4- бромнафталевой кислоты (2с)	1.5	6	70

RU 2128200 C1

RU 2128200 C1

Таблица 4

№ Примера	Растворитель А	Растворитель В	Соотношение А- В, по об.	Выход (1с), %
41	ДМА	-	1:0	70
42	МП	-	1:0	70
43	ДМСО	-	1:0	55
44	ГМФА	-	1:0	50
45	ДМФ	Бензол	1:1	65
46	ДМФ	ТГФ	1:1	70
47	ДМФ	Толуол	1:1	75

Таблица 5

№ Примера	Субстрат	Промотор	Выход (1с), %
48	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	NaCl	60
49	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	NaBr	65
50	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	NaI	65

RU 2128200 C1

RU 2128200 C1

№ Примера	Субстрат	Промотор	Выход (1с), %
51	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	KCl	60
52	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	KBr	65
53	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	KI	70
54	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	N(Et) ₄ Br	60
55	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	N(Bu) ₄ Br	63
56	N,N'-Дифенилдиимид 1,1'-бинафтил- 4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты (3с)	NaBr	64
57	N,N'-Дифенилдиимид 1,1'-бинафтил- 4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты (3с)	KI	65
58	N,N'-Дифенилдиимид 1,1'-бинафтил- 4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты (3с)	N(Et) ₄ Br	70
59	N,N'-Дифенилдиимид 1,1'-бинафтил- 4,4',5,5'-тетракарбоновой кислоты (3с)	N(Bu) ₄ Br	75

RU 2128200 C1

RU 2128200 C1

Таблица 6

№ Примера	Субстрат	Растворитель	Катализатор	Температура, °С	Выход (1с), %
60	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	ДМФ	NiCl ₂ - 2,2'-Бипиридил	80	70
61	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	ДМФ	NiCl ₂ - Трифенил-фосфин	80	60
62	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	ДМФ	NiCl ₂ - Аце-нафтен-хинон	120	55
63	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	ГМФА	NiCl ₂ - 1-аминоантрахинон	220	50

Таблица 7

№ Примера	Субстрат	Мольное соотношение субстрат/катализатор	Время, ч.	Выход (1с), %
64	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	100	6	10
65	N-Фенилимид 4-бромнафталевой кислоты (2с)	50	6	40
66	N-Фенилимид 4-	20	6	70

RU 2128200 C1

RU 2128200 C1

Продолжение таблицы 7

№ Примера	Субстрат	Мольное соотношение субстрат/катализатор	Время, ч.	Выход (1с), %
67	бромнафталевой кислоты (2с) N-Фенилимид 4- бромнафталевой кислоты (2с)	10	4	70
68	N-Фенилимид 4- бромнафталевой кислоты (2с)	5	3	75
69	N-Фенилимид 4- бромнафталевой кислоты (2с)	1	2	70

RU 2128200 C1

RU 2128200 C1