

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D405/04

C09B 7/08 C09D 7/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99812513. X

[43] 公开日 2001 年 11 月 28 日

[11] 公开号 CN 1324355A

[22] 申请日 1999.10.11 [21] 申请号 99812513. X

[30] 优先权

[32] 1998.10.22 [33] CH [31] 2138/1998

[86] 国际申请 PCT/EP99/07593 1999.10.11

[87] 国际公布 WO00/24736 德 2000.5.4

[85] 进入国家阶段日期 2001.4.23

[71] 申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 P·尼斯瓦德巴 J·杨德克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

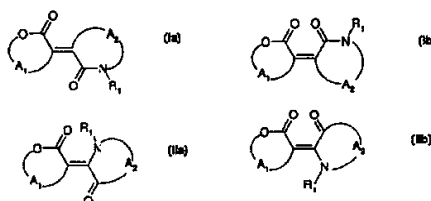
代理人 张元忠 邵红

权利要求书 7 页 说明书 30 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮

[57] 摘要

结构式为反式-(I a)和顺式-(I b)和结构式为反式-(II a)和顺式-(II b)的氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮,其中 A₁和 A₂独立代表未被取代的或一到四取代的邻位-C₆-C₁₈的芳基,并且 R₁代表氢或有机基团,条件是如果 R₁代表氢并且 A₂代表 1,2-亚苯基, A₁不代表 9,10-蒽醌-1,2-亚基,4-氯-3,5-二甲基,1,2-亚苯基或 3,5-二甲基-1,2-亚苯基。本发明还涉及所述化合物的制备方法和应用。

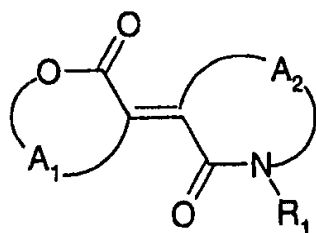


ISSN 1008-4274

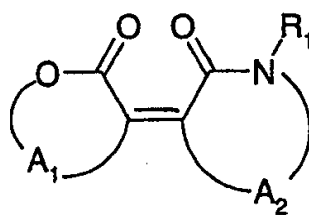
知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 式反式-(Ia)和顺式-(Ib)

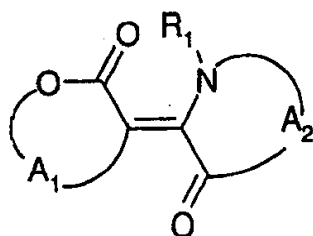


反式-(Ia)

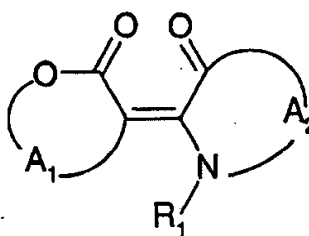


顺式-(Ib)

及式反式-(IIa)和顺式-(IIb)的氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮



反式-(IIa)



顺式-(IIb)

5 其中

A₁和A₂各自独立为未被取代的或单取代到四取代的邻位-C₆-C₁₈亚芳基, 并且

R₁代表氢, C₁-C₂₅烷基, C₅-C₁₂环烷基, C₆-C₂₄芳基, 杂芳基, -(CH₂)_n-COR₂或-(CH₂)_m-OR₃,

10 其中 R₂代表羟基, -OX, 未取代的或被羟基, -OX或氨基单或多取代的 C₁-C₂₅烷氧基, C₁-C₂₅烷基氨基或 C₁-C₂₅二烷基氨基, 二-(C₆-C₂₄芳基)氨基, C₁-C₁₂烷基, C₂-C₂₄烯基,

以及

X为阳离子, 以及

15 R₃代表氢或-CO-(C₁-C₂₅烷基), 以及

n和m各自独立代表0到6之间的整数, 以及

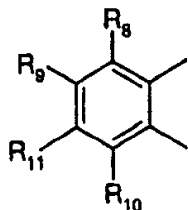
C-C单键也可被一个相应的醚键单元, C-O-C代替,

条件为: 若 R₁代表氢且 A₂代表 1,2-亚苯基, A₁不代表 9,10-蒽醌-1,2-亚基, 4-氯-3,5-二甲基-1,2-亚苯基或 3,5-二甲基-1,2-亚苯基。

20 2. 按权利要求 1 的氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮, 其特征是 A₁和/或 A₂代表取代的或未取代的 1,2-亚苯基, 1,2-亚萘基, 2,3-亚萘

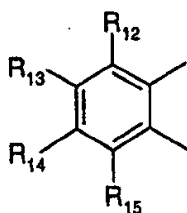
基, 1, 2-亚菲基, 2, 3-亚菲基, 3, 4-亚菲基, 9, 10-亚菲基, 1, 2-蒽基, 2, 3-蒽基, 1, 2-亚蒽醌基或 2, 3-亚蒽醌基。

3. 按权利要求 1 或 2 的氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮, 其特征是 A_1 代表



5

A_2 代表



其中

$R_8, R_9, R_{11}, R_{10}, R_{12}, R_{13}, R_{14}$ 和 R_{15} 各自独立为氢, 卤素, 氰基, $-\text{NO}_2$, $-\text{R}_{18}$, $-\text{NR}_{17}\text{R}_{18}$, $-\text{NR}_{19}\text{COR}_{17}$, $-\text{NR}_{19}\text{COOR}_{17}$, $-\text{N}=\text{CR}_{17}\text{R}_{18}$, $-\text{CONR}_{19}\text{R}_{20}$, $-\text{OR}_{17}$, $-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{COOX}$, $-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{COOH}$, $-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{17}$, $-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{COOR}_{17}$, $-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{CONR}_{19}\text{R}_{20}$, $-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{OR}_{17}$, $-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{17}$, $-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{OR}_{17}$, $-\text{COOR}_{17}$, $-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{COOR}_{17}$, $-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{CONR}_{19}\text{R}_{20}$, $-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{COOX}$, $-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{COOH}$, $-\text{COOX}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SR}_{17}$, $-\text{SOR}_{17}$, $-\text{SO}_2\text{R}_{17}$, $-\text{SO}_2\text{NR}_{19}\text{R}_{20}$, $-\text{SO}_3\text{R}_{17}$, SO_3H 或 SO_3X

其中

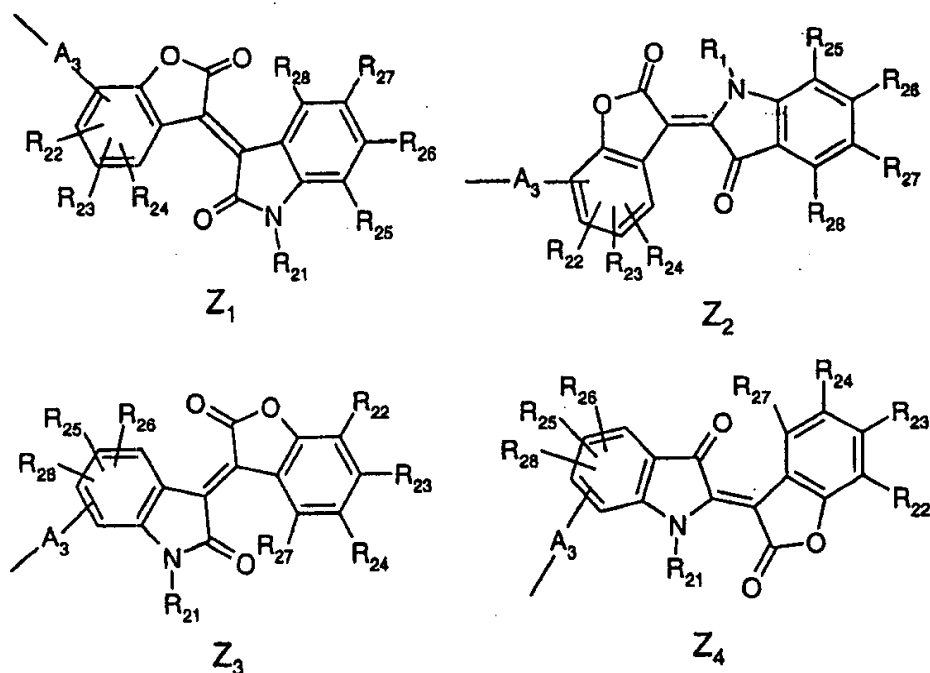
R_{17}, R_{18}, R_{19} 和 R_{20} 各自独立代表氢或 R_{16} , 以及 R_{16} 代表未取代的或被卤素, 羟基, 氨基, 氧代, 羧基, 氰基, $-\text{COOR}_{18}$ 或 $-\text{COOX}$ 单取代或多取代的 C_1-C_{25} 烷基, C_5-C_{12} 环烷基或 C_2-C_{24} 烯基, 若该烷基多于 2 个碳原子和该烯基多于 3 个碳原子, 该基团可以是未被间隔的或被 O, S 或 N- $(\text{C}_1-\text{C}_{25}$ 烷基), N- $(\text{C}_2-\text{C}_{24}$ 烯基) 一次或多次间隔的, 或 R_{16} 代表未取代的或被下列基团单取代或多取代的 C_6-C_{18} 芳基, C_7-C_{18} 芳烷基或杂芳基, 取代基为: 卤素, 硝基, 氰基, $-\text{OR}_{18}$, $-\text{SR}_{18}$, $-\text{NR}_{19}\text{R}_{20}$, $-\text{CONR}_{19}\text{R}_{20}$, $-\text{COOR}_{18}$, $-\text{COOX}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_2\text{R}_{18}$, $-\text{SO}_2\text{NR}_{19}\text{R}_{20}$, $-\text{SO}_3\text{R}_{18}$, $-\text{SO}_3\text{X}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NR}_{19}\text{COR}_{18}$ 或 $-\text{NR}_{19}\text{COOR}_{18}$,

或者

R_{19} 和 R_{20} 与跟它们相连的氮原子一起代表未被取代的或被 $C_1 - C_4$ 烷基单一到四取代的吡咯烷基, 哌啶基, 哌嗪基或吗啉基, 或代表呋唑基, 吩噻嗪基或吩噻嗪基,

这里任选 R_8 和 R_9 , R_9 和 R_{11} , R_{11} 和 R_{10} 以及 R_{12} 和 R_{13} , R_{13} 和 R_{14} 或 R_{14} 和 R_{15} 各组可进一步形成取代的或未取代的 5- 或 6- 元环。

4. 按权利要求 3 的氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮, 其特征是基团 R_8 , R_9 , R_{11} , R_{10} , R_{12} , R_{13} , R_{14} 和 R_{15} 中至少有一个是选自 Z_1 , Z_2 , Z_3 和 Z_4 的基团,



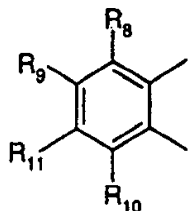
其中

10 R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} , R_{27} 和 R_{28} 各自独立为氢, 卤素, 氰基, $-\text{NO}_2$, $-\text{R}_{16}$, $-\text{NR}_{17}\text{R}_{18}$, $-\text{NR}_{19}\text{COR}_{17}$, $-\text{NR}_{19}\text{COOR}_{17}$, $-\text{N}=\text{CR}_{17}\text{R}_{18}$, $-\text{CONR}_{19}\text{R}_{20}$, $-\text{OR}_{17}$, $-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{COOX}$, $-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{COOH}$, $-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{17}$, $-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{COOR}_{17}$, $-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{CONR}_{19}\text{R}_{20}$, $-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{OR}_{17}$, $-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{17}$, $-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{OR}_{17}$, $-\text{COOR}_{17}$, $-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{COOR}_{17}$, $-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{CONR}_{19}\text{R}_{20}$, $-(\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-亚烷基})-\text{COOX}$, $-\text{COOX}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SR}_{17}$, $-\text{SOR}_{17}$, $-\text{SO}_2\text{R}_{17}$, $-\text{SO}_2\text{NR}_{19}\text{R}_{20}$,

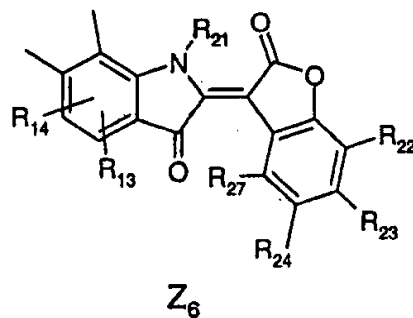
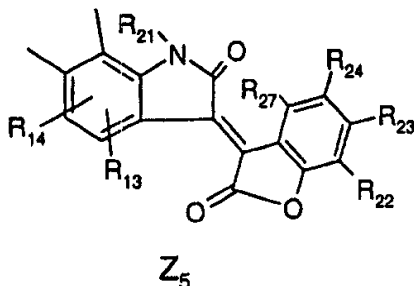
$-\text{SO}_3\text{R}_{17}$ 或 SO_3X , SO_3H , 此处, 基团 R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} 与上述定义相同, 并且 R_{21} 与 R_1 无关, 但含义与 R_1 相同, 以及 A_3 为单键, 或者未被取代或者被 $\text{C}_1 - \text{C}_{25}$ 烷基, $\text{C}_6 - \text{C}_{24}$ 芳基, 卤素, 羟基, $-\text{OX}$, 氧代, 氰基, $-\text{COOR}_6$, $-\text{COOX}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{R}_6$, $-\text{SO}_3\text{X}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ 取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{24}$ 亚烷基或

$C_5 - C_{12}$ 亚环烷基；或 $-OOC-(C_1 - C_{24}$ 亚烷基) $-COO-$ ， $-COO-(C_1 - C_{24}$ 亚烷基) $-OOC-$ ， $-NR_{19}CO-(C_1 - C_{24}$ 亚烷基) $-CONR_{19}-$ ， $-CONR_{19}-(C_1 - C_{24}$ 亚烷基) $-NR_{19}CO-$ ； $C_6 - C_{24}$ 亚芳基或亚杂芳基。

5 按权利要求 1 或 2 的氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮，其特征是 A_1 代表

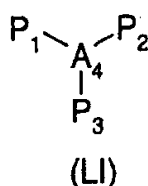


此处， R_8 ， R_9 ， R_{11} 和 R_{10} 与权利要求 3 中含义相同，并且 A_2 代表 Z_5 或 Z_6 的二价基团



此处， R_{13} ， R_{14} ， R_{21} ， R_{22} ， R_{23} ， R_{24} 和 R_{27} 与权利要求 4 中含义相同。

6. 按权利要求 1 的氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮，其特征是其代表式 (LI) 的化合物

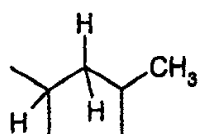


其中

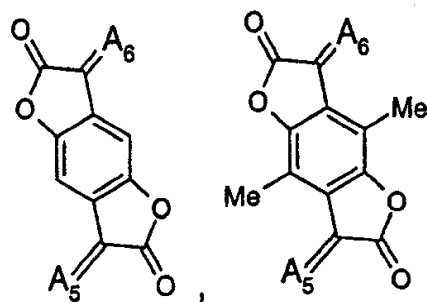
P_1 ， P_2 ， P_3 各自独立代表选自按权利要求 4 中的 Z_1 ， Z_2 ， Z_3 和 Z_4 的基团，并且

A_4 代表三价基团。

15 7. 按权利要求 6 的氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮 (LI)，其特征是三价基团代表

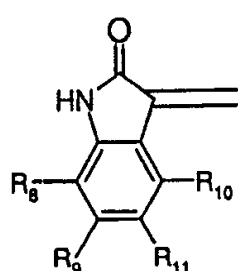


8. 按权利要求 1 或 3 的氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮的顺式和反式双-苯并呋喃酮衍生物, 其特征是它们代表下式化合物

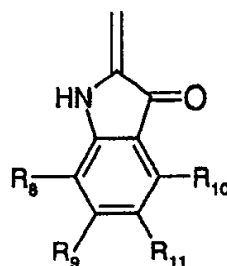


其中

- 5 A_5 和 A_6 各自独立代表各两个氢, 条件是它们不同时都代表两个氢; 此外, 它们各自独立代表取代的或未取代的靛红基团。

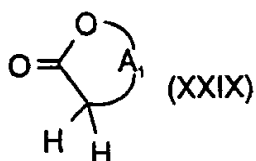


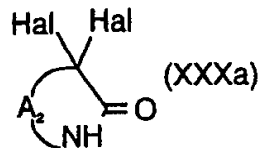
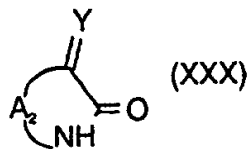
或 3-吡啶基



9. 一种组合物, 该组合物包含至少一种按权利要求 1 到 8 之一的氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮。

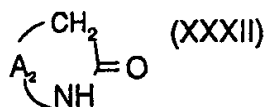
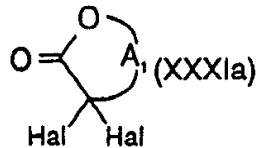
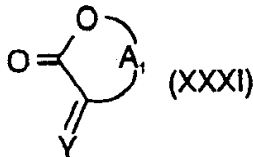
10. 合成按权利要求 1 的式反式 - (Ia) 和顺式 - (Ib) 的氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮的方法, 该合成方法是在酸性或碱性催化剂存在下, 苯并呋喃酮或双-苯丙呋喃酮衍生物与靛红衍生物反应, 其特征是式 (XXIX) 的化合物与式 (XXX) 或 (XXXa) 的化合物反应





式 (XXIX) 中 A_1 与权利要求 1 中的含义相同, 式 (XXX) 或 (XXXa) 中的 Y 代表 O, S, NH, N-(C₁-C₂₄ 烷基), N-(C₅-C₁₈ 芳基) 或 N-(C₇-C₂₈ 芳烷基) 并且 Hal 代表卤素, A_2 与权利要求 1 中的含义相同。

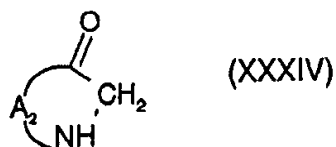
- 5 11. 合成权利要求 1 中式反式-(Ia) 和顺式-(Ib) 的氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮的方法, 该方法是在酸性或碱性催化剂存在下, 苯并呋喃酮或双-苯并呋喃酮衍生物与羟吡啶衍生物反应, 其特征是式 (XXXI) 或式 (XXXIa) 的化合物与式 (XXXII) 化合物反应,



- 10 式 (XXXI) 和式 (XXXIa) 中 A_1 与权利要求 1 中含义相同, Y 和 Hal 与权利要求 10 中含义相同,

式 (XXXII) 中 A_2 与权利要求 1 中含义相同。

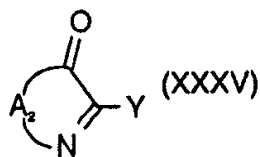
- 15 12. 合成权利要求 1 中式反式-(IIa) 和顺式-(IIb) 化合物的方法, 该方法是通过在酸或碱存在下, 苯并呋喃酮或双-苯并呋喃酮衍生物与 3-吡啶酚衍生物反应, 其特征是式 (XXXI) 或式 (XXXIa) 化合物与式 (XXXIV) 化合物反应:



式 (XXXIV) 中 A_2 与权利要求 1 中所给含义相同。

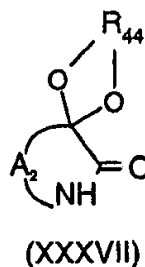
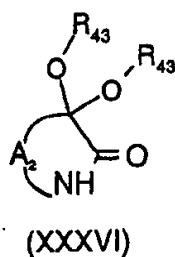
- 20 13. 合成权利要求 1 中式反式-(Ia), 反式-(IIa) 或顺式-(Ib), 顺式-(IIb) 化合物的方法, 该方法是通过在酸或碱存在下, 苯并呋喃酮或双-苯并呋喃酮与 3-吡啶酚或靛红衍生物反应, 其特征是按权利要求 11 的式 (XXXI) 或 (XXXIa) 化合物与

(a) 式 (XXXV) 的亚胺反应



其中 A_2 和 Y 与权利要求 1 和 10 中给定含义相同, 或者与

(b) 式 (XXXVI) 或 (XXXVII) 的缩酮反应



其中

5 R_{43} 为 $C_1 - C_6$ 烷基, R_{44} 为未取代的或取代的二价 $C_1 - C_6$ 亚烷基。

10 14. 氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮的应用, 氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮是指按权利要求 1 到 7 之一的或按权利要求 10 到 13 的方法合成的化合物以及按权利要求 9 的组合物, 用于有机或无机材料染色, 尤其是制造油墨或用于漆, 印刷油墨, 矿物油, 润滑脂或蜡, 染色的合成材料, 非冲击打印材料, 滤色剂, 化妆品, 墨粉或用于木材媒染剂染色。

说明书

氧代苯并呋喃亚基-二氢吲哚酮

5 本发明涉及氧代苯并呋喃亚基-二氢吲哚酮和其制备方法和应用。

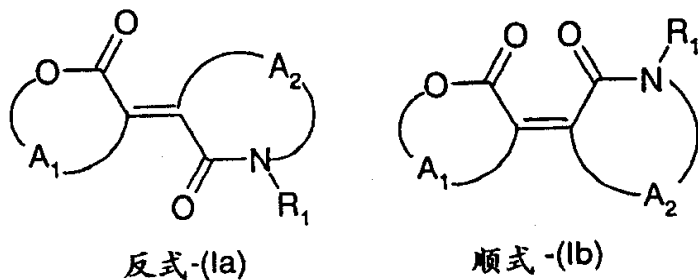
在 Bull. Soc. Chim. Fr. (1942), 第 801 - 804 页描述了反式-3-(2-氧代苯并呋喃-3-亚基)-1, 3-二氢吲哚-2-酮 (邻苯二甲酰-6, 7-苯并呋喃-2 和靛红的反应产物) 和反式-2-(2-氧代苯并呋喃-3-亚基)-1, 2-二氢吲哚-3-酮 (邻苯二甲酰-6, 7-苯并呋喃-2 和 α -靛红缩苯胺反应的产物)。

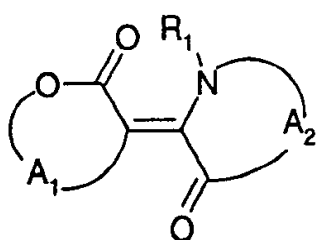
10 在 Chem. Ber., Band 54, (1921), 第 1213-1220 页描述了两种 2-(2-氧代苯并呋喃-3-亚基)-1, 2-二氢吲哚-3-酮: 一种是 4, 6-二甲基苯并呋喃二酮和 3-羟基吲哚缩合的产物, 另一种是 5-氯-4, 6-二甲基苯并呋喃二酮和 3-羟基吲哚的缩合产物。

15 这些已知方法的缺点在于对大量和商业应用其制备成本太高, 太昂贵。

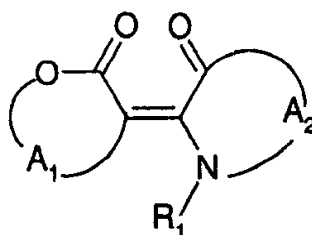
因此本发明的任务是制备其它的氧代苯并呋喃亚基-二氢吲哚酮, 尤其是这些化合物应适合于用作染料或荧光剂, 特别是适合于有机或无机, 高分子或小分子材料, 特别是高分子有机材料染色。此外, 20 本发明的任务在于找到一种经济的方法制备氧代苯并呋喃亚基-二氢吲哚酮。

因此发现了式反式-(1a) 和顺式-(1b) 以及式反式-(IIa) 和顺式-(IIb) 的氧代苯并呋喃-二氢吲哚酮,





反式-(IIa)



顺式-(IIb)

其中

A_1 和 A_2 各自独立为未被取代的或一到四取代的邻位- C_6-C_{18} 的亚芳基, 并且

R_1 为氢, C_1-C_{25} 烷基, C_5-C_{12} 环烷基, C_6-C_{24} 芳基, 杂芳基, -
5 $(CH_2)_n-COR_2$ 或 $-(CH_2)_m-OR_3$,

其中 R_2 为羟基, $-OX$, 未取代的或被羟基, $-OX$ 或氨基一或多取代的 C_1-C_{25} 烷氧基, C_1-C_{25} 烷基氨基或 C_1-C_{25} 二烷基氨基, 二- $(C_6-C_{24}$ 芳基)氨基, C_1-C_{12} 烷基, C_2-C_{24} 烯基并且

X 为阳离子, 以及

10 R_3 为氢或 $-CO-(C_1-C_{25}$ 烷基), 以及

n 和 m 各自独立为 0 到 6 的整数, 以及

$C-C$ 单键也可被一个相应的醚键单元, $C-O-C$ 代替,

条件为: 如果 R_1 为氢并且 A_2 为 1,2-亚苯基, A_1 不能是 9,10-蒽醌-1,2-亚基, 4-氯-3,5-二甲基-1,2-亚苯基或 3,5-二甲基-1,2-亚苯基。
15

此外发现了改进的方法制备氧代苯并咪唑亚基-二氢吡啶酮和这些方法的应用。

本发明中的 X 代表碱金属阳离子, 如锂离子, 钠离子, 钾离子, 碱土金属阳离子, 如镁离子, 钙离子, 锶离子, 或代表铜离子, 锌离子或铝离子, 或者代表季铵离子, 如 $[NR_4R_5R_6R_7]^+$, 其中
20

R_4 和 R_5 各自独立代表氢, C_1-C_{25} 烷基, C_6-C_{18} 芳基或 C_7-C_{28} 芳烷基, 以及

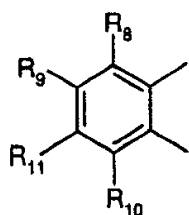
R_6 和 R_7 各自独立代表氢, C_6-C_{18} 芳基, C_7-C_{18} 芳烷基, 未取代的或被卤素、羟基或 C_1-C_{12} 烷氧基单一或多取代的 C_1-C_{25} 烷基或者 C_2-C_{24} 烯基, 或者 R_6 和 R_7 与跟它们相连的 N 一起代表未被取代的或被
25 C_1-C_4 烷基单一到四取代的吡咯烷基, 哌啶基, 哌嗪基或吗啉基, 吡

唑基, 吩噻基或吩噻嗪基。

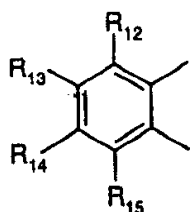
一种优选的结构形式是 A_1 和 A_2 各自独立代表邻- $C_6 - C_{18}$ 亚芳基, 例如可以是未被取代的或被取代的 1,2-亚苯基, 1,2-亚萘基, 2,3-亚萘基, 1,2-亚菲基, 2,3-亚菲基, 3,4-亚菲基, 9,10-亚菲基, 1,2-蒽基, 2,3-蒽基或 1,2-亚蒽醌基, 2,3-亚蒽醌基。

作为邻- $C_6 - C_{18}$ 亚芳基的取代基可考虑的有二价基团, 如 1,3-丁二烯-1,4-亚基或 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}-$, 或者非稠合 (ankondensierte) 取代的或未取代的五元或六元环, 以及需要时其它的取代基 (见后面):

一种特别优选的结构形式是 A_1 代表



并且 A_2 代表



此处 $R_8, R_9, R_{11}, R_{10}, R_{12}, R_{13}, R_{14}$ 和 R_{15} 各自独立为氢, 卤素, 氨基, $-\text{NO}_2$, $-\text{R}_{16}$, $-\text{NR}_{17}\text{R}_{18}$, $-\text{NR}_{19}\text{COR}_{17}$, $-\text{NR}_{19}\text{COOR}_{17}$, $-\text{N}=\text{CR}_{17}\text{R}_{18}$, $-\text{CONR}_{19}\text{R}_{20}$, $-\text{OR}_{17}$, $-\text{O}-(\text{C}_1 - \text{C}_{12} \text{ 亚烷基})-\text{COOX}$, $-\text{O}-(\text{C}_1 - \text{C}_{12} \text{ 亚烷基})-\text{COOH}$, $-\text{O}-(\text{C}_1 - \text{C}_{12} \text{ 亚烷基})-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{17}$, $-\text{O}-(\text{C}_1 - \text{C}_{12} \text{ 亚烷基})-\text{COOR}_{17}$, $-\text{O}-(\text{C}_1 - \text{C}_{12} \text{ 亚烷基})-\text{CONR}_{19}\text{R}_{20}$, $-\text{O}-(\text{C}_1 - \text{C}_{12} \text{ 亚烷基})-\text{OR}_{17}$, $-(\text{C}_1 - \text{C}_{12} \text{ 亚烷基})-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{17}$, $-(\text{C}_1 - \text{C}_{12} \text{ 亚烷基})-\text{OR}_{17}$, $-\text{COOR}_{17}$, $-(\text{C}_1 - \text{C}_{12} \text{ 亚烷基})-\text{COOR}_{17}$, $-(\text{C}_1 - \text{C}_{12} \text{ 亚烷基})-\text{CONR}_{19}\text{R}_{20}$, $-(\text{C}_1 - \text{C}_{12} \text{ 亚烷基})-\text{COOX}$, $-(\text{C}_1 - \text{C}_{12} \text{ 亚烷基})-\text{COOH}$, $-\text{COOX}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SR}_{17}$, $-\text{SOR}_{17}$, $-\text{SO}_2\text{R}_{17}$, $-\text{SO}_2\text{NR}_{19}\text{R}_{20}$, $-\text{SO}_3\text{R}_{17}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ 或者 SO_3X ,

其中

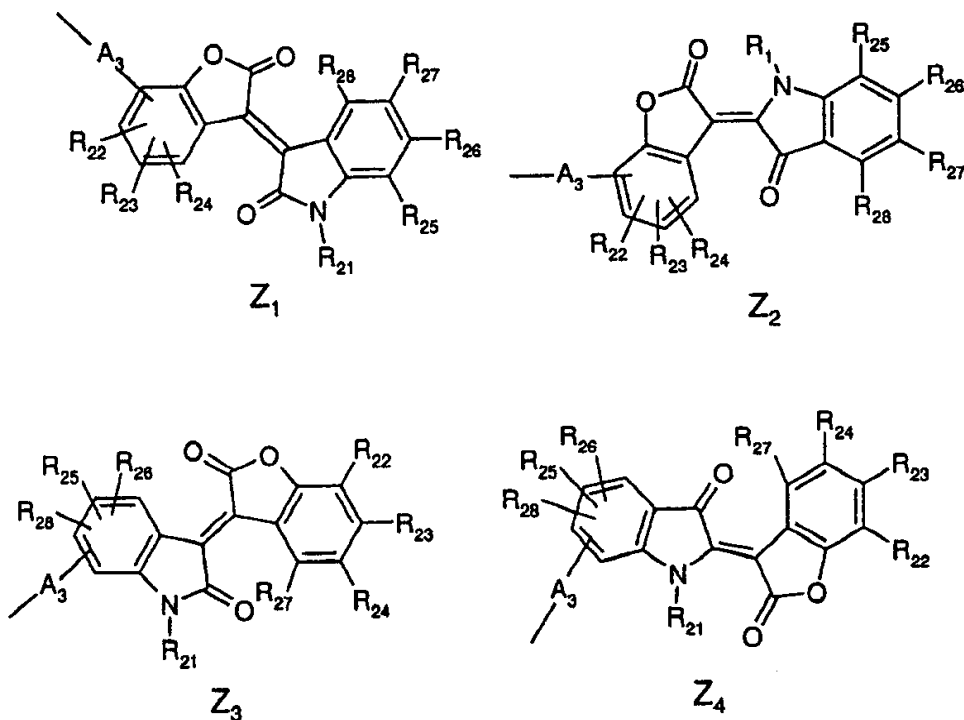
$\text{R}_{17}, \text{R}_{18}, \text{R}_{19}$ 和 R_{20} 各自独立代表氢或 R_{16} , 以及 R_{16} 代表未被取代的或被一个或多个卤素, 羟基, 氨基, 氧代, 羧基, 氨基, $-\text{COOR}_{18}$ 或 $-\text{COOX}$ 取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{25}$ 烷基, $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$ 环烷基或 $\text{C}_2 - \text{C}_{24}$

烯基, 如果该烷基是多于两个碳原子和该烯基是多于 3 个碳原子的基团, 它们可以是连续的或者可被 O, S 或 N-(C₁-C₂₅ 烷基), N-(C₂-C₂₄ 烯基) 一次或多次间隔开, 或者 R₁₆ 代表未取代的或被下列基团单取代或多取代的 C₆-C₁₈ 芳基, C₇-C₁₈ 芳烷基或者杂芳基, 取代基为: 卤素, 硝基, 氰基, -OR₁₈, -SR₁₈, -NR₁₉R₂₀, -CONR₁₉R₂₀, -COOR₁₈, -COOX, -COOH, -SO₂R₁₈, -SO₂NR₁₉R₂₀, -SO₃R₁₈, -SO₃X, -SO₃H, -NR₁₉COR₁₈ 或 -NR₁₉COOR₁₈.

或者 R₁₉ 和 R₂₀ 与和它们相连的氮原子一起代表未被代的或被 C₁-C₄ 烷基单取代到四取代的吡咯烷基, 哌啶基, 哌嗪基或吗啉基, 或者代表呋唑基, 吩噻嗪基或吩噻嗪基,

这里, 任选地 R₈ 和 R₉, R₉ 和 R₁₁, R₁₁ 和 R₁₀ 以及 R₁₂ 和 R₁₃, R₁₃ 和 R₁₄ 或 R₁₄ 和 R₁₅ 中每一对都可能另外形成取代的或未取代的五元-或六元环。

另外一个特别优选的结构形式中至少取代基 R₈, R₉, R₁₁, R₁₀, R₁₂, R₁₃, R₁₄ 和 R₁₅ 其中之一代表由基团 Z₁, Z₂, Z₃ 和 Z₄ 组成的基团组中选出的基团。



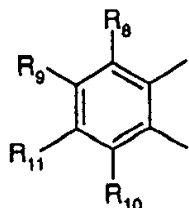
其中

R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇ 和 R₂₈ 各自独立为氢, 卤素, 氰基, -

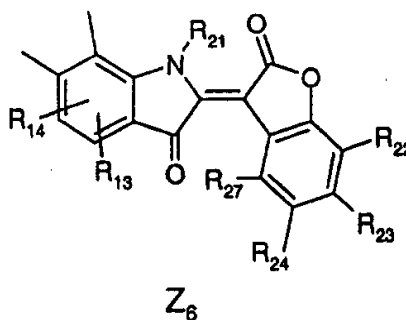
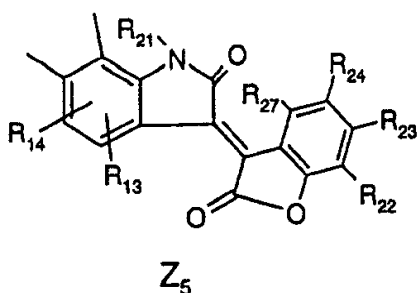
-R₁₆, -NR₁₇R₁₈, -NR₁₉COR₁₇, -NR₁₉COOR₁₇, -N=CR₁₇R₁₈,
 -CONR₁₉R₂₀, -OR₁₇, -O-(C₁-C₁₂-亚烷基)-COOX, -O-(C₁-C₁₂-亚烷基)-COOH, -O-(C₁-C₁₂-
 亚烷基)-O-CO-R₁₇, -O-(C₁-C₁₂-亚烷基)-COOR₁₇, -O-(C₁-C₁₂-亚烷基)-CONR₁₉R₂₀, -O-(C₁-
 C₁₂-亚烷基)-OR₁₇, -(C₁-C₁₂-亚烷基)-O-CO-R₁₇, -(C₁-C₁₂-亚烷基)-OR₁₇, -COOR₁₇, -(C₁-C₁₂-
 亚烷基)-COOR₁₇, -(C₁-C₁₂-亚烷基)-CONR₁₉R₂₀, -(C₁-C₁₂-亚烷基)-COOX, -COOX, -COOH, -
 SR₁₇, -SOR₁₇, -SO₂R₁₇, -SO₂NR₁₉R₂₀, -SO₃R₁₇

或 SO₃X, SO₃H, 此处基团 R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀ 与上面定义相同, 并且 R₂₁
 独立于 R₁, 但其定义与 R₁ 相同, 以及 A₃ 为单键, 或未被取代的或被 C₁-
 C₂₅ 烷基, C₆-C₂₄ 芳基, 卤素, 羟基, -OX, 氧代, 氰基, -COOR₆, -
 COOX, -COOH, -SO₃R₆, -SO₃X, -SO₃H 单取代或多取代的 C₁-C₂₄ 亚烷基或
 5 C₅-C₁₂ 亚环烷基; 或者 -OOC-(C₁-C₂₄ 亚烷基)-COO-, -COO-(C₁-C₂₄ 亚
 烷基)-OOC-, -NR₁₉CO-(C₁-C₂₄ 亚烷基)-CONR₁₉-, CONR₁₉-(C₁-C₂₄ 亚烷
 基)-NR₁₉CO-; C₆-C₂₄ 亚芳基或亚杂芳基。

另外一个特别优选的结构形式涉及氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶
 酮, 其中 A₁ 代表

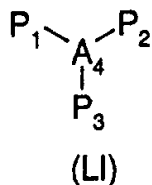


10 其中 R₈, R₉, R₁₁ 和 R₁₀ 与上述定义相同, 并且
 A₂ 代表 Z₅ 或 Z₆ 的二价基团



此处 R₁₃, R₁₄, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄ 和 R₂₇ 与上述的定义相同。

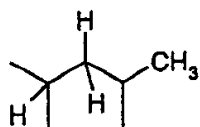
另外一个优选的结构形式涉及式 (LI) 的氧代苯并呋喃亚基-二
 氢吡啶酮



其中

P_1 , P_2 , P_3 各自独立代表从基团 Z_1 , Z_2 , Z_3 和 Z_4 中选取的基团, 以及

A_4 代表三价基团, 优选的是



5 本发明化合物可以不同的结晶变体存在。

烷基, 烯基或亚烷基可以是直链的, 支链的, 单环的或多环的。优选的是 $C_1 - C_{25}$ 烷基, $C_2 - C_{24}$ 烯基或 $C_1 - C_{24}$ 亚烷基。

这儿, $C_1 - C_{25}$ 烷基例如非常特别优选的为 $C_1 - C_4$ 烷基, 如甲基, 乙基, 正-丙基, 异丙基, 正-丁基, 仲-丁基, 异-丁基, 叔丁基, 特别优选的是 $C_1 - C_6$ 烷基, 该烷基具有 $C_1 - C_4$ 烷基的所述定义并且还代表正-戊基, 2-戊基, 3-戊基, 2,2-二甲基丙基, 正-己基, 以及优选的是 $C_1 - C_8$ 烷基, 该烷基具有 $C_1 - C_6$ 烷基的所述定义并且还代表如正-辛基, 1,1,3,3-四甲基丁基和 2-乙基己基, 以及尤其是 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 该烷基具有 $C_1 - C_8$ 烷基的所述定义并且还代表癸基或十二烷基, 以及
15 $C_1 - C_{25}$ 烷基, 该基团具有 $C_1 - C_{12}$ 烷基的所述定义并且还代表十四烷基, 十五烷基, 十六烷基; 十七烷基, 十八烷基, 二十烷基, 二十一烷基, 二十二烷基, 二十四烷基或二十五烷基。

单环或多环烷基举例列举如下: $C_4 - C_{12}$ 环烷基, 如环丁基, 环戊基, 环己基, 环庚基, 环辛基, 环壬基, 环癸基, 环十一烷基或环十二烷基, 三甲基环己基, 蒄基, 苧基, 冰片基, 1-金刚烷基和 2-金刚
20 烷基, 优选的是 $C_5 - C_{12}$ 环烷基, 如环戊基, 环己基, 环庚基, 环辛基, 环壬基, 环癸基, 环十一烷基或环十二烷基。

$C_1 - C_{24}$ 亚烷基, 如亚甲基, 亚乙基, 亚-正丙基, 亚异丙基, 亚正丁基, 亚仲丁基, 亚异丁基, 亚叔丁基, 亚正戊基, 亚-2-戊基, 亚-3-戊基, 2,2-二甲基亚丙基, 亚正己基, 亚辛基, 1,1,3,3-四甲
25

基亚丁基, 2-乙基亚己基, 亚壬基, 亚癸基, 亚盖基, 亚十二烷基, 亚十四烷基, 亚十六烷基, 亚十七烷基, 亚十八烷基, 亚二十烷基, 亚二十一烷基, 亚二十二烷基或亚二十四烷基, 优选的是 $C_1 - C_{12}$ 亚烷基, 如亚甲基, 亚乙基, 亚正丙基, 亚异丙基, 亚正丁基, 亚仲丁基, 5 亚异丁基, 亚叔丁基, 亚正戊基, 亚-2-戊基, 亚-3-戊基, 2, 2-二甲基亚丙基, 亚正己基, 亚正辛基, 1, 1, 3, 3-四甲基亚丁基, 2-乙基亚己基, 亚壬基, 亚癸基, 更优选的是 $C_1 - C_8$ 亚烷基, 如亚甲基, 亚乙基, 亚正丙基, 亚异丙基, 亚正丁基, 亚仲丁基, 亚异丁基, 亚叔丁基, 亚正戊基, 亚-2-戊基, 亚-3-戊基, 2, 2-二甲基亚丙基, 亚正己基, 10 基, 亚正辛基, 1, 1, 3, 3-四甲基亚丁基, 2-乙基亚己基, 最优选的是 $C_1 - C_6$ 亚烷基, 如亚甲基, 亚乙基, 亚正丙基, 亚异丙基, 亚正丁基, 亚仲丁基, 亚异丁基, 亚叔丁基, 亚正戊基, 亚-2-戊基, 亚-3-戊基, 2, 2-二甲基亚丙基, 亚正己基, 并且特别是 $C_1 - C_4$ 亚烷基, 如亚甲基, 亚乙基, 亚正丙基, 亚异丙基, 亚正丁基, 亚仲丁基, 亚异丁基, 亚叔丁基, 15 叔丁基。

单环或多环的亚烷基可以是下列举例列出的: $C_4 - C_{12}$ 亚环烷基, 如亚环丁基, 亚环戊基, 亚环己基, 亚环庚基, 亚环辛基, 亚环壬基, 亚环癸基, 亚环十一烷基, 亚环十二烷基, 三甲基亚环己基, 亚苧基, 亚冰片基, 亚-1-金刚烷基, 亚-2-金刚烷基。

20 $C_2 - C_{24}$ 烯基代表, 如乙烯基, 烯丙基, 2-丙烯-2-基, 2-丁烯-1-基, 3-丁烯-1-基, 1, 3-丁二烯-2-基, 2-戊烯-1-基, 3-戊烯-2-基, 2-甲基-1-丁烯-3-基, 2-甲基-3-丁烯-2-基, 3-甲基-2-丁烯-1-基, 1, 4-戊二烯-3-基, 2, 5-己二烯-2-基, 或者下列基团的各种异构体: 己烯基, 辛烯基, 壬烯基, 癸烯基, 十二烯基, 十四烯基, 十六烯基, 25 十七烯基, 十八烯基, 二十烯基, 二十一烯基, 二十二烯基或二十四烯基, 此处优选的是 $C_2 - C_{12}$ 烯基, 如乙烯基, 烯丙基, 2-丙烯-2-基, 2-丁烯-1-基, 3-丁烯-1-基, 1, 3-丁二烯-2-基, 2-戊烯-1-基, 3-戊烯-2-基, 2-甲基-1-丁烯-3-基, 2-甲基-3-丁烯-2-基, 3-甲基-2-丁烯-1-基, 1, 4-戊二烯-3-基, 2, 5-己二烯-2-基, 或者己烯基, 辛烯基, 壬烯基, 癸烯基, 十二烯基的各种异构体。 30

下面举例提到的是单或多环烯基: $C_4 - C_{12}$ 环烯基, 如 2-环丁烯-1-基, 2-环戊烯-1-基, 2-环己烯-1-基, 3-环己烯-1-基, 2, 4-环己

二烯-1-基, 以及 1-对-蒎烯-8-基, 4(10)-蒎烯-10-基, 2-降冰片烯-1-基, 2,5-降冰片二烯-1-基, 7,7-二甲基-2,4-降薷二烯-3-基。

$C_1 - C_{25}$ 烷基基为 $-O-C_1 - C_{25}$ 烷基, 优选的是 $-O-C_1 - C_{12}$ 烷基, 而且更优选的是 $-O-C_1 - C_4$ 烷基, 此处的烷基与上面定义相同。

- 5 $C_1 - C_{25}$ 烷基氨基是 $-NH-C_1 - C_{25}$ 烷基, 优选的是 $-NH-C_1 - C_{12}$ 烷基, 并且更优选的是 $-NH-C_1 - C_4$ 烷基, 这里的烷基与上面定义相同。

$C_1 - C_{25}$ 二烷基氨基是 $-N(C_1 - C_{25} \text{ 烷基})_2$, 优选的是 $-N(C_1 - C_{12} \text{ 烷基})_2$, 并且特别优选的是 $-N(C_1 - C_4 \text{ 烷基})_2$, 这里的烷基与上面定义相同。

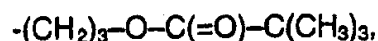
- 10 二- $(C_6 - C_{24} \text{ 芳基})$ -氨基是 $(C_6 - C_{24} \text{ 芳基})_2N-$ 或 $(C_6 - C_{12} \text{ 芳基})_2N-$, 优选的是 $(C_6 - C_{12} \text{ 芳基})_2N-$ 。

$C_6 - C_{24}$ 芳基代表例如苯基, 1-萘基, 2-萘基, 4-联苯基, 菲基, 2-或 9-蒽基或蒹基, 优选的为 $C_6 - C_{12}$ 芳基, 如苯基, 1-萘基, 2-萘基, 4-联苯基。

- 15 C-C 单键可被相应的醚单元如 C-O-C 替代, 例如, C_4 烷基变成 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ 或者 C_6 烷基变成 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ 。

被氧取代的 $C_1 - C_{12}$ 烷基指至少一个亚甲基被羰基替代, 例如 C_2 烷基变为 $-C(=O)CH_3$ 。

- 20 烷基既可以被氧代单元取代, 又可以插入 $-O-$ 单元 (前提条件当然是碳链中至少有两个碳原子), 例如 (P9),



或者优选的例如是 $-O-(C_1 - C_6 \text{ 亚烷基})-COO(C_1 - C_6 \text{ 烷基})$ 如, $-O-CH_2-COOCH_3$, $-O-(CH_2)_2-COOCH_3$, $-O-(CH_2)_3-COOCH_3$ 或 $-O-(C_1 - C_6 \text{ 亚烷基})-COOH$, 如 $-O-CH_2-COOH$ 或 $-O-(CH_2)_2-COOH$ 。

- 25 $C_7 - C_{28}$ 芳烷基代表, 例如苄基, 2-苄基-2-丙基, β -苄基-乙基, α , α -二甲基苄基, ω -苄基-丁基, ω , ω -二甲基- ω -苄基-丁基, ω -苄基-十二烷基, ω -苄基-十八烷基, ω -苄基-二十烷基或 ω -苄基-二十二烷基, 优选的是 $C_7 - C_{18}$ 芳烷基, 如苄基, 2-苄基-2-丙基, β -苄基-乙基, α , α -二甲基苄基, ω -苄基-丁基, ω , ω -二甲基- ω -苄基-丁基, ω -苄基-十二烷基或 ω -苄基-十八烷基, 并且更优选的是 $C_7 - C_{12}$ 芳烷

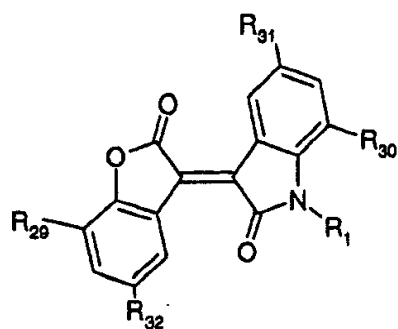
基，如苄基，2-苄基-2-丙基， β 苄基-乙基， α ， α -二甲基苄基， ω -苄基-丁基， ω ， ω -二甲基- ω -苄基-丁基或 ω -苄基-十二烷基。

杂芳基是由 5 到 18 个原子组成的多重不饱和杂环基团，这些基团选自由 C、N、O、S 组成的，且至少包含 6 个共轭 π -电子的基团，
 5 如噻吩基，苯并[b]噻吩基，二苯并[b, d]噻吩基，噻蒎基，呋喃基，糠基，2H-吡喃基，苯并呋喃基，异苯并呋喃基，二苯并呋喃基，Phenoxythiiny1，吡咯基，咪唑基，吡唑基，吡啶基，联吡啶基，三嗪基，嘧啶基，吡嗪基，哒嗪基，中氮茛基、异吲哚基，吲哚基，吡啶基，嘌呤基，喹啉基，喹啉基，异喹啉基，2, 3-二氮杂萘基，1, 5-
 10 二氮杂萘基，喹喔啉基，喹唑啉基，1, 2-二氮杂萘基，喋啶基，卟啉基，卟啉基，苯并三唑基，苯并噁唑基，菲啶基，吡啶基，吡啶基，菲咯啉基，吩嗪基，异噻唑基，吩噻嗪基，异噻唑基，呋喃基或吩噻嗪基，优选的是上述单环或双环杂芳基。

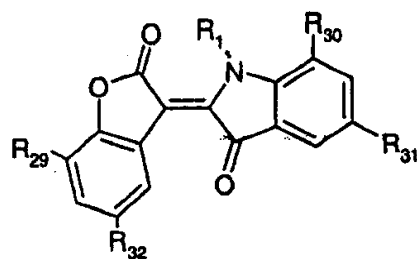
卤素或卤代表氟，溴，氯或碘，优选的是氟或氯。

被卤素，羟基， $C_1 - C_{12}$ 烷氧基或氟基单-或多取代的 $C_1 - C_{12}$ 烷基或 $C_2 - C_{12}$ 烯基是如，2-氯-乙基，三氟甲基，五氟乙基， β ， β ， β -三氟乙基，三氟乙烯基， ω -氯-丙基， ω -溴-丁基，全氟己基，全氟十二烷基，2-羟基乙基，2-甲氧基乙基，2-乙氧基乙基，2-丁氧基乙基，2, 3-二羟基丙基，2, 3-二甲氧基丙基，2, 3-二甲氧基-丙基或 2-氟基
 20 乙基，优选的是三氟甲基，2-羟基乙基，2-甲氧基乙基，2-乙氧基乙基或 2-氟基乙基。

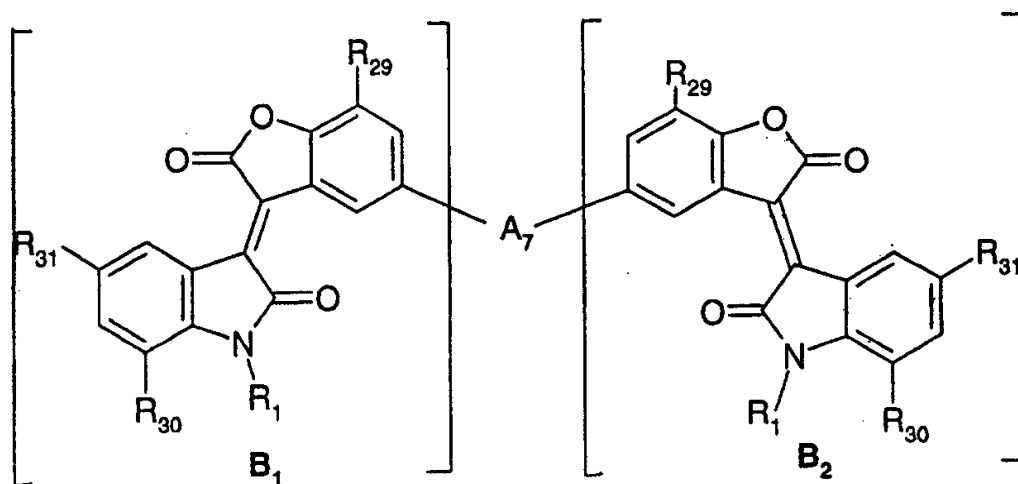
特别优选的氧代苯并呋喃亚基-二氢吲哚酮是下式的化合物



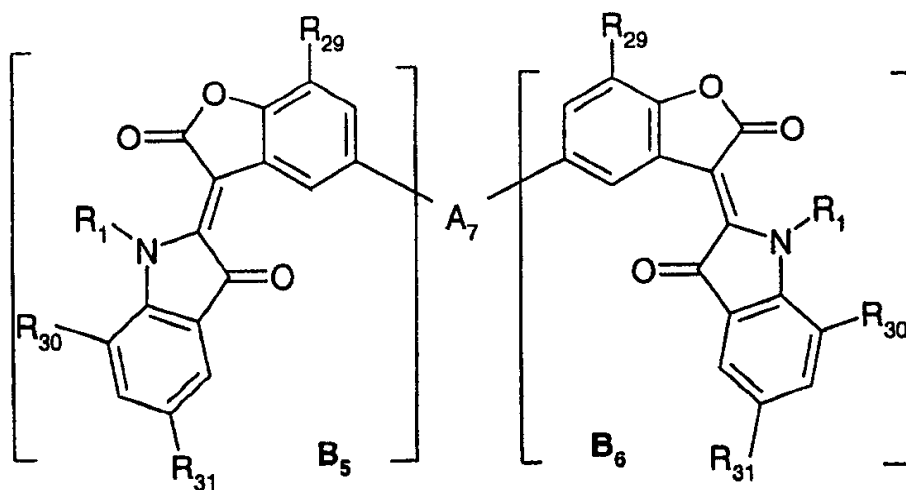
反式-(XXIII)



反式-(XXIV)



反式/反式-(XXV)

(= B₁-A₇-B₂)

反式/反式-(XXVI)

(= B₅-A₇-B₆)

其中

R₂₉, R₃₂, R₃₀ 和 R₃₁ 各自独立为氢, 卤素, -NO₂, R₃₃, -OR₃₄, -SR₃₄,
尤其是 OC₉-C₁₈ 烷基或 SC₉-C₁₈ 烷基, -O-(C₁-C₁₂-亚烷基)-COOX,

-O-(C₁-C₁₂-亚烷基)-COOH, -O-(C₁-C₁₂-亚烷基)-COOR₃₄, -O-(C₁-C₁₂-亚烷基)-O-CO-R₃₄,
 (C₁-C₁₂-亚烷基)-O-CO-R₃₄, -O-(C₁-C₁₂-亚烷基)-OR₃₄, -(C₁-C₁₂-亚烷基)-OR₃₄, -COOR₃₄, -
 (C₁-C₁₂-亚烷基)-COOR₃₄, -(C₁-C₁₂-亚烷基)-CONR₃₅R₃₆, -(C₁-C₁₂-亚烷基)-COOX, -(C₁-
 C₁₂-亚烷基)-COOH

其中

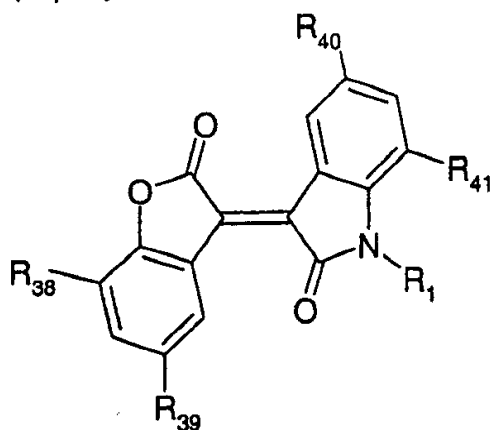
R₃₃ 代表未被取代的或被氧化, 氰基或 COOX, COOH 单一或多取代
 的 C₁-C₂₅ 烷基, 这些基团可以是连续的或被 O 一次或多次间隔, 或者
 5 代表未取代的或被卤素, 硝基, 氰基, OR₃₅, NR₃₅R₃₆, CONR₃₅R₃₆, NR₃₇COR₃₅,
 或 NR₃₇COOR₃₅ 单一或多取代的 C₆-C₁₀ 芳基或 C₇-C₁₀ 芳烷基;

R₃₄, R₃₅, R₃₆ 为氢或 R₃₃,

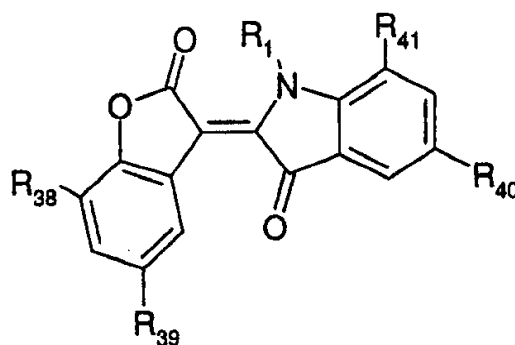
和

A₇ 代表单键, C₁-C₂₄ 亚烷基或 C₅-C₁₂ 亚环烷基。

10 非常特别优选的是下式化合物



反式-(XXVII)



反式-(XXVIII)

其中

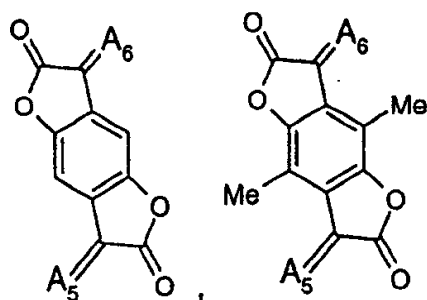
R₃₈, R₃₉, R₄₁ 或 R₄₀ 各自独立为氢, 氯或溴, R₄₂, -OR₄₂, -SR₄₂, 尤
 其是 -OC₁-C₁₈ 烷基或 -SC₁-C₁₈ 烷基,

其中

15 R₄₂ 代表未取代的或被氧化, 氰基, -COOH, -COOC₁-C₁₈ 烷基或 -COOX
 单一或多取代的 C₁-C₂₅ 烷基, 这些基团可以是连续的或被 O 一次或多
 次间隔 (条件是基团中有多于 1 个碳原子), 如特别是 -O-CH₂COOCH₃,
 或代表 C₆-C₁₀ 芳基或 C₇-C₁₀ 芳烷基。

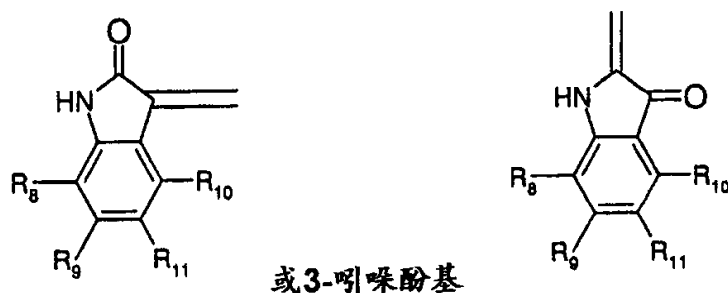
另外非常特别优选的是式 (XXVII) 的化合物, 其中 R₃₈ 为叔丁基,
 20 R₃₉ 为 -OMe; 并且 R₄₁ 和 R₄₀ 为氢。

本发明中也有顺式和反式氧代苯并呋喃亚基-二氢吲哚酮的双苯并呋喃酮衍生物，如

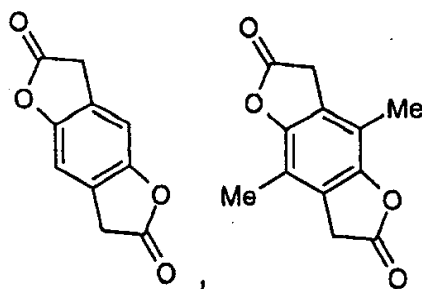


其中

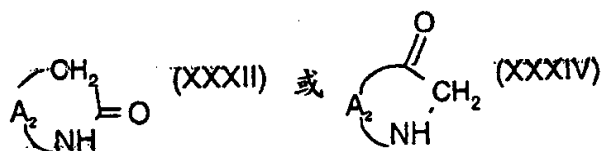
A_5 和 A_6 各自独立代表各两个氢，但它们不同时都代表两个氢；此外它们各自独立代表取代的或未取代的靛红基



上述氧代苯并呋喃亚基-二氢吲哚酮的双苯并呋喃酮衍生物可按本发明合成氧代苯并呋喃亚基-二氢吲哚酮的方法制备。例如可以通过



与



10 反应制备氧代苯并呋喃亚基-二氢吲哚酮的双苯并呋喃酮衍生物。

此外，本发明涉及组合物，其中至少含有一种本发明的氧代苯并呋喃亚基-二氢吲哚酮，以及需要时也含有其它的氧代苯并呋喃亚基-二氢吲哚酮。

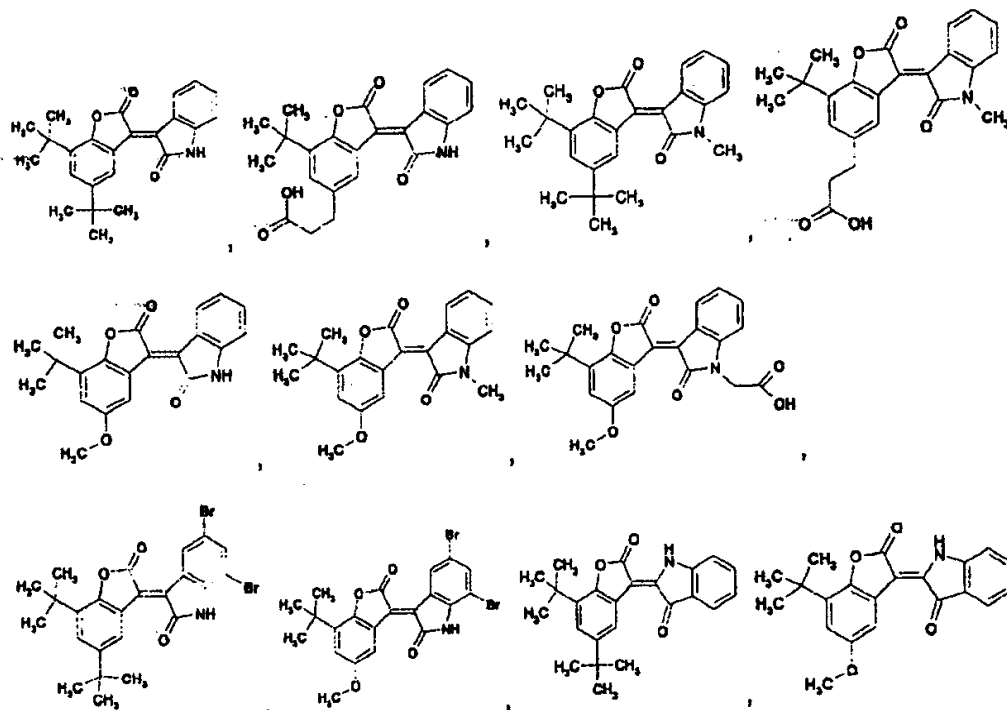
一种特别优选的制备方式涉及含有两种氧代苯并呋喃亚基-二氢吲哚酮的组合物，优选的两种化合物是从本发明化合物和四种本文开始引述的工业级化合物中选取的（这四种化合物是：反式 3-(2-氧代-苯并呋喃-3-亚基)-1,3-二氢吲哚-2-酮，反式-2-(2-氧代苯并呋喃-3-亚基)-1,2-二氢吲哚-3-酮，4,6-二甲基苯并呋喃二酮和 3-羟基吲哚的缩合物，以及 5-氯-4,6-二甲基氧杂茚满二酮和 3-羟基吲哚的缩合物）。

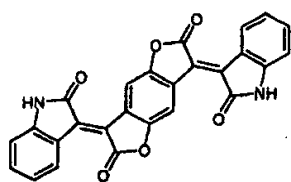
在这些组合物中氧代苯并呋喃亚基-二氢吲哚酮的摩尔比一般为 99: 1 到 1: 99。

10 另外一种制备方式涉及含有三种氧代苯并呋喃亚基-二氢吲哚酮，优选的是至少含有一种本发明化合物。在此可选择的摩尔比一般在 98: 1: 1 到 1: 98: 1 或 1: 1: 98 范围内，尤其是 25: 50: 25，为此摩尔比总数总是补足到 100。

15 本发明组合物可按本身已知的混合方法，由单一的化合物混合制成，或者经混合合成方法制备（见后面）。

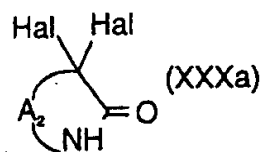
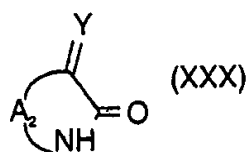
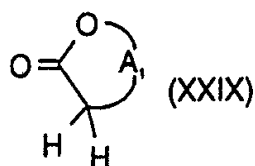
下列化合物是特别优选的本发明化合物：





这些本发明化合物可类似于文献 Bull. Soc. Chim. Fr, (1942), 第 801 - 804 及 826 - 332 页所描述的方法制备。

另外本发明涉及一种制备式反式-(Ia)和顺式-(Ib) 氧代苯并咪喃亚基-二氢吡啶酮的方法, 这种方法是通过苯并咪喃酮或双苯并咪喃酮衍生物与靛红衍生物在酸或碱催化剂存在下反应, 如通过式 (XXIX) 化合物与式 (XXX) 或 (XXXa) 化合物反应。

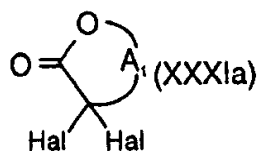
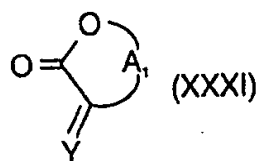


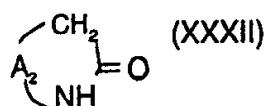
其中 A_1 与上述定义相同, Y 代表 O, S, NH, N-(C_1 - C_{24} 烷基), N(C_6 - C_{18} 芳基) 或 N-(C_7 - C_{28} 芳烷基) 以及 Hal 代表卤素, 并且

10 A_2 与上述定义相同。

理所当然也可用相应的“隐蔽”羰基化合物 (此后也称为合成等价物), 如席夫碱等代替羰基化合物 (XXX) ($Y=O$) 反应。这一点对于下列描述的所有其它方法也适用。

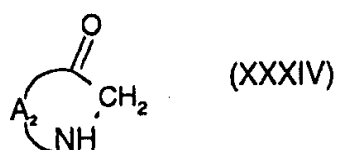
15 另一种制备方式涉及一种制备式反式-(Ia)和顺式-(Ib) 氧代苯并咪喃亚基-二氢吡啶酮的方法, 该方法是通过苯并咪喃酮或双苯并咪喃酮衍生物与羟基吡啶衍生物在酸或碱催化剂存在下反应, 其中通过式 (XXXI) 或式 (XXXIa) 化合物与式 (XXXII) 化合物反应,





其中 A_2 , A_1 , Y 和 Hal 与上述定义相同。

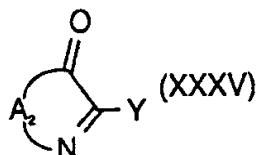
另一种制备方式涉及一种制备式反式-(IIa)和顺式-(IIb)化合物的方法, 该方法是通过苯并呋喃酮或双苯并呋喃酮衍生物与 3-吡啶酚衍生物在酸或碱存在下反应, 其中式 (XXXI) 或 (XXXIa) 化合物与式 (XXXIV) 化合物反应



其中 A_2 与上述定义相同。

另一种制备方式涉及一种制备式反式(Ia), 反式-(IIa)或顺式-(IIb), 顺式-(IIb)化合物的方法, 该方法是通过苯并呋喃酮或双苯并呋喃酮衍生物与 3-吡啶酚或靛红衍生物在酸或碱存在下反应, 其中通过式 (XXXI) 或式 (XXXIa) 化合物与

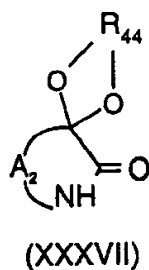
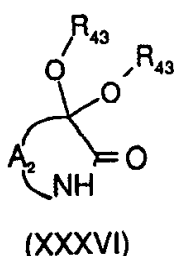
(a) 式 (XXXV) 的亚胺反应,



其中 A_2 和 Y 与上述定义相同

或与

(b) 式 (XXXVI) 或 (XXXVII) 的缩酮反应



其中

R_{43} 为 C_1 - C_6 烷基, 并且 R_{44} 为未取代的或取代的二价 C_1 - C_6 亚烷基, 如 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。

在本发明的所有方法中涉及类似的化学反应，这些反应相当于所谓的 C-H 酸性化合物与亲电试剂发生缩合反应，并将在下面一起描述。

另外，本发明涉及制备本发明组合物的混合合成方法，该方法是
5 通过式 (XXIX)，(XXXIV) 或 (XXXII) 的不同 C-H 酸性化合物的混合物与式 (XXX)，(XXXa) 或 (XXXI)，(XXXIa) 的羰基化合物或它们的合成等价物反应，

或者

式 (XXIX)，(XXXIV) 或 (XXXII) 的不同 C-H 酸性化合物的
10 混合物与式 (XXXV) 的亚胺或与式 (XXXVI)，(XXXVII) 的缩酮反应，或者

式 (XXX)，(XXXa) 或 (XXXI)，(XXXIa) 的各种取代的羰基化合物或其合成等价物的混合物与式 (XXIX)，(XXXIV) 或 (XXXII) 的 C-H 酸性组分反应，

15 或者

式 (XXXV) 的不同亚胺或式 (XXXVI)，(XXXVII) 的不同缩酮的混合物与式 (XXIX)，(XXXIV) 或 (XXXII) 的 C-H 酸性化合物反应。

一般情况下，在反应开始时将一种反应物加到另一种反应物中。
20 加入顺序对本发明的反应没有影响。

式 (XXIX)，(XXX)，(XXXa) 或 (XXXI)，(XXXIa) 的羰基化合物或其合成等价物或者式 (XXXV) 的亚胺或者式 (XXXVII) 的缩酮与 CH 酸性化合物的摩尔比一般情况下在 1.5: 1 到 0.5: 1 范围内，优选的在 1.2: 1 到 0.8: 1 范围内，特别优选的是 1: 1。

25 双苯并呋喃酮与靛红的摩尔比一般在 1: 5 到 1: 1.5 范围内，并且优选的在 1: 3 到 1: 2 范围内。

该反应有利于在较高温度下进行，尤其是在反应混合物的沸点范围内进行，例如在 20 到 200℃ 范围内，优选的是 60 到 150℃。

该反应一般在有机溶剂中进行。可用的有机溶剂例如：醇，如
30 (C₁-C₂₅ 烷基) - OH，尤其是乙醇，甲醇，异丙醇，或酸，如 (C₁-C₂₅ 烷基) - COOH，尤其是乙酸，或酸酐，如 (C₁-C₂₅ 烷基) - COOCO - (C₁-C₂₅ 烷基)，以及偶极非质子性溶剂，如乙腈，苄腈，N,N'-二甲基甲酰胺

胺, N, N'-二甲基乙酰胺, 硝基苯, N-甲基吡咯烷酮, 需要时卤代烷
 烃或卤代芳烃, 或者其混合物, 如汽油 (主要是不同烷烃的混合物),
 三氯乙烷, 苯或未被取代的或被烷基, 烷氧基或卤素取代的苯, 如甲
 苯, 二甲苯, 苯甲醚或氯苯, 或者酯, 如乙酸乙酯, 乙酸丁酯, 或醚,
 5 如四氢呋喃, 二噁烷, EtOCH₂CH₂OH (如可从 Fluka 公司买到, 商品名
 Cellosolve®), 或乙二醇醚, 如乙二醇甲醚, 乙二醇乙醚, 二乙二醇
 单甲醚或二乙二醇单乙醚, 或者含氮溶剂, 如吡啶, 三乙胺, 甲基吡
 啶或喹啉。也可以用这些上述溶剂的混合物。

一般情况下, 溶剂的用量为反应物总重量的 1-20% 重量。

10 制备式 (Ia) 或 (Ib) 化合物特别有利于在醇或乙酸溶剂中, 在
 反应混合物沸点范围内反应, 例如在 100 到 130°C 温度范围内进行反
 应。

15 特别优选的是该反应在附加的有机或无机碱或酸存在下, 尤其是
 在催化量的碱或酸存在下反应。例如这种碱或酸的量为原料总摩尔数
 的 0.1 到 10%, 优选的是在 1 到 5% 范围内。

无机碱可考虑的有: 例如碱金属, 如锂, 钠或钾及其氢氧化物和
 碳酸盐、如氢氧化锂, 氢氧化钠, 或氢氧化钾, 或者碳酸锂, 碳酸钠
 或碳酸钾, 或碱金属氧化物, 如氧化锂, 氧化钠或氧化钾, 或碱金属
 氢化物, 如氢化锂, 氢化钠或氢化钾, 或者碱土金属或碱金属的醇盐,
 20 这些醇选自伯, 仲或叔-脂肪族 C₁-C₁₀ 烷醇, 如甲醇的, 乙醇的, 正
 丙醇的, 异丙醇的, 正丁醇的, 仲丁醇的, 叔丁醇的, 2-甲基-2-丁
 醇的, 2-甲基-2-戊醇, 3-甲基-3-戊醇的, 3-乙基-3-戊醇的锂盐,
 钠盐或钾盐, 以及其它有机脂肪族, 芳香族或杂芳环的氮碱, 尤其是
 二氮杂双环辛烷, 二氮杂双环十一烷及 4-二甲基吡啶和三烷基胺, 如
 25 三甲胺或三乙胺。也可以用上述碱彼此的混合物。

可用的无机酸, 如盐酸, 硫酸或三氟化硼。

可应用的有机酸, 如有机磺酸或羧酸, 如未取代的或取代的脂肪
 族的, 环脂肪族的, 碳环-芳香族的, 杂环-芳香族或芳脂肪族的磺
 酸或羧酸。

30 例如可用的脂肪族磺酸有甲磺酸, 乙磺酸, 正丙烷磺酸或己烷磺
 酸, 及其被氟取代的相应衍生物。

脂肪族羧酸是指, 如甲酸, 乙酸, 丙酸, 丁酸, 特戊酸, 己酸,

2-乙基己基羧酸，或者脂肪酸，如月桂酸，杨梅酸或硬脂酸及其氟取代的衍生物。

环脂肪族磺酸或羧酸，例如环己烷羧酸，樟脑-10-磺酸或其氟取代的衍生物。

- 5 碳环芳香磺酸，如苯-，甲苯-，乙基苯-，异丙基苯-，十二烷基苯-或二甲基苯磺酸，2,4,6-三异丙基苯磺酸，2,4,6-三甲基苯磺酸，萘磺酸，萘二磺酸或萘三磺酸，及其被烷基或氟取代的相应衍生物。

杂环芳香磺酸，如吡啶-，噻吩-或吡咯磺酸及其被氟取代的相应衍生物。

- 10 碳环芳香羧酸，如苯甲酸，甲基苯甲酸，乙基苯甲酸，异丙基苯甲酸或二甲苯苯甲酸，萘甲酸或蒽甲酸及其被氟取代的相应衍生物。芳香脂肪酸，如苄基羧酸， α -甲基苄基羧酸和肉桂酸及其被氟取代的相应衍生物。

- 15 此外，作为本发明方法的进一步延伸，C-H 酸性化合物与缩酮在碱存在下反应，然后与酸反应。缩酮的作用通常是 2-羧基在碱性催化选择性缩合过程中暂时性保护 3-羧基免于缩合。在缩合反应后一般用酸将缩酮分解而变成游离羧基。

- 20 本发明化合物的处理和分离一般是按照专业人员熟知的方法进行的。通常过滤沉淀出的粗产物并用优选对产物溶解性差的溶剂洗涤滤出物。若需要可在分离前进行纯化。为此可用水，尤其是用盐酸水或用氢氧化钠溶液洗涤含有反应产物的有机相，然后分出有机相并浓缩，优选的是浓缩至干。另一种处理方法是直接蒸发浓缩有机反应产物，然后经重结晶或柱色谱分离纯化。在重结晶的情况下一般是通过过滤，并用一种对产物溶解性差的溶剂洗涤滤出物。可直接浓缩用柱
- 25 色谱分离方法得到的含有反应产物的有机相。若需要可在产物分离出来之后干燥。为此需要常用的干燥设备，如干燥箱或铲型干燥器 (Schaufeltrockner)。

式 (IIa) 或 (IIb) 化合物的制备特别有利于在酸或酐的存在下进行，例如乙酸或乙酸酐。

- 30 该方法的原料可参考类似已知方法制备。靛红化合物可按一般方法制备，如在 W.C. Sumpter in Chem. Rev. 34, 413, 1944 中描述的方法。靛红的 N-烷基化同样是众所周知的，如 O.M. Radul 等在

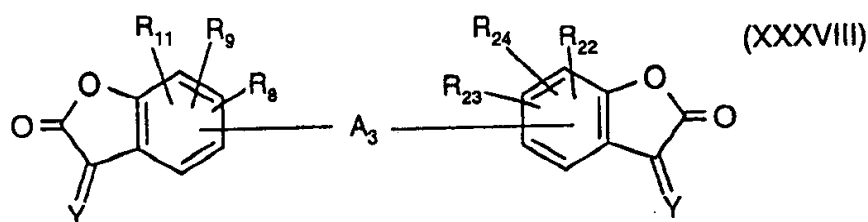
Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii 353, 1983 中所描述。

氧代苯并呋喃基化合物的合成同样是众所周知的，或者可以按与制备 3-位未取代的呋喃酮和 3-氧代呋喃酮类似的方法制备。例如 3-位未取代的呋喃可类似于 H.-D. Becker, K. Gustafsson, J. org. Chem. 42, 2966 (1977) 中的方法，用酚与乙二醛反应制备。

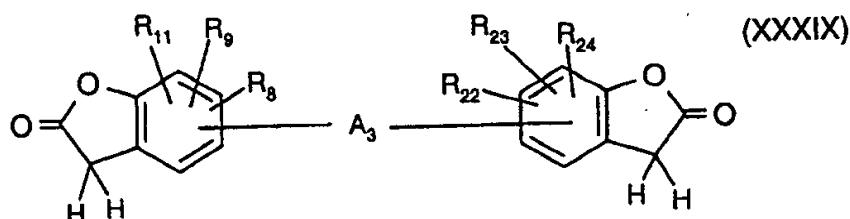
双苯并呋喃酮是已知化合物，例如可按 J. H. Wood, L. Cox. Org. Synth. III, 286 (1955) 中的方法制备，4,8-二甲基-3,7-二氢-苯并(1,2-b-4,5-b')二呋喃-2,6-二酮可按 L. I. Smith, J. Nichols, J. Am. Chem. Soc., 65, 1739 (1943) 中的方法制备。

3-氧代呋喃酮化合物可通过氧化 3-位未取代的呋喃酮，或者通过公所周知用于将羟基氧化成酮的方法氧化 3-羟基呋喃酮化合物来制备。这些制备方法，如在 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Band 4/1a & 4/16 中所描述。在 J. Org. Chem. 56, 6110 页 (1991) 中 Z-Ma, J. M. Bobbitt 描述的是用硝基氧 (Nitroxiden) 氧化。3-羟基呋喃酮化合物可用类似于 US 5,614,572 中所描述的制备 3-羟基苯并呋喃酮的方法制备。另外，3-氧代呋喃酮化合物可用类似于 D. J. Zwaneburg 和 W. A. P. Reyen 在 Synthesis, 624, 1976 中描述的方法合成。

另一制备方式涉及本发明的双-(氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮)，该化合物是由式 (XXXVIII)



或式 (XXXIX)



的双-(呋喃酮化合物)制备的，或者由相应的双靛红-或 3-吡啶酚化合物或其混合物制备的。

用类似于双-化合物的合成方法可以由三-或多-(呋喃酮化合物), 或者三-或多-(靛红-或 3-吡啶酚化合物) 合成三-或多-(氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮) 的三-或多化合物。多靛红的合成方法是 GB-A 1, 251, 082 中已知的。

- 5 当然, 许多氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮也可以用其它的氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮合成, 这种合成是在氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮基本骨架不改变的情况下对其作为官能团的取代基进行化学修饰。专业人员熟悉无数可将某些取代基转化成其它取代基的方法, 例如在系列丛书 "Compendium of Organic Synthetic Methods"
- 10 (Wiley & Sons, New York, ab 1971) 中披露的一些方法。适宜的反应条件要按照氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮的反应性来确定, 在反应条件下分子中的内酯或内酰胺键不能被破坏, 双键不能被还原或发生其它变化。例如可按公所周知的合成方法, 如在 Organic Syntheses, Collective Vol. I-VII 中所描述的方法合成新的酯或酰胺衍生物。优选的是通过式 (Ia), (Ib), (IIa) 或 (IIb) 化合物的酯交换或酯化合成酯, 例如与不同的醇在已知的合成和催化条件下, 在 0°C 到 200°C 温度下反应, 醇的加量为式 (Ia), (Ib), (IIa) 或 (IIb) 化合物的 2 到 200 倍当量, 若需要, 在一种溶剂中进行反应。
- 15

- 式 (Ia), (Ib), (IIa) 或 (IIb) 化合物的合适用量为要染色的有机或无机, 高分子或小分子, 尤其是高分子材料重量的 0.01 到 70% 重量, 常用的是 0.01 到 30% 重量, 优选的是 0.01 到 10% 重量。
- 20

- 本发明的中的另一主题是由一种组合物构成, 该组合物含有有机或无机的, 高分子或小分子, 尤其是高分子有机材料, 和至少一种本发明化合物, 或者上述含染色有效量的本发明组合物, 有效量通常为有机或无机材料重量的 0.01 到 70% 重量, 尤其是 0.01 到 30% 重量, 优选的是 0.01 到 10% 重量。
- 25

本发明还涉及所发明的化合物或组合物用作染料, 尤其是用于有机的或无机的, 高分子的或小分子, 特别是高分子有机材料染色。

- 30 但是, 本发明化合物和组合物被以混合物, 固态溶液或混晶形式应用同样是可能的。

本发明的化合物也可与其它化学类型的染料配合, 如与从下列选

取的染料或颜料配合：二酮基吡咯并吡咯，喹吖啶酮，花，二噁嗪，蒽醌，阴丹酮，黄烷士酮，靛蓝，硫代靛蓝，（酸性）喹啉黄（Chinophthalone），二氢异吲哚酮，二氢异吲哚，酞菁，金属络合物，偶氮颜料和偶氮染料。

5 本发明化合物按其取代基和要染色聚合物的性质不同可用作聚合物溶解性染料或颜料。在最后一种情况下，将合成所得产品按本身已知方法做成细分散体有利。根据化合物的性质和用途将染色剂制成使用方便的墨粉(Toner)或者制剂。

10 高分子材料可以是有机材料或无机材料，及合成材料和/或天然物质。例如涉及天然树脂或干性油，橡胶或酪蛋白，或涉及改性天然产物，如氯橡胶，油改性醇酸树脂，粘胶，涉及纤维素醚或酯，如乙基纤维素，乙酸纤维素，丙酸纤维素或丁酸纤维素，Celluloseacetoxybutyrate 及硝化纤维，但尤其是涉及全合成有机聚合物（硬塑料和热塑性塑料），如通过聚合例如可通过缩聚或加聚获得。
15 属于这类聚合物的有，如聚烯烃，象聚乙烯，聚丙烯，聚异丁烯，此外取代的聚烯烃，如单体聚合物，单体如氯乙烯，醋酸乙烯酯，苯乙烯，丙烯腈，丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，氟聚合物，如聚氟乙烯，聚三氟氯乙烯或聚四氟乙烯/六氟丙烯混合聚合物，及所述单体的共聚物，尤其是 ABS（丙烯腈/丁二烯/苯乙烯）或 EVA（乙烯/醋酸乙烯酯）。
20 在加聚-和缩聚树脂中可应用的，如甲醛和苯酚的缩聚物，称之为酚醛塑料，和甲醛和脲或硫脲的缩聚物，此外，蜜胺树脂塑料，即通常所说的氨基塑料，还有作为油漆树脂应用的聚酯，或者饱和的，如醇酸树脂，或者不饱和的，如马来树脂，以及线性的聚酯，聚酰胺，聚氨酯，聚碳酸酯，聚苯氧，聚硅氧或硅酮树脂。

25 所述的高分子化合物可以单独或以混合形式作为塑料块，熔融体或纺丝熔液存在。它们也可以作为油漆或印刷油墨的成膜剂或粘合剂以单体或以聚合物形式存在，如熟亚麻仁油，硝化纤维素，醇酸树脂，蜜胺树脂和脲醛树脂或丙烯酸树脂。

30 此外，本发明涉及所发明化合物或组合物用于制备油墨，这些油墨用于印刷，用于苯胺印刷，丝网印刷，包装印刷，安全彩色印刷，凹版印刷或胶版印刷，用于印刷准备及织物印刷，用于办公家庭或版画，如用于纸制品，用于圆珠笔，毡头记录笔，Faserstifte，厚纸，

木材，木材媒染剂，金属，印台或（或冲击打印色带的）冲击印刷中所用油墨；用于制备染料，在工业或手工业中用的油漆，用于纺织装饰和工业标记；尤其是用于滚漆，粉漆或汽车漆的染料，用于高固含量（溶剂含量少），用于含水漆或金属漆，或者用于染色制品，用于含水的刷色漆，用于矿物油，润滑脂或蜡；用于制备用作涂膜，纤维，平板或成型载体的染色合成材料；用于制备数字印刷，热蜡传递印刷，喷墨印刷或热传递印刷所用的非冲击印刷材料，用于制备滤色剂，尤其是对 400 - 700nm 范围的可见光，液晶显示屏（LCD）或电荷耦合器（CCD）；用于制备化妆品或者用于制备聚合物染料颗粒，墨粉，干复印墨粉），液体复印墨水或电光绘图墨粉。

此外，本发明涉及油墨，其中包含高分子有机材料和染色有效量的本发明的化合物或组合物。

制备油墨，尤其是制备用于喷墨打印油墨的方法是众所周知的，例如 US 5,106,417 中所描述。

例如，制备该油墨可通过本发明化合物与聚合物分散剂混合。优选的本发明化合物与聚合物分散剂的混合方法是按众所周知的方法进行，如搅拌或混合，尤其是用剧烈混合器或大功率搅拌器（如 Ultraturrax®）。

在本发明化合物或组合物与聚合物分散剂混合时用可被水稀释的有机溶剂较合适。

在制备油墨时，本发明化合物或组合物的重量含量为油墨总重的 0.0001 到 75% 重量较合适，优选的是 0.001 到 50% 重量。

本发明还涉及制备油墨的方法，这种方法是将高分子有机材料与染色有效量的本发明化合物或组合物相互混合。

本发明还涉及染色剂，其中含有高分子有机材料和染色有效量的本发明化合物或组合物。

此外，本发明涉及制备染色剂的方法，这种方法是将一种高分子有机材料和染色有效量的本发明化合物或组合物混合。

本发明还涉及染色的合成材料或者聚合物染料颗粒，其中含有高分子有机材料和染色有效量的本发明化合物或组合物。

此外，本发明涉及制备染色合成材料或聚合物染料颗粒的方法。这种方法是将高分子有机材料和染色有效量的本发明化合物或组合

物混合。

用本发明的染料或组合物给高分子有机物染色按下面举例方法进行：用辗滚机，混合或研磨设备将这些染料，如果需要以母炼胶形式混入基质中，从而使染料在分子材料中溶解或均匀细分布于分子材料中。然后通常按众所周知的方法，如压制，压模，挤压，涂抹，纺丝，浇注或压力铸造等将这种混合染料的高分子有机材料加工成最终

5 的形状。染料混合也可以在原来最终加工步骤前直接进行，例如通过将粉状的本发明染料与粒状的高分子有机材料，以及也任选有其它材料，如添加剂，同时直接在挤压的入口处连续配料，在这里的混合

10 恰好加工前进行。然而通常情况下还是优选预先将染料混入高分子有机材料中，以得到均匀的产品。

为了制备软型件或为了减小高分子化合物的脆性，成型加工前常需要加入所谓增塑剂。例如磷酸酯，邻苯二甲酸酯或癸二酸酯可用作这种增塑剂。在本发明方法中，可在染料掺于聚合物之前或者之后加

15 进增塑剂。此外，为了获得不同的色调，除了本发明化合物或组合物之外还可向高分子有机材料中加入适量的组分，如白色，彩色或墨色颜料。

为了油漆和印刷油墨染色而将高分子有机材料和本发明化合物或组合物，任选地连同附加物，如填充剂，色料，颜料，催干剂或增

20 塑剂一起均匀分散于或溶解于共同的溶剂或混合溶剂中。为此先将各单一组分或多个组分一起分散或溶解，然后将所有组分混到一起。加工方式是按常用方法，例如通过喷射，膜拉动或多种挤压方式之一，然后漆或印刷油墨经合适的热或照射变硬，若需要可经事先干燥。

若要染色的高分子材料涉及漆，这种漆可以是普通漆，或是特殊漆，如汽车漆，优选的是如含有金属颗粒或闪光颗粒的金属效果漆。

25

优选的是热塑性合成物料染色，也尤其是纤维及印刷油墨形式的染色。本发明可被染色的高分子有机材料优选的是介电常数 ≥ 2.5 的很普通的聚合物，尤其是聚酯，聚碳酸酯（PC），聚苯乙烯（PS），聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA），聚酰胺，聚乙烯，聚丙烯，苯乙烯/丙烯腈共聚物（SAN）或丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物（ABS）。更优选的是聚酯，聚碳酸酯，聚苯乙烯和 PMMA。最优选的是聚酯，聚碳酸酯或 PMMA，尤其是芳香性聚酯，这些聚酯可经对苯二酸缩聚得到，如聚对

30

苯二酸亚乙基酯 (PET) 或聚对苯二酸亚丁基酯 (PBTP)。

此外, 矿物油, 润滑脂和腊也特别优选本发明化合物染色。

另外, 本发明涉及非冲击打印材料, 这种材料包含高分子有机材料和染色有效量的本发明化合物或组合物。

5 而且本发明涉及制备非冲击打印材料的方法, 这种制备方法是通过高分子有机材料和染色有效量的本发明化合物或组合物相互混合。

10 另外, 本发明涉及滤色剂的制备方法, 该滤色剂包含透明基质及以任意顺序涂在基质上的红色, 兰色和绿色涂层, 制备每一种这些红色, 兰色和绿色涂层都要用一种相应的有颜色的本发明化合物或组合物。

优选的是这些不同颜色的涂层如此排列图案, 使其各自的面积至少 5% 不重叠, 并且最优选的是完全不重叠。

15 该滤色剂可以例如在应用含有本发明化合物或组合物的油墨, 尤其是印刷油墨时涂层, 或者例如通过本发明化合物或组合物与可化学、热或光解结构化的高分子材料 (“resist”) 混合制备。此外, 可类似于 EP-A 654711 中描述的方法, 通过在基质, 如 LCD 上涂层, 然后光解结构化并进行改进来制备。

20 此外, 本发明包括一种透明基质, 在该基质上每次涂一层含有着色高分子有机材料的红, 兰或绿色涂层, 每一种颜色与本发明的有色化合物或组合物相应。通常情况下, 涂层顺序无关紧要。优选的是这些不同颜色的涂层如此排列图案, 使其各部分的面积至少 5% 不重叠, 更优选的是完全不重叠。

25 另外, 本发明也包括滤光剂, 该滤光剂包含透明基质及涂在基质上的红, 兰和绿色涂层, 每一种颜色的涂层都是由一种与本发明相应的有色化合物或组合物制得的。

此外, 本发明涉及含有高分子有机材料和染色有效量的本发明化合物或组合物的墨粉。

30 而且, 本发明涉及制备墨粉的方法, 该方法是将高分子有机材料和染色有效量的本发明或根据本发明合成的化合物或组合物相互混合。

在一种本发明方法的特别制备方式中, 墨粉, 漆, 油墨或有色合

成材料是通过墨粉，漆，油墨或有色合成材料在轧辊机，混合或研磨设备中炼胶加工而制得。

染色有效量的按本发明的或按本发明合成的化合物或组合物是指本发明化合物或组合物的重量一般为被染色材料总重量的 0.0001 到 99.99% 重量，优选的是 0.001 到 50% 重量，更优选的是 0.01 到 50% 重量。

当按本发明的或本发明合成的化合物或组合物以溶解的形式存在于所应用的聚合物中时，该染色聚合物以其色调纯正，色度高，耐光性强，耐气候性强，以及耐热性强而出众，尤其是 PET, PMMA, PS 和 PC，此外以其好的荧光性能而出众。其着色，如在热塑性或热固性合成材料，纤维，漆或印刷油墨中因色调纯正，色度高，饱和度高，透明性好，重涂性强，耐迁移性好，耐擦性好，耐光性好，耐气候性强，尤其是耐热性能好以及光泽好而出众。该染料分散性好，且在有机溶剂中通常溶解性好。适合于太阳能集电器及产生激光。包含本发明化合物的混合物其色调很漂亮。不对称的氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮及双-或三（氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮）对其它色调可能特别有利，并可通过选择取代基影响其溶解性。

实施例

实施例 1: 3-(5, 7-二叔丁基-2-氧代苯并呋喃-3-亚基)-1, 3-二氢吡啶-2-酮:

14.7g (0.1mol) 靛红，按类似于 H. -D. Becker und K. Gustaffson, 在 J. Org. Chem. 42, 2966 (1977) 中描述的方法制备的 24.6g (0.1mol) 5, 7-二叔丁基-3H-苯并呋喃-2-酮和 0.75g 对甲苯磺酸在 75ml 乙酸中，于氮气氛下加热回流 17h. 反应混合物冷至室温，过滤沉淀，滤饼用甲醇洗涤并在 60℃ 下干燥得产物 27.7g (理论产率的 74%)，熔点: 277-284℃，元素分析 (计算值/测定值): C: 76.77/76.75; H: 6.71/6.74; N: 3.73/3.56.

实施例 2: 3-[7-叔丁基-2-氧代-3-(2-氧代-1, 2-二氢吡啶-3-亚基)-2, 3-二氢苯并呋喃-5-基]-丙酸:

A) 3-(7-叔丁基-2-氧代-2, 3-二氢苯并呋喃-5-基)-丙酸

66.7g (0.3mol) 3-(3-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸 (按类似于 JP-A2-63/227542 中描述的方法制得，在 58g (0.4mol) 40% (重量) 的乙二

醛水溶液中)和 3ml 32% (重量)的盐酸在 200ml 乙酸中加热回流 6h. 然后将该混合物倒入 600ml 冰水中, 过滤沉淀. 滤饼用水洗涤并于 60℃ 下干燥. 用甲苯重结晶得产物 54.3g (理论产率的 69%) 3-(7-叔丁基-2-氧代-2,3-二氢苯并呋喃-5-基)-丙酸.

5 熔点: 167-169℃.

B) 7.36g (0.05mol) 靛红, 13.1g (0.05mol) 实施例 2A 中制得的 3-(7-叔丁基-2-氧代-2,3-二氢苯并呋喃-5-基)-丙酸和 0.5g 对-甲苯磺酸在氮气保护下, 于 50ml 乙酸中加热回流 23h. 将反应混合物冷至室温, 过滤固体沉淀物, 滤饼用水洗涤并在 60℃ 干燥得产物 12.2g (理论产率的 63%), 熔点: 228-252℃.

元素分析 (理论值/实测值): C: 70.58/70.31; H: 5.41/5.52; N: 3.58/3.40.

15 实施例 3: 3-(5,7-二-叔丁基-2-氧代-苯并呋喃-3-亚基)-1-甲基-1,3-二氢吲哚-2-酮 8.05g (0.05mol) N-甲基靛红 (Aldrich 公司), 12.3g (0.05mol) 5,7-二-叔丁基-3H-苯并呋喃-2-酮和 0.4g 对-甲苯磺酸在氮气氛下, 于 40ml 乙酸中加热回流 19h. 将该悬浮液冷至室温, 过滤固体沉淀物, 用甲醇洗涤滤饼, 然后于 60℃ 下干燥得产物 15.3g (理论产率的 79%). 熔点: 235-237℃.

20 元素分析 (理论值/实测值): C: 77.09/77.06; H: 6.99/7.07; N: 3.60/3.88.

实施例 4: 3-[7-叔丁基-3-(1-甲基-2-氧代-1,2-二氢吲哚-3-亚基)-2-氧代-2,3-二氢苯并呋喃-5-基]-丙酸:

25 16.1g (0.1mol) N-甲基靛红, 26.2g (0.1mol) 3-(7-叔丁基-2-氧代-2,3-二氢苯并呋喃-5-基)-丙酸 (见实施例 2) 和 2g 对-甲苯磺酸在氮气氛下, 于 80ml 乙酸中加热回流 24h. 将所得悬浮液冷却至室温, 用 80ml 甲基叔丁基醚稀释, 然后过滤. 用甲基叔丁基醚洗涤滤饼, 然后在 60℃ 下干燥得产物 28.5g (理论产率的 70%). 熔点: 231-232℃.

30 元素分析数据 (理论值/实测值): C: 71.10/71.03; H: 5.72/5.62; N: 3.45/3.62.

实施例 5: 3-(7-叔丁基-5-甲氧基-2-氧代-苯并呋喃-3-亚基)-1,3-二氢吲哚-2-酮 (Z/E 混合物).

6.6g(0.03mol)7-叔丁基-5-甲氧基-3H-苯并呋喃-2-酮(类似于 J. Org. Chem., 42(1977)2966 中的方法合成, 得到无色结晶, 熔点 116-118℃), 4.4g(0.03mol)靛红和 0.25g 对-甲苯磺酸在氮气氛下, 于 25ml 乙酸中加热回流 15h, 然后加入 50ml 乙醇, 将所得混悬液冷
5 却至室温, 过滤, 用甲醇洗涤滤饼并于 60℃ 下干燥得 4.9g(理论产率的 47%) 产物。熔点: 247-258℃。

元素分析数据(理论值/实测值): C: 72.19/72.09; H: 5.48/5.52; N: 4.01/4.09。

实施例 6: 3-(7-叔丁基-5-甲氧基-2-氧代-苯并呋喃-3-亚基)-
10 1-甲基-1,3-二氢吲哚-2-酮:

11.0g(0.05mol)7-叔丁基-5-甲氧基-3H-苯并呋喃-2-酮, 8.1g(0.05mol)N-甲基靛红和 1g 对-甲苯磺酸在氮气氛下, 于 40ml 乙酸中加热回流 24h. 然后加入 40ml 甲醇, 将所得悬浮液冷至室温, 过滤, 用甲醇洗涤滤饼, 然后加入 100ml 正丁醇并加热回流 15min.
15 冷却至 5℃, 过滤, 滤饼在 60℃ 下干燥得产物 13.4g(理论产率的 74%)。熔点: 188-190℃。

元素分析数据(理论值/实测值): C: 72.71/72.52; H: 5.82/5.69; N: 3.85/3.65。

实施例 7: [3-(7-叔丁基-5-甲氧基-2-氧代-苯并呋喃-3-亚基)-2-氧代-2,3-二氢吲哚-1-基]-乙酸
20 基)-2-氧代-2,3-二氢吲哚-1-基]-乙酸

A) (2,3-二氧代-2,3-二氢吲哚-1-基)-乙酸叔丁基酯

44.1g(0.3mol)靛红, 62.5g(0.45mol)碳酸钾及 66.2g(0.34mol)溴乙酸叔丁基酯(Aldrich 公司)在 100ml N,N'-二甲基甲酰胺中, 室温下搅拌 24h. 将反应混合物倒入 800ml 水中, 过滤所得沉淀, 用
25 水洗涤并在 60℃ 下干燥, 用甲苯-己烷(1:1)进行一次重结晶得产物 608g(理论产率的 78%), 熔点 119-121℃。

B) 25.4g(0.097mol)上步所得到的(2,3-二氧代-2,3-二氢吲哚-1-基)-乙酸叔丁基酯和 1g 对-甲苯磺酸在氮气氛下, 于 50ml 乙酸中加热回流 16h, 然后加入 50ml 水, 将所得悬浮液冷却至室温, 过滤
30 固体, 滤饼用 50%(重量)的乙酸洗涤并在 60℃ 下干燥得产物 31.8g(理论产率的 80%)。熔点: 264-266℃。

元素分析数据(理论值/实测值): C: 67.81/67.79;

H: 5.20/4.94; N: 3.44/3.32.

实施例 8: 5,7-二溴-3-(5,7-二叔丁基-2-氧代-苯并呋喃-3-亚基)-1,3-二氢吲哚-2-酮 (Z/E 混合物):

7.6g (0.025mol) 5,7-二溴靛红 (类似于
5 Colleet. Czech. Chem. Commun., 55 (1990) 2963 中所述方法合成),
5.5g (0.025mol) 7-叔丁基-5-甲氧基-3H-苯并呋喃-2-酮及 0.25g
对-甲苯磺酸在氮气氛下,于 25ml 乙酸中加热回流 17h,然后加入 40ml
甲醇,将所得悬浮液冷至 5℃,过滤所得沉淀,滤饼用甲醇洗涤并于
60℃ 下干燥得产物,为 11.9g (理论产率的 94%). 熔点: 232-256
10 ℃.

元素分析数据 (理论值/实测值): C: 54.06/54.35;
H: 4.35/4.22; N: 2.63/2.57.

实施例 9: 5,7-二溴-3-(7-叔丁基-5-甲氧基-2-氧代-苯并呋喃-3-亚基)-1,3-二氢吲哚-2-酮 (Z/E-混合物)

15 7.6g (0.025mol) 5,7-二溴一靛红, 6.15g (0.025mol) 5,7-二叔丁基-3H-苯并呋喃-2-酮及 0.5g 对甲苯磺酸在氮气氛下,于 25ml 乙酸中加热回流 21h,然后加入 40ml 甲醇,将所得悬浮液冷却到 5℃,过滤所得固体,滤饼用甲醇洗涤并在 60℃ 下干燥得 10.7g (理论产率的 80%) 产物. 熔点: 303-314℃. 元素分析数据 (理论值/实测值): C:
20 49.73/49.46; H: 3.38/3.45; N: 2.76/2.73.

实施例 10: 2-(5,7-二叔丁基-2-氧代-苯并呋喃-3-亚基)-1,2-二氢-吲哚-3-酮

20g (0.08mol) 5,7-二叔丁基-3H-苯并呋喃-2-酮,
13.2g (0.08mol) 2-氯-吲哚-3-酮 (类似于在 Synthesis, 496 (1974)
25 中所述的方法制得) 在 150ml 甲苯和 30ml 三乙胺中、40℃ 下搅拌 4h.
然后加入 500ml 乙酸乙酯. 所得混合物用 500ml 5% (重量) 稀盐酸
并接着以 500ml 水洗涤,分出的乙酸乙酯层用 Na₂SO₄ 干燥. 蒸除溶剂
后,所以固体用丁醇-甲苯 (1:1) 重结晶得 9.3g (理论产率的 31%)
产物.

30 熔点: 290-292℃. 元素分析数据 (理论值/实测值): C:
76.77/76.94; H: 6.71/6.89; N: 3.73/3.61.

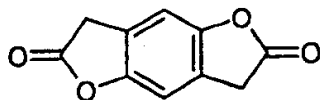
实施例 11: 2-(7-叔丁基-5-甲氧基-2-氧代-苯并呋喃-3-亚

基)-1,2-二氢-吲哚-3-酮

将 23.5g (0.16mol) 靛红溶于 200ml 氯苯中并加入 35g (0.168mol) 五氯化磷。慢慢加热所得悬浮液至 100℃，并伴有剧烈的氯化氢生成，在 100℃ 下搅拌 90min，然后蒸除 100ml 氯苯和生成的三氯氧磷，向残余溶液加入 35.2g (0.160mol) 7-叔丁基-5-甲氧基-3H-苯并呋喃-2-酮，然后在 130℃ 下搅拌 2h。浓缩蒸除 50ml 氯苯，然后加入 200ml 甲醇。将所得悬浮液冷至 5℃，过滤。滤饼用硅胶色谱纯化，用甲苯、乙酸乙酯及甲醇（混合比 4: 3: 3）的混合溶剂洗脱，纯的馏分用丁醇-甲苯（1: 1）进行一次重结晶，并在 60℃ 干燥，得到产物 6.7g（理论产率的 12%）。熔点：239-240℃。元素分析数据（理论值/实测值）：72.19/72.03; H: 5.48/5.42; N: 4.01/4.17。

实施例 12a: 双-苯并呋喃酮的合成

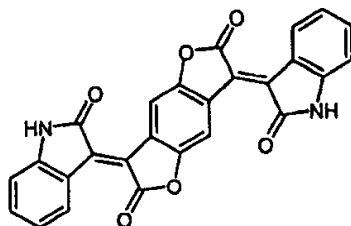
10g (44.2mmol) 2,5-二羟基苯-1,4-二乙酸（从 Aldrich 公司买），500ml 甲苯及 100ml 乙酸酐在 90℃ 反应 4.5h，然后将反应混合物冷却至 25℃，过滤，滤饼用 50ml 甲苯洗涤并于 50℃ 下的真空干燥箱中干燥，得 7.1g 双-苯并呋喃酮。



收率为理论产率的 85%。

实施例 12b: 双-苯并呋喃酮与靛红反应

2.0g 双-苯并呋喃酮（按实施例 12a 制得），3.09g 靛红（买自 Fluka purum 公司）及 0.5g 甲基苯磺酸（买自 Fuka purum 公司）在 30ml 乙酸中，115℃ 搅拌 16h。反应混合物经过滤，滤饼用 30ml 乙酸和 50ml 甲醇洗涤，然后于 80℃ 的真空干燥箱中干燥得到 4.5g 紫色粉状化合物，结构式如下：



LDI-TOF（激光解吸电离/光时）：(M⁻) = 448

实施例 13: 喷射铸造板的制备

常规规程：先准备好本发明的氧代苯并呋喃亚基-二氢吲哚酮和

1500g 在 473-453K 预干燥的合成材料，然后在 5min 内，用摆动式混合器在 50u/min 下混合，该混合物 25mm 1 螺旋式压出机 (Collin) 于 543K 下预压。然后将压铸物置于一个微处理器控制的压铸机上 (™Ferromatik FM40 Klöckner) 压铸 (65mm×25mm×1.5mm 大盘) 加工。

5 若无注明，聚合物停留时间为 5min，以保持低的阻压和螺旋转数。

a) 按常规规程压铸加工 0.1g 实施例 1 中制得的氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮和聚对苯二甲酸乙二醇酯 ("PET") (™MELINAR PURA, ICI)。

对此铸件分别在 (a1) 543K, (a2) 553K, (a3) 563K (a4) 573K 下在压铸机中制得。该实施例将用实施例 2 到 11 中制得的氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮重复。

10 这些铸件以其杰出的色牢度，很高的热稳定性，高耐光性，好的迁移稳定性和高色度而出众。(色牢度用通过与一标准进行视觉对比或色度测量测定。)

(b) 重复实施例 13a, 所不同的是应用聚对苯二甲酸丁二醇酯 ("PBTB") (CRASTIN®S600 von Ciba Specialty Chemicals) 作为合成材料。此外，铸件 (不同温度的不同批次) 在 (b1) 533K, (b2) 548K 和 (b3) K 下各停留 2min 制得。

用实施例 2 到 12 中的氧代苯并呋喃亚基-二氢吡啶酮重复该实施例。

20 这些铸件以其杰出的色牢度，很高的热稳定性，高耐光性，好的迁移稳定性和高色度而出众。(色牢度通过与一标准进行视觉对比或色度测量测定)。