

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D471/06

C09B 5/62

/(C07D471/06, 221 : 00,
221 : 00)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01119465.0

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1229376C

[22] 申请日 1996. 12. 11 [21] 申请号 01119465.0

分案原申请号 96199128.3

[30] 优先权

[32] 1995. 12. 18 [33] DE [31] 19547210.1

[71] 专利权人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 A·伯姆 H·阿姆斯 G·亨宁

P·布拉斯赫卡

审查员 穆森昌

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

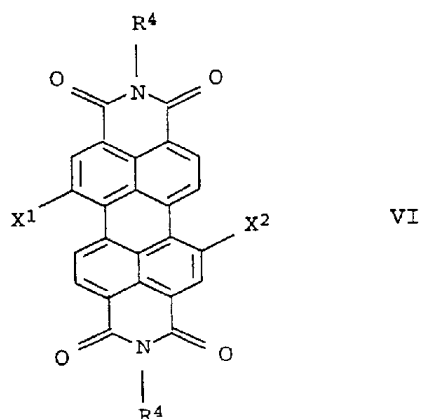
代理人 王景朝 谭明胜

权利要求书 4 页 说明书 24 页

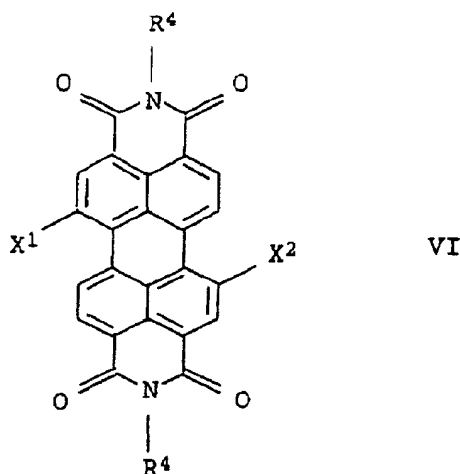
[54] 发明名称 1,7-二取代的花-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺,其制备方法及其用途

[57] 摘要

公开了用于制备 1,7-二取代的花-3,4,9,10-四羧酸二酐和花-3,4,9,10-四羧酸的中间体 1,7-二取代的花-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺(VI)及其制备方法和应用,式(VI)中各基团的定义见说明书中。



1. 通式 VI 所示的 1,7-二取代的花-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺



其中

5 X^1 为溴或 $-L-R$, 其中

L 为 1,2-亚乙基, 1,2-亚乙烯基或 1,2-亚乙炔基, 以及

R 为氢或 C_1-C_{30} -烷基, 它的碳键可被一个或多个基团 $-O-$, $-S-$, $-NR^3-$, $-CO-$ 和/或 $-SO_2-$ 插入, 以及/或者可被 $-COOR^3$, $-SO_3R^3$, 羟基, 氰基, C_1-C_6 -烷氧基, C_5-C_8 -环烷基或芳基或者被

10 由氮原子连接的 5-到 7-元杂环基取代一次或多次, 该杂环基中可包括其他杂原子以及/或者该杂环基可是芳香的,

R^3 为氢或 C_1-C_6 -烷基,

X^2 为溴或 $-L-R$;

R^4 为可在间位和/或对位被 C_1-C_6 -烷基或 C_1-C_6 -烷氧基取代的 C_5
15 $-C_8$ -环烷基或苯基。

2. 权利要求 1 所要求的化合物, 其中

X^1 和 X^2 为溴或相同的基团 $-L-R$, 其中

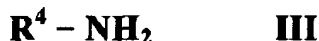
L 为 1,2-亚乙烯基或 1,2-亚乙炔基, 以及

R 为氢或可被 $-COOR^3$, 羟基, 氰基, C_1-C_6 -烷氧基, C_5-C_8 -环
20 烷基或芳基取代一次或多次的 C_1-C_{18} 烷基;

R^4 为可在间位和/或对位被 C_1-C_6 -烷基或 C_1-C_6 -烷氧基取代的 C_5
 $-C_8$ -环烷基或苯基。

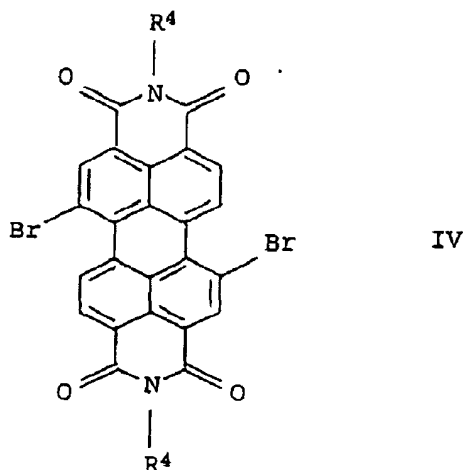
3. 一种制备权利要求 1 或 2 所要求的式 VI 对称化合物的方法, 其中 X^1 和 X^2 为相同的基团 $-L-R$, 该方法包括

- a) 使 1,7-二溴茱-3,4,9,10-四羧酸二酐 (II) 或 1,7-二溴茱-3,4,9,10-四羧酸 (IIa) 在极性非质子溶剂存在下以及在有或无酰亚胺化
5 催化剂的存在下与通式 III 伯胺反应



以及

- b) 使步骤 a) 中生成的通式 IV 的 1,7-二溴茱-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺



10

在非质子溶剂, 作为催化剂的钯配合物, 作为助催化剂的铜盐和碱的存在下, 与通式 V 的 1-炔



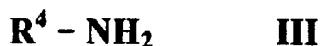
以 1:2 到 1:4 的摩尔比反应,

- 15 其中, R^1 适用 R 的定义,

并且如果需要, 进一步还原 L 中的不饱和键。

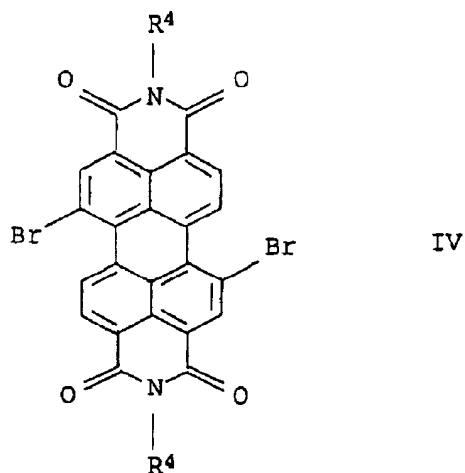
4. 一种制备权利要求 1 或 2 所要求的式 VI 的不对称化合物的方法, 其中 X^1 和 X^2 为不同的基团 $-L-R$, 该方法包括

- a) 使 1,7-二溴茱-3,4,9,10-四羧酸二酐 (II) 或 1,7-二溴茱-3,4,9,10-四羧酸 (IIa) 在极性非质子溶剂存在下以及在有或无酰亚胺化
20 催化剂的存在下与通式 III 伯胺反应



以及

b) 使步骤 a) 中生成的通式 IV 的 1,7-二溴花-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺



5 在非质子溶剂, 作为催化剂的钨配合物, 作为助催化剂的铜盐和碱的存在下, 首先与通式 Va 的 1-炔



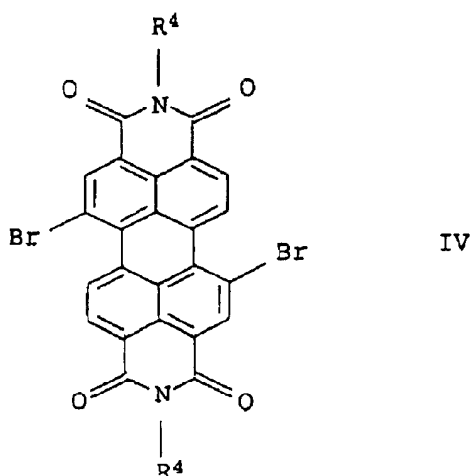
然后再与通式 Vb 的不同的 1-炔



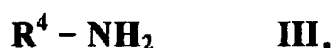
10 各以 1:1 到 1:2 的摩尔比反应,

其中, R^1 和 R^2 适用 R 的定义, 但二者是彼此不同的, 并且如果需要, 进一步还原 L 中的不饱和键。

5. 一种制备通式 IV 的 1,7-二溴花-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺的方法



- 其中 R^4 为可在间位和/或对位被 $C_1 - C_6$ -烷基或 $C_1 - C_6$ -烷氧基取代的 $C_5 - C_8$ -环烷基或苯基, 该方法包括使 1, 7-二溴茈-3, 4, 9, 10-四羧酸二酐 (II) 或, 分别地, 1, 7-二溴茈-3, 4, 9, 10-四羧酸 (IIa) 在极性非质子溶剂存在下以及在有或无酰亚胺化催化剂的存在下与通式 III 伯胺反应
- 5

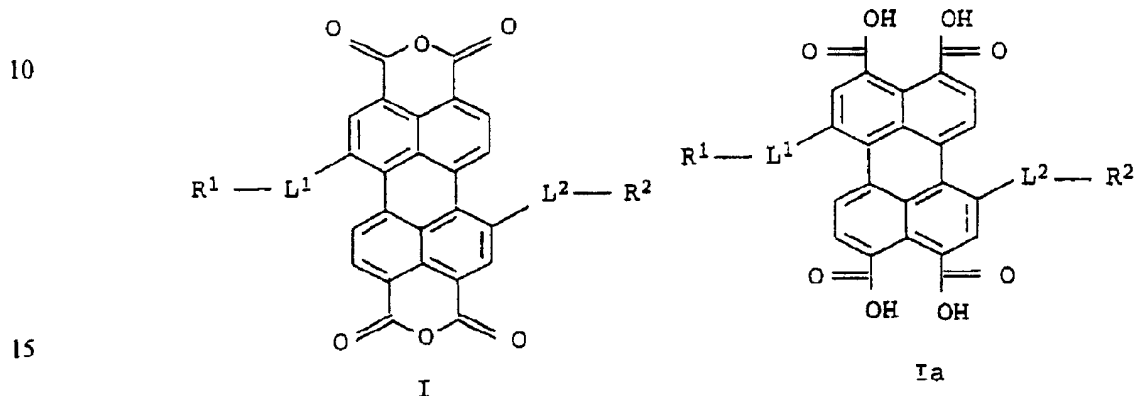


6. 权利要求 1 或 2 所要求的化合物作为高分子有机材料和无机材料着色的颜料或染料, 作为激光染料或作为用于电发光用途的有机材料的用途。

1,7-二取代的花-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺,
其制备方法及其用途

5 本申请是国际申请日为1996年12月11日、国际申请号为PCT/EP 96/05525、国家申请号为96199128.3的专利申请的分案申请。

本发明涉及新的通式I的1,7-二取代花-3,4,9,10-四羧酸二酐和通式Ia的花-3,4,9,10-四羧酸



其中

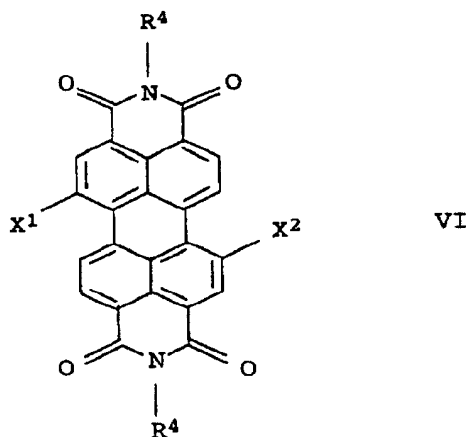
L^1 和 L^2 相互独立地为 1,2-亚乙基, 1,2-亚乙烯基和 1,2-亚乙炔基;

20 R^1 和 R^2 相互独立地为氢或 C_1-C_{30} -烷基, 它的碳链可被一个或多个基团 $-O-$, $-S-$, $-NR^3-$, $-CO-$ 和/或 $-SO_2-$ 插入, 以及/或者可被 $-COOR^3$, $-SO_3R^3$, 羟基, 氟基, C_1-C_6 -烷氧基, C_5-C_8 -环烷基或芳基或者被由氮原子连接的 5-到 7-元杂环基取代一次或多次, 该杂环基中可包括其他杂原子以

25 及/或者该杂环基可是芳香的, R^3 为氢或 C_1-C_6 -烷基,

和制备花-3,4,9,10-四羧酸二酐(I)或酸(Ia)的方法, 以及它们作为颜料, 激光染料和制备荧光染料, 聚合物着色剂, 颜料和颜料添加剂前体的用途。

30 本发明进一步涉及作为花-3,4,9,10-四羧酸二酐(I)或酸(Ia)中间体的通式VI的新的1,7-二取代花-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺



其中

X^1 为溴或 $-L-R$ ，其中

L 为 1,2-亚乙基，1,2-亚乙烯基或 1,2-亚乙炔基，

R 为氢或 C_1-C_{30} -烷基，它的碳链可被一个或多个基团 $-O-$ ，

$-S-$ ， $-NR^3-$ ， $-CO-$ 和/或 $-SO_2-$ 插入，以及/或者可被

$-COOR^3$ ， $-SO_3R^3$ ，羟基，氰基， C_1-C_6 -烷氧基， C_5-C_8 -

环烷基或芳基或者被由氮原子连接的 5 到 7-元杂环基取代一次或

多次，该杂环基中可包括其他杂原子以及/或者该杂环基可是芳香

的，

R^3 为氢或 C_1-C_6 -烷基；

X^2 为溴或 $-L-R$ ；

R^4 为 C_4-C_{30} -烷基，它的碳链可被一个或多个基团 $-O-$ ， $-S-$ 或

$-CO-$ 插入，或为可被 C_1-C_6 -烷基或 C_1-C_6 -烷氧基取代一

次或多次的 C_5-C_8 -环烷基或芳基，

涉及制备茚-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺 (VI) 的方法。

已知茚-3,4,9,10-四羧酸及其酐为制备茚基酰亚胺(perylimide)染料和茚基酰亚胺染料的重要中间体，而且它们本身也可用于高分子量的有机材料的染色或着色。

除了可通过茚-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺在浓硫酸中在约 200°C 下水解得到的未取代的茚-3,4,9,10-四羧酸外，特别令人感兴趣的是在茚骨架上有取代基的茚四羧酸，通过引入合适的取代基可产生有用的性质，如溶解性，固有的颜色和荧光。

WO - A - 94/25504 公开了通过相应的二酰亚胺在极性质子溶剂中碱水解制备的 1, 6, 7, 12 - 四芳氧基取代的茱 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸二酐。四芳氧基取代的二酰亚胺本身通过四氯化化的二酰亚胺与芳基化物反应得到 (EP - A - 227980)。

- 5 到目前为止, 还没有文献公开 1, 7 - 二取代的茱 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸, 如新化合物 (Ia), 它们象所有茱 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸一样, 通常以二酐形式存在。另外, EP - A - 39912 和 DE - A - 412122 中所述的二卤化的茱 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸二酰亚胺总是产物与不同程度卤化的物质 (特别是四 -, 三 -, 和单卤化物) 的混合物; 特定地制备二
10 卤化的二酰亚胺是不可能的。

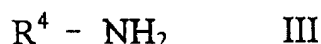
因此, 本发明的一个目的是提供新的 1, 7 - 二取代的茱 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸和二酐。

- 我们已经发现通过上面定义的式 I 和 Ia 的 1, 7 - 二取代的茱 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸二酐和相应的酸 (下面称为二酐 I) 可达到这个目的, 它们
15 可被对称或不对称地取代。

优选的二酐 I 为从属权利要求的主题。

我们也已发现制备对称的二酐 I 的方法, 其中包括

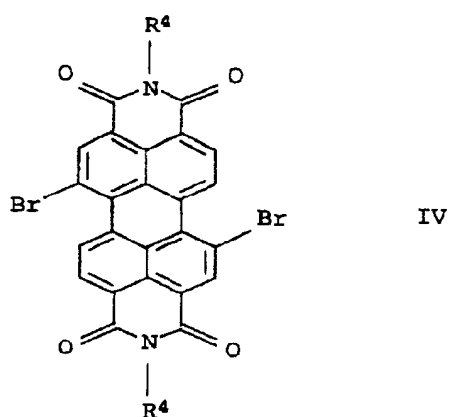
- a) 使 1, 7 - 二溴茱 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸二酐 (II) 或 1, 7 - 二溴茱 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸 (IIa) 在极性非质子溶剂存在下以及在有或
20 无酰亚胺化催化剂存在下与通式 III 伯胺反应



其中 R^4 为 $C_4 - C_{30}$ - 烷基, 它的碳链可被一个或多个基团 - O -, - S - 或 - CO - 插入, 或为可被 $C_1 - C_6$ - 烷基或 $C_1 - C_6$ - 烷氧基取代一次或多次的 $C_5 - C_8$ - 环烷基或芳基,

- 25 b) 使步骤 a) 中生成的通式 IV 的 1, 7 - 二溴茱 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸二酰亚胺

5



10

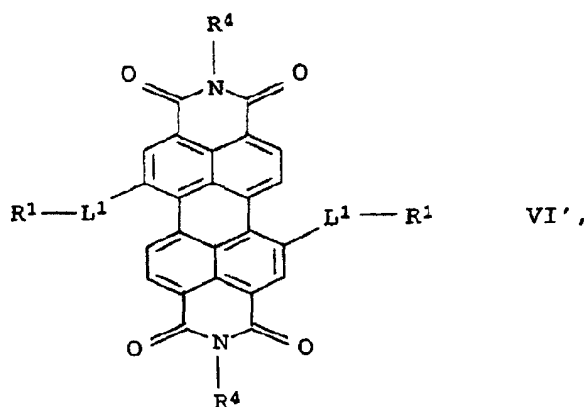
在非质子溶剂，作为催化剂的钨配合物，作为助催化剂的铜盐和碱的存在下，与通式 V 的 1 - 炔



以 1:2 到 1:4 的摩尔比反应，以及

- 15 c) 使步骤 b) 中生成的通式 VI' 的 对称的 1,7 - 二取代的茚 - 3,4,9,10 - 四羧酸二酰亚胺水解

20



25

如果需要，可在极性质子溶剂和碱的存在下进一步还原 L¹ 中的不饱和键，形成对称的二酐 I。

- 30 我们也已经发现制备不对称二酐 I 的方法，该方法与步骤 a) 中制备对称二酐的方法相应，只是在步骤 b) 中使 1,7 - 二溴茚 - 3,4,9,10 - 四羧酸二酰亚胺 IV 同样在非质子溶剂，作为催化剂的钨配合物，作为助

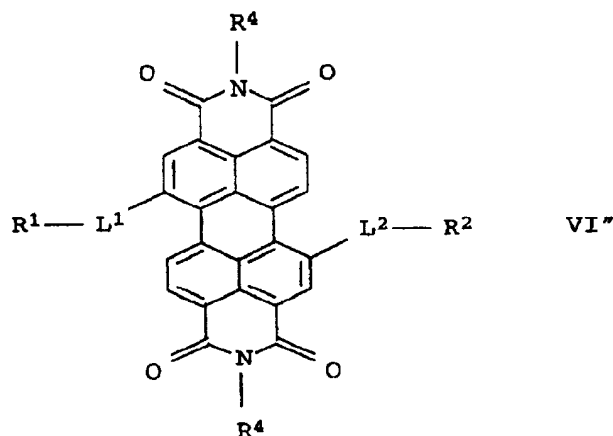
催化剂的铜盐和碱存在下 - 首先与通式 Va 的 1 - 炔



然后与通式 Vb 的不同 1 - 炔



- 5 各以 1:1 到 1:2 的摩尔比反应, 然后将所得通式 VI' 的不对称 1,7 - 二取代的芘 - 3,4,9,10 - 四羧酸二酰亚胺



按步骤 c) 水解, 如果需要, 可在极性质子溶剂和碱存在下进一步还原 L¹ 和 L² 中的不饱和键, 得到不对称的二酐 I。

- 我们还发现了作为二酐 I 中间体的正如式 VI 定义的 1,7 - 二取代的
20 芘 - 3,4,9,10 - 四羧酸二酰亚胺 (称为芘基酰亚胺 VI), 它同样也可
为对称或不对称取代, 以及制备芘基酰亚胺 VI 的方法, 其中包括制备相
应的二酐 I 的方法的步骤 a) 和 b)。

优选的芘基酰亚胺 VI 为从属权利要求中的主题。

- 另外, 我们还发现了二酐 I 作为颜料, 激光染料和制备荧光染料,
25 聚合物着色剂, 颜料和颜料添加剂的前体的用途。

最后, 我们也发现了芘基酰亚胺 VI 作为高分子有机材料和无机材料
上色的颜料和染料, 作为激光染料, 以及作为用于电发光应用的有机材
料的用途。

- 式 I (包括 Ia), III, IV, V (包括 Va 和 Vb) 和 VI (包括 VI'
30 和 VI'') 中的各个烷基即可为直链的也可为支链的。取代的芳基通常可
具有至多三个, 优选一或二个, 所述的取代基。

除氢外合适的基团 R^1 和 R^2 (以及它们的取代基) 的具体实例为:

甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 叔丁基, 戊基, 异戊基, 新戊基, 叔戊基, 己基, 2-甲基戊基, 庚基, 1-乙基戊基, 辛基, 2-乙基己基, 异辛基, 壬基, 异壬基, 癸基, 异癸基, 十一烷基, 十二烷基, 十三烷基, 异十三烷基, 十四烷基, 十五烷基, 十六烷基, 十七烷基, 十八烷基, 十九烷基和二十烷基(上述名称异辛基, 异壬基, 异癸基和异十三烷基为俗名, 由通过氧化合成所得到的醇衍生而来, - 参见Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 第4版

第7卷, 215 - 217, 和第11卷, 435 和 436);

- 10 2-甲氧基乙基, 2-乙氧基乙基, 2-丙氧基乙基, 2-异丙氧基乙基, 2-丁氧基乙基, 2-和3-甲氧基丙基, 2-和3-乙氧基丙基, 2-和3-丙氧基丙基, 2-和3-丁氧基丙基, 2-和4-甲氧基丁基, 2-和4-乙氧基丁基, 2-和4-丙氧基丁基, 3,6-二氧杂庚基, 3,6-二氧杂辛基, 4,8-二氧杂壬基, 3,7-二氧杂辛基, 15 3,7-二氧杂壬基, 4,7-二氧杂辛基, 4,7-二氧杂壬基, 2-和4-丁氧基丁基, 4,8-二氧杂癸基, 3,6,9-三氧杂癸基, 3,6,9-三氧杂十一烷基, 3,6,9-三氧杂十二烷基, 3,6,9,12-四氧杂十三烷基和3,6,9,12-四氧杂十四烷基;

- 20 2-甲硫基乙基, 2-乙硫基乙基, 2-丙硫基乙基, 2-异丙硫基乙基, 2-丁硫基乙基, 2-和3-甲硫基丙基, 2-和3-乙硫基丙基, 2-和3-丙硫基丙基, 2-和3-丁硫基丙基, 2-和4-甲硫基丁基, 2-和4-乙硫基丁基, 2-和4-丙硫基丁基, 3,6-二硫杂庚基, 3,6-二硫杂辛基, 4,8-二硫杂壬基, 3,7-二硫杂辛基, 3,7-二硫杂壬基, 4,7-二硫杂辛基, 4,7-二硫杂壬基, 2-和4- 25 -丁硫基丁基, 4,8-二硫杂癸基, 3,6,9-三硫杂癸基, 3,6,9-三硫杂十一烷基, 3,6,9-三硫杂十二烷基, 3,6,9,12-四硫杂十三烷基和3,6,9,12-四硫杂十四烷基;

- 2-(N-甲氨基)-和2-(N-乙氨基)乙基, 2-(N,N-二甲氨基)乙基, 2-和3-(N,N-二甲氨基)丙基, 3-(N-异丙氨基)丙基, 2-和4-(N-丙氨基)丁基, 2-和4-(N,N-二甲氨基)丁基, 6-甲基-3,6-二氮杂庚基, 3,6-二甲基-3,6
- 30

- 二氮杂庚基, 3, 6 - 二氮杂辛基, 3, 6 - 二甲基 - 3, 6 - 二氮杂辛基, 9 - 甲基 - 3, 6, 9 - 三氮杂癸基, 3, 6, 9 - 三甲基 - 3, 6, 9 - 三氮杂癸基, 3, 6, 9 - 三氮杂十一烷基, 3, 6, 9 - 三甲基 - 3, 6, 9 - 三氮杂十一烷基, 12 - 甲基 - 3, 6, 9, 12 - 四氮杂十三烷基和 3, 6, 9, 12 - 四甲基 - 3, 6, 9, 12 - 四氮杂十三烷基;

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

2 - 甲磺酰基乙基, 2 - 乙磺酰基乙基, 2 - 丙磺酰基乙基, 2 - 异丙磺酰基乙基, 2 - 丁磺酰基乙基, 2 - 和 3 - 甲磺酰基丙基, 2 - 和 3 - 乙磺酰基丙基, 2 - 和 3 - 丙磺酰基丙基, 2 - 和 3 - 丁磺酰基丙基, 2 - 和 4 - 甲磺酰基丁基, 2 - 和 4 - 乙磺酰基丁基, 2 - 和 4 - 丙磺酰基丁基和 4 - 丁磺酰基丁基;

羧甲基, 2 - 羧基乙基, 3 - 羧基丙基, 4 - 羧基丁基, 5 - 羧基戊基, 6 - 羧基己基, 8 - 羧基辛基, 10 - 羧基癸基, 12 - 羧基十二烷基和 14 - 羧基十四烷基;

甲基羧甲基, 乙基羧甲基, 丙基羧甲基, 丁基羧甲基, 戊基羧甲基, 己基羧甲基, 甲基 - 2 - 羧基乙基, 乙基 - 2 - 羧基乙基, 丙基 - 2 - 羧基乙基, 丁基 - 2 - 羧基乙基, 戊基 - 2 - 羧基乙基, 己基 - 2 - 羧基乙基, 甲基 - 3 - 羧基丙基, 乙基 - 3 - 羧基丙基, 丙基 - 3 - 羧基丙基, 丁基 - 3 - 羧基丙基, 戊基 - 3 - 羧基丙基, 己基 - 3 - 羧基丙基, 甲基 - 4 - 羧基丁基, 甲基 - 5 - 羧基戊基, 甲基 - 6 - 羧基己基, 甲基 - 8 - 羧基辛基, 甲基 - 10 - 羧基癸基, 甲基 - 12 - 羧基十二烷基和甲基 - 14 - 羧基十四烷基;

磺基甲基, 2 - 磺基乙基, 3 - 磺基丙基, 4 - 磺基丁基, 5 - 磺基戊基, 6 - 磺基己基, 8 - 磺基辛基, 10 - 磺基癸基, 12 - 磺基十二烷基和 14 - 磺基十四烷基;

甲基磺基甲基, 乙基磺基甲基, 丙基磺基甲基, 丁基磺基甲基, 戊基磺基甲基, 己基磺基甲基, 甲基 - 2 - 磺基乙基, 乙基 - 2 - 磺基乙基, 丙基 - 2 - 磺基乙基, 丁基 - 2 - 磺基乙基, 戊基 - 2 - 磺基乙基, 己基 - 2 - 磺基乙基, 甲基 - 3 - 磺基丙基, 乙基 - 3 - 磺基丙基, 丙基 - 3 - 磺基丙基, 丁基 - 3 - 磺基丙基, 戊基 - 3 - 磺基丙基, 己基

- 3 - 磺基丙基, 甲基 - 4 - 磺基丁基, 甲基 - 5 - 磺基戊基, 甲基 - 6 - 磺基己基, 甲基 - 8 - 磺基辛基, 甲基 - 10 - 磺基癸基, 甲基 - 12 - 磺基十二烷基和甲基 - 14 - 磺基十四烷基;

2 - 羟基乙基, 2 - 和 3 - 羟基丙基, 1 - 羟基丙基 - 2 - 基, 2 - 和 4 - 羟基丁基, 1 - 羟基 - 丁 - 2 - 基和 8 - 羟基 - 4 - 氧杂辛基, 2 - 氰基丁基, 3 - 氰基丙基, 2 - 甲基 - 3 - 乙基 - 3 - 氰基丙基, 7 - 氰基 - 7 - 乙基庚基和 4 - 甲基 - 7 - 甲基 - 7 - 氰基庚基;

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

10 环戊基, 环己基, 环庚基, 环辛基, 2 - 噁烷基, 4 - 吗啉基, 2 - 和 3 - 四氢呋喃基, 1 -, 2 - 和 3 - 吡咯烷基和 1 -, 2 -, 3 - 和 4 - 哌啶基;

苯基, 2 - 萘基, 2 - 和 3 - 吡咯基, 2 -, 3 - 和 4 - 吡啶基, 2 -, 4 - 和 5 - 嘧啶基, 3 -, 4 - 和 5 - 吡唑基, 2 -, 4 - 和 5 - 咪唑基, 2 -, 4 - 和 5 - 噻唑基, 3 - (1, 2, 4 - 三嗪基), 2 - (1, 3, 5 - 三嗪基), 6 - 喹哪啶基, 3 -, 5 -, 6 - 和 8 - 喹啉基, 2 - 苯并噁唑基, 2 - 苯并噻唑基, 5 - 苯并噻二唑基, 2 - 和 5 - 苯并咪唑基和 1 - 和 5 - 异喹啉基。

20 特别优选的基团 - L - R (包括 - L¹ - R¹ 和 - L² - R²) 的实例为未取代或被 C₁ - C₁₈ - 烷基, 特别是 C₄ - C₈ - 烷基取代的乙烯基和乙炔基, 该烷基本身可被氰基, 羟基, 羧基, 甲基羧基或乙基羧基取代, 特别是端基 (在 ω 位) 取代。具体实例为:

乙炔基, 1 - 丙炔基, 1 - 丁炔基, 1 - 戊炔基, 3 - 甲基 - 1 - 丁炔基, 1 - 己炔基, 3 - 和 4 - 甲基 - 1 - 戊炔基, 3, 3 - 二甲基 - 1 - 丁炔基, 1 - 庚炔基, 3 -, 4 - 和 5 - 甲基 - 1 - 己炔基, 3, 3 -, 3, 4 - 和 4, 4 - 二甲基 - 1 - 戊炔基, 3 - 乙基 - 1 - 戊炔基, 1 - 辛炔基, 3 -, 4 -, 5 - 和 6 - 甲基 - 1 - 庚炔基, 3, 3 -, 3, 4 -, 3, 5 -, 4, 4 - 和 4, 5 - 二甲基 - 1 - 己炔基, 3 -, 4 - 和 5 - 乙基 - 1 - 己炔基, 3 - 乙基 - 3 - 甲基 - 1 - 戊炔基, 3 - 乙基 - 4 - 甲基 - 1 - 戊炔基, 3, 3, 4 - 和 3, 4, 4 - 三甲基 - 1 - 戊炔基, 1 - 壬炔基, 1 - 癸炔基, 1 - 十一碳炔基和 1 - 十二碳炔基;

4 - 氟基 - 1 - 丁炔基, 5 - 氟基 - 1 - 戊炔基, 6 - 氟基 - 1 - 己炔基, 7 - 氟基 - 1 - 庚炔基和 8 - 氟基 - 1 - 辛炔基;

4 - 羟基 - 1 - 丁炔基, 5 - 羟基 - 1 - 戊炔基, 6 - 羟基 - 1 - 己炔基, 7 - 羟基 - 1 - 庚炔基, 8 - 羟基 - 1 - 辛炔基, 9 - 羟基 - 1 - 壬炔基, 10 - 羟基 - 1 - 癸炔基, 11 - 羟基 - 1 - 十一碳炔基和 12 - 羟基十二碳炔基;

4 - 羧基 - 1 - 丁炔基, 5 - 羧基 - 1 - 戊炔基, 6 - 羧基 - 1 - 己炔基, 7 - 羧基 - 1 - 庚炔基, 8 - 羧基 - 1 - 辛炔基, 4 - 甲基羧基 - 1 - 丁炔基, 5 - 甲基羧基 - 1 - 戊炔基, 6 - 甲基羧基 - 1 - 己炔基, 7 - 10 甲基羧基 - 1 - 庚炔基, 8 - 甲基羧基 - 1 - 辛炔基, 4 - 乙羧基 - 1 - 丁炔基, 5 - 乙羧基 - 1 - 戊炔基, 6 - 乙羧基 - 1 - 己炔基, 7 - 乙羧基 - 1 - 庚炔基和 8 - 乙羧基 - 1 - 辛炔基;

乙烯基, 1 - 丙烯基, 1 - 丁烯基, 1 - 戊烯基, 3 - 甲基 - 1 - 丁炔基, 1 - 己炔基, 3 - 和 4 - 甲基 - 1 - 戊烯基, 3,3 - 二甲基 - 1 15 - 丁烯基, 1 - 庚烯基, 3 -, 4 - 和 5 - 甲基 - 1 - 己烯基, 3,3 -, 3,4 - 和 4,4 - 二甲基 - 1 - 戊烯基, 3 - 乙基 - 1 - 戊烯基, 1 - 辛烯基, 3 -, 4 -, 5 - 和 6 - 甲基 - 1 - 庚烯基, 3,3 -, 3,4 -, 3,5 -, 4,4 - 和 4,5 - 二甲基 - 1 - 己烯基, 3 -, 4 -, 和 5 - 乙基 - 1 - 己烯基, 3 - 乙基 - 3 - 甲基 - 1 - 庚烯基, 3 - 乙基 - 4 - 甲基 - 1 20 - 庚烯基, 3,3,4 - 和 3,4,4 - 三甲基 - 1 - 戊烯基, 1 - 壬烯基, 1 - 癸烯基, 1 - 十一碳烯基和 1 - 十二碳烯基;

4 - 氟基 - 1 - 丁烯基, 5 - 氟基 - 1 - 戊烯基, 6 - 氟基 - 1 - 己烯基, 7 - 氟基 - 1 - 庚烯基和 8 - 氟基 - 1 - 辛烯基;

4 - 羟基 - 1 - 丁烯基, 5 - 羟基 - 1 - 戊烯基, 6 - 羟基 - 1 - 己 25 烯基, 7 - 羟基 - 1 - 庚烯基, 8 - 羟基 - 1 - 辛烯基, 9 - 羟基 - 1 - 壬烯基, 10 - 羟基 - 1 - 癸烯基, 11 - 羟基 - 1 - 十一碳烯基和 12 - 羟基 - 1 - 十二碳烯基;

4 - 羧基 - 1 - 丁烯基, 5 - 羧基 - 1 - 戊烯基, 6 - 羧基 - 1 - 己 烯基, 7 - 羧基 - 1 - 庚烯基, 8 - 羧基 - 1 - 辛烯基, 4 - 甲基羧基 30 - 1 - 丁烯基, 5 - 甲基羧基 - 1 - 戊烯基, 6 - 甲基羧基 - 1 - 己烯基, 7 - 甲基羧基 - 1 - 庚烯基, 8 - 甲基羧基 - 1 - 辛烯基, 4 - 乙

基羧基 - 1 - 丁烯基, 5 - 乙基羧基 - 1 - 戊烯基, 6 - 乙基羧基 - 1 - 己烯基, 7 - 甲基羧基 - 1 - 庚烯基和 8 - 乙基羧基 - 1 - 辛烯基。

合适的 R^3 的例子为氢和上述 $C_1 - C_6$ - 烷基。

合适的 R^4 的例子为上述 $C_4 - C_{30}$ - 烷基, 它可被 - O -, - S - 或 - CO - 插入, 以及 $C_5 - C_8$ - 环烷基和芳基, 例如萘基, 特别是苯基, 它们可被 1, 2 或 3 个所述的 $C_1 - C_6$ - 烷基或 $C_1 - C_6$ - 烷氧基取代, 如

2 -, 3 - 和 4 - 甲基苯基, 2, 4 -, 3, 5 - 和 2, 6 - 二甲基苯基, 2, 4, 6 - 三甲基苯基, 2 -, 3 - 和 4 - 乙基苯基, 2, 4 -, 3, 5 - 和 2, 6 - 二乙基苯基, 2, 4, 6 - 三乙基苯基, 2 -, 3 - 和 4 - 三丙基苯基, 2, 4 -, 3, 5 - 和 2, 6 - 二丙基苯基, 2, 4, 6 - 三丙基苯基, 2 -, 3 - 和 4 - 异丙基苯基, 2, 4 -, 3, 5 - 和 2, 6 - 二异丙基苯基, 2, 4, 6 - 三异丙基苯基, 2 -, 3 - 和 4 - 丁基苯基, 2, 4 -, 3, 5 - 和 2, 6 - 二丁基苯基, 2, 4, 6 - 三丁基苯基, 2 -, 3 - 和 4 - 异丁基苯基, 2, 4 -, 3, 5 - 和 2, 6 - 二异丁基苯基, 2, 4, 6 - 三异丁基苯基, 2 -, 3 - 和 4 - 仲丁基苯基, 2 -, 3 - 和 4 - 甲氧基苯基, 2, 4 -, 3, 5 - 和 2, 6 - 二甲氧基苯基, 2, 4, 6 - 三甲氧基苯基, 2 -, 3 - 和 4 - 乙氧基苯基, 2, 4 -, 3, 5 - 和 2, 6 - 二乙氧基苯基, 2, 4, 6 - 三乙氧基苯基, 2 -, 3 - 和 4 - 丙氧基苯基, 2, 4 -, 3, 5 - 和 2, 6 - 二丙氧基苯基, 2 -, 3 - 和 4 - 异丙氧基苯基, 2, 4 - 和 2, 6 - 二异丙氧基苯基和 2 -, 3 - 和 4 - 丁氧基苯基。

二酐 I 的新的制备方法为多步骤合成。在步骤 a) 中, 1, 7 - 二溴萘 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸二酐 (II) 与伯胺 III 反应形成相应的 1, 7 - 二溴萘 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸二酰亚胺 IV, 它在步骤 b) 中与 1 - 炔 V (或与不同的 1 - 炔 Va 和 Vb 逐步) 反应形成萘基酰亚胺 VI, 它最后在步骤 c) 中在碱性条件下被水解, 如果需要, 将桥结构 L 中的不饱和键进一步还原后, 形成二酐 I。

新制备方法的原料 1, 7 - 二溴萘 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸二酐 (II) 可将萘 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸二酐在 100 % 重量的硫酸 (单水合物) 中选择性溴化而得到。

有利的制备过程包括首先将萘 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸二酐在硫酸中

搅拌 2 - 16 小时, 然后加热该混合物, 加入卤化催化剂如碘 (优选量为每摩尔酐 30 - 40mmol) 后升至反应温度 (一般为 80 - 90 °C)。这时慢慢地滴入溴 (通常 6 - 10 小时), 每摩尔酐优选地使用 2 - 2.5 摩尔溴 (Br_2)。冷却至室温及用氮气置换未反应的溴后, 加入水, 每次少量, 5 以使硫酸的浓度降低至约 85 - 88 % 重量。

反应混合物中 1, 7 - 二溴茛 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸二酐 (II) 的后处理方法为: 滤出沉淀出的产物, 用 85 - 88 % 重量的硫酸洗涤, 将其在水中搅拌, 再将该混合物过滤, 用水洗涤产物, 然后将其干燥。

新制备方法的步骤 a), 1, 7 - 二溴茛 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸二酐 10 (II) 与伯胺的反应, 在极性非质子溶剂的存在下, 在有或无酰亚胺化催化剂的存在下进行。

该步骤中合适的极性非质子溶剂具体为非质子含氮杂环化合物如吡啶, 嘧啶, 喹啉, 异喹啉, 喹哪啶, N - 甲基哌啶, N - 甲基哌啶酮以及特别是 N - 甲基吡咯烷酮。

15 溶剂的用量本身并不关键, 通常为每 kg (II) 用 5 - 20kg, 优选 10 - 15kg。

合适的酰亚胺化催化剂包括有机和无机酸, 例如甲酸, 乙酸, 丙酸和磷酸, 优选地使用高浓度形式, 以及过渡金属如锌, 铁和铜及镁的有机和无机盐, 例如乙酸锌, 丙酸锌, 氧化锌, 乙酸铁 (II), 氯化铁 (III), 20 硫酸铁 (II), 乙酸铜 (II), 氧化铜 (II) 和乙酸镁。当然, 也可以使用这些催化剂的混合物。

当芳香族胺反应时, 酰亚胺化催化剂的存在是特别合适的, 当脂环族胺反应时, 催化剂的存在也是有利的, 而对于短链脂族胺通常不需要催化剂。

25 基于 (II), 通常需要使用 5 - 80 % 重量的催化剂。对于有机酸, 优选的量为 50 - 80 %, 对于过渡金属盐和镁盐, 该量为 10 - 40 % 重量。

可用于新制备方法的伯胺为在反应条件下稳定的且与茛 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸二酐反应形成在碱性条件下可被水解的酰二亚胺的所有化合物。 30

特别优选的伯胺 III 的例子为十八烷胺, 5 - 壬基胺, 环戊胺, 环己

胺, 环庚胺, 苯胺, 4 - 甲基苯胺, 4 - 乙基苯胺, 4 - 叔丁基苯胺, 3,5 - 二甲基苯胺, 3,5 - 二乙基苯胺和 3,5 - 二叔丁基苯胺。

胺 III 与 (II) 的摩尔比通常为约 2:1 到 4:1, 优选约 2.2:1 到 3:1。

- 5 步骤 a) 通常在 40 - 180 °C 下进行。脂族和环脂族胺的优选反应温度范围是 60 - 100 °C。而芳胺的优选反应温度范围为 120 - 160 °C。

在惰性气体气氛下反应 (如使用氮气) 是有利的。

- 10 新方法的步骤 a) 可在大气压或在高于大气压的压力, 通常, 至多 10 bar 的压力下进行。当使用挥发性胺 (沸点 $\leq$ 约 180 °C) 时, 使用高于大气压的压力特别有利。

反应通常进行 2 - 10 小时, 特别是 4 - 7 小时。

步骤 a) 的具体过程有利地如下:

- 15 将 1,7 - 二溴茱 - 3,4,9,10 - 四羧酸二酐 (II), 溶剂, 以及, 如果使用的话, 催化剂加入反应器, 在室温及搅拌下加入胺 III, 使氮气流过反应器约 15 分钟, 并将反应混合物搅拌加热至反应温度并在该温度下保持约 4 - 7 小时。冷却至室温后, 滤出反应产物, 用脂族醇如甲醇洗涤并干燥。

- 20 当反应在超过大气压的压力下进行, 反应容器为压力容器, 引入各组分后, 在该容器中提供约 1 - 2 巴压力的氮气, 然后将反应系统在反应温度下加热所需的时间后冷却, 然后使反应器减压。

为了进一步纯化, 可将所得 1,7 - 二溴茱 - 3,4,9,10 - 四羧酸二酐亚胺 IV 溶于卤代烃如二氯甲烷, 氯仿或四氯乙烷中, 将该溶液通过硅胶过滤, 并将滤液浓缩至干。如此处理的二酐亚胺 IV 的纯度通常 $> 98\%$, 因而它可直接用于随后的反应中。

- 25 在新制备方法的步骤 b) 中, 在非质子溶剂, 作为催化剂的钨配合物, 作为助催化剂的铜盐, 以及碱的存在下, 1,7 - 二溴茱 - 3,4,9,10 - 四羧酸二酐亚胺 IV 与 1 - 炔 V 反应。

- 30 该步骤中合适的溶剂包括具有至多 10 个碳原子的线性和环状脂族醚, 如乙醚, 二 - 正丙基醚, 二 - 正丁基醚, 1,2 - 二甲氧基乙烷, 1,2 - 二乙氧基乙烷, 二噁烷以及, 特别是, 四氢呋喃。

溶剂的用量本身并不关键, 一般为每 kg 二酐亚胺 IV 用 30 - 100kg,

优选 40 - 60kg 溶剂。

加入的碱同时用作助溶剂。特别适用于这种目的的碱为可与醚混合以及熔点低于室温而沸点高于反应温度的有机含氮碱。

优选的碱为具有至多 15 个碳原子的脂族胺，特别是叔胺如三乙胺，

5 三 - 正丙基胺和三 - 正丁基胺，和环状脂族胺如，特别是，哌啶。

通常每 kg 溶剂加入 0.2 - 1.5kg，优选 0.8 - 1.2kg 碱。

所使用的催化剂为与作为助催化剂的铜 (I) 盐共同使用的钯配合物。

合适的钯配合物的例子为四 (三 - 邻甲基膦) 钯 (0)，[1, 2 -
10 二 (二苯基膦基) 乙烷] 钯 (II) 氯化物，[1, 1' - 二 (二苯基膦基) 二茂铁] 钯 (II) 氯化物，二 (三乙基膦) 钯 (II) 氯化物，二 (三环己基膦) 钯 (II) 氯化物，二 (三苯基膦) 钯 (II) 乙酸盐，(2, 2' - 二吡啶基) 钯 (II) 氯化物以及，特别是，四 (三苯基膦) 钯 (0) 二 (三苯基膦) 钯 (II) 氯化物，二 (乙腈) 钯 (II) 氯化物和二 (苯基膦)
15 钯 (II) 氯化物。

特别合适的铜 (I) 盐的例子是碘化铜 (I) 和溴化铜 (I)。

在各种情况下，基于二酰亚胺 IV，一般使用 2 - 15 mol%，优选 5 - 10 mol% 的钯配合物，一般使用 2 - 20 mol%，优选 7 - 12 mol% 铜 (I) 盐。

20 步骤 b) 的反应温度通常为 20 - 140 °C，尤其 40 - 90 °C。

根据所使用的炔，反应可在大气压下或超过大气压的压力，一般在至多 50 巴 的压力下进行。当使用挥发性炔如乙炔时，使用超过大气压的压力是必要的。

当制备对称的茚基酰亚胺 VI (VI') 时，原料化合物二酰亚胺 IV 和
25 炔 V 的摩尔比一般为 1:2 到 1:5，优选 1:2 到 1:4。

当制备不对称的茚基酰亚胺 VI (VI'') 时，首先是茚骨架上两个溴原子中的一个与炔 Va 反应而被取代，然后第二个溴原子与不同的炔 Vb 反应而被取代，在各种情况下二酰亚胺与炔 V 的摩尔比一般为 1:1 到 1:2，优选 1:1 到 1:1.5。

30 形成对称的茚基酰亚胺 VI' 的反应通常需要进行 1 - 15 小时，特别是 2 - 10 小时。相反地，作为反应中形成不对称的茚基酰亚胺 VI'' 的中

间体的单取代的单溴苄基酰亚胺的制备一般仅需要 15 - 60 分钟，特别是 15 - 30 分钟。随后形成二取代的苄基酰亚胺 VI' 的反应需要的时间与对称的苄基酰亚胺 VI 所述的反应时间相等。

根据所选择的反应条件，新制备方法的步骤 b) 可产生包括作为桥
5 结构 L 的 1,2 - 亚乙炔基或 1,2 - 亚乙烯基的苄基酰亚胺 IV。

为了制备包括不饱和桥结构的苄基酰亚胺 VI，在惰性气体（例如氩气或氮气）中反应是有利的。如果反应时间超过 4 小时和/或反应温度高于 100 °C，炔键将直接被还原成烯键。

通过随后在氢气氛下搅拌反应混合物可得到包括亚乙基基团 L 的苄基酰亚胺 IV。但是使用如氢气与活性炭上的钯催化也可能随后发生不饱和键的按这类还原常见的步骤进行的还原（参见 Larock, Comprehensive Organic Transformations, VCH Publishers New York, 1989, 6 - 17 ; March, Advanced Organic Chemistry, John Wiley and Sons New York, 4th Edition 1992, 775 - 777 ; Journal of
10 Organic Chemistry, Volume 45, 4926 - 4931 (1980))。

制备对称的苄基酰亚胺 VI' 的步骤 b) 的有利的具体的程序如下：

将搅拌的溶剂和碱（尽可能都是无水的）的混合物中的二酰亚胺 IV 的溶液或悬浮液装入反应器中，通过用干燥的氮气反复排气和送气而用氮气饱和该悬浮液，将铜（I）盐，钯配合物和 1 - 炔 V 引入氮气逆流
20 中（挥发性炔烃如乙炔被称量并以气体形式进入密闭的反应器），并将反应混合物在所需的反应温度加热所需的时间（≤ 4h 或 > 4h）。然后，如果需要，引入氢气并将该混合物在反应温度下再搅拌 4 - 8 小时。随后（如果合适使反应器减压后）直接将反应混合物，即无需冷却，强力搅拌下，引入约三倍体积的几乎等重量份的浓盐酸和冰的混合物中，滤
25 出粗产物，用一半浓度的盐酸洗涤，直到洗液无色，然后用水洗涤直到洗液中性，然后干燥。

为了进一步纯化，可将所得苄基 VI 用合适的溶剂例如卤代烃如二氯甲烷，氯仿或四氯乙烷，或环醚如二噁烷或四氢呋喃重结晶，或将其经硅胶短柱层析，这种情况下，根据 R 的官能度，可将上述溶剂或其混合物
30 物用作洗脱剂。

为了制备不对称的苄基酰亚胺 VI''，可优选地按对称的苄基酰亚胺

VI'中已描述的具体程序, 只是首先加入减少量的 1 - 炔 Va, 以及将该混合物在所需反应温度下加热 15 - 30 分钟。然后首先按上述分离单取代单溴茈基酰亚胺 VI, 或者直接与第二种 1 - 炔 Vb 通过在所需反应温度下搅拌 2 - 4 小时或更长时间而反应。

- 5 反应混合物的后处理及随后粗产物的纯化当然可按上面对称的茈基酰亚胺 VI'中所述进行。

按这种方法处理的茈基酰亚胺 VI 通常具有 > 98 % 的纯度, 可直接用于随后的反应。不过, 它们自身也可被用作有价值的颜料和染料。

- 10 新方法的步骤 c), 茈基酰亚胺 VI 水解形成二酐 I, 在极性质子溶剂和碱的存在下进行(如果合适, 在茈基酰亚胺还原后)。

该步骤中特别合适的极性质子溶剂为 C₁ - C₁₀ - 链烷醇如乙醇, 丙醇, 正丁醇, 叔丁醇, 2 - 甲基 - 2 - 丁醇, 正己醇, 正癸醇以及, 优选地, 异丙醇。为了加速水解通常在每毫摩尔茈基酰亚胺 VI 中加入 0.1 - 0.2 mol 水是有利的。

- 15 溶剂的用量本身并不关键, 每 kg 茈基酰亚胺 VI 一般需 50 - 200kg, 优选 60 - 80kg。

特别合适的碱为碱金属氢氧化物, 如氢氧化钠和氢氧化钾, 用量一般为每 kg 茈基酰亚胺 VI 使用 4 - 10kg, 优选 5 - 7kg 碱。

步骤 c) 的反应温度通常为 20 - 140 °C, 优选 40 - 90 °C。

- 20 水解通常需 3 - 10 小时, 特别是 4 - 6 小时。

新制备方法的步骤 c) 的具体程序有利地如下:

- 25 将茈基酰亚胺 VI, 溶剂和碱的混合物在所需反应温度下加热 4 - 6 小时, 并冷却至室温, 将冷却过程中沉淀出的粗产品滤出并用醇如异丙醇或丙醇洗涤, 直到洗涤液无色。为了进一步纯化, 优选地将所得二酐 I 转入 30 - 100 倍量的稀无机酸, 例如 5 - 10 % 重量的盐酸, 短暂沸腾后冷却并过滤, 将产物用水洗至中性并干燥。

使用新的制备方法可以技术简单及经济的工艺得到高产率高纯度(一般 > 95 %) 的 1, 7 - 二取代的茈 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸二酐 I。

- 30 新的二酐 I 可有利地用于着色印刷墨水, 涂料组合物, 特别是日光 - 荧光着色剂, 和塑料, 用作激光染料和制备荧光染料, 聚合物染色剂, 颜料和颜料添加剂的前体。

新的茚基酰亚胺 VI 也可有利地用作高分子有机材料和无机材料上色的颜料和染料, 用作激光染料, 用作供电发光应用的有机材料。

实施例

A) 1,7-二溴茚-3,4,9,10-四羧酸二酐(II)的制备

5 实施例 1

将 292.5g (0.75 mol) 茚-3,4,9,10-四羧酸二酐(纯度 > 98 %) 和 4420 g 100 % 重量的硫酸的混合物在室温下搅拌 12 小时, 然后加入 7 g 碘, 并将其加热至 85 °C。随后在 8 小时内滴加 262.5 g (1.64 mol) 溴。

10 将反应混合物冷却至室温, 用氮气置换过量的溴, 然后, 每次少量, 在 1 小时内加入 670 g 水, 使硫酸的浓度降至 86 % 重量。加入期间, 反应混合物又升至 85 °C: 将其冷却, 并将沉淀出的产物用 G4 玻璃料过滤, 用 3 kg 86 % 重量的硫酸洗涤, 然后在 5l 水中搅拌; 再将混合物过滤, 将产物洗涤至中性并在 120 °C 减压干燥。

15 所得到的 370 g II 为亮红色细晶状粉末, 熔点 > 360 °C, 纯度 > 98%, 相应地产率为 90 %。

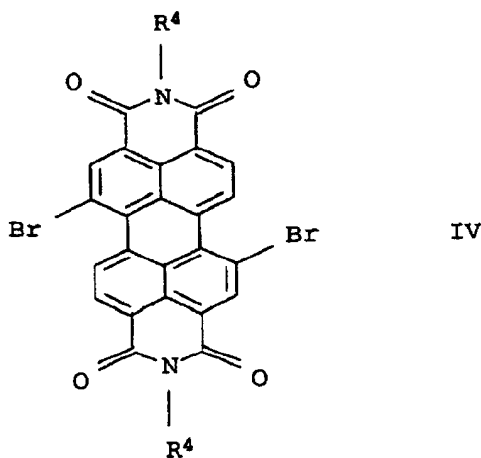
分析数据:

元素分析 (% 重量 计算值/实测值):

20 C: 52.4/52.1; H: 1.1/1.1; O: 17.45/17.4; Br: 29.1/29.4;
IR (KBr): $\nu = 1782 + 1770$ (s, C=O), $1735 + 1723$ (s, C=O) cm^{-1} ;
UV/VIS (H_2SO_4): λ_{max} (ϵ) = 408 (10309), 520 (29410), 554 (43141) nm.

B) 1,7-二溴茚-3,4,9,10-四羧酸二酐亚胺 IV 的制备

25



30

实施例 2 和 3

搅拌下, 首先将 a g 酰亚胺化催化剂 K, 然后每次少量将 381 mmol 伯胺 $R^4 - NH_2$ (III) 加入 69.9 g (127 mmol) 1,7-二溴茱-3,4,9,10-四羧酸二酐(II)(实施例1)在 900 ml N-甲基吡咯烷酮中的混合物中。将反应混合物在氮气氛下加热到反应温度 T °C, 并在该温度下搅拌 6 小时。

冷却至室温后, 将沉淀出的反应产物滤出, 用总量 2ℓ 的甲醇洗涤并在 100 °C 减压干燥。

这些实验的细节和结果收集于表 1。

表 1

实施例	R^4	a g	催化剂 K	T °C	结果			
					产率 [g]/[%]	纯度 [%]	外观	m.p. [°C]
2	环己基	42.8	冰乙酸	85	75.1/83	97	亮红色,微晶	> 360
3	3,5-二甲苯基	17.5	乙酸锌	140	83.8/87	96	品红,结晶	> 360

实施例 2a

为了进一步纯化, 将实施例 2 所得 65.3 g N, N'-二环己基-1,7-二溴茱-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺(IVa)在 800ml 二氯甲烷中搅拌 1 小时, 然后将其通过用其 2/3 容量填充了硅胶的 1ℓ G 4 玻璃料过滤(0.063 - 0.2mm 粒度; 用二氯甲烷洗脱)。

减压蒸发滤液除去二氯甲烷, 得到 58 g 纯度 > 99 % 的橙红色结晶粉末状 IVa。

分析数据:

元素分析(%重量 计算值/实测值):

C: 60.7/60.6; H: 4.0/4.0; N: 3.9/3.9; O: 9.0/9.0;

Br: 22.4/22.3;

IR (KBr): ν = 1698 (s, C=O), 1655 (s, C=O) cm^{-1} ;

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 491 (33962), 526 (50478) nm.

实施例 3a

使用热四氯乙烷作为洗脱剂，按与实施例 2a 相似的方法，将 80 g 实施例 3 得到的 N, N' - 二 (3', 5' - 二甲基苯基) - 1, 7 - 二溴芘 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸二酰亚胺 (IVb) 纯化。

5 得到 75 g 纯度 > 98 % 亮红色结晶粉末状 IVb。

分析数据:

元素分析 (% 重量 计算值/实测值) :

C: 63.5/63.3; H: 3.2/3.2; N: 3.7/3.7; O: 8.5/8.6;

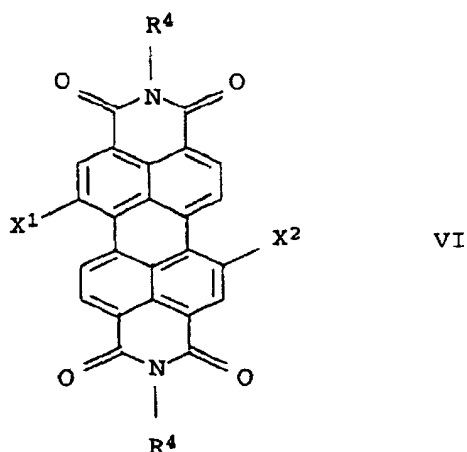
Br: 21.1/21.2;

10 质量 (FD): $m/z = 754$ (M^+ , 100 %);

IR (KBr): $\nu = 1696$ (s, C=O), 1653 (s, C=O) cm^{-1} ;

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 485 (29214), 532 (45100) nm.

C) 1, 7 - 二取代的芘 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸二酰亚胺 VI 的制备



实施例 4 到 10

25 分别将实施例 2a 和 3a 所得的 2.45 mmol 纯化的 1, 7 - 二溴芘 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸二酰亚胺 (IV) 在氮气逆流中, 在搅拌下, 引入 100ml 无水四氢呋喃和 100ml 新蒸过的吡啶 (实施例 4 到 6 和 9 到 10) 或 100ml 三乙胺 (实施例 7 和 8) 的混合物中, 然后连续地加入 45mg (0.23 mmol) 碘化铜 (I), 225mg (0.19 mmol) 四 (三苯基膦)

30 钯 (0) 和 b mg (b' mmol) 1 - 炔 V, 将该混合物在 80 °C (实施例 4 到 6 和 9 到 10) 或 60 °C (实施例 7 和 8) 在氮气氛下加热 t 小时。

将所得黑-紫色（实施例 9 墨绿色）反应混合物冷却至室温，然后引入搅拌着的 600 ml 一半浓度的盐酸中。将沉淀出的反应产物首先用 400ml 一半浓度的盐酸洗涤，然后用水洗至中性，并在 100 °C 减压干燥。

- 5 将粗产物溶于 80ml 二氯甲烷中，并以二氯甲烷作为洗脱剂进行硅胶（0.063 - 0.2mm 粒度）层析（柱 330 × 100mm）。

这些实验的进一步细节及其结果收集于表 2。

表 2

实 施 例	X ¹	X ²	R ⁴	a g	制备二酰 亚胺 IV 的 实施例	b mg	b' mmol	炔 V	t h	结果			
										产率 [g] / [%]	纯度 [%]	外观	软化点 [°C]
4	1-己烯基	≡X ¹	环己基	1.74	2a	508	6	1-己炔	8	0.89/50	> 98	黑紫色无定形物	70
5	1-己炔基	≡X ¹	环己基	1.74	2a	508	6	1-己炔	4	1.05/60	> 98	黑紫色结晶	62
6	5-氧基- 1-戊炔基	≡X ¹	环己基	1.74	2a	560	6	5-己炔腈	4	1.12/62	> 98	黑紫色无定形物	71
7	1-十二碳 炔基	≡X ¹	环己基	1.74	2a	1627	9.8	1-十二碳 腈	10	1.76/81	> 98	黑紫色无定形物	88
8	3-乙酰氧 基-3-甲 基-1-丁 炔基	≡X ¹	环己基	1.74	2a	1236	9.8	2-甲基-3- 丁炔-2-乙 酸酯	10	1.34/68	> 98	暗红色结晶	237
9	1-己炔基	Br	环己基	1.74	2a	288	3.4	1-己炔	0.5	0.98/56	> 98	黑绿色, 有光泽 结晶	225
10	1-己烯基	≡X ¹	3, 5-二 -甲基- 苯基	1.86	3a	508	6	1-己炔	8	1.01/54	> 98	暗红色结晶	122

实施例 4 分析数据:

元素分析 (% 重量 计算值/实测值):

5 C: 80.2/80.0; H: 7.0/7.1; N: 3.9/3.8; O: 8.9/9.1;
质量 (FD): $m/z = 718$ (M^+ , 100 %);
IR (KBr): $\nu = 1696$ (s, C=O), 1650 (s, C=O) cm^{-1} ;
UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 286 (22906), 342 (12569), 398
(10544), 442 (9515), 469 (17094), 540 (12179) nm.

实施例 5 分析数据:

元素分析 (% 重量 计算值/实测值):

10 C: 80.6/79.8; H: 6.5/6.7; N: 3.9/3.8; O: 8.95/9.6;
质量 (FD): $m/z = 714$ (M^+ , 100 %);
IR (KBr): $\nu = 2210$ (w, C $\equiv$ C), 1695 (s, C=O), 1649
(s, C=O) cm^{-1} ;
UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 293 (31542), 403 (15601), 441
(7321), 471 (11359), 538 (26011) nm.

15 实施例 6 分析数据:

元素分析 (% 重量 计算值/实测值):

C: 78.2/77.7; H: 5.5/5.6; N: 7.6/7.5; O: 8.7/9.1;
质量 (FD): $m/z = 736$ (M^+ , 100 %);
IR (KBr): $\nu = 2238$ (m, C $\equiv$ N), 1698 (s, C=O), 1653
(s, C=O) cm^{-1} ;
20 UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 292 (30108), 403 (15831), 442
(6913), 472 (12003), 540 (24631) nm.

实施例 7 分析数据:

元素分析 (% 重量 计算值/实测值):

C: 81.6/81.5; H: 8.0/8.0; N: 3.2/3.2; O: 7.25/7.3;
25 质量 (FD): $m/z = 882$ (M^+ , 100 %);
IR (KBr): $\nu = 2206$ (w, C=C), 1695 (s, C=O), 1650 (s, C=O)
 cm^{-1} ;
UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 285 (17642), 294 (19311), 471
(6729), 505 (12936), 543 (21103) nm.

实施例 8 分析数据:

30 元素分析 (% 重量 计算值/实测值):

C: 74.8/74.6; H: 5.75/5.8; N: 3.5/3.5; O: 15.95/16.1;
质量 (FD): $m/z = 802$ (M^+ , 100%);
IR (KBr): $\nu = 2209$ (w, C=C), 1741 (s, C=O, ester), 1695
(s, C=O), 1650 (s, C=O) cm^{-1} ;
UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 288 (19733), 293 (21004), 473
(6610), 514 (14263), 565 (25317) nm.

5

实施例 9 分析数据:

元素分析 (% 重量 计算值/实测值):

C: 70.7/71.3; H: 5.2/5.3; N: 3.9/4.1;
O: 9.0/8.7; Br: 11.2/10.6;
质量 (FD): $m/z = 712/714$ (M^+ , $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$, 100 %);
IR (KBr): $\nu = 1690$ (s, C=O), 1652 (s, C=O) cm^{-1} ;
UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 448 (11950), 629 (15300) nm.

10

实施例 10 分析数据:

元素分析 (% 重量 计算值/实测值):

C: 81.9/81.7; H: 6.0/6.1; N: 3.7/3.7; O: 8.4/8.5;
质量 (FD): $m/z = 762$ (M^+ , 100 %);
IR (KBr): $\nu = 1694$ (s, C=O), 1649 (s, C=O) cm^{-1} ;
UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 290 (25703), 339 (8112), 401
(10291), 458 (15388), 559 (23900) nm.

15

20

实施例 11

按与上述相似的方法, 使 0.8 g (1.12 mmol) 由实施例 9 制备的 N, N'-二环己基-1-己炔基-7-溴苊-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺与 0.14 g (1.5 mmol) 5-己腈反应 4 小时。

经柱层析纯化后, 以 64 % 的产率, 得到 0.52 g 纯度为 98 %, 软化
点为 83 °C, 黑紫色微晶粉末状 N, N'-二环己基-1-己炔基-7
- (5'-氰基戊炔基) 苊-3,4,9,10-四羧酸二酰亚胺 (X^1 : 1
-己炔基; X^2 : 5-氰基-1-戊炔基)。

25

分析数据:

元素分析 (% 重量 计算值/实测值):

C: 79.4/79.2; H: 6.0/6.1; N: 5.8/5.8; O: 8.8/8.9;
质量 (FD): $m/z = 725$ (M^+ , 100 %);

30

IR (KBr): $\nu = 2236$ (m, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1695 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1650 (s, $\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} ;

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 293 (31542), 403 (15601), 441 (7321), 471 (11359), 538 (26011) nm.

5 实施例 12

将实施例 4 得到的 1.0 g (1.4 mmol) N, N' -二环己基-1,7-二己烯基芘-3,4,9,10-四羧酸二酐亚胺溶于 150 ml 甲醇中, 将 0.5 g 商品氢化催化剂 (5% 活性炭上的钨) 加入, 在 1 巴的氢气压下在室温下氢化该混合物。

10 滤除催化剂及蒸发溶剂后, 以 91% 的产率, 得到 0.92 g 软化点在 112°C , 暗红色无定形粉末状 N, N' -二环己基-1,7-二己基芘-3,4,9,10-四羧酸二酐亚胺 ($\text{X}^1 = \text{X}^2 = \text{己基}$)。

分析数据:

元素分析 (% 重量 计算值/实测值):

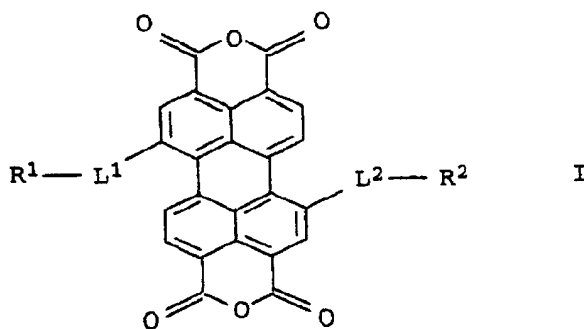
15 C: $79.75/79.7$; H: $7.55/7.5$; N: $3.85/3.8$; O: $8.85/8.9$;

质量 (FD): $m/z = 722$ (M^+ , 100%);

IR (KBr): $\nu = 1695$ (s, $\text{C}=\text{O}$), 1650 (s, $\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} ;

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 278 (19712), 339 (11823), 398 (7210), 463 (8132), 510 (20101), 554 (29300) nm.

20 D) 1,7-二取代芘-3,4,9,10-四羧酸二酐 I 的制备



实施例 13

30 将 10 g 实施例 4 制备的 N, N' -二环己基-1,7-二己烯基芘-3,4,9,10-四羧酸二酐亚胺, 1 l 异丙醇, 65 g 氢氧化钾和 26 g 水回流 5 小时。

冷却至室温后，将沉淀出的反应产物滤出，用异丙醇洗涤至洗液无色，然后将其引入搅拌着的 1ℓ 10 % 重量的盐酸，短暂加热煮沸。冷却至室温后，再将产物滤出，用水洗至中性并在 100 ℃ 减压干燥。该实验中以 88 % 的产率，得到 6.8g 纯度 > 98 %（使用 UV/VIS 光谱和以三氯乙酸/甲苯作为流动相的硅胶半定量薄层层析检测），熔点 > 360 ℃，暗红色无定形粉末状 1,7 - 二己烯基茱 - 3,4,9,10 - 四羧酸二酐（ $L^1 = L^2 = 1,2 - \text{亚乙基}$ ， $R^1 = R^2 = \text{正 - 丁基}$ ）。

实施例 14

按与实施例 13 相似的方法，使 10g 由实施例 10 制备的 N,N' - 二（3',5' - 二甲基苯基） - 1,7 - 二己烯基茱 - 3,4,9,10 - 四羧酸二酐亚胺反应。

该实验以 85 % 的产率得到 6.2g 质量与实施例 13 相同的 1,7 - 二己烯基茱 - 3,4,9,10 - 四羧酸二酐。

实施例 13 和 14 的分析数据：

元素分析（% 重量 计算值/实测值）：

C: 77.7/77.6; H: 5.1/5.1; O: 17.2/17.3;

IR (KBr): $\nu = 1769$ (s, C=O), 1722 (s, C=O) cm^{-1} ;

UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 399 (12732), 532 (46311) nm.