



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101472999 B

(45) 授权公告日 2013.06.19

(21) 申请号 200780022717.4  
 (22) 申请日 2007.06.08  
 (30) 优先权数据  
 06115663.4 2006.06.19 EP  
 (85) PCT申请进入国家阶段日  
 2008.12.18  
 (86) PCT申请的申请数据  
 PCT/EP2007/055639 2007.06.08  
 (87) PCT申请的公布数据  
 W02007/147742 EN 2007.12.27  
 (73) 专利权人 西巴控股有限公司  
 地址 瑞士巴塞尔  
 (72) 发明人 R·奥尔莱因 G·贝什  
 (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
 72001  
 代理人 段晓玲 韦欣华  
 (51) Int. Cl.  
 C09B 1/28 (2006.01)  
 C07F 7/21 (2006.01)  
 C08G 77/04 (2006.01)  
 (56) 对比文件  
 US 6277451 B1, 2001.08.21, 图 1.

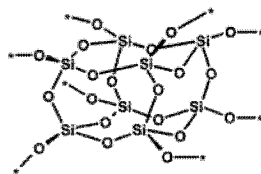
US 4381260 A, 1983.04.26, 实施例 I-VII.  
 WO 2005037955 A1, 2005.04.28, 化学式 (I), (II) 和实施例 14.  
 Georg H. Mehl, et al. Polyhedral liquid crystal silsesquioxanes. 《Applied Organometallic Chemistry》. Wiley, 1999, 第 13 卷 (第 4 期), 第 261-272 页, 图 1.  
 Masahiro Fujiwara, et al.. Photodimerization of Coumarin-Derived Pentacyclo[9.5.1.13,9.15,15.17,13]octasiloxane to Fabricate a Three-Dimensional Organic-Inorganic Hybrid Material. 《Advanced Functional Materials》. Wiley, 2003, 第 13 卷 (第 5 期), 第 371-376 页, 示意图 1.  
 Alline P. Somlai, et al.. Nanocomposites of liquid crystalline polyhedral oligomeric silsesquioxane particles and liquid crystalline polymers. 《Materials Research Society Symposium Proceedings》. Cambridge University, 2003, 第 788 卷第 L9.10.1-L9.10.5 页, 图 1.

审查员 王中良

权利要求书7页 说明书25页

(54) 发明名称  
 着色的倍半硅氧烷  
 (57) 摘要

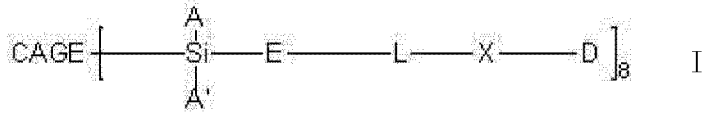
本发明涉及染料-官能化的倍半硅氧烷簇,其制备方法和其作为着色剂的用途,其中该化合物(官能化的簇或纳米颗粒)其特征在于通过通式(I)来表示,其中CAGE是式(IA)的部分,D为发色部分,且其它符号具有如在说明书中所定义的含义,或其盐。



(IA)



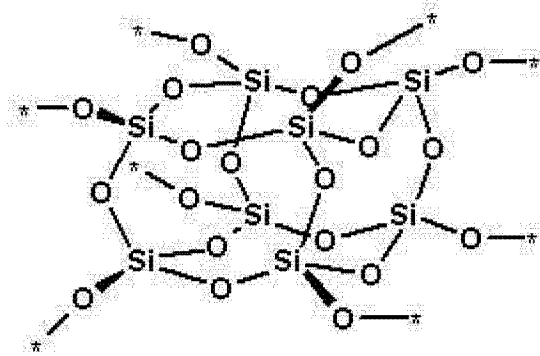
1. 一种式 I 的着色的化合物



其中

A 和 A' 中的每个彼此独立地是 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基；

CAGE 是式 IA 的部分



IA

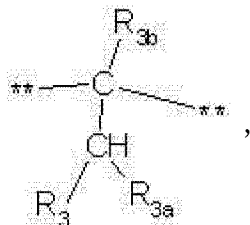
其中星号 (\*) 标识连接下式部分的键，



如上所示, 分别地,

D 为未取代的或取代的蒽醌部分, 附带条件是在式 I 化合物的分子中的所有 8 个 D 部分是相同的；

E 为  $** - C(R_{3a})(R_3) - C(H)(R_{3b}) - **$  和 / 或



其中双星号 (\*\*) 分别标识连接键, 且其中每个 R<sub>3</sub>, R<sub>3a</sub> 和 R<sub>3b</sub> 彼此独立地为氢或未取代的或取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基；

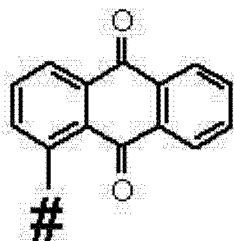
L 是未取代的或取代的  $C_1-C_{25}$  亚烷基, 其为直链的或支链的, 所述亚烷基可以由选自  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N(R_4)-$ ,  $-CO-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-N(R_4)-CO-$ ,  $-CO-N(R_4)-$  和亚苯基的至少一个基团所结合和 / 或插入, 其中  $R_4$  是氢或未取代的或取代的  $C_1-C_{12}$  烷基;

X 是  $-NR_5-$  或  $-O-$ ; 和

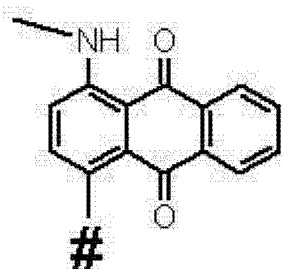
$R_5$  是氢或未取代的或取代的  $C_1-C_{12}$  烷基;

或其盐。

2. 如权利要求 1 所述的式 I 的化合物, 其中 D 为下式的部分



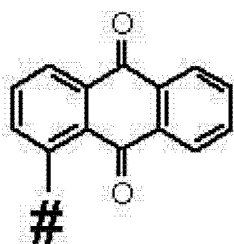
或下式的部分



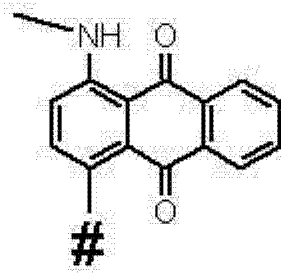
其中“#”符号标志着在式 I 中连至 X 的键的末端;

且 A, A', CAGE, E, L,  $R_3$ ,  $R_{3a}$ ,  $R_{3b}$ ,  $R_4$ , X 和  $R_5$  如权利要求 1 中所定义;  
或其盐。

3. 如权利要求 1-2 任一所述的式 I 的化合物, 其中 A 和 A' 中的每个为甲基,  
CAGE 为如权利要求 1 所示的式 IA 的部分,  
D 为下式的部分

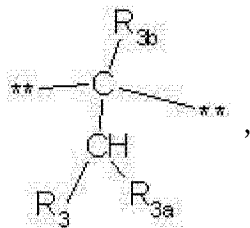


或下式的部分



其中“#”符号标志着在式 I 中连至 X 的键的末端；

E 为  $** - C(R_{3a})(R_3) - C(H)(R_{3b}) - **$  和 / 或



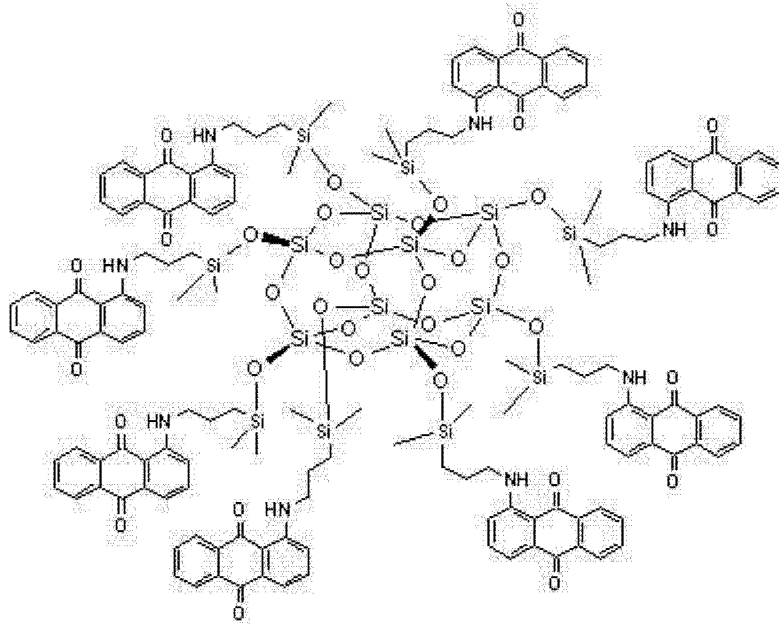
其中双星号 (\*\*) 分别标识连接键,且其中  $R_3$ ,  $R_{3a}$  和  $R_{3b}$  中的每个为氢；

L 是  $C_1 - C_{12}$  亚烷基,其为直链的或支链的,所述亚烷基可以由一个或两个选自亚苯基,  $-CO-O-$  和  $-CO-NH-$  的基团所结合或插入,且

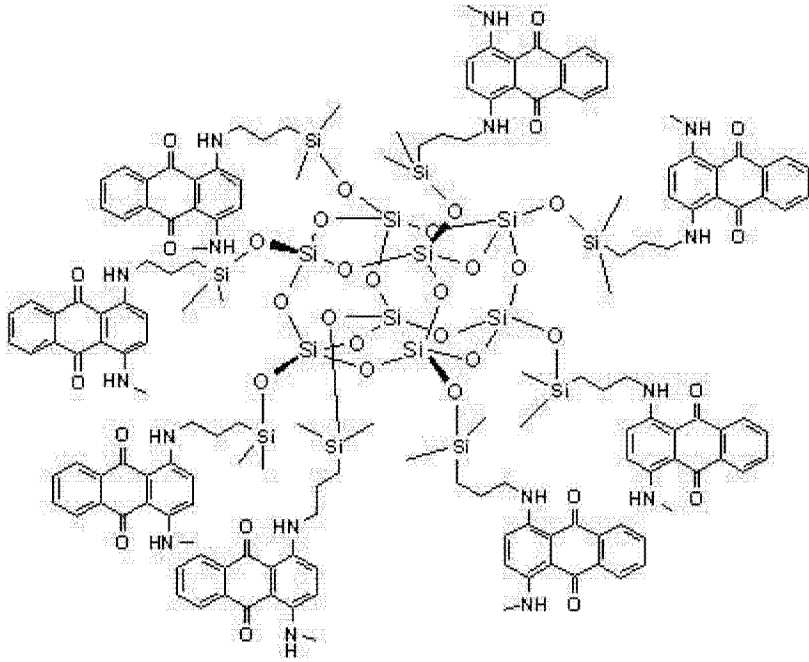
X 为  $-NH-$  或  $-O-$ ；

或其盐。

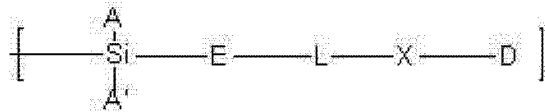
4. 如权利要求 1 所述的式 I 的化合物,选自下式的化合物：



和



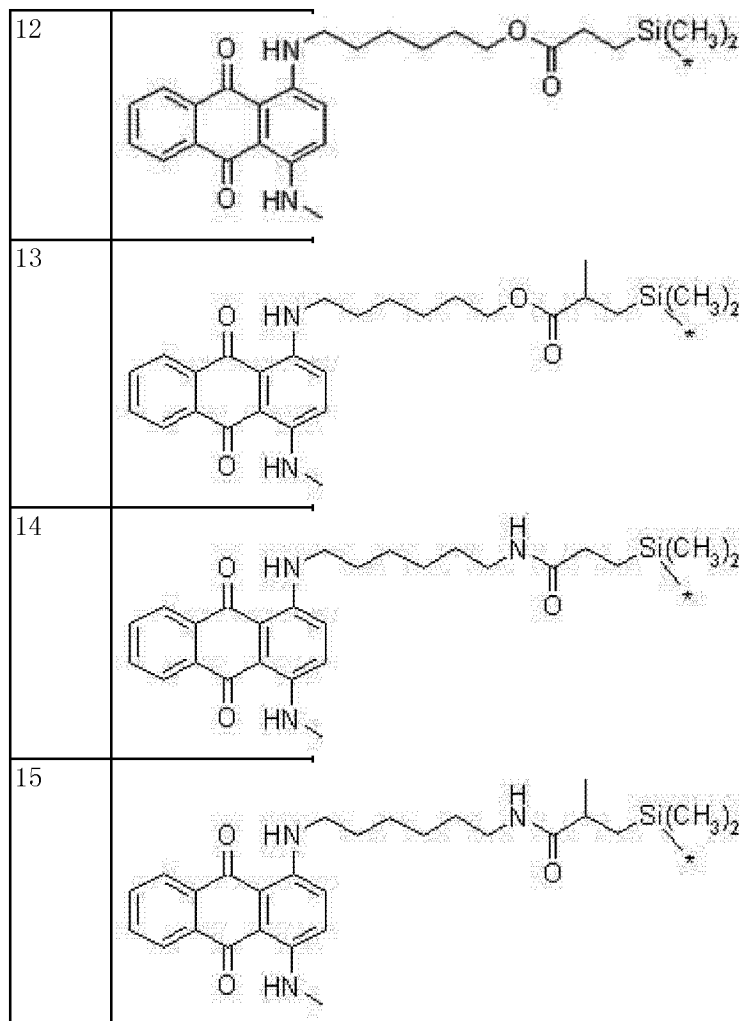
5. 如权利要求 1 所述的式 I 的化合物,选自其中 CAGE 如权利要求 1 中式 I 的化合物所定义的那些化合物且部分



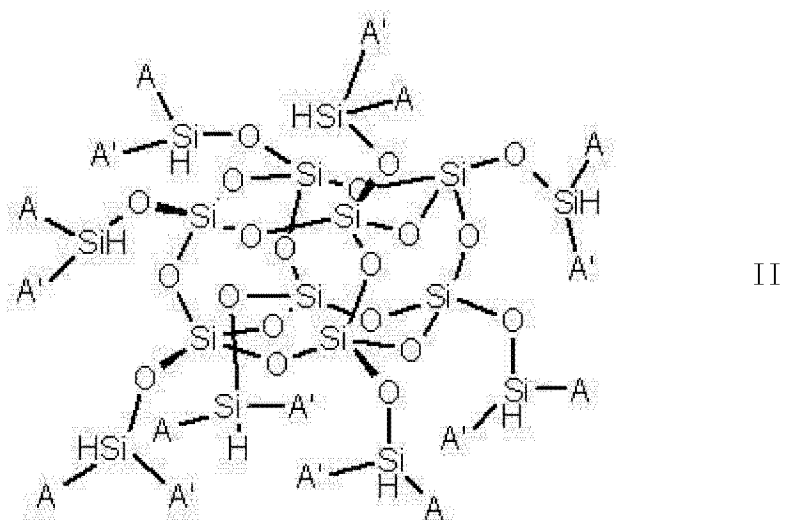
为一种选自下表中所定义的那些：

化合物	$\begin{array}{c} \text{A} \\   \\ \text{---Si---} \\   \\ \text{A}' \end{array} \text{---E---L---X---D}$
3	
4	

5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	

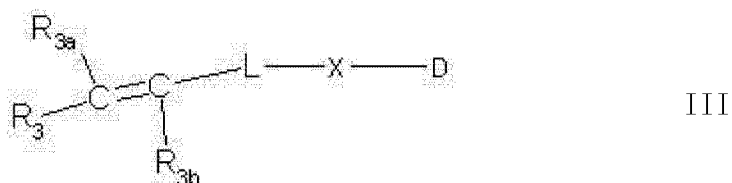


6. 用于制备如权利要求 1 或权利要求 2-5 中任一所述的式 I 的化合物的方法，使式 II 的化合物，



其中 A 和 A' 如权利要求 1 或权利要求 2-5 中任一所述的式 I 的化合物所定义，

与式 III 的染料化合物在氢化硅烷化条件下反应,



其中  $R_3$ ,  $R_{3a}$ ,  $R_{3b}$ , L, X 和 D 如对权利要求 1 或权利要求 2-5 中任一项的式 I 化合物所定义;

其中官能团可以被保护;

随后脱除保护基团;

而且,任选地,将能得到的式 I 的游离化合物转换成盐,和/或将能得到的式 I 化合物的盐转换成游离化合物或转换成与其不同的盐;和/或将式 I 化合物的可得到的异构体与式 I 化合物的另一种可得到的异构体分离。

7. 如权利要求 1 中所示的式 I 的化合物的用途,所述化合物处于游离态和/或作为盐,单独或以组合物的形式用于基材的着色。

8. 如权利要求 7 所述的用途,其中所述基材选自材料、物品、制剂、天然基材,以及可用于包装、标注或标签应用中的基材。

9. 如权利要求 7-8 任一所述的用途,其中式 I 的化合物和/或其盐、一种或多种此类化合物和/或一种或多种盐的混合物、和或包括一种或多种此类化合物和/或一种或多种盐的组合物被施涂至所述基材的外表面、内表面和/或本体材料。



## 着色的倍半硅氧烷

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一类新的着色的倍半硅氧烷 (silsesquisiloxanes)、它们的制备方法以及它们的用途 (如此或作为组合物中的成分), 例如作为对不同基材着色的着色剂、颜料、染料等等。

### 背景技术

[0002] 有机倍半硅氧烷 (silsesquioxanes) 已经在例如多种文献和专利 (例如 US-5047492) 中描述。

[0003] 其可以, 例如, 被用作纳米填料、纳米复合材料、光阻材料、杂化材料中的枝状大分子和共聚单体 (M. Fujiwara 等 *Advanced Functional Mater.* **13**, 371 (2003))。

[0004] 多种倍半硅氧烷前体和不同官能化的衍生物是商业可购的 (Aldrich)。所采用的氢化硅烷化反应对于具有简单分子的倍半硅氧烷进行了描述, 其不带有高度官能化的基团且其被过量使用。然而, 该工艺似乎对所采用的化合物很敏感, 因而并非对于所有亚烷基衍生物是通常可采用的。

[0005] 基于倍半硅氧烷的球形氧化硅团簇是高温稳定的并被主张作为纳米填料以提高例如有机聚合物的伸长模量或涂层的抗划伤性是有益的 (US 2005/203227)。US-5047492 描述了一种氢化硅烷化以生产倍半硅氧烷衍生物的方法。在其它例子中 (例如 US-5442025 ; A. P. Somlai 等, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 788, L9. 10 (2004) ; G. H. Mehl 等, *Appl. Organometal. Ch.* **13**, 261 (1999)) 描述了具有液晶基团的衍生物 (例如, 用于液晶显示器)。

[0006] WO 2005/037955 描述了用于 OLED 的发光组合物, 其中每个倍半硅氧烷分子连有至少两种不同的荧光团, 因为不然的话将发生猝灭, 而 US 2005/090015 描述了经修饰的倍半硅氧烷被用于化学气体传感。

[0007] 本发明的一个目的是对该类的倍半硅氧烷提供其它的用途。

### 发明内容

[0008] 现在已经发现一类新的倍半硅氧烷衍生物在各种应用中被用作着色剂。

[0009] 另外, 令人惊奇地发现适当官能化的染料, 特别是极性染料, 能够偶合至倍半硅氧烷, 如本文中所述, 而这产生了有用的着色剂。该可溶的、新的化合物可在不同的领域, 例如材料、物品、制剂、头发、指甲、皮肤等 (同时还指下文中的基材) 中可被用作着色剂。

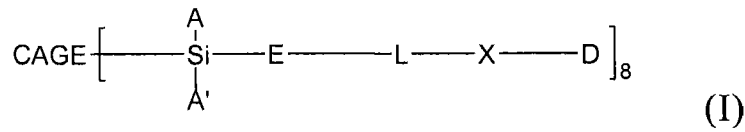
[0010] 下面所述的本发明的化合物 (也被称作簇 (cluster)), 给所述材料带来另外的作用: 着色。另外, 增感染料和着色剂通过连接至球形硅簇而被稳定, 这延伸了其技术有效性。

### 具体实施方式

[0011] 因此, 在第一方面, 本发明涉及新的着色化合物 (染料-官能化的倍半硅氧烷簇), 其制备方法和其作为着色剂的用途, 其中该化合物 (官能化的簇或纳米颗粒) 通过通式 (I)

来表示

[0012]

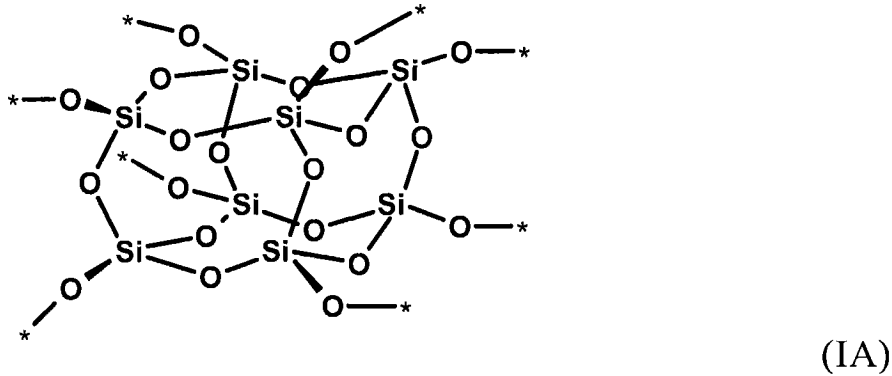


[0013] 其中

[0014] A 和 A' 中的每个彼此独立地是 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基；

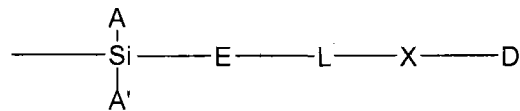
[0015] CAGE 是式 IA 的基团

[0016]



[0017] 其中星号 (\*) 标识连接下式基团的键，

[0018]

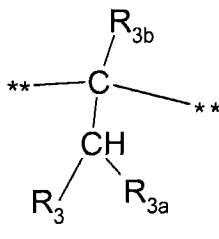


[0019] 如上所示，分别地，

[0020] D 为发色部分，附带条件是在式 I 分子中的所有 8 个 D 基团是相同的；

[0021] E 为 \*\* -C(R<sub>3a</sub>)(R<sub>3</sub>)-C(H)(R<sub>3b</sub>)-\*\* 和 / 或

[0022]



[0023] 其中双星号 (\*\*) 分别标识连接键，且其中每个 R<sub>3</sub>, R<sub>3a</sub> 和 R<sub>3b</sub>, 彼此独立地，为氢或未取代的或取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基；

[0024] L 是未取代的或取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> 亚烷基，其为直链的或支链的（一次或多次），所述亚烷基可以由选自 -O-, -S-, -N(R<sub>4</sub>)-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R<sub>4</sub>)-CO-, -CO-N(R<sub>4</sub>)- 和亚苯基的至少一个基团结合和 / 或插入，其中 R<sub>4</sub> 是氢或未取代的或取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基；

[0025] X 是 -NR<sub>5</sub>- 或 -O-；和

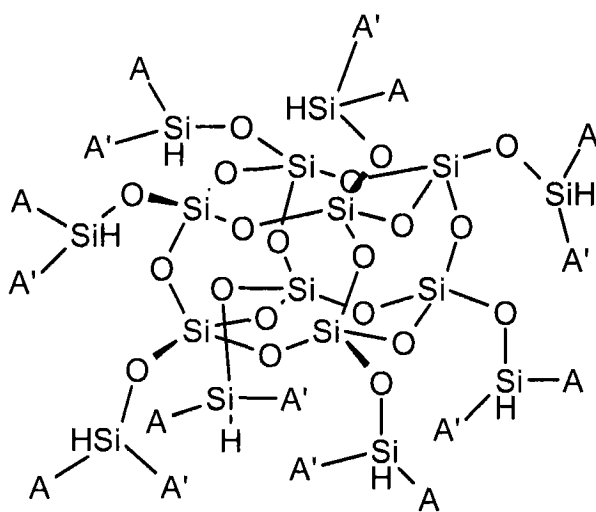
[0026] R<sub>5</sub> 是氢或未取代的或取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基；

[0027] 或其盐。

[0028] 本发明的第二实施方式涉及用于制备式 I 的化合物或其盐的方法，包括将式 II 的

化合物,

[0029]

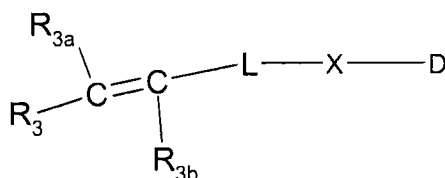


(II)

[0030] 其中 A 和 A' 如在权利要求 1 或权利要求 2-8 任一项中的式 I 的化合物所定义,

[0031] 与式 III 的染料化合物在氢化硅烷化条件下反应,

[0032]



(III)

[0033] 其中  $R_3$ ,  $R_{3a}$ ,  $R_{3b}$ , L, X 和 D 如在权利要求 1 或权利要求 2-8 任一项中的式 I 的化合物所定义的;

[0034] 其中官能团可以被保护;

[0035] 随后脱除保护基团;

[0036] 而且,如果需要,将能得到的式 I 的游离化合物转换成盐,和/或能得到的式 I 化合物的盐转换成游离化合物或转换成其不同的盐;和/或将式 I 化合物的可得到的异构体从另一种式 I 化合物的可得到的异构体分离。

[0037] 在氢化硅烷化条件下,式 III 的适当官能化的可溶染料前体在催化剂的存在下与式 II 的氢化-化合物 (hydrido-compound) 反应,所述催化剂优选催化量的在有机溶剂中的金属催化剂。应用于氢化硅烷化的催化剂可以选自来自铂卤化物,例如  $PtCl_4$  或六氯铂酸  $H_2PtCl_6 \bullet (H_2O)_x$  (Speier's 催化剂), 炭载  $PtO_2$ , 'Karstedt's 催化剂, 铂-二乙烯基四甲基-二硅氧烷络合物和许多其它例如在 US 5831080 中给出的和最近由 K. Yamamoto 等在 Hydrosilylations: hydrosilylation of olefins. Transition Metals for Organic Synthesis (第 2 版) (2004), 267-181 中给出的一种或多种,然而优选铂催化剂且最优选可溶性铂催化剂如  $H_2PtCl_6 \bullet (H_2O)_x$ 。催化剂所采用的量可以,例如,在 1-1000, 例如 2-200ppm (按重量计) 之间变化,优选 2-50ppm,指的是经计算的铂含量和式 II 或 III 反应物的量。

[0038] 反应可以在没有溶剂下进行,然而,优选在有机溶剂或溶剂混合物中,选自例如脂肪族或芳香族烃、卤代溶剂、开链或环醚或酯,和醇,及其混合物,优选芳香烃、醇和醚,且更

优选溶剂如甲苯、异丙醇、二氧杂环己烷或四氢呋喃。

[0039] 反应温度可以在 0°C 和所用溶剂的回流温度之间变化, 优选在室温和回流温度之间变化。

[0040] 令人惊奇的是, 如果式 III 的化合物对于所使用的式 II 化合物足够适当地摩尔过量 (例如, 8 倍的摩尔量或更多), 式 II 化合物中的所有 8 个硅键接的氢原子参与同式 III 的染料衍生物的氢化硅烷化。

[0041] 氢化硅烷化可能导致构造异构体, 取决于与硅和氢相连接的双键 (在 E 上) 所连接的位置, 然而, 这并非肯定影响所要求的化合物的所需的性质, 因此在下面的实施例中仅给出一种异构体。然而, 通常, 在式 III 中只有既带有  $R_3$  又带有  $R_{3a}$  的末端的或极少空间阻碍的碳原子被连至硅原子, 而非式 II 的化合物中的氢原子。

[0042] 式 I 的分子中所有 8 个 D 部分为相同的附加条件特别地是指, 在给定的式 I 的分子中, 这些部分为相同的, 尽管例如由于在起始材料 (参见下面的式 III) 的双键处的不同键接, 连接部分 -E-L- 可在一个分子之内变化。然而, 术语“式 I 的化合物”可同样包括两种或更多种这类具有不同 D 部分的分子的混合物, 其中每个这样的分子满足其中的 8 个 D 部分为相同的附加条件。

[0043] 在一些用于制备式 I 的化合物或其盐以及用于起始材料的方法中, 以及在上面或下面提及的其它方法中, 不参加各自反应的和将干扰所需反应或导致副反应的官能团在需要的情况时被保护起来。保护的引入和脱除, 各自在其适当的阶段, 遵循本领域公知的标准步骤, 例如如在 T. W. Greene 和 P. G. Wuts, “Protective Groups in Organic Synthesis”, 第 3 版, John Wiley & Sons, Inc., New York 1999 中所提及的, 从这里适合例如用于氨基、羟基、羧基或其它基团的保护基团同样可以方便地推导出。

[0044] 式 I 的化合物以及起始材料的异构混合物可以依靠适当的分离方法以本身众所周知的方式被分成它们相应的异构体。该构造异构体可以, 例如, 通过色谱来分离。

[0045] 带有成盐基团的式 I 化合物的盐可以从游离化合物以本身众所周知的方式来制备。例如, 例如具有碱基, 例如氨基或亚氨基的式 I 化合物的酸加成盐可通过处理具有酸或具有适合的阴离子交换剂的游离化合物来得到。式 I 化合物的盐可通常被转化为游离化合物, 例如通过用适当的碱性试剂, 例如用碱金属的碳酸盐、碳酸氢盐或氢氧化物, 典型地为碳酸钾或氢氧化钠处理。式 I 化合物的盐同样可以通过用适当的盐例如使用其相对于式 I 化合物的盐摩尔过量来处理从而被转化成不同的盐。

[0046] 而在另一实施方式中, 本发明还涉及式 I 的化合物, 和 / 或其盐, 或这种化合物和 / 或盐的混合物, 或含有一种或多种式 I 的化合物和 / 或其盐的组合物的用途, 作为基材的着色剂, 例如通过涂覆式 I 的化合物或其盐至基材的外表面、内表面和 / 或本体材料。

[0047] 该应用可通过混合起始成分 (例如树脂或塑料材料的颗粒或产品) 或组合物, 通过涂布, 和 / 或通过浸渍来进行, 且只要是适合且有利的, 其可通过如此使用式 I 的化合物或作为另外含有其它惯用添加剂, 如溶剂、粘结剂、防腐剂、调味剂等进行。在这种组合物中, 式 I 的化合物可以, 例如, 存在的量为 0.1-90 重量%。

[0048] 除非另作说明, 本发明所披露的内容中使用的通用术语和名称优选具有下面的含义 (在有更具体的定义情况下, 在每种单独或结合的情况下, 为了说明本发明的更优选的实施方式, 可以被用来替换更通用的术语, 在权利要求中也是如此):

[0049] 术语“低级 (lower)”或“ $C_1-C_7-$ ”定义了具有高达且包括最多为 7 个,特别是高达且包括最多 4 个碳原子的基团,所述基团为支链的或直链的。低级或  $C_1-C_7-$  烷基,例如,为正-戊基,正-己基或正-庚基或优选  $C_1-C_4-$  烷基,特别是甲基,乙基,正-丙基,仲-丙基,正-丁基,异丁基,仲-丁基,叔-丁基。

[0050] 在此处提及的一种或多种化合物(特别是式 I 的)的情况下,这(如果没有明确提及别的方式)总是意味着游离化合物和/或其盐,其中存在成盐基团,且还意欲包括这种化合物或盐的溶剂化物,例如水合物。同样,甚至在没有特别提及的情况下,起始材料可同样以其中存在成盐基团的盐的形式使用,且该盐的形成并不导致不需要的反应。

[0051] 在式 I 的化合物和任何前体中,在存在 L 且为非取代的或取代的  $C_1-C_{25}-$  亚烷基的情况下,L 优选经属于 L 的 C 原子连接至 E 且不经过选自  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N(R_4)-$ ,  $-O-CO-$  和  $-N(R_4(CO)-$  之一的基团,因为具有这种杂原子的化合物直接连接至 E 在化学上是相对困难的,但是并不完全排除。

[0052] 式 I 的化合物的盐特别是酸加成盐(作为碱性基团,如氨基或亚氨基中的氮原子,在酸性基团(例如羧基、磺基或二氧磷基)或其中几个成盐基团存在情况下的具有碱基的盐,也可以是同样具有碱基的混合盐,或内盐。酸加成盐是,例如,来自式 I 的化合物与无机酸,例如氢卤酸如盐酸、硫酸或磷酸,或与有机羧酸、磺酸、硫代酸(sulfoacid)或膦酸形成的。式 I 的化合物中的酸基,如羧基的盐是例如,具有适当碱基的盐,如衍生自元素周期表的 Ia, Ib, IIa 和 IIb 族的金属的无毒金属盐,例如钠盐或钾盐,或碱土金属盐,例如镁盐或钙盐,或与氨或有机胺或与季铵化合物形成的盐。既有酸性又有碱性基团的式 I 的化合物也可以形成内盐。

[0053] 在术语“包括 (comprising)”被使用的情况下,这意味着其后提及或列举的成分、多种成分、特征或多种特征不仅可以单独完成,而且除那些特别提及的之外,也可以存在一种或多种其它成分和/或特征(例如其它添加剂,或作用)。这与术语“包含 (containing)”或“由... 组成 (consisting of)”相反,其是指除了那些在这类措辞之后特别提及的那些以外,没有包括其它成分或特征,因此表示特征和/或成分的完全列举/代表。无论在哪里使用“包括”,只要是可能和有利的,这可以(独立于其它事件)被更窄的术语“由... 组成”或(假设为步骤或方法)由“包含... 步骤”代替,从而引出本发明的具体的和优选的实施方式。

[0054] 着色的是指式 I 的化合物至少或多或少选择性吸收在光谱的可见部分(波长约 400 至约 800nm)之内优选的一个有限波长范围。眼睛所意识到的颜色因而对应于各自的吸收光谱区的互补色,其由波长范围约 400 至约 800nm 之间的光谱的其它部分产生。

[0055] 发色部分 D 优选为包括连接至 X 的染料分子,优选地由连接至 X 的染料分子组成的部分,优选地染料选自羟基蒽醌或其醚或其酯;氨基蒽醌或氨基-羟基蒽醌或其各自的醚或其各自的酯,巯基-蒽醌;具有与一个或多个碳环缩合的蒽醌环的染料,如苯并蒽醌、茈萘衍生物、二苯并蒽醌、异二苯并蒽醌、皮蒽醌染料、二苯并茈萘醌、苯并蒽醌、对蒽醌(Anthranthrones)、苯并-、萘并-或蒽-二蒽醌,其中蒽环与一个或多个碳环缩合的其它染料;所具有的蒽环与一个或多个具有或不具有碳环的杂环缩合的染料,如吡唑蒽醌、苯并蒽醌基-吡唑蒽醌缩合产物、二吡唑蒽醌、异噻唑蒽醌、异噁唑蒽醌(isoxazolanthrone)、异硒唑蒽醌(isoselenazolanthrones)、噻吩蒽醌、苯并-氮杂苯并蒽醌(蒽吡啶酮)、苯

并-二氮杂苯并蒽酮,例如蒽噻啉酮、coeroxenes, coerthienes、coeramidenes、黄烷士林、蒽的咪唑系列,蒽酰亚胺 (anthrimide) 咪唑、蒽的 1.2 咪唑类系列,蒽的 1.3 咪唑类系列,蒽醌吡啶酮或噻吨酮、氨基吡啶酮、含有吡啶酮和咪唑环的化合物,苯并蒽酮基-氨基蒽醌的缩合产物,吡啶基蒽醌,蒽的吡嗪系列,对二嗪,双-蒽醌二嗪(阴丹酮),噻嗪,噁嗪,蒽系、苯并蒽系或茛系的伯位-二羧酸的环酰亚胺或脒;上面没有提供的蒽染料;靛蓝染料,如双-吡啶靛蓝,茛满酮-硫茛靛蓝,其它吡啶靛蓝,双-硫茛靛蓝,其它硫茛靛蓝;还原染料的无色化合物的酯或酯-盐,例如蒽染料的或靛蓝染料的;二芳基-或三芳基甲烷染料,例如源于二芳基甲烷,源于三芳基甲烷,三芳基甲烷的羟基衍生物(其中至少一个-OH基被连至芳核),酞类,没有任何-OH基被连至芳核或包含被连至芳核的-OH基的三芳基甲烷的氨基衍生物,含有氨基的酞类,其中至少一个芳核为杂环的三芳基甲烷,焦宁;

[0056] 吡啶、吡嗪、噁嗪或噻嗪染料,例如吡啶染料;苯系的、萘系的或 fluorindine 的吡嗪染料或其衍生物;噁嗪染料,如由氨基奎宁制备的二噁嗪;噻嗪染料;

[0057] 喹啉或聚甲炔染料,例如甲炔(methine)或聚甲炔染料,如以甲炔链为特征的菁染料,如花青染料,异花青,伪花青(pseudocyanines),碳菁,多碳菁;或包含奇数个 $\text{>CH}$ 基团,被支链化的聚甲炔链,例如苯乙烯基染料;或包含杂原子的聚甲炔链;喹吡酮,脞染料,三氮烯染料;

[0058] 偶氮染料,例如其中偶氮基团以除通过重氮化和偶合之外的任何方式形成来制备,如酒石黄;通过重氮化和偶合来制备的单偶氮染料;通过重氮化和偶合来制备的 $A \rightarrow B \rightarrow C, A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ 型双偶氮或多偶氮染料,或类似物;通过重氮化和偶合来制备的 $A \rightarrow K \leftarrow B, A \rightarrow B \rightarrow K \leftarrow C$ 型双偶氮或多偶氮染料,或类似物;通过重氮化和偶合来制备的 $A \leftarrow D \rightarrow B$ 型双偶氮或多偶氮染料;通过偶合重氮化的胺与其本身来制备的含氮染料;通过重氮化和偶合来制备的其它含氮染料,来自其它含氮化合物的含氮染料,含有鎘基的含氮染料,在前述组里没有提供的含氮染料;

[0059] 卟啉或氮杂卟啉,如酞菁染料;

[0060] 喹吡啶酮;

[0061] 硫染料,例如来自苯、萘或蒽系列的硝基化合物,来自苯、萘或蒽系列的氨基化合物,来自吡嗪、噁嗪、噻嗪或噻唑,来自尿素衍生物,来自二苯胺、吡达胺或酞酚或来自其它化合物;

[0062] 硝基或亚硝基染料;

[0063] 醌亚酰胺,如吡达胺、酞酚;

[0064] 甲亚胺染料;

[0065] 含有其它发色体系的含氮染料,如甲亚胺-偶氮染料,芪-偶氮染料,双-或多-芪-偶氮染料,苯乙烯基-偶氮染料,蒽醌-偶氮染料,酞菁-含氮染料,甲炔-或聚甲炔-偶氮染料,脞-偶氮染料,三氮烯-偶氮染料;

[0066] 其它已知组成的合成染料,如香豆素染料,异二氢吡啶染料,萘酚内酰胺(naphtholactam)染料,萘酰亚胺染料,酞亚胺染料,perinones,即 naphthoylene-芳基-咪唑,苯并氧杂蒽染料;苯并噻吨染料;

[0067] 从天然来源制备的源自天然的染料;

[0068] 和活性染料,即与基材形成共价键或与其自身,特别是与另外指定的活性基团的

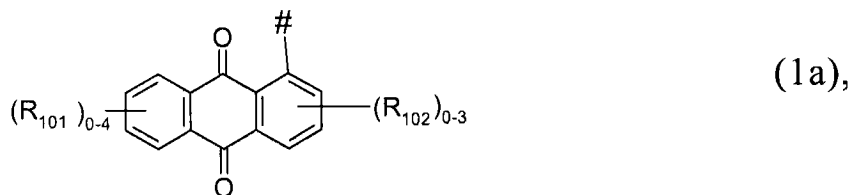
键聚合的染料；具有直接连接至杂环的活性基团，所述杂环被另外指定，例如连至三嗪环，连至吡嗪环，连至嘧啶环，连至吡嗪环，连至五元环，连至某些其它杂环；具有不直接连接至杂环的活性基团；或所述活性基团被另外指定，该活性基团为丙烯酰基，季铵化的或非季铵化的氨基烷基羰基，或  $(-N)_n-CO-A-O-X$  或  $(-N)_n-CO-A-Hal$  基，其中 A 为亚烷基或烷叉基，X 为有机或无机酸的氢或酰基，Hal 为卤素原子，且 n 为 0 或 1，所述活性基团为卤代-环丁基-羰基，卤代-环丁基-乙烯基-羰基，或卤代-环丁烯基-羰基，所述活性基团为酯化的或非酯化的羟烷基磺酰基或巯基烷基磺酰基，季铵化的或非季铵化的氨基烷基磺酰基，杂芳基巯基 (heterylmercapto) 烷基磺酰基，乙烯基磺酰基或取代的乙烯基磺酰基，或噻吩-二氧化物基团，所述活性基团为酯化的或非酯化的羟烷基磺酰氨基或羟烷基氨基磺酰基，季铵化的或非季铵化的氨基烷基磺酰氨基，或取代的烷基氨基磺酰基，或卤代烷基磺酰氨基或卤代烷基氨基磺酰基或乙烯基磺酰氨基或取代的乙烯基磺酰氨基，所述活性基团为环氧的或卤代醇基，所述活性基团为乙撑亚氨基 (ethylenimino) 或 N-酰化的乙撑亚氨基或  $-CO-NH-CH_2-CH_2-X$  基，其中 X 为卤素原子、季铵基或 O-酰基且酰基源于有机或无机酸，或  $\beta$ -取代的乙胺基团，所述活性基团为 N-羟甲基或其 O-衍生物；或具有其它活性基团；在每种情况中来自以下类别之一：葱染料，含氮染料，例如单偶氮染料，双偶氮或多偶氮染料，硝基染料，卟啉；或氮杂卟啉；

[0069] 更优选选自包括如下染料或优选由如下染料组成的群组的基团：吡啶染料、葱醌染料、氮杂甲炔染料；偶氮染料，例如单偶氮染料，双偶氮或多偶氮染料；苯并二咪喃酮染料，香豆素染料，二酮基吡咯并吡咯 (diketopyrrolopyrrol) 染料，噁嗪染料，例如吩噁嗪；二噁嗪染料，羰基染料，例如靛蓝染料或茜素；甲炔染料，例如 phenylogousmethin 染料，如二芳基（例如苯基）-甲烷或三芳基甲烷，例如酚酞或孔雀石绿，或聚甲炔，例如频哪醇或花葵素；聚甲炔染料，萘酰亚胺染料，萘醌染料，硝基芳基染料，噁嗪染料，例如吩噁嗪；紫环酮 (perinone) 染料，花染料，吩嗪染料，多氮杂-轮烯染料，例如酞菁染料；茈醌染料，喹吡啶酮染料，醌亚胺染料，quinophthalone 染料，噁嗪染料，例如吩噁嗪；噁吨染料，芳基-碳鎓染料和咕吨染料且更优选葱醌，单偶氮，双偶氮，多偶氮，酞菁和二噁嗪染料的基团组成的组，其中在上文中提及的每个染料基团可以是未被取代的或以一个或多个，例如一至四个取代基取代的，所具有的取代基特别地选自  $C_1-C_{10}$ -烷基，羟基，磺基 ( $-SO_2OH$ ) 和 / 或硫酸根合 ( $-OSO_2-OH$ )-取代的  $C_1-C_{10}$ -烷基， $C_1-C_{10}$ -烷氧基，羟基，磺基和 / 或硫酸根合取代的  $C_1-C_{10}$ -烷氧基，三氟甲基，羟基，卤素，特别是氟、氯、溴或碘，羧基 ( $-COOH$ )，磺基，硫酸根合，膦酰基 ( $-P(=O)(OH)_2$ )，二氧磷基 ( $-O-P(=O)(OH)_2$ )，氰基，硝基，脒基，脲基，氨基甲酰基，氨基磺酰基，氨基， $C_1-C_{10}$ -烷酰基，如乙酰氨基，单-或二- ( $C_1-C_{12}$ -烷基) 氨基，阳离子季铵（例如式  $-N(G)_3^+$ ，其中 G 可以具有相同或不同的含义，并且为可以由  $-O-$  插入的  $C_1-C_{12}$  烷基且可以为未取代的或由羟基或苯基取代的，且其中苯基可以进一步被  $C_1-C_8$ -烷基、 $C_1-C_8$ -烷氧基或卤素取代，或为未取代的或由  $C_1-C_8$ -烷基、 $C_1-C_8$ -烷氧基或卤素取代的苯基；最优选 G 为  $C_1-C_{12}$  烷基）或阳离子磷（特别地为式  $-P(G)_3^+$ ，其中 G 如刚刚定义的）和苯基或苯甲酰基，其中苯基或苯甲酰基为未取代的或在苯环中由至少一个上面刚刚提及的取代基所取代（优选除取代的苯基或苯甲酰基以外），特别地由  $C_1-C_8$ -烷基、 $C_1-C_8$ -烷氧基、卤素或磺基取代；其中酸性的（例如羧基、磺基、硫酸根合、膦酰基、二氧磷基）或碱性的（例如氨基、单-或二- ( $C_1-C_{10}$ -烷基) 氨基）基团还可以分别以阴离子或阳离子形式存在（也就是说，

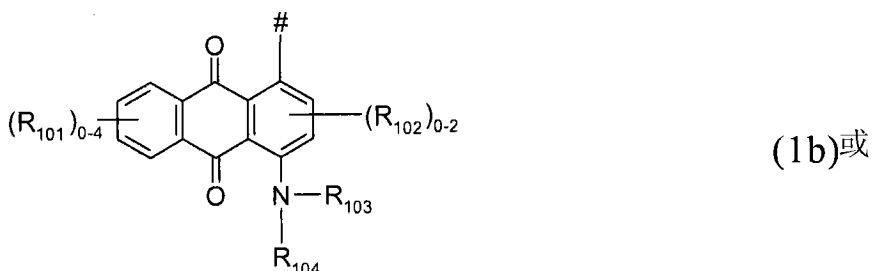
形成盐)。

[0070] 最优选地,发色部分为未取代的或取代的蒽醌基团,特别地选自具有下面结构式的基团,其中“#”符号标志着在式 I 中(以及式 III 中)连至 X 的键的末端:

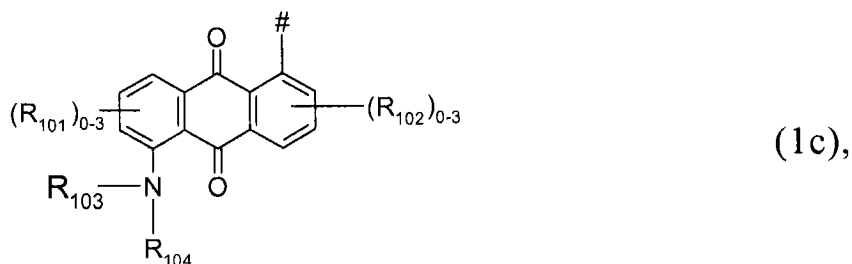
[0071]



[0072]



[0073]



[0074] 其中

[0075]  $R_{101}$  和  $R_{102}$  (其可以不存在(由 0 标识))或存在且达到在右下标给出的数字的次数(代替其所连环中的氢原子)不存在或彼此独立地为选自如下的取代基:  $C_1-C_{12}$  烷基、羟基取代的  $C_1-C_{12}$ -烷基、 $C_1-C_{12}$  烷氧基、羟基取代的  $C_1-C_{12}$ -烷氧基、三氟甲基、羟基、卤素,特别是氟、氯、溴或碘,羧基 ( $-COOH$ ),磺基 ( $S(O)_2OH$ ),硫酸根合 ( $-O-S(O)_2OH$ ),膦酰基 ( $-P(=O)(OH)_2$ ),二氧磷基 ( $-O-P(=O)(OH)_2$ ),氰基,硝基,脒基,脲基,氨甲酰基,氨磺酰基,氨基,  $C_1-C_{10}$ -烷酰基氨基,如乙酰氨基,单-或二- ( $C_1-C_{12}$ -烷基)氨基,阳离子季铵(例如式  $-N(G)_3^+$ ,其中 G 可以具有相同或不同的含义,且为可以由 -O- 插入的  $C_1-C_{12}$  烷基并可以为未取代的或由羟基或苯基取代的,且其中苯基可以进一步被  $C_1-C_8$ -烷基、 $C_1-C_8$ -烷氧基或卤素取代,或为未取代的或由  $C_1-C_8$ -烷基、 $C_1-C_8$ -烷氧基或卤素取代的苯基;最优选 G 为  $C_1-C_{12}$  烷基)或阳离子磷(特别地为式  $-P(G)_3^+$ ,其中 G 如刚刚定义的)或苯基或苯甲酰基,其中苯基或苯甲酰基为未取代的或在苯环中由至少一个上面刚刚提及的取代基所取代(优选除取代的苯基或苯甲酰基以外),特别地由  $C_1-C_8$ -烷基、 $C_1-C_8$ -烷氧基、卤素或磺基取代;其中酸性的(例如羧基、磺基、硫酸根合、膦酰基、二氧磷基)或碱性的(例如氨基、单-或二- ( $C_1-C_{10}$ -烷基)氨基)基团还可以分别以阴离子或阳离子形式存在(也就是说,形成盐);且  $R_{103}$  和  $R_{104}$  独立地选自氢、 $C_1-C_{12}$  烷基、羟基取代的  $C_1-C_{12}$  烷基,或苯基或苯基- $C_1-C_{10}$  烷基,其中两者中苯基均为未取代的或由一个或多个,优选高达三个基团取代的,所述基团独立地选自  $C_1-C_{12}$  烷基、羟基取代的  $C_1-C_{12}$ -烷基、 $C_1-C_{12}$  烷氧基、羟基取代的  $C_1-C_{12}$ -烷氧基、三氟甲基、羟基、卤素,特别是氟、氯、溴或碘,羧基,磺基,硫酸根合,膦酰基,二氧磷基



( $-O-P(=O)(OH)_2$ ), 氰基, 硝基, 脞基, 脲基, 氨甲酰基, 氨磺酰基, 氨基,  $C_1-C_{10}$ - 烷酰基氨基, 如乙酰氨基, 单-或二- ( $C_1-C_{12}$ - 烷基) 氨基, 苯基或苯甲酰基, 其中苯基或苯甲酰基为未取代的或在苯环中由至少一个上面刚刚提及的取代基所取代 (优选除取代的苯基或苯甲酰基以外), 特别地由  $C_1-C_8$ - 烷基、 $C_1-C_8$ - 烷氧基、卤素或磺基取代; 其中酸性的 (例如羧基、磺基、硫酸根合、膦酰基、二氧磷基) 或碱性的 (例如氨基、单-或二- ( $C_1-C_{10}$ - 烷基) 氨基) 基团还可以分别以阴离子或阳离子形式存在 (也就是说, 形成盐); 其中苯基或苯基- $C_1-C_{10}$  烷基优选由  $C_1-C_8$ - 烷基、 $C_1-C_8$ - 烷氧基、卤素、磺基、羟基或氨基取代; 且其中优选  $R_{103}$  和  $R_{104}$  中至少一个为氢。

[0076] 式 1a, 1b 和 1c 的基团  $R_{101}$ ,  $R_{102}$ ,  $R_{103}$  和  $R_{104}$  右面的下标是指所述的基团可以存在 0 至 2 (“0-2”), 0 至 3 (“0-3”) 或 0 至 4 (“0-4”) 个。

[0077] 在取代的  $C_1-C_{12}$ - 烷基中, 存在一个或多个, 特别地多至三个取代基, 其彼此独立地优选选自三氟甲基、羟基、卤素, 特别是氟、氯、溴或碘, 羧基 ( $-COOH$ ), 磺基 ( $S(O)_2OH$ ), 硫酸根合 ( $-O-S(O)_2OH$ ), 膦酰基 ( $-P(=O)(OH)_2$ ), 二氧磷基 ( $-O-P(=O)(OH)_2$ ), 氰基, 硝基, 脞基, 脲基, 氨甲酰基, 氨磺酰基, 氨基,  $C_1-C_{10}$ - 烷酰基氨基, 如乙酰氨基, 单-或二- ( $C_1-C_{12}$ - 烷基) 氨基, 或苯基或苯甲酰基, 其中苯基或苯甲酰基为未取代的或在苯环中由至少一个上面刚刚提及的取代基所取代 (优选除取代的苯基或苯甲酰基以外), 特别地由  $C_1-C_8$ - 烷基、 $C_1-C_8$ - 烷氧基、卤素或磺基取代; 其中酸性的 (例如羧基、磺基、硫酸根合、膦酰基、二氧磷基) 或碱性的 (例如氨基、单-或二- ( $C_1-C_{10}$ - 烷基) 氨基) 基团还可以分别以阴离子或阳离子形式存在 (也就是说, 形成盐)。

[0078] 在取代的  $C_1-C_{25}$ - 亚烷基中, 亚烷基可以是连接的和 / 或由选自下列基团的至少一个插入:  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N(R_4)-$ ,  $-CO-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-N(R_4)-CO-$ ,  $-CO-N(R_4)-$  和亚苯基, 其中  $R_4$  为氢或未取代的或取代的  $C_1-C_{12}$  烷基, 存在一个或多个, 特别地多至三个取代基, 其彼此独立地选自刚刚述及的用于  $C_1-C_{25}$ - 烷基的那些取代基和未取代的或取代的  $C_1-C_{12}$  烷基  $R_4$ 。

[0079] 在羟基-取代的 (例如  $C_1-C_{12}$ ) 烷基中, 可以存在一个或多个羟基, 优选一个或两个。

[0080] 该可溶的、新的化合物可以被用作着色剂 (如此或以具有一种或多种添加剂的组合物形式)

[0081] 术语基材, 其可以使用依照本发明的化合物而被染色, 包括材料、物品、制剂、生活世界的天然基材, 如头发、皮肤、指甲或牙齿, 或任何其它能够用式 I 化合物通过染色和 / 或着色 (pigmenting) 而被着色的有形的东西。

[0082] 可通过式 I 的化合物而着色的材料包括例如塑料材料、木材、石头、沙子、水泥、灰泥、树脂、涂层材料、金属、合金、纺织原料、纸张、纸板、皮革、牙质、瓷釉、或其他天然或人工材料, 其中的每个可在表面上着色, 通过浸渍也可以就内表面着色, 或在可能的情况下通过在生产或加工过程中通过本体加入来着色, 例如在塑料、水泥、灰泥、树脂、纸张或涂层材料的情况下。用以获得最后的材料或物品的中间材料也包括在内。无机材料象二氧化硅、氧化铝、alumo- 二氧化硅或钛材料为了引入着色功能可通过部分水解破坏所要求的簇而被着色, 现在部分开放的簇共价结合至所述的无机材料形成有机-无机纳米-杂化材料。这些材料被用作光学指示剂或检测器例如用于传感装置。着色的纳米簇可被用于生产在陶瓷上或混凝土材料中的着色涂层。

[0083] 物品可以是任何已完成的物品或物体或产品部件,如电子纸(e-paper)、织物、服装、鞋、家具、车辆或车辆零件、例如轮胎、印刷产品、电子产品、包装材料、机器、工具、仪器、乐器、假体、设备、容器、地板覆盖物等等,还包括不完整的产品,如半成品。

[0084] 制剂可以是治疗的、诊断的、化妆品的、肥料、牙科的、清洗或其他家庭护理组合物,另外包括其它惯用添加剂(例如溶剂、稳定剂等)及存在活性实体(例如药理学活性实体)的情况。其它制剂包括涂料(Paint),大漆(lacquer),静电墨粉,添加至塑料和聚合物的油墨,密封剂,彩色填料,彩色粘合剂和/或印刷系统。

[0085] 日常生活世界内的天然基材,例如,为头发,指甲,皮肤,牙齿,羽毛等等。

[0086] 另外,式 I 的化合物的用途可以是例如用于包装、标注、标签应用等等。

[0087] 起始材料

[0088] 本发明还涉及适当的和有利的新的起始材料、生产起始材料和中间体的新方法以及生产步骤的新的结合方法。

[0089] 式 II 的起始材料为已知的或可以依照本领域已知的方法来制备,例如通过或类似于在实施例中所描述的方法。

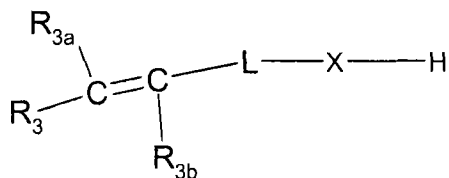
[0090] 式 III 的起始材料基本上是带有基团  $X-L-C(R_{3b})=C(R_3)(R_{3a})$  的相应的染料分子基团 D,其中 X, L,  $R_3$ ,  $R_{3a}$  和  $R_{3b}$  如式 I 的化合物所定义。

[0091] 这些化合物可通过或类似于已知方法来制备,为已知的和/或商业可购的。例如,式 IV 的氟化物,

[0092]  $D-Ha1$  (IV)

[0093] 其中 D 为如式 I 的化合物所定义且 Ha1 为卤素,优选氟、氯、溴或碘,可以与式 V 的化合物相偶合,

[0094]

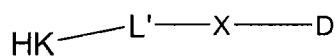


(V)

[0095] 其中 X, L,  $R_3$ ,  $R_{3a}$  和  $R_{3b}$  如式 I 的化合物所定义,例如在适当的碱,如金属碳酸盐,例如碳酸铯、碳酸钠或碳酸钾的存在下,有益地是在催化剂,如 2,2'-双(二苯膦)-1,1'-联萘和/或  $Pd(dba)_2$  (dba = 二亚苄基丙酮) 存在的情况下,在适当的溶剂,例如醚,如二氧杂环己烷中,在例如从约 0°C 至反应混合物的回流温度,例如 0-100°C 下,得到相应的式 III 的化合物。

[0096] 或者,式 III 的化合物,其中 L 被基团  $-K-C(=O)-$  插入,其中 K 为 NH 或单独为 O 或更进一步为对-亚苯基,其中羰基连至式 III 中的  $(R_3)(R_{3a})C=C(R_3)-$  基团,可从式 VI 的化合物得到,

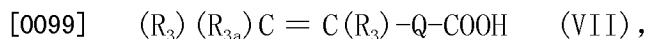
[0097]



(VI)

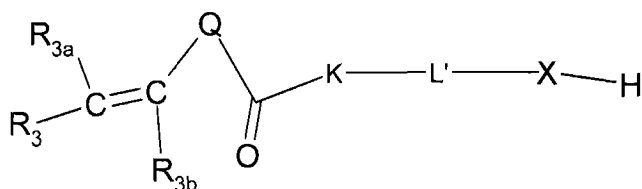
[0098] 其中 K 为 O 或 NH 而 L' 为基团 L 的前体基团(也就是说,与随后形成的相应的 L 部分所定义的  $Q-C(=O)-O-$  一起的互补基团),如对式 I 的化合物所定义的,其中基团  $-O-C(=O)$  单独或与另外的刚刚提到的对-亚苯基一起也不存在,但代替的是存在羟基,与式 VII 的

不饱和酸,



[0100] 其中,  $R_3$ ,  $R_{3a}$  和  $R_{3b}$  如对式 I 的化合物所定义的, 且 Q 不存在或为对-亚苯基, 或其反应衍生物, 例如酯、酐、卤化物 (例如氯化物) 或其活性酯, 在适当的溶剂或溶剂混合物如甲苯或二氯甲烷中, 没有或存在酶, 例如脂肪酶, 如 NOVO 435 (Novozymes, Denmark) 和 / 或适当的碱, 例如叔氮碱, 例如在 -50 至 60°C 温度范围内, 如果需要在中等真空下, 该反应生成式 III\* 的化合物,

[0101]

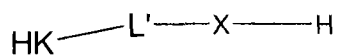


(III\*)

[0102] 其中  $R_3$ ,  $R_{3a}$ ,  $R_{3b}$  和 X 如对式 I 的化合物所定义的, 且 K, Q 和 L' 如分别对式 VI 和式 VII 的化合物所定义的, 其被归入式 III, 其中 -Q-C(=O)-K-L' 一起形成 (特殊变型的) L。

[0103] 式 VI 的化合物可以, 例如, 通过使式 VIII 的化合物与如上给出的化合物 IV 反应来制备,

[0104]



(VIII)

[0105] 其中 L' 和 X 如对式 VI 的化合物所定义的, 所述反应在如上所述的对于式 IV 的化合物同式 V 的化合物反应相同或类似的条件下, 在 K 为 NH 的情况下, 如果需要则例如用叔-丁氧基保护 NH 并在反应之后脱除保护基团, 或在例如铜粉和碱如醋酸钠或碳酸钾存在下在甲苯中升温例如 30-90°C 进行。

[0106] 优选地, 式 III 的化合物可以如实施例中所描述的来制备。

[0107] 优选实施方式

[0108] 对于 L 非常重要的含义是式 -C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> 亚烷基 - 的桥接部分, 其中

[0109] C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> 亚烷基为未插入的或经至少一个选自 -N(R<sub>4</sub>)-, -O- 或 -S- 和亚苯基连接或插入, 附带条件是 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> 亚烷基和亚苯基可被如上给出的所取代, 或优选地为非取代的, 具有上面给出的结构脱除。

[0110] 本发明特别地引用权利要求中给出的式 I 的化合物、过程、方法和用途, 特别是在从属权利要求中给出的, 其在此以引用的方式并入本文, 并且特别地引用在实施例中给出的化合物、其生产和 / 或它们的用途。

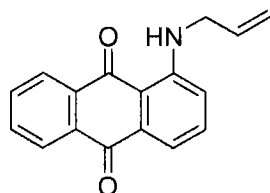
[0111] 实施例:

[0112] 下面的实施例解释本发明而并不限制其范围。份或百分数按重量计。

[0113] 在随后的实施例中所使用的起始材料可如下来制备:

[0114] 对照实施例 A) 式 (1.1) 的化合物的合成

[0115]

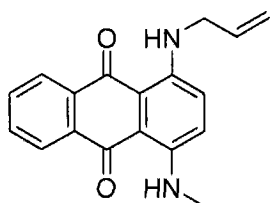


(1.1)

[0116] 式 (1.1) 的化合物从相应的 1-氟代-蒽醌 (可商购或依照 EP 0430434 来制备)。将 7.5g 的氟代-蒽醌与 25ml 烯丙基胺 (Fluka) 和 150ml 二氧杂环己烷中的 4.5g 碳酸钾 (Fluka) 的混合物在 40°C 下剧烈搅拌大约 24h 直到所有的起始氟化物被消耗。然后将反应混合物过滤并将溶剂蒸发。将得到的剩余物收集至乙酸乙酯中并用 0.1N 盐酸 (2 次)、碳酸氢钠及最后用盐水连续冲洗。蒸发掉溶剂剩下纯的为非晶固体的 1-N-烯丙基-蒽醌 (1.1):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz):  $\delta$  3.94 (m, 2H); 5.17 (dq, 1H); 5.27 (dq, 1H); 5.91 (ddt, 1H); 6.96 (dd, 1H); 7.44 (dd, 1H); 7.52 (dd, 1H); 7.61 (dt, 1H); 7.67 (dt, 1H); 8.15 (ddd, 1H); 8.20 (ddd, 1H); 9.77 (宽 s, NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz):  $\delta$  44.12; 114.67; 115.46; 116.92; 125.47 (2C); 131.70; 131.80; 132.45; 132.65; 132.82; 133.41; 133.72; 133.93; 150.29; 183.79; 184.00。

[0117] 对照实施例 B). 式 (2.1) 的化合物的合成

[0118]

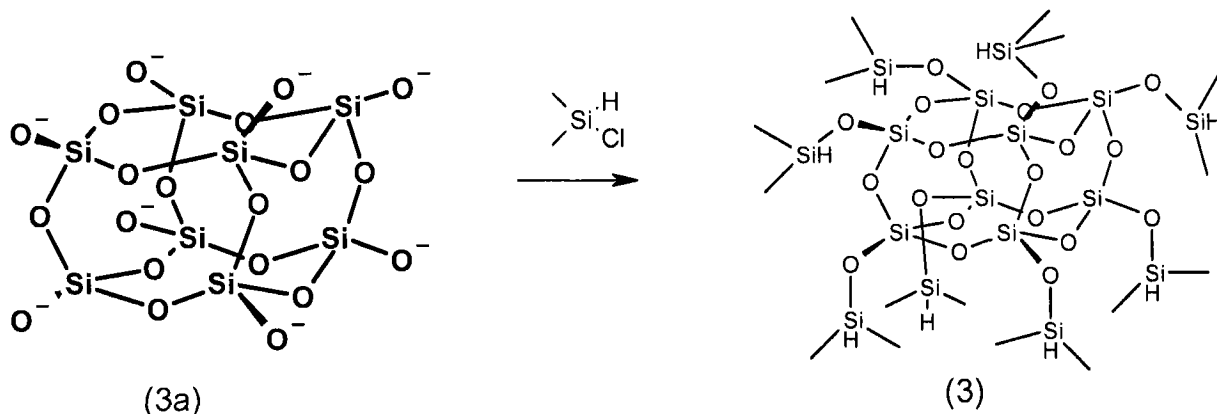


(2.1)

[0119] 化合物 (2.1) 从 1-溴-4-(N-甲氨基)-蒽醌 (例如依照: K. S. Chamberlain, Synthetic Commun. 1995, 25, 27 来制备)。将 5.0g 溴化物, 1.8ml 的烯丙基胺 (Fluka), 15.4g 的碳酸铯 (Fluka), 0.78g BINAP (Aldrich) 和 0.10g 的  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  (Aldrich) 在 100ml 的无水二氧杂环己烷中在氮气氛围下加热至 100°C 保持 4h 直到所有的起始溴化物被消耗。将得到的混合物冷却, 用二氯甲烷稀释并用水, 然后用盐水连续冲洗。蒸发掉溶剂将剩下的剩余物经硅胶柱 (Fluka: 230-400 目) 和洗脱液 (己烷-乙酸乙酯 15:1 (v/v)) 纯化以给出式 (2.1) 的化合物:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz):  $\delta$  3.00 (d, 3H); 3.97 (m, 2H); 5.14 (dq, 1H); 5.23 (dq, 1H); 5.91 (ddt, 1H); 7.09 (s, 2H); 7.60 (m, 2H); 8.23 (m, 2H); 10.47 (宽 s, NH); 10.67 (宽 s, NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz):  $\delta$  29.77; 45.36; 110.03; 110.25; 116.64; 122.81; 123.71; 126.13; 126.17; 132.02; 132.10; 134.54 (2C); 134.62; 145.79; 146.95; 182.22; 182.56。

[0120] 对照实施例 C) 式 (3) 的已知化合物 (八联 (加氢二甲基甲硅氧基) 八聚倍半硅氧烷依照文献记录 (D. Höbel 等, Z. Chem. 1989, 260) 在约 82% 的来自商用笼状化合物 (cage compound) (3a) (Aldrich) 中合成; (3) 的结构通过下面的 NMR 数据来证实。另外, (3) 可以直接购自 Sigma-Aldrich (“Aldrich”), St. Louis, MO, USA。

[0121]



[0122] (抗衡离子没有在式 (3a) 中表示出)

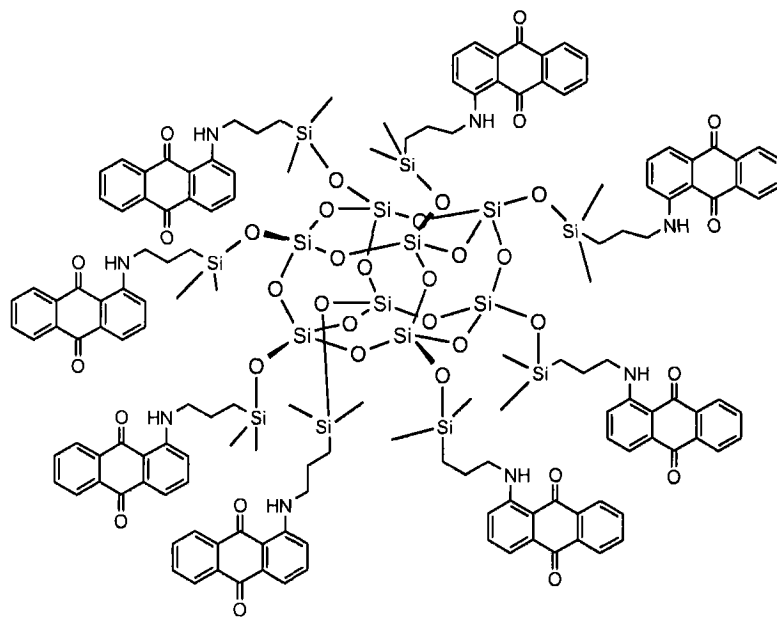
[0123]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz) :  $\delta$  0.20 (s, 6H) ; 4.75 (s, 1H).

[0124]  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz) :  $\delta$  0.00.

[0125]  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 99MHz) :  $\delta$  -108.65 ; -1.35.

[0126] 实施例 1: 红色簇状化合物 (1) (从 (3) 和 (1.1) 合成) :

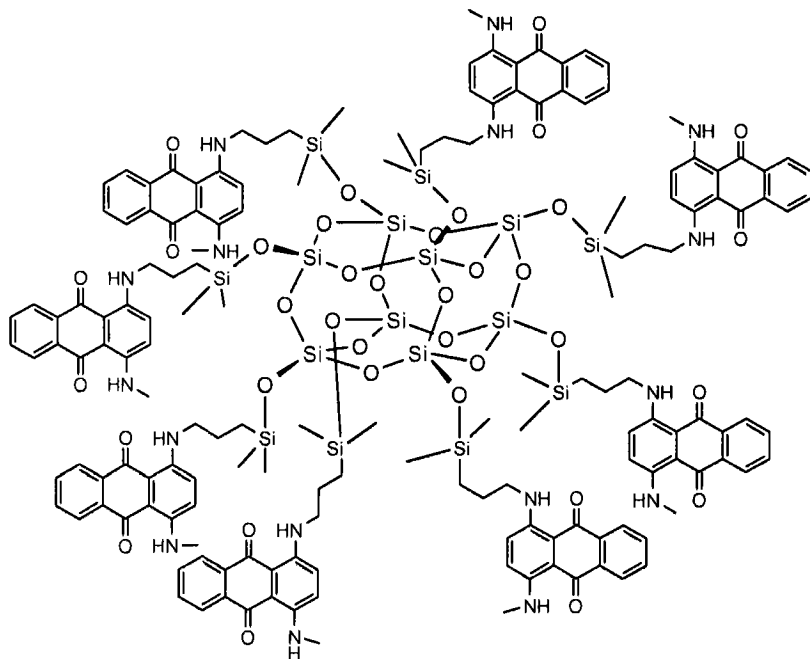
[0127]



[0128] 在氩气氛中, 将 7.2g 的化合物 (3) (对照实施例 C), 19.3g 的蒽醌化合物 (1.1) (对照实施例 (A)) 和 1.0ml 的六氯铂酸溶液 (10ml 四氢呋喃中 0.10g) 溶于 340ml 的无水甲苯中并加热至 100°C 保持 24h 直到化合物 (3) 被消耗。然后蒸发掉溶剂并将剩余物通过短的硅胶垫 (Fluka : 230-400 目) 和洗脱液 (己烷 - 乙酸乙酯 10:1 (v/v)) 以去除未反应的过量蒽醌。然后将期望产物经硅胶柱 (Fluka : 230-400 目) 和洗脱液 (甲醇 - 二氯甲烷 1:10 (v/v)) 纯化以给出为单一异构体的红色簇状化合物 (1) :  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz) :  $\delta$  0.29 (s, 6H) ; 0.82 (m, 2H) ; 1.83 (m, 2H) ; 3.33 (q, 2H) ; 6.87 (dd, 1H) ; 7.39 (m, 2H) ; 7.62 (m, 2H) ; 8.10 (ddd, 2H) ; 9.60 (宽 t, NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz) :  $\delta$  -1.17 ; 14.24 ; 21.90 ; 44.92 ; 111.62 ; 114.51 ; 116.64 ; 125.65 (2C) ; 131.92 (2C) ; 132.89 ; 133.44 ; 133.84 ; 134.20 ; 150.44 ; 182.43 ; 183.63.  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 99MHz) :  $\delta$  -108.79 ; 13.13.

[0129] 实施例 2: 蓝色簇状化合物 (2) (从 (3) 和 (2.1) 合成)

[0130]



(2)

[0131] 在氩气氛中, 3.0g 的化合物 3, 10.3g 的蒽醌化合物 (2.1) (对照实施例 (B)) 和 0.8ml 的六氯铂酸溶液 (10ml 四氢呋喃中 0.10g) 溶于 150ml 无水甲苯中并加热至 100℃ 保持 24h 直到化合物 (3) 被消耗。然后蒸发掉溶剂并将剩余物通过短的硅胶垫 (Fluka : 230-400 目) 和洗脱液 (己烷 - 乙酸乙酯 10:3 (v/v)) 以去除未反应的过量蒽醌。然后将期望产物经硅胶柱 (Fluka : 230-400 目) 和洗脱液 (甲醇 - 二氯甲烷 1:3-2:3 (v/v)) 纯化以给出为单一异构体的蓝色簇状化合物 (2) : <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500MHz) : δ 0.36 (s, 6H) ; 0.87 (m, 2H) ; 1.90 (m, 2H) ; 2.92 (d, 3H) ; 3.31 (m, 2H) ; 6.85 (d, 1H) ; 6.93 (d, 1H) ; 7.66 (dd, 2H) ; 8.27 (dd, 2H) ; 10.45 (宽 q, NH) ; 10.75 (宽 t, NH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz) : δ 0.00 ; 15.51 ; 23.40 ; 29.32 ; 46.04 ; 109.39 (2C) ; 122.58 ; 122.96 ; 125.82 (2C) ; 131.55 (2C) ; 134.31 (2C) ; 146.46 (2C) ; 181.65 (2C)。

[0132] <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 99MHz) : δ -108.6 ; 13.15。

[0133] 下面的实施例可以与前面所述的那些以类似方法来制备 :

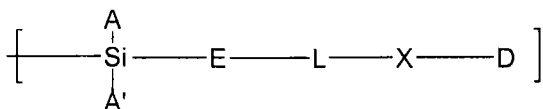
[0134] 下面实施例中的化合物的通式 :

[0135]



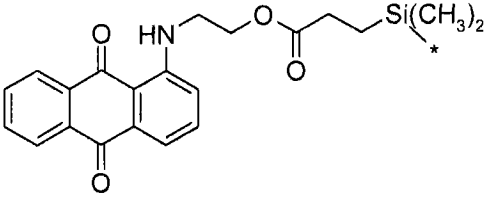
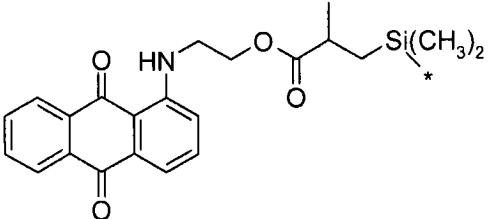
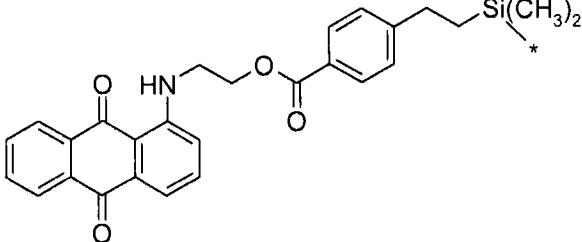
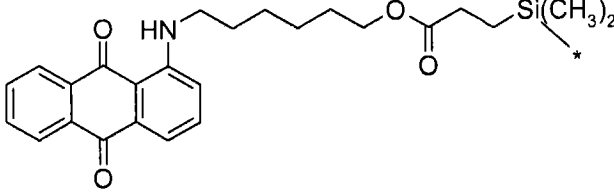
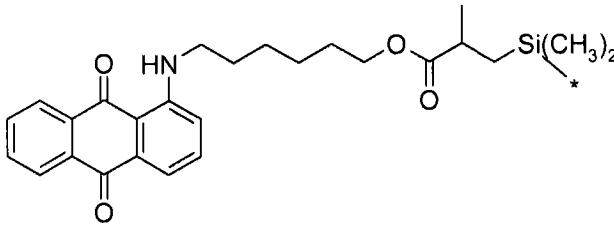
[0136] 其中 CAGE 如式 I 的化合物所定义而部分

[0137]

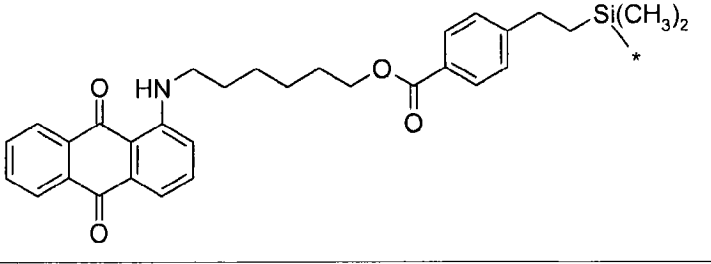
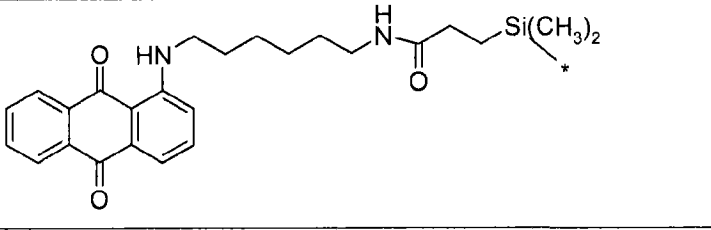
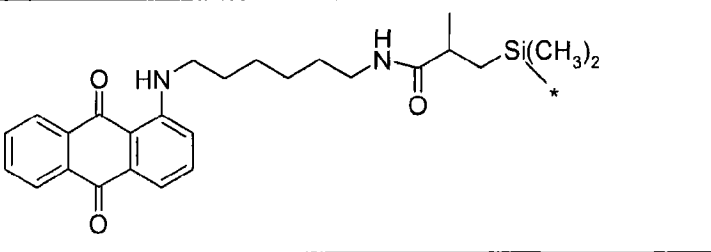
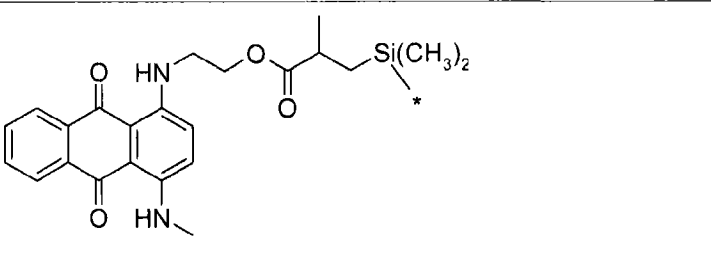
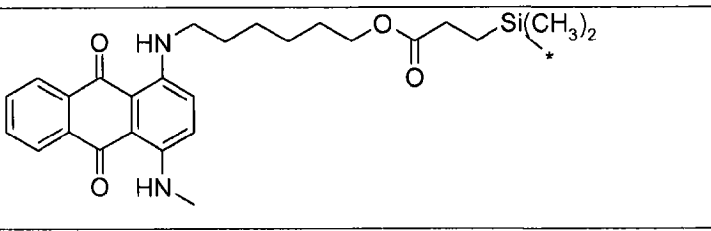
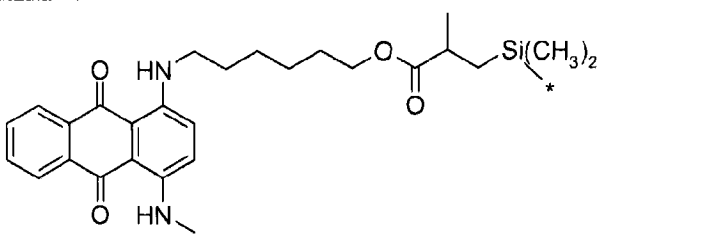
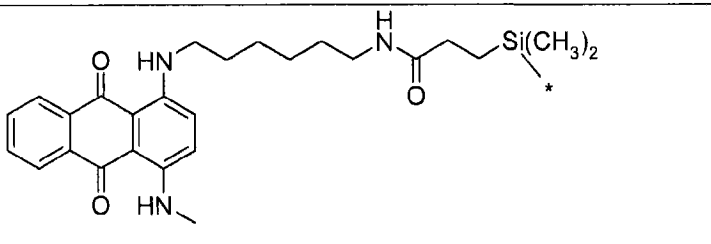


[0138] 如表中所定义 (在半键处的星号标志在式 I 的化合物中与式 IA 中同样以星号标识的半键形成的键的位置) :

[0139]

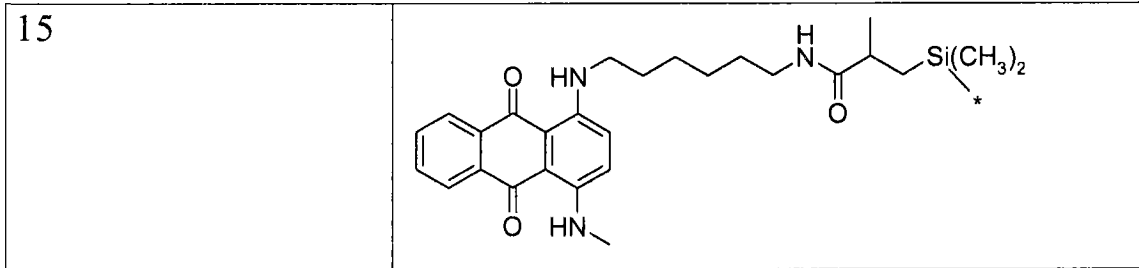
<p>实施例</p>	$* \text{---} \text{Si} \begin{matrix} \text{A} \\   \\ \text{A}' \end{matrix} \text{---} \text{E} \text{---} \text{L} \text{---} \text{X} \text{---} \text{D}$
<p>3</p>	
<p>4</p>	
<p>5</p>	
<p>6</p>	
<p>7</p>	

[0140]

8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	

[0141]

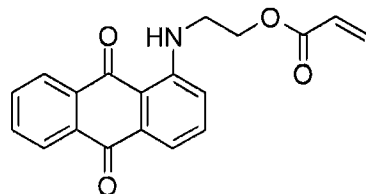




[0142] 相应的式 III 的起始材料可以如下来制备：

[0143] 对于实施例 3：式 (3.1) 的化合物的合成

[0144]



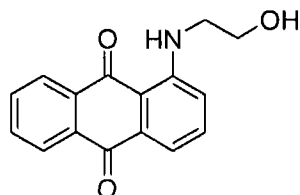
(3.1)

[0145] 式 (3.1) 的红色化合物从 0.25g 的式 (3.2) 的化合物和 1.00ml 的丙烯酸甲酯以与下面化合物 6.1 类似的方式得到。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) : 3.49(dt, 2H) ; 4.31(t, 2H) ; 5.76(dd, 1H) ; 6.05(dd, 1H) ; 6.35(dd, 1H) ; 6.90(dd, 1H) ; 7.33(dd, 1H) ; 7.39(dd, 1H) ; 7.54(m, 2H) ; 8.04(m, 2H) ; 9.67(宽 t, 1H)。<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 75MHz) : 41.85 ; 62.90 ; 113.59 ; 116.19 ; 117.57 ; 126.75 ; 126.84 ; 128.19 ; 131.63 ; 133.04 ; 133.09 ; 133.96 ; 134.75 ; 134.91 ; 135.37 ; 151.37 ; 166.06 ; 183.42 ; 185.00。

[0146] 化合物 3.2 :

[0147] 红色化合物 3.2

[0148]



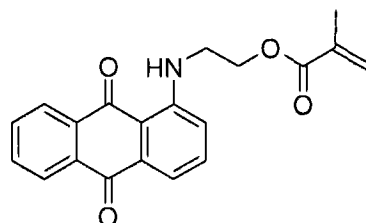
(3.2)

[0149] 从 1.50g 的 1-氟-蒽醌和 1.00ml 的乙醇胺以与对照实施例 A) 类似的方式得到。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) : 1.65(s, 宽, 2H) ; 3.47(t, 2H) ; 3.90(t, 2H) ; 7.01(dd, 1H) ; 7.43(dd, 1H) ; 7.50(dd, 1H) ; 7.57-7.68(m, 2H) ; 8.14(m, 2H) ; 9.56(宽 t, 1H)。

[0150] 对于实施例 4：

[0151] 式 4.1 的化合物

[0152]



(4.1)

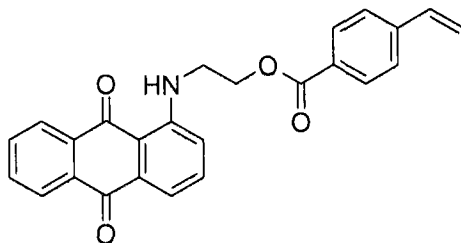
[0153] 使用甲基丙烯酸甲酯，以与化合物 3.1 类似的方式得到。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) : 1.90(s, 3H) ; 3.62(dt, 2H) ; 4.36(t, 2H) ; 5.52(t, 1H) ; 6.11(s, 1H) ; 7.06(dd, 1H) ; 7.50(m,

2H) ;7.65(m, 2H) ;8.17(m, 2H) ;9.83(宽 t, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz) :17.24 ;40.43 ;61.67 ;112.32 ;114.85 ;116.29 ;124.99 ;125.43 ;125.49 ;131.72 ;132.61 ;132.65 ;133.50 ;133.63 ;134.04 ;134.67 ;136.55 ;150.14 ;165.91 ;182.22 ;183.79。

[0154] 对于实施例 5:

[0155] 式 5.1 的化合物

[0156]



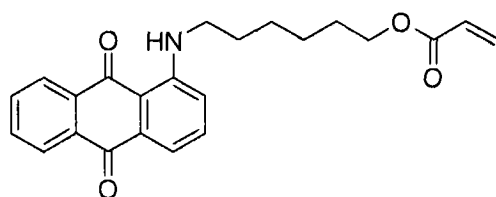
(5.1)

[0157] 以与实施例 3.1 类似的方式得到)。 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300MHz) :2.79(dt, 2H) ;3.92(t, 2H) ;4.81(d, 1H) ;5.29(dd, 1H) ;6.15(dd, 1H) ;6.32(dd, 1H) ;6.78-6.88(m, 5H) ;7.47(dd, 1H) ;7.87(m, 2H) ;7.96(m, 2H) ;9.78(宽 t, 1H)。

[0158] 对于实施例 6:

[0159] 式 6.1 的化合物

[0160]

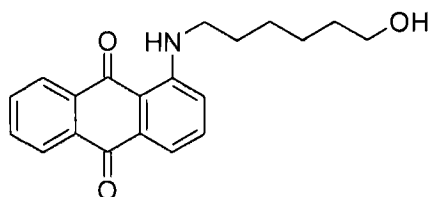


(6.1)

[0161] 如下制得:式(6.2)的化合物在生物催化剂 NOVO 435(Novozymes, Denmark) 的存在下被酯化。在 50°C 和真空度约为 450mbar 下 10.0g 的式(6.2)的化合物, 22.2ml 的丙烯酸甲酯和 5.0g 的所述生物催化剂在 75ml 甲苯中反应 24 小时直到所有的起始式(6.2)的化合物被消耗。然后将混合物过滤, 用二氯甲烷洗涤并将溶剂蒸发。真空干燥之后, 得到期望的式(6.1)的红色丙烯酸酯。 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz) :1.35-1.77(m, 8H) ;3.25(dt, 2H) ;4.10(t, 2H) ;5.73(dd, 1H) ;6.04(dd, 1H) ;6.28(dd, 1H) ;6.96(dd, 1H) ;7.44(dd, 1H) ;7.50(dd, 1H) ;7.60dt, 1H) ;7.66(dt, 1H) ;8.14(m, 2H) ;9.64(宽 t, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz) :26.15 ;27.23 ;28.93 ;29.40 ;43.19 ;64.77 ;113.11 ;115.77 ;117.98 ;126.83 ;126.88 ;128.78 ;130.67 ;133.04 ;133.22 ;134.06 ;134.87 ;135.22 ;135.43 ;151.90 ;166.40 ;183.87 ;185.04。

[0162] 化合物(6.2):

[0163]



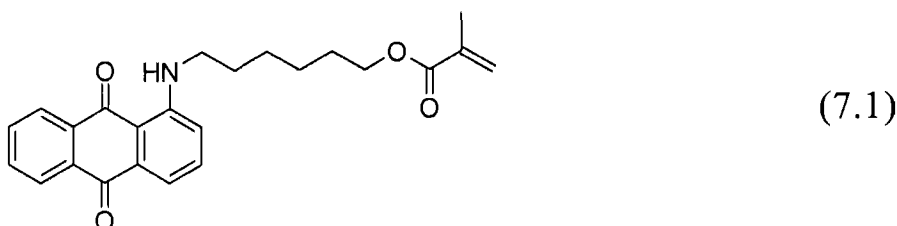
(6.2)

[0164] 将 6.0g 的 1-氟-蒽醌, 3.4g 己醇胺 (FLUKA) 和 4.0g 碳酸钾的混合物在搅拌下

加热至 95℃ 保持 25 小时直到起始氟化物被消耗。然后将反应混合物过滤并将二氧杂环己烷蒸发。红色剩余物被收集到乙酸乙酯中并用 1N 盐酸 (3 次)、饱和氯化氢钠 (sodium hydrogenchloride) 溶液和盐水连续萃取。蒸发掉溶剂剩下红色剩余物, 该剩余物经短的硅胶柱 (230-400 目, FLUKA) 和洗脱液 (己烷 - 乙酸乙酯 10:2 (v/v)) 纯化以给出期望的式 (6.2) 的红色化合物。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) : 1.40-1.81 (m, 8H) ; 3.26 (ddd, 2H) ; 3.66 (t, 2H) ; 6.98 (dd, 1H) ; 7.45 (ddd, 1H) ; 7.50 (dd, 1H) ; 7.62-7.73 (m, 2H) ; 8.15-8.22 (m, 2H) . <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz) : 25.85 ; 27.29 ; 29.34 ; 32.79 ; 43.06 ; 62.70 ; 112.94 ; 115.76 ; 118.11 ; 126.78 ; 126.83 ; 133.05 ; 133.13 ; 134.13 ; 134.74 ; 135.18 ; 135.45 ; 151.78 ; 184.06 ; 184.99.

[0165] 对于实施例 7 :

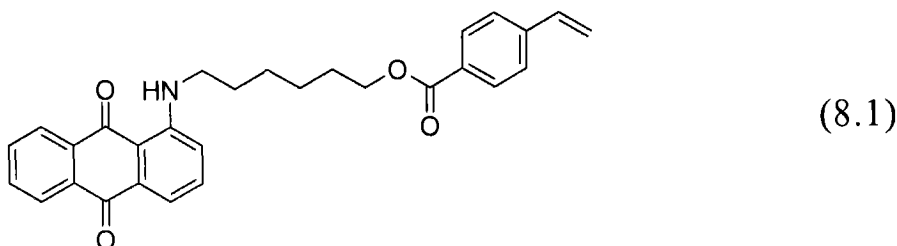
[0166]



[0167] 与化合物 6.1 的合成类似, 将 10.5g 的式 (7.1) 的酯从 10.0g 式 (6.2) 的醇和 8.0g 的生物催化剂溶于 60ml 甲苯而得到。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) ; 1.36-1.68 (m, 8H) ; 1.87 (dd, 3H) ; 3.8 (m, 2H) ; 4.08 (t, 2H) ; 5.45 (m, 1H) ; 6.01 (m, 1H) ; 6.76 (dd, 1H) ; 7.23 (ddd, 1H) ; 7.35 (ddd, 1H) ; 7.48-7.60 (m, 2H) ; 8.02 (m, 2H) ; 9.44 宽 t, 1H) . <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz) : 18.65 ; 26.14 ; 27.16 ; 28.89 ; 29.90 ; 40.05 ; 64.79 ; 112.95 ; 115.47 ; 117.70 ; 125.31 ; 126.56 ; 126.65 ; 132.77 ; 132.99 ; 133.78 ; 134.50 ; 134.97 ; 135.09 ; 136.59 ; 151.51 ; 167.38 ; 183.31 ; 184.49.

[0168] 对于实施例 8 :

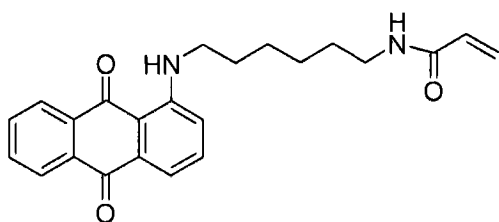
[0169]



[0170] 式 (8.1) 的化合物以与实施例 6.1 类似的方式得到。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) : 1.20-1.65 (m, 8H) ; 3.17 (q, 2H) ; 4.23 (t, 2H) ; 2.26 (dd, 1H) ; 5.73 (dd, 1H) ; 6.59 (dd, 1H) ; 6.87 (dd, 1H) ; 7.28-7.44 (m, 4H) ; 7.50-7.62 (m, 2H) ; 7.84 (m, 2H) ; 8.09 (m, 2H) ; 9.56 (宽 t, 1H) . <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz) : 24.78 ; 25.76 ; 27.57 ; 27.91 ; 41.68 ; 63.67 ; 111.55 ; 114.22 ; 115.15 ; 116.45 ; 124.80 (2xC) ; 125.33 (2xC) ; 128.27 ; 128.54 (2xC) ; 131.48 ; 131.70 ; 132.51 ; 133.27 ; 133.68 ; 133.86 ; 134.71 ; 140.55 ; 150.32 ; 165.00 ; 182.24 ; 183.40.

[0171] 对于实施例 9 :

[0172]

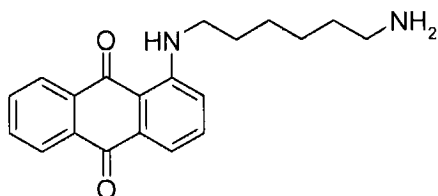


(9.1)

[0173] 式 (9.2) 的化合物 (6.50g) 在室温下与 10.1ml 三乙胺一起完全溶于 120ml 的无水二氯甲烷 (约一小时) 并然后冷却至  $-40^{\circ}\text{C}$  至  $-50^{\circ}\text{C}$ 。在该温度下, 将溶于 50ml 二氯甲烷的 1.80ml 的丙烯酸氯化物在 45 分钟之内被加入。另外的二氯甲烷 (100ml) 被加至反应混合物。然后有机相用 1N 盐酸 (3 次)、饱和碳酸氢钠溶液和盐水连续萃取。有机相经硫酸钠干燥, 过滤并蒸发后给出期望的式 (9.1) 的丙烯酰胺。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz) : 1.20-1.58 (m, 6H) ; 1.64-1.74 (m, 2H) ; 3.19-3.32 (m, 4H) ; 5.54 (dd, 1H) ; 5.71 (宽, s, 1H) ; 6.02 (dd, 1H) ; 6.18 (dd, 1H) ; 6.94 (dd, 1H) ; 7.42 (dd, 1H) ; 7.47 (dd, 1H) ; 7.56-7.68 (m, 2H) ; 8.14 (m, 2H) ; 9.61 (宽 t, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz) : 27.01 ; 27.18 ; 29.29 ; 29.82 ; 39.81 ; 43.11 ; 112.95 ; 115.72 ; 117.99 ; 126.24 ; 126.76 ; 126.80 ; 131.25 ; 133.01 ; 133.12 ; 134.03 ; 134.71 ; 135.12 ; 135.38 ; 151.80 ; 165.77 ; 183.77 ; 184.90。

[0174] 化合物 9.2 :

[0175]

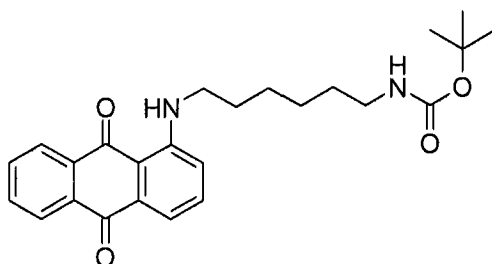


(9.2)

[0176] 在室温下, 将 10.2g 的 Boc-保护的式 (9.3) 的化合物溶于 50ml 二氧杂环己烷中。然后, 往该混合物中剧烈搅拌下以小份加入 50ml 14N 盐酸的二氧杂环己烷溶液直到式 (9.3) 的起始化合物被消耗。式 (9.2) 的化合物, 作为其盐酸盐, 被过滤掉并用二氧杂环己烷、己烷和二氯甲烷连续洗涤并最后于高真空下干燥以给出红色粉末。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 300MHz) : 1.26-1.85 (m, 6H) ; 2.94 (t, 2H) ; 3.24 (dt, 2H) ; 6.96 (dd, 1H) ; 7.43 (dd, 1H) ; 7.49 (dd, 1H) ; 7.60 (dt, 1H) ; 7.67 (dd, 1H) ; 8.16 (m, 2H) ; 9.64 (宽 t, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 75MHz) : 27.03 ; 27.45 ; 29.48 ; 34.08 ; 42.51 ; 43.27 ; 113.09 ; 115.74 ; 118.03 ; 126.83 ; 126.88 ; 133.03 ; 133.24 ; 134.07 ; 134.89 ; 135.24 ; 135.43 ; 151.95 ; 183.91 ; 184.05。

[0177] 化合物 9.3 :

[0178]



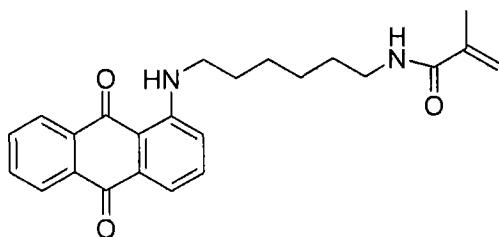
(9.3)

[0179] 将 6.75g 的 N-Boc-1,6-二氨基己烷 (ALFA AESAR), 3.60g 碳酸钾和 5.80g 的 1-氟-蒽醌的混合物在 70ml 的二氧杂环己烷中  $75^{\circ}\text{C}$  下搅拌 23 小时直到起始 1-氟-蒽醌被消耗。然后将反应混合物过滤并将剩余物收集到乙酸乙酯中并用 1N 盐酸 (3 次)、饱和

碳酸氢钠溶液和盐水连续洗涤。蒸发掉溶剂剩下红色的式 (9.3) 的化合物。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz) : 1.30-1.52 (m, 15H) ; 1.66-1.74 (m, 2H) ; 3.06 (宽 q, 2H) ; 3.25 (dq, 2H) ; 4.45 (宽 s, 1H) ; 6.97 (dd, 1H) ; 7.44 (dd, 1H) ; 7.50 (dd, 1H) ; 7.61 (dt, 1H) ; 7.67 (dd, 1H) ; 8.14 (m, 2H) ; 9.64 (宽 t, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz) : 26.89 ; 27.23 ; 28.80 ; 29.39 ; 30.40 ; 40.08 ; 43.20 ; 79.78 ; 111.84 ; 115.77 ; 118.03 ; 126.85 ; 126.88 ; 133.04 ; 133.13 ; 134.07 ; 134.84 ; 135.18 ; 135.45 ; 151.08 ; 184.00 ; 184.59。

[0180] 对于实施例 10 :

[0181]

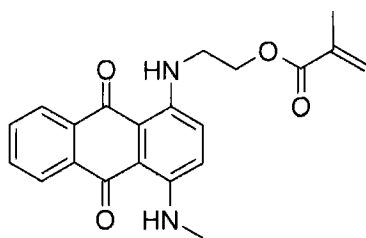


(10.1)

[0182] 与化合物 9.1 的合成相类似, 由 2.10ml 的甲基丙烯酸氯化物将 5.20g 的式 (9.2) 的胺转化成式 (10.1) 的酰胺。式 (10.1) 的化合物经己烷-乙酸乙酯 1:1 (v/v) 的短硅胶柱 (230-400 目, FLUKA) 纯化。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz) : 1.20-1.83 (m, 8H) ; 1.96 (dd, 3H) ; 3.33 (dt, 2H) ; 5.29 (quint., 1H) ; 5.65 (quint., 1H) ; 5.85 (宽, 1H) ; 7.05 (dd, 1H) ; 7.52 (dd, 1H) ; 7.47 (dd, 1H) ; 7.57 (dd, 1H) ; 7.63 (dd, 1H) ; 7.74 (dd, 1H) ; 8.24 (m, 2H) ; 9.71 (宽 t, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz) : 19.09 ; 27.03 ; 27.21 ; 29.34 ; 29.91 ; 39.91 ; 43.17 ; 113.10 ; 115.78 ; 118.03 ; 119.25 ; 126.83 ; 126.88 ; 133.06 ; 133.22 ; 134.07 ; 134.85 ; 135.22 ; 135.46 ; 140.48 ; 151.91 ; 168.55 ; 183.88 ; 185.07。

[0183] 对于实施例 11 :

[0184]

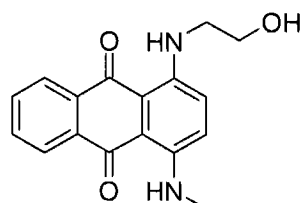


(11.1)

[0185] 与化合物 6.1 的合成相类似, 将 0.25g 的式 (11.2) 的化合物与 1.00ml 甲基丙烯酸甲酯和 0.5g 生物催化剂在 5ml 甲苯中于 60℃ 酯化, 经使用洗脱液乙酸乙酯的硅胶柱 (230-400 目, FLUKA) 后给出式 (11.1) 的蓝色酯。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz) : 1.96 (dd, 3H) ; 2.89 (d, 3H) ; 3.53 (dt, 2H) ; 4.32 (t, 2H) ; 5.55 (dq, 1H) ; 6.14 (dq, 1H) ; 6.90 (d, 1H) ; 7.00 (d, 1H) ; 7.75 (m, 2H) ; 8.18 (m, 2H) ; 10.32 (宽 q, 1H) ; 10.61 (宽 t, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz) : 18.69 ; 29.66 ; 41.63 ; 63.45 ; 110.06 ; 110.54 ; 122.75 ; 122.99 ; 126.07 ; 126.15 ; 126.40 ; 131.96 ; 132.11 ; 134.42 ; 134.56 ; 136.10 ; 145.37 ; 146.85 ; 167.33 ; 182.15 ; 182.61。

[0186] 化合物 11.2 :

[0187]



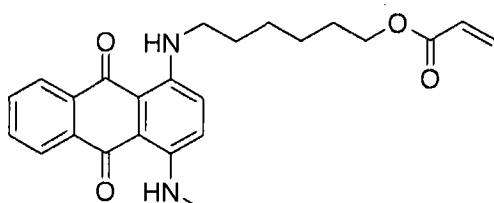
(11.2)

[0188] 将 1-N-甲基-4-溴蕈醌 (5.0g), 2.0ml 的乙醇胺 (FLUKA), 0.1g 铜粉和 1.8g 乙酸钠加入 15ml 的甲苯中并在剧烈搅拌下加热至 80°C。3 小时之后, 该混合物被应用于硅胶柱 (230-400 目, FLUKA) 并用二氯甲烷-甲醇 10:1 (v/v) 洗脱以给出期望的式 (11.2) 的醇。  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz) : 3.01 (s, 3H) ; 3.52 (t, 2H) ; 3.88 (t, 2H) ; 7.08 (d, 1H) ; 7.18 (d, 1H) ; 7.57 (m, 2v H) ; 8.22 (m, 2H) ; 10.48 (宽, 1H) ; 10.74 (宽, 1H)。

[0189]  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{S}(\text{O})(\text{CD}_3)_2$ , 75MHz) : 30.00 ; 45.53 ; 60.71 ; 109.06 ; 109.11 ; 124.54 ; 125.25 ; 126.22 ; 126.26 ; 132.73 (2xC) ; 134.47 ; 134.51 ; 146.62 ; 147.28 ; 181.06 (2xC)。

[0190] 对于实施例 12:

[0191]

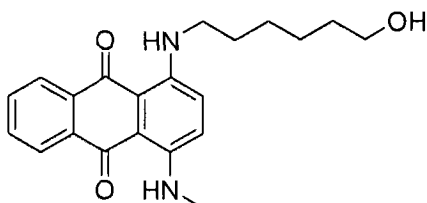


(12.1)

[0192] 与化合物 6.1 的合成相类似, 5.0g 的式 (12.2) 的醇在 4.0g 的生物催化剂的存在下被转化成式 (12.1) 的酯。式 (12.1) 的酯在从催化剂过滤并用二氯甲烷洗涤生物催化剂后得到。  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz) : 1.35-1.76 (m, 8H) ; 3.02 (d, 3H) ; 3.32 (dt, 2H) ; 4.09 (t, 2H) ; 5.74 (dd, 1H) ; 6.04 (dd, 1H) ; 6.28 (dd, 1H) ; 7.15 (s, 2H) ; 7.61 (m, 2H) ; 8.23 (m, 2H) ; 10.53 (宽 q, 1H) ; 10.66 (宽 t, 1H)。  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz) :

[0193] 化合物 12.2:

[0194]

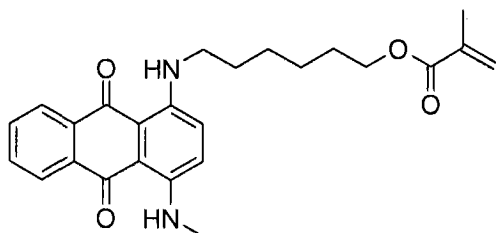


(12.2)

[0195] 与化合物 11.2 的合成相类似, 将 1.0g 的 1-N-甲基-4-溴蕈醌, 1.0g 的 6-氨基己醇 (FLUKA), 0.6g 的碳酸钾和 0.2g 铜粉在 5ml 的甲苯中加热至 100°C 保持 26 小时。将反应混合物过滤, 用丙酮洗涤并将剩余物溶于二氯甲烷。该蓝色溶液被应用于硅胶 (230-400 目, FLUKA) 并用二氯甲烷-甲醇 10:2 (v/v) 洗脱以给出 0.5g 期望的式 (12.2) 的蓝色的醇。  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz) : 1.32-1.61 (m, 6H) ; 1.69 (quint., 2H) ; 2.99 (d, 3H) ; 3.29 (q, 2H) ; 3.58 (t, 2H) ; 7.10 (dd, 2H) ; 7.60 (dd, 2H) ; 8.21 (dd, 2H) ; 10.51 (宽, 1H) ; 10.64 (宽 t, 1H)。  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz) : 25.86 ; 27.27 ; 29.83 ; 29.88 ; 32.95 ; 43.11 ; 63.04 ; 109.90 ; 110.09 ; 123.24 ; 123.69 ; 126.17 (2xC) ; 132.10 (2xC) ; 134.03 ; 134.68 ; 146.34 ; 147.03 ; 182.35 (2xC)。

[0196] 对于实施例 13:

[0197]

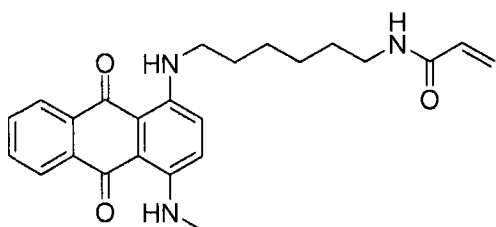


(13.1)

[0198] 与化合物 6.1 的合成相类似, 将 1.7g 的式 (12.2) 的醇在 2.5g 的生物催化剂的存在下转化成式 (13.1) 的酯。式 (13.1) 的酯在从催化剂过滤并用二氯甲烷洗涤生物催化剂以及经硅胶柱 (230-400 目, FLUKA) (洗脱液: 己烷-乙酸乙酯 10:3 (v/v)) 最终纯化后得到。  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz): 1.37-1.52 (m, 4H); 1.60-1.77 (m, 4H); 1.87 (dd, 3H); 3.02 (s, 3H); 3.32 (dt, 2H); 4.08 (t, 2H); 5.45 (quint., 1H); 6.00 (quint., 1H); 7.15 (m, 2H); 7.61 (m, 2H); 8.23 (m, 2H); 10.50 (宽, 1H); 10.70 (宽, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz):

[0199] 对于实施例 14:

[0200]

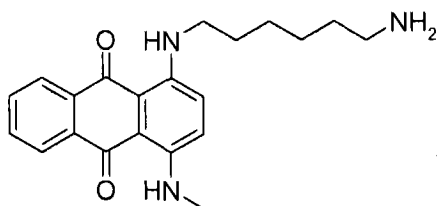


(14.1)

[0201] 将式 (14.2) 的化合物 (3.20g) 在室温下与 2.8ml 三乙胺一起溶于 45ml 的无水二氯甲烷中并然后冷却至  $-40^\circ\text{C}$  至  $-50^\circ\text{C}$ 。在该温度下, 溶于 5ml 二氯甲烷的 0.88ml 的丙烯酸氯化物被滴加至混合物。所有起始的式 (14.2) 的胺被消耗后, 有机相用 1N 盐酸 (3 次)、饱和碳酸氢钠溶液和盐水连续萃取。有机相蒸发后剩下蓝色的剩余物, 其经使用二氯甲烷-甲醇 8:2 (v/v) 洗脱液的硅胶柱 (230-400 目, FLUKA) 纯化后给出式 (14.1) 的酰胺。  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz): 1.33-1.58 (m, 4H); 1.65-1.75 (m, 2H); 3.03 (s, 3H); 3.24-3.37 (m, 4H); 5.54 (dd, 1H); 5.60 (宽 s, 1H); 6.00 (dd, 1H); 6.18 (dd, 1H); 7.17 (d, 2H); 7.58 (m, 2H); 8.23 (m, 2H); 10.56 (宽 q, 1H); 10.68 (宽 t, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75MHz): 26.94; 27.84; 29.72; 29.75; 29.84; 39.75; 42.93; 109.57; 109.75; 123.13; 123.51; 126.00; 126.08 (2xC); 128.97; 131.30; 131.93 (2xC); 134.54; 146.19; 146.91; 165.91; 182.32; 182.37。

[0202] 化合物 14.2:

[0203]



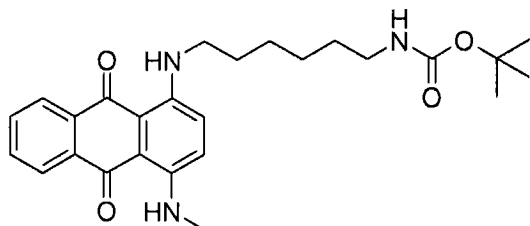
(14.2)

[0204] 在室温下, 将 2.2g 的 Boc-保护的式 (14.3) 的化合物溶于 5ml 二氧杂环己烷中。然后, 往该混合物中剧烈搅拌下以小份加入 10ml 4 N 盐酸的二氧杂环己烷溶液直到式 (14.3) 的起始化合物被消耗。然后将混合物蒸发并将得到的剩余物溶于水。水相用二氯甲

烷萃取,然后用 4N 氢氧化钠溶液使得 pH = 10,再次用二氯甲烷萃取并将有机相用硫酸钠干燥以回收期望的蓝色胺。蒸发掉溶剂剩下式 (14.2) 的化合物。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) : 1.31-1.52(m, 4H) ; 1.68-1.77(m, 2H) ; 2.68(宽 t, 2H) ; 3.02(d, 3H) ; 3.30(dq, 2H) ; 7.08(d, 2H) ; 7.60-7.65(m, 2H) ; 8.27(m, 2H) ; 10.53(宽 q, 1H) ; 10.65(宽 t, 1H). <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 75MHz) : 27.03 ; 27.44 ; 29.78 ; 29.98 ; 34.07 ; 42.49 ; 43.16 ; 109.82 ; 110.04 ; 123.08 ; 123.60 ; 126.12 ; 131.95 ; 132.02 ; 134.63 ; 134.68 ; 146.22 ; 146.92 ; 153.08 ; 182.20 ; 182.24。

[0205] 化合物 14.3 :

[0206]

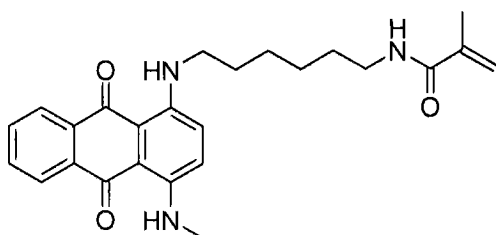


(14.3)

[0207] 1-N-甲基-4-溴蒽醌 (11.0g), 4.8g 碳酸钾, 0.5g 铜粉和 8.3g N-Boc-1,6-二氨基己烷 (ALFA AESAR) 被置于 70ml 的甲苯中并在剧烈搅拌下加热至 75°C。2.5 天之后,另外一批 0.8g 被保护的二胺被加入。又 3.5 天 (3another. 5days) 之后,另外一批 1.0g 被保护的二胺被加入并进一步连续搅拌 24 小时。将该混合物过滤并将有机相用 2N 盐酸 (2 次)、饱和碳酸氢钠溶液和盐水连续洗涤。蒸发掉溶剂剩下式 (14.3) 的被保护的胺,其在没有进一步纯化下进行处理。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) : 1.37-1.57(m, 15H) ; 1.72-1.81(m, 2H) ; 3.06-3.16(m, 5H) ; 3.37(dt, 2H) ; 4.60(宽 s, 1H) ; 7.20(s, 2H) ; 7.64-7.69(m, 2H) ; 8.32(m, 2H) ; 10.60(宽 q, 1H) ; 10.72(宽 t, 1H). <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 75MHz) : 26.88 ; 27.19 ; 28.81 ; 29.85 ; 29.90 ; 40.11 ; 43.12 ; 79.78 ; 109.96 ; 110.14 ; 123.24 ; 123.70 ; 126.20(2xC) ; 132.12(2xC) ; 134.68(2xC) ; 146.31 ; 147.04 ; 153.08 ; 182.44(2xC)。

[0208] 对于实施例 15 :

[0209]



(15.1)

[0210] 与化合物 9.1 的合成相类似,将 3.50g 的式 (14.2) 的胺用 1.7ml 的甲基丙烯酸氯化物和 5.5ml 的三乙胺转化成式 (15.1) 的酰胺。加热至室温之后,有机相用 1N 盐酸 (3 次)、饱和碳酸氢钠溶液和盐水连续萃取。有机相经硫酸钠干燥并蒸发以给出蓝色剩余物,其经使用乙酸乙酯洗脱液的硅胶柱 (230-400 目, FLUKA) 纯化以给出式 (15.1) 的蓝色酰胺。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) : 1.36-1.62(m, 6H) ; 1.71(quint., 2H) ; 1.94(dd, 3H) ; 3.02(d, 3H) ; 3.29(m, 4H) ; 5.26(宽 q, 1H) ; 5.64(宽 q, 1H) ; 6.01(宽 t, 1H) ; 7.08(s, 2H) ; 7.64(m, 2H) ; 8.26(m, 2H) ; 10.54(宽 q, 1H) ; 10.65(宽 t, 1H). <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 75MHz) : 19.09 ; 26.99 ; 27.1 ; 29.73 ; 29.77 ; 29.81 ; 39.89 ; 43.00 ; 109.72 ; 109.91 ; 119.28 ; 123.10 ;



123.54 ;126.06 ;126.10 ;131.96(2xC) ;134.60 ;134.61 ;140.42 ;146.17 ;146.91 ;168.62 ;182.05(2xC)。

[0211] 实施例 16 :用于制备着色箔的用途

[0212] 依照前述实施例 1-15 任一所述的染料以 0.5 重量%的比率加至用于箔的 PE-LD 熔体。混合物被挤出以提供着色的箔。由于该染料的纳米结构,导致着色箔的优良特性。

[0213] 实施例 17 :羊毛的着色 :

[0214] 羊毛用  $KaI(SO_4)_2$  (明矾) 媒染。然后加入依照前述实施例 1-15 任一所述的染料。得到染色的羊毛,由于该染料的纳米结构,具有优良特性。