

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 11/06

C07D487/04 C08K 5/3415

C09B 57/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02815686.2

[43] 公开日 2004 年 10 月 27 日

[11] 公开号 CN 1541259A

[22] 申请日 2002.8.1 [21] 申请号 02815686.2

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 10 [33] EP [31] 01810773.0

[32] 2001. 12. 13 [33] EP [31] 01811225.0

[86] 国际申请 PCT/EP2002/008590 2002. 8. 1

[87] 国际公布 WO2003/014255 英 2003. 2. 20

[85] 进入国家阶段日期 2004. 2. 10

[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 C·莫顿 D·M·史密斯

A·伊巴尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 杨九昌

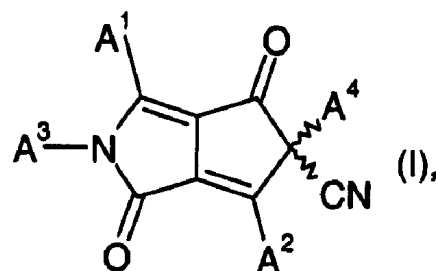
权利要求书 5 页 说明书 23 页

[54] 发明名称 荧光二酮基吡咯并吡咯类似物

[57] 摘要

本发明涉及通式(I)荧光二酮基吡咯并吡咯类似物，其中 A¹ 和 A² 是 C₁ - C₁₈ 烷基、C₂ - C₁₈ 链烯基、C₂ - C₁₈ 炔基、C₅ - C₈ 环烷基、C₅ - C₈ 环烯基、芳基或杂芳基，A³ 和 A⁴ 彼此独立地为 C₁ - C₁₈ 烷基、Ar³、-CR³⁰R³¹ - (CH₂)_m - Ar³ 或 Y - R³²，其中 R³⁰ 和 R³¹ 彼此独立地代表氢或 C₁ - C₄ 烷基或可被 C₁ - C₃ 烷基取代最高达 3 次的苯基，Ar³ 代表芳基，特别是苯基或 1- 或 2- 萘基，C₅ - C₈ 环烷基，特别是环己基，或杂芳基，所述基团可被 C₁ - C₈ 烷基、C₁ - C₈ 烷氧基、卤素或苯基取代 1 - 3 次，所述苯基可被 C₁ - C₈ 烷基或 C₁ - C₈ 烷氧基取代 1 - 3 次，且 m 代表 0、1、2、3 或 4，Y 是 -C(O)- 或 -SO₂ -，且 R³² 是 C₁ - C₁₈ 烷基、Ar³ 或芳烷基，并且 Ar³ 还可以是氢、C₁ - C₈ 烷氧基羰基例如叔丁氧基羰基，或芳烷氧基羰基例如苄氧基羰基，其制备方法，及其在制备油墨、着色剂、用于涂料的着色塑

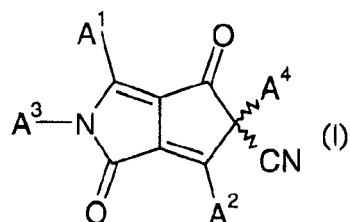
料、非击打式印刷材料、滤色器、化妆品、聚合油墨颗粒、调色剂、染料激光器和电致发光装置中的应用，或者作为用于免疫测定的荧光标记物和用于流体渗漏检测的荧光示踪剂的应用。所述通式 I 二酮基吡咯并吡咯类似物表现出高固态荧光性。



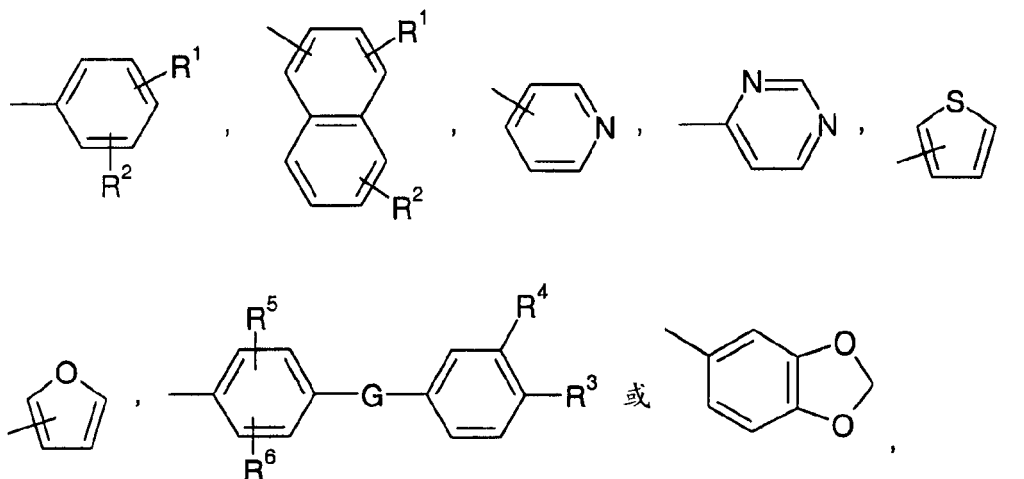
知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1. 通式 I 荧光二酮基吡咯并吡咯类似物,

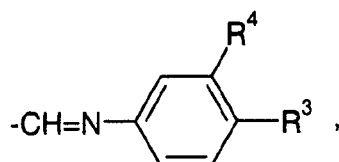


- 5 其中 A^1 和 A^2 是 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{18} 链烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_5-C_8 环烷基、 C_5-C_8 环烯基、芳基或杂芳基，特别是下式所示基团：



其中

- 10 R^1 和 R^2 彼此独立地为氢、卤素、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_1-C_{18} 烷基巯基、氨基、 C_1-C_{18} 烷基氨基、二(C_1-C_{18} 烷基)氨基、 C_1-C_{18} 烷氧基羰基、 C_1-C_{18} 烷基氨基羰基、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、三氟甲基、 C_5-C_8 环烷基、 $-CH=N-(C_1-C_{18} \text{ 烷基})$ 、苯基、

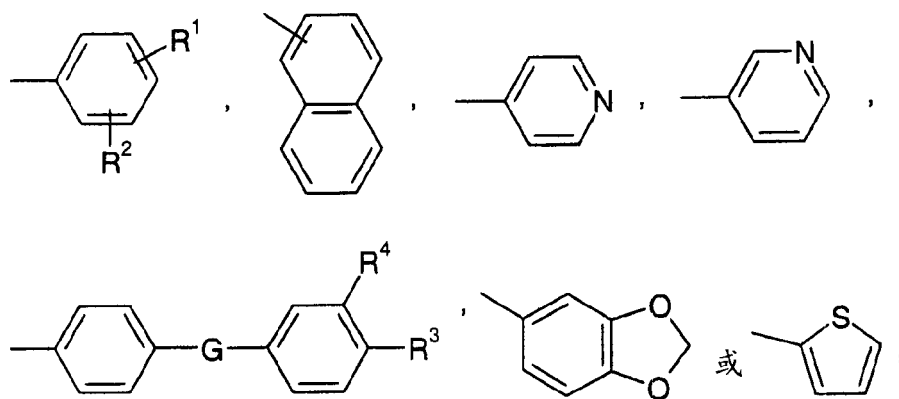


咪唑基、吡唑基、三唑基、哌嗪基、吡咯基、噁唑基、苯并噁唑基、
苯并噻唑基、苯并咪唑基、吗啉基、哌啶基或吡咯烷基，

G 是 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、
 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 或 $-\text{NR}^7-$ ，

- 5 R^3 和 R^4 彼此独立地为氢、卤素、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基或 $-\text{CN}$ ， R^5
和 R^6 彼此独立地为氢、卤素或 C_1-C_6 烷基，且 R^7 是氢或 C_1-C_6 烷基，
 A^3 和 A^4 彼此独立地为 C_1-C_{18} 烷基、 Ar^3 、 $-\text{CR}^{30}\text{R}^{31}-(\text{CH}_2)_m-\text{Ar}^3$ 或 $\text{Y}-\text{R}^{32}$ ，
其中 R^{30} 和 R^{31} 彼此独立地代表氢或 C_1-C_4 烷基或可被 C_1-C_3 烷基取代最
高达 3 次的苯基，
- 10 Ar^3 代表芳基，特别是苯基或 1-或 2-萘基， C_5-C_8 环烷基，特别是环己
基，或杂芳基，所述基团可被 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、卤素或苯基
取代 1-3 次，所述苯基可被 C_1-C_8 烷基或 C_1-C_8 烷氧基取代 1-3 次，
且 m 代表 0、1、2、3 或 4，Y 是 $-\text{C}(\text{O})-$ 或 $-\text{SO}_2-$ ，且 R^{32} 是 C_1-C_{18} 烷基、
 Ar^3 或芳烷基，并且 Ar^3 还可以是氢、 C_1-C_8 烷氧基羰基例如叔丁氧基
15 羰基，或芳烷氧基羰基例如苄氧基羰基。

2. 权利要求 1 的二酮基吡咯并吡咯类似物，其中 A^1 和 A^2 是下
式所示基团



- 20 其中 R^1 和 R^2 彼此独立地为氢、氟、氯、溴、 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、
氨基、 C_1-C_6 烷基氨基、二(C_1-C_6 烷基)氨基、苯基或 CN ，

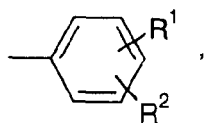
G 是 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^7-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 或 $-\text{SO}_2-$ ，

R^3 和 R^4 是氢，且

R^7 是氢、甲基或乙基。

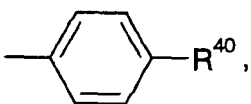
- 25 3. 权利要求 1 的二酮基吡咯并吡咯类似物，其中 A^1 和 A^2 是下

式所示基团

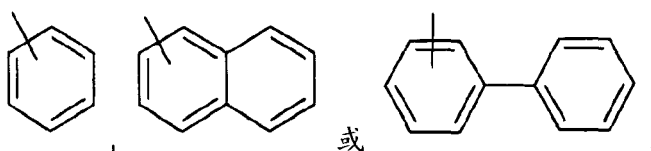


其中 R^1 和 R^2 彼此独立地为氢、甲基、叔丁基、氟、氯、溴、二甲基氨基、苯基或 CN。

4. 权利要求 1-3 任一项的二酮基吡咯并吡咯类似物，其中 A^3 是 C_1-C_8 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基-丙基、正己基、正庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和 2-乙基己基， $Y-R^{32}$ ，
10 其中 Y 是 $-C(O)-$ ，且 R^{32} 是

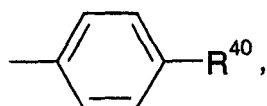


其中 R^{40} 是氢、 C_1-C_4 烷基、 $-O-C_1-C_4$ 烷基或 $-S-C_1-C_4$ 烷基，
15 $-(CH_2)_m-Ar$ ，其中 m 是 0 或 1，且 Ar 是下式所示基团



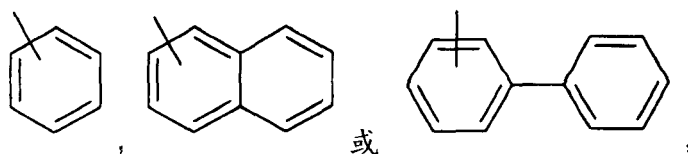
所示基团可被 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、卤素或苯基取代 1-3 次，和氢。

5. 权利要求 1-6 任一项的二酮基吡咯并吡咯类似物，其中 A^4 是 C_1-C_8 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、
20 异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基-丙基、正己基、正庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和 2-乙基己基， $Y-R^{32}$ ，
其中 Y 是 $-C(O)-$ ，且 R^{32} 是



其中 R^{40} 是氢、 C_1-C_4 烷基、 $-O-C_1-C_4$ 烷基或 $-S-C_1-C_4$ 烷基，
 $-(CH_2)_m-Ar$ ，其中 m 是 0 或 1，且 Ar 是下式所示基团

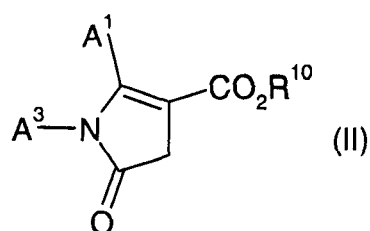
5



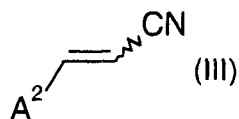
所示基团可被 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、卤素或苯基取代 1-3 次。

6. 制备权利要求 1 的通式 I 荧光二酮基吡咯并吡咯类似物的方法，包括通式 II 化合物

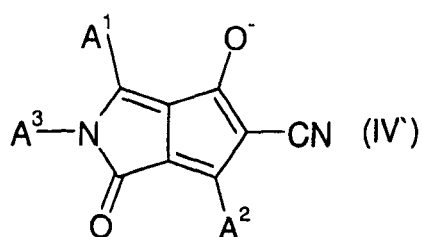
10



与通式 III 化合物在碱存在下反应，和



15 将所得如下通式中间体



与通式 V 化合物反应，



- 5 其中 A^1 、 A^2 、 A^3 和 A^4 具有权利要求 1 中给出的含义， R^{10} 是 C_1-C_{18} 烷基，芳基，特别是苯基，或芳烷基，特别是苄基，所述基团可被 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基或卤素取代 1-3 次，且 X 是离去基团。

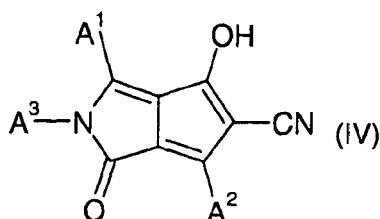
7. 组合物，其中包含

- 10 (a) 占着色的高分子量有机材料总重量 0.01 - 50 重量%的权利要求 1 - 5 任一项的式 I 二酮基吡咯并吡咯类似物，和
 (b) 占着色的高分子量有机材料总重量 99.99 - 50 重量%的高分子有机材料，和
 (c) 任选地，有效量的常规添加剂。

- 15 8. 将高分子量有机材料着色的方法，包括向高分子量有机材料中掺入权利要求 1 - 5 任一项的式 I 二酮基吡咯并吡咯类似物。

- 20 9. 权利要求 1 - 5 任一项的式 I 二酮基吡咯并吡咯类似物在制备油墨、着色剂、用于涂料的着色塑料、非击打式印刷材料、滤色器、化妆品、聚合油墨颗粒、调色剂、染料激光器和电致发光装置中的应用，或作为用于免疫测定的荧光标记物和用于流体渗漏检测的荧光示踪剂的应用。

10. 通式 IV 二酮基吡咯并吡咯类似物



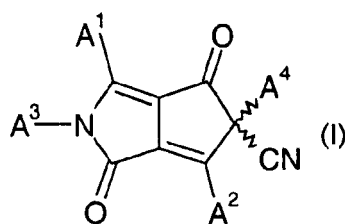
其中 A^1 、 A^2 和 A^3 具有权利要求 1 中给出的含义。

荧光二酮基吡咯并吡咯类似物

本发明涉及通式 I 荧光二酮基吡咯并吡咯类似物，其制备方法，及其在制备油墨、着色剂、用于涂料的着色塑料、非击打式印刷 (non-impact-printing) 材料、滤色器、化妆品、聚合油墨颗粒、调色剂、染料激光器和电致发光器件中的应用，或者作为用于免疫测定的荧光标记物和用于流体渗漏检测的荧光示踪剂的应用。通式 I 二酮基吡咯并吡咯类似物表现出高固态荧光性。

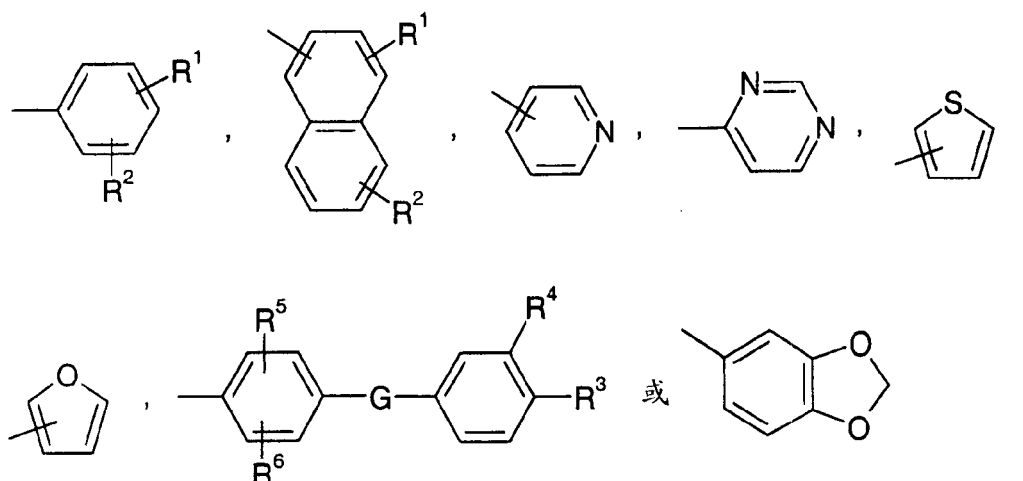
本发明的目的是提供表现出高固态荧光性的新型二酮基吡咯并吡咯类似物。

通过提供如下通式的荧光二酮基吡咯并吡咯类似物，本发明的该目的令人惊奇地得以解决



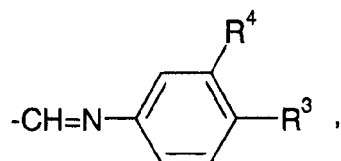
15

其中 A^1 和 A^2 是 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{18} 链烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_5-C_8 环烷基、 C_5-C_8 环烯基、芳基或杂芳基，特别是下式所示基团：



其中

R^1 和 R^2 彼此独立地为氢、卤素、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_1-C_{18} 烷基巯基、氨基、 C_1-C_{18} 烷基氨基、二(C_1-C_{18} 烷基)氨基、 C_1-C_{18} 烷氧基羰基、 C_1-C_{18} 烷基氨基羰基、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、三氟甲基、 C_5-C_8 环烷基、 $-CH=N-(C_1-C_{18} \text{ 烷基})$ 、



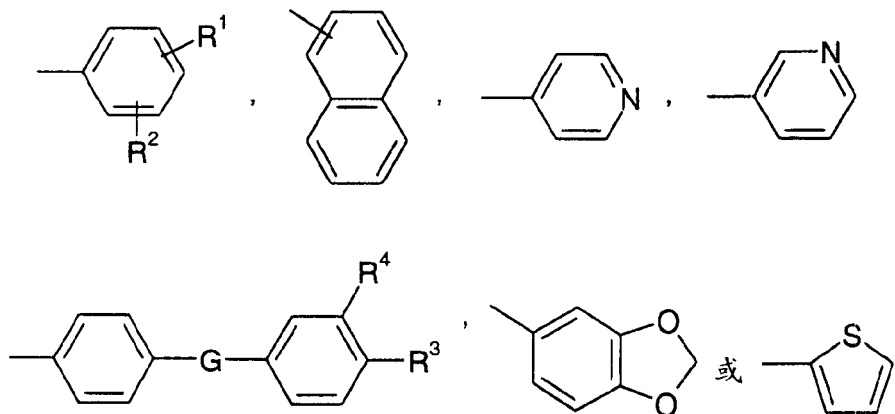
苯基、咪唑基 (pyrrazoly1)、吡唑基、三唑基、哌嗪基、吡咯基、
 10 噁唑基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、苯并咪唑基、吗啉基、哌啶基或吡咯烷基，

G 是 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CONH-$ 或 $-NR^7-$ ， R^3 和 R^4 彼此独立地为氢、卤素、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基或 $-CN$ ， R^5 和 R^6 彼此独立地为氢、卤素或 C_1-C_6 烷基，且
 15 R^7 是氢或 C_1-C_6 烷基，

A^3 和 A^4 彼此独立地为 C_1-C_{18} 烷基、 Ar^3 、 $-CR^{30}R^{31}-(CH_2)_m-Ar^3$ 或 $Y-R^{32}$ ，其中 R^{30} 和 R^{31} 彼此独立地代表氢或 C_1-C_4 烷基或可被 C_1-C_3 烷基取代最高达 3 次的苯基，

Ar^3 代表芳基，特别是苯基或 1-或 2-萘基， C_5-C_8 环烷基，特别是环己基，或杂芳基，所述基团可被 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、卤素或苯基取代 1-3 次，所述苯基可被 C_1-C_8 烷基或 C_1-C_8 烷氧基取代 1-3 次，且 m 代表 0、1、2、3 或 4， Y 是 $-C(O)-$ 或 $-SO_2-$ ，且 R^{32} 是 C_1-C_{18} 烷基、 Ar^3 或芳烷基，并且 Ar^3 还可以是氢、 C_1-C_8 烷氧基羰基例如叔丁氧基羰基，或芳烷氧基羰基例如苄氧基羰基。

25 基团 A^1 和 A^2 一般选自 C_1-C_{18} 烷基， C_2-C_{18} 链烯基， C_2-C_{18} 炔基， C_5-C_8 环烷基例如环戊基、环己基、环庚基和环辛基，特别是环己基， C_5-C_8 环烯基例如环戊烯基、环戊二烯基和环己烯基，特别是环己-3-烯基，芳基和杂芳基。定义如下的二酮基吡咯并吡咯类似物是优选的：其中 A^1 和 A^2 是下式所示基团

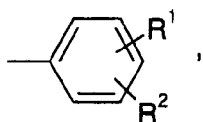


其中 R¹ 和 R² 彼此独立地为氢、氟、氯、溴、C₁-C₄ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、
 5 氨基、C₁-C₆ 烷基氨基、二(C₁-C₆ 烷基)氨基、苯基或 CN，
 G 是 -O-、-NR⁷-、-N=N- 或 -SO₂-，

R³ 和 R⁴ 是氢，且

R⁷ 是氢、甲基或乙基。

定义如下的二酮基吡咯并吡咯类似物是特别优选的：其中 A¹ 和 A² 是
 10 下式所示基团

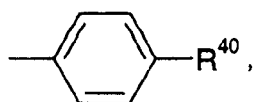


其中 R¹ 和 R² 彼此独立地为氢，C₁-C₄ 烷基例如甲基或叔丁基，卤素例
 如氟、氯或溴，二(C₁-C₄ 烷基)氨基例如二甲基氨基、苯基或 CN。

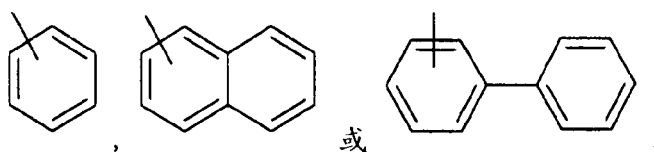
15 A³ 和 A⁴ 一般彼此独立地为 C₁-C₁₈ 烷基、Ar³、-CR³⁰R³¹-(CH₂)_m-Ar³、
 -C(O)-R³² 或 Y-R³²，其中 R³⁰ 和 R³¹ 彼此独立地代表氢或 C₁-C₄ 烷基，或
 可被 C₁-C₃ 烷基取代最高达 3 次的苯基，其中 Ar³ 代表芳基，特别是苯
 基或 1-或 2-萘基，C₅-C₈ 环烷基例如环戊基、环己基、环庚基和环辛
 基，特别是环己基，或杂芳基，所述基团可被 C₁-C₈ 烷基、C₁-C₈ 烷氧
 20 基、卤素或苯基取代 1-3 次，所述苯基可被 C₁-C₈ 烷基或 C₁-C₈ 烷氧
 基取代 1-3 次，且 m 代表 0、1、2、3 或 4，Y 是 -C(O)- 或 -SO₂-，且
 R³² 是 C₁-C₁₈ 烷基、Ar³ 或芳烷基，其中 Ar³ 还可以是氢、C₁-C₈ 烷氧基

羰基例如叔丁氧基羰基，或芳烷氧基羰基例如苄氧基羰基。

基团 A^3 和 A^4 优选选自 C_1-C_8 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基-丙基、正己基、正庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和 2-乙基己基，特别是 C_1-C_4 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基， $Y-R^{32}$ ，其中 Y 是 $-C(O)-$ ，且 R^{32} 是

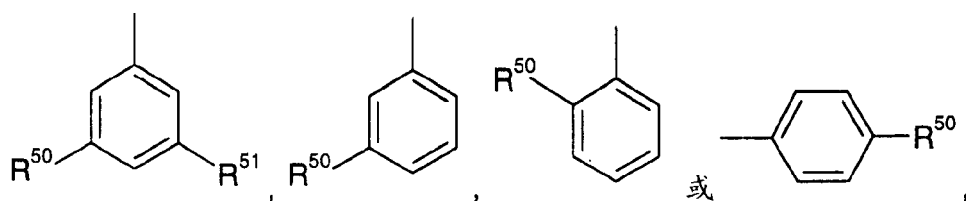


10 其中 R^{40} 是氢、 C_1-C_4 烷基、 $-O-C_1-C_4$ 烷基或 $-S-C_1-C_4$ 烷基，和 $-(CH_2)_m-Ar$ ，其中 m 是 0 或 1，且 Ar 是下式所示基团



所示基团可被 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、卤素或苯基取代 1-3 次。

15 优选的基团 Ar 的实例是



20 其中 R^{50} 和 R^{51} 彼此独立地为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基或氯。

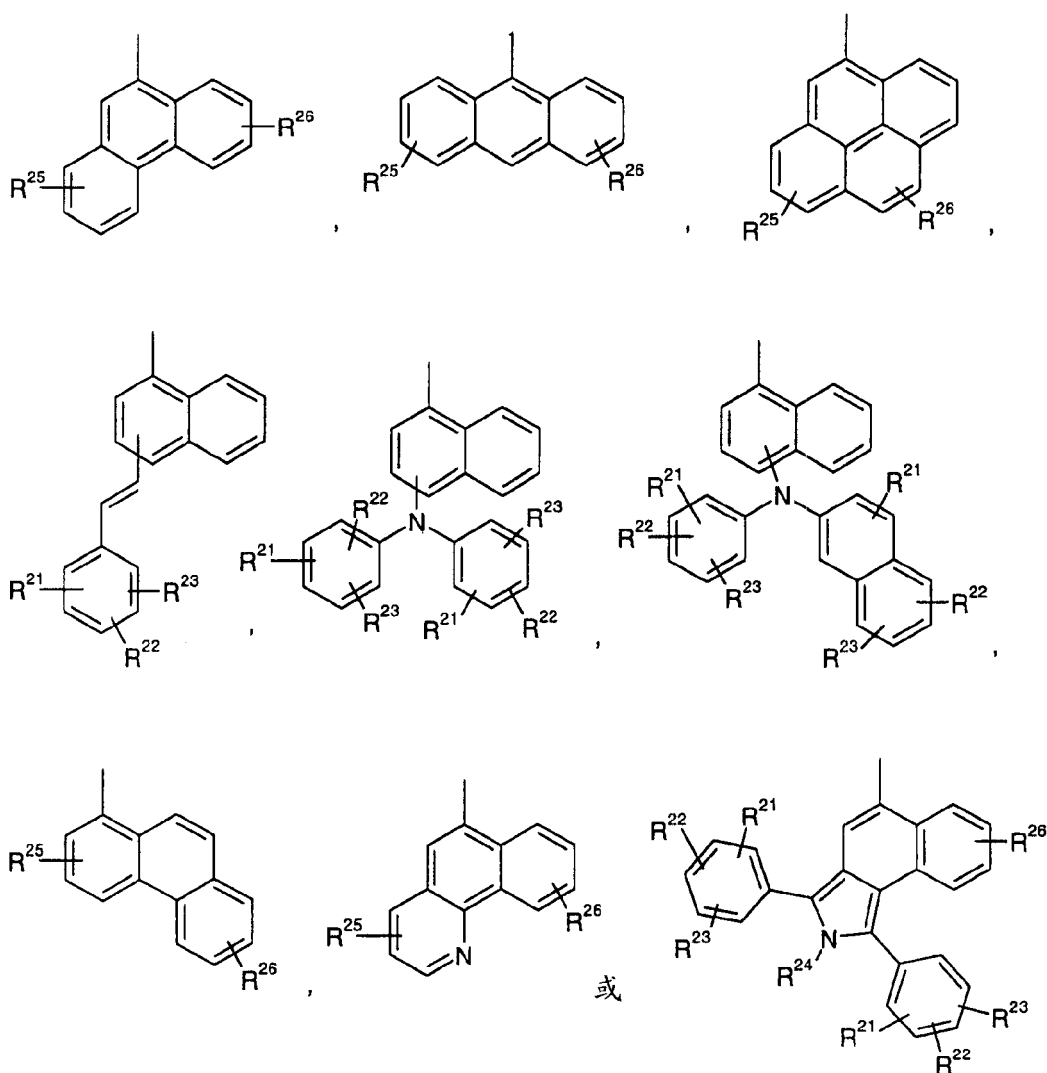
C_1-C_{18} 烷基一般为直链或支链—如果可能的话，并且 C_1-C_{18} 烷基的实例有甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、

正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和2-乙基己基、正壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基。 C_1-C_8 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基-丙基、正己基、正庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和2-乙基己基是优选的。 C_1-C_4 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基是特别优选的。术语“ C_2-C_{18} 链烯基”是指含有一个或多个双键的不饱和直链或支链脂族烃基，特别是 C_{2-8} -链烯基例如乙烯基、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-基和1,4-戊二烯-3-基。术语“ C_2-C_{18} 炔基”是指含有三键的不饱和脂族烃基，特别是 C_2-C_8 -炔基例如乙炔基、1-丙炔-1-基、2-丁炔-1-基、3-丁炔-1-基、2-戊炔-1-基和3-戊炔-2-基。

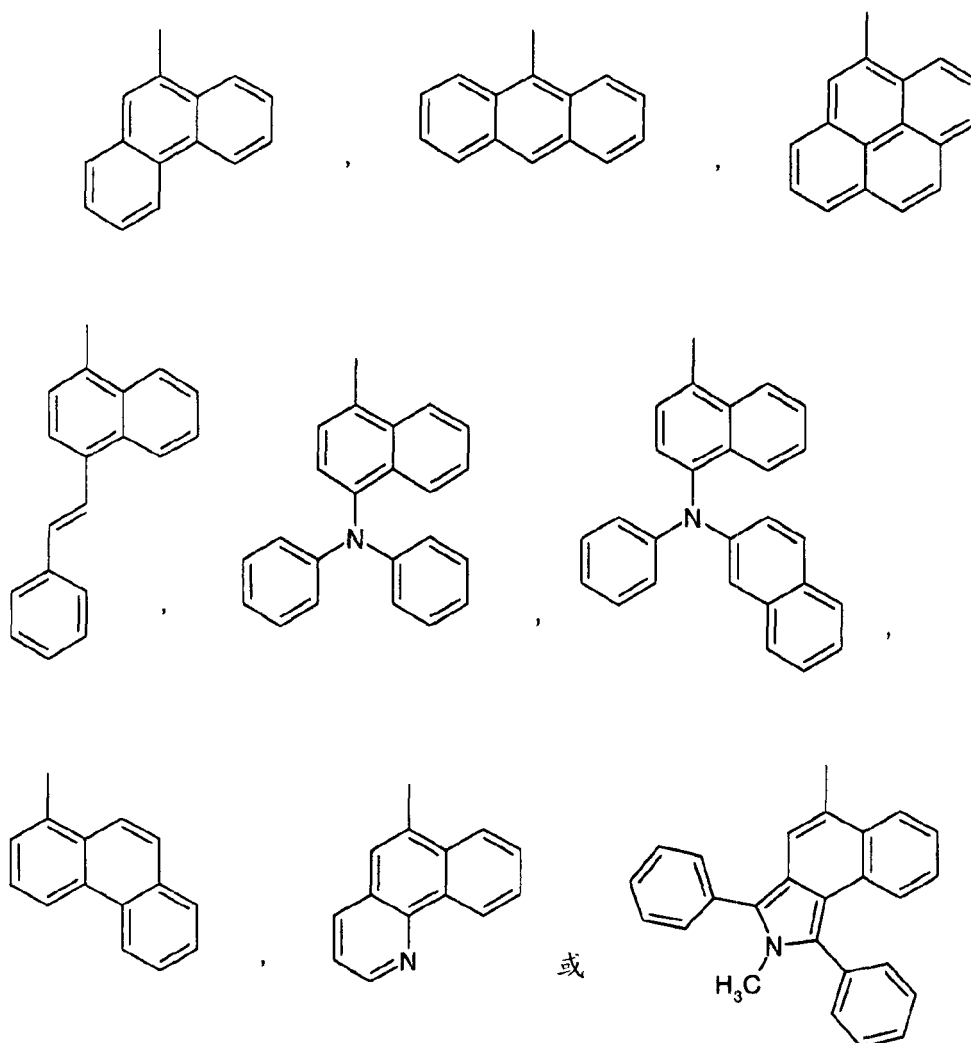
可以是直链或支链的 C_1-C_{18} 烷氧基的实例有甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、2-戊氧基、3-戊氧基、2,2-二甲基丙氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、1,1,3,3-四甲基丁氧基和2-乙基己氧基，其中 C_1-C_4 烷氧基例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基和叔丁氧基是优选的。除了醚键的氧原子被硫原子代替以外， C_1-C_{18} 烷基巯基的实例与上述烷氧基相同。对于在 C_1-C_{18} 烷基氨基和 C_1-C_{18} 烷基氨基羰基中的 C_1-C_{18} 烷基，其实例和优选代表与所述的关于 C_1-C_{18} 烷基的实例和优选代表相同。对于在 C_1-C_{18} 烷氧基羰基中的 C_1-C_{18} 烷氧基，其实例和优选代表与所述的关于 C_1-C_{18} 烷氧基的实例和优选代表相同。

术语“芳基”一般是 C_6-C_{24} 芳基，例如苯基、1-萘基、2-萘基、4-联苯基、菲基、三联苯基、茈基、2-或9-茛基或蒽基，优选 C_6-C_{12} 芳基例如苯基、1-萘基、2-萘基、4-联苯基，所述基团可以是未取代或取代的。

对于 A^1 和 A^2 ，术语“芳基”还包括下列基团：



其中 R²¹、R²²、R²³、R²⁵ 和 R²⁶ 彼此独立地为氢、C₁-C₈ 烷基、羟基、巯基、C₁-C₈ 烷氧基、C₁-C₈ 烷硫基、卤素、卤代-C₁-C₈ 烷基、氰基、醛基、酮基、羧基、酯基、氨基甲酰基、氨基、硝基、甲硅烷基或甲硅烷氧基，且 R²⁴ 是 C₁-C₆ 烷基。R²¹、R²²、R²³、R²⁵ 和 R²⁶ 优选彼此独立地为氢、C₁-C₈ 烷基、C₁-C₈ 烷氧基或 C₁-C₈ 烷硫基，其中下列基团是特别优选的



术语“芳烷基”一般是 C_7-C_{24} 芳烷基，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 C_7-C_{18} 芳烷基，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-十二烷基或 ω -苄基-十八烷基，特别优选 C_7-C_{12} 芳烷基，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-丁基或 ω, ω -二甲基- ω -苄基-丁基，其中脂族烃基和芳烃基都可以是未取代或取代的。

C_5-C_8 环烷基的实例是环戊基、环己基、环庚基和环辛基，所述基团可以是未取代或取代的。术语“ C_5-C_8 环烯基”是指含有一个或多个

双键的不饱和脂环族烃基，例如环戊烯基、环戊二烯基和环己烯基，所述基团可以是未取代或取代的。

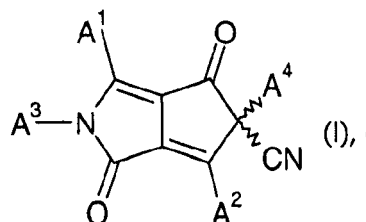
术语“杂芳基”是具有 5-7 个环原子的环，其中氮、氧或硫可能的杂原子，并且一般是具有 5-18 个原子，有至少 6 个共轭 π -电子的不饱和杂环基，例如噻吩基、苯并[b]噻吩基、二苯并[b, d]噻吩基、噻蒎基、呋喃基、糠基、2H-吡喃基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯氧基噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、联吡啶基、三嗪基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、吲嗪基、异吲嗪基、吲哚基、吲唑基、嘌呤基、喹啉基、异喹啉基、酞嗪基、茶啉基、喹啶基、喹唑啉基、噌啉基、喋啶基、吡啶基、吡啶基、苯并三唑基、苯并𩇓唑基、菲啶基、吡啶基、茶嵌间二氮杂苯基、菲咯啉基、吩嗪基、异噻唑基、吩噻嗪基、异𩇓唑基、呋咱基或吩𩇓嗪基。

C_1-C_{18} 烷基氨基和二(C_1-C_{18} 烷基)氨基中的 C_1-C_{18} 烷基如上所定义。 C_1-C_{18} 烷基氨基和二(C_1-C_{18} 烷基)氨基的实例是二甲基氨基、二乙基氨基、甲基乙基氨基、甲基丙基氨基、二丁基氨基和羟基乙基甲基氨基。

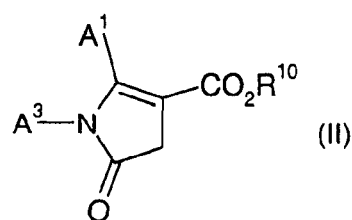
卤素原子的实例是氟、氯、溴和碘。

如果上述取代基可被取代的话，可能的取代基是 C_1-C_8 烷基、羟基、巯基、 C_1-C_8 烷氧基、 $C-C_8$ 烷硫基、卤素、卤代- C_1-C_8 烷基、氰基、醛基、酮基、羧基、酯基、氨基甲酰基、氨基、硝基、甲硅烷基或甲硅烷氧基。

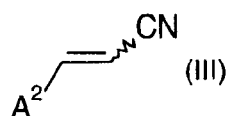
本申请还涉及制备如下通式的荧光二酮基吡咯并吡咯类似物的方法，



包括将通式 II 化合物

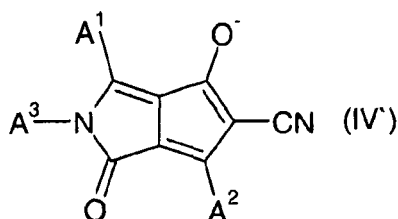


与通式 III 化合物在碱存在下反应，



5

将所得如下通式中间体



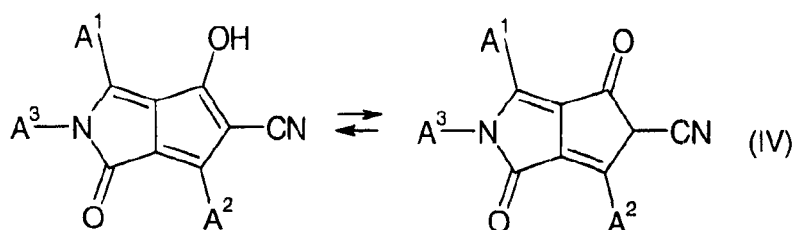
与通式 V 化合物反应，

10



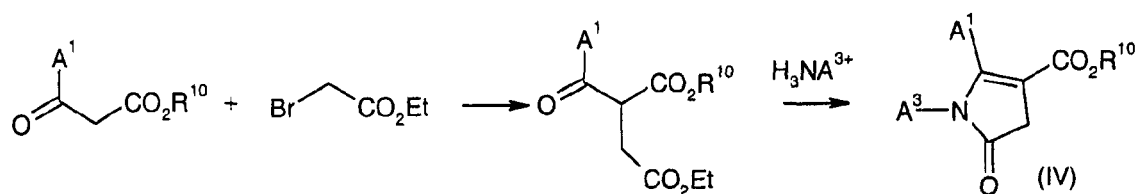
其中 A^1 、 A^2 、 A^3 和 A^4 具有上文给出的含义， R^{10} 是 C_1-C_{18} 烷基，特别是 C_1-C_4 烷基，芳基，特别是苯基，或芳烷基，特别是苄基，所述基团可
15 被 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基或卤素取代 1-3 次，且 X 是离去基团。

因此，本发明还涉及通式 IV 二酮基吡咯并吡咯类似物，

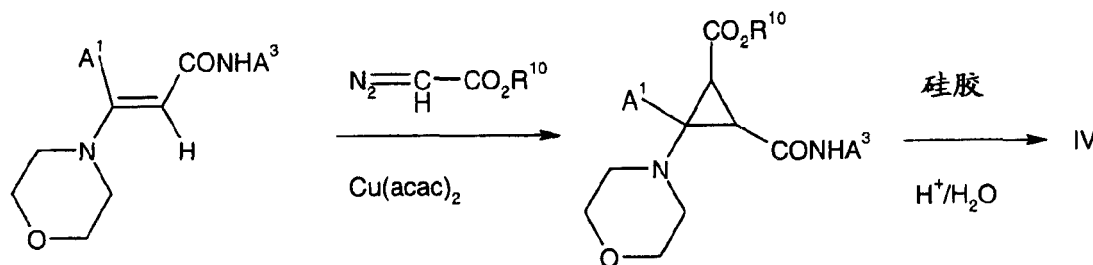


其中 A^1 、 A^2 和 A^3 具有上文给出的含义，该化合物可以以互变异构形式存在，并且是制备通式 I 二酮基吡咯并吡咯类似物的方法中的中间体。

通式 II 化合物可商购获得，或者可通过与已知方法（残基例如 US-A-4,749,795 和 US-A-4,778,899）类似的方式制得，例如可这样制得：将 β -羰基酯化合物与 α -溴羧酸酯在溶剂例如丙酮、1,2-二甲氧基乙烷或其混合物中于碱例如碳酸钾存在下反应，以获得二酯，然后将该二酯与 A^3NH_3 反应：



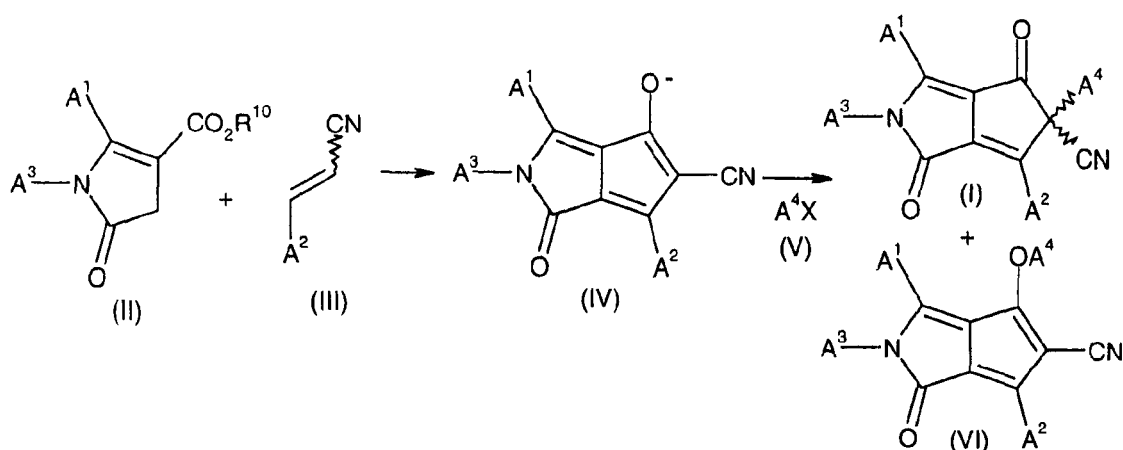
10 其中 A^1 、 A^3 和 R^{10} 具有上文给出的含义，其中 A^3 优选为氢；或者，在烯氨基酰胺存在下，在铜催化下将偶氮乙酸酯降解（G. Maas, A. Muller, J. prakt. Chem. 340 (1998) 315-322）：



15 其中 A^1 、 A^3 和 R^{10} 具有上文给出的含义，其中 A^3 优选为芳基，特别是苯基或取代的苯基。

以 E 异构体、Z 异构体、或 E 与 Z 异构体的混合物形式使用的式 III 化合物可商购获得或通过与已知方法类似的方式制得，例如通过对常规 Horner-Wadsworth-Emmons-Reaction（参看 W. S. Wadsworth, Org. React. 25 (1977) 75）作一些调整来制得。

20 本发明方法可以以两步合成或“一勺烩（one-pot）”合成的方式来进行。



其中，如果式 IV 中的 A^3 是氢的话，式 I 或式 VI 中的 A^3 与 A^4 相同。

对于两步合成，在第一个步骤中，将通式 II 内酰胺酯与式 (III) 氰基化合物在碱例如戊醇钠 (sodium amylate) 存在下，在有机溶剂例如戊醇中，于 20°C - 溶剂回流温度下反应 0.5 - 48 小时，其中反应条件可根据所用的原料和试剂来改变。

在第二个步骤中，将所获得的通式 (IV) 中间体与通式 (V) 亲电子试剂在碱例如戊醇钠存在下，在有机溶剂例如戊醇中，于 20°C - 溶剂回流温度下反应 0.5 - 240 小时，以获得所需的通式 (I) 化合物，其中反应条件可根据所用的原料和试剂来改变。

对于“一勺烩”合成，将通式 II 内酰胺酯与式 (III) 氰基化合物在碱例如戊醇钠存在下，在有机溶剂例如戊醇中，于 20°C - 溶剂回流温度下反应 0.5 - 48 小时，将所获得的通式 (IV') 中间体在原位直接与通式 (V) 亲电子试剂于 20°C - 溶剂回流温度下反应 0.5 - 240 小时，以获得所需的通式 (I) 化合物，其中反应条件可根据所用的原料和试剂来改变。

根据亲电子试剂 A^4X 、原料、试剂、溶剂以及反应条件，通过本发明方法可获得通式 (I) 化合物、通式 (VI) 化合物或通式 (I) 化合物与通式 (VI) 化合物的混合物。如果亲电子试剂是例如软亲电子试剂 (soft electrophile) 如甲基碘或乙基碘，则通式 (I) 化合物是主要产物，然而，如果亲电子试剂是硬亲电子试剂 (hard electrophile) 例如甲苯磺酸甲酯或甲苯磺酸乙酯，则通式 (VI) 化合物是主要产物。

所以，术语“离去基团”优选是指赋予亲电子试剂软性质的基团，

例如碘、溴或氯。

其中 A^3 是 A^4 的式 I 化合物可通过将其中 A^3 是氢的式 IV 或 IV' 化合物与 2 当量亲电子试剂 A^4X 反应来制得。其中 A^3 与 A^4 不同的式 I 化合物可这样制得：使用其中 A^3 不是氢的式 II 化合物作为原料，或者
5 利用亲电子试剂 A^4X 首先攻击碳原子，然后攻击氮原子这一事实，或者可将氮原子与保护基反应，例如将通式 (IV) 或 (IV') 化合物与碱例如二异丙基氨基锂和保护基例如 Boc 反应，将所得产物与第一种亲电子试剂 A^4X 反应，任选除去保护基，并将所得化合物与第二种亲电子试剂 A^3X 反应。

10 本发明还涉及本发明通式 I DPP 类似物在制备下列物品中的应用：

用于下列目的的油墨：用于在印刷加工中使用的印刷油墨，用于橡皮凸版印刷、丝网印刷、包装印刷、安全油墨印刷、凹版印刷或胶印，用于前印刷阶段和用于织物印花，用于办公室、家庭应用或图形应用，
15 例如用于纸张商品，如用于圆珠笔、毛毡尖端、纤维尖端、卡片、木材、(木材)染料、金属、墨垫或用于击打式印刷加工(具有全压墨带)的油墨，

用于下列目的的着色剂：用于涂料，用于工业或商业应用，用于织物装饰和工业标记，用于辊涂或粉涂或用于汽车涂饰，用于高固体(低
20 溶剂)、含水或金属涂料，或用于水油漆的着色剂，

用于下列目的的着色塑料：用于涂料、纤维制品、母板或模子载体，用于下列目的的非击打式印刷材料：用于数字印刷，用于热蜡传送印刷加工、墨水喷射印刷加工或用于热传递印刷加工，

和滤色器，尤其是用于 400 - 700 nm 的可见光的滤色器，用于液晶显示器(LCD)或电荷合并装置(CCD)的滤色器，或
25 化妆品，或聚合油墨颗粒、调色剂、染料激光器、干复制调色剂、液体复制调色剂或电子照相调色剂和电致发光装置。

可用本发明通式 I 荧光 DPP 类似物着色的合适的高分子量有机材料的实例是：乙烯基聚合物，例如聚苯乙烯、聚- α -甲基苯乙烯、聚
30 对甲基苯乙烯、聚对羟基苯乙烯、聚对羟基苯基苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯，和聚丙烯酰胺以及相应的甲基丙烯酸化合物，聚马来酸甲酯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯腈、聚氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏 1,1-二氯乙烯、

聚偏 1,1-二氟乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚甲基乙烯基醚和聚丁基乙烯基醚；由马来酰亚胺和/或马来酸酐衍生的聚合物，例如马来酸酐与苯乙烯的共聚物；聚乙烯吡咯烷酮；ABS；ASA；聚酰胺；聚酰亚胺；聚酰胺酰亚胺；聚砜；聚醚砜；聚苯醚 (polyphenylene oxides)；聚氨基酯；聚脲；聚碳酸酯；聚芳撑 (polyarylene)；聚芳硫醚 (polyarylene sulfides)；聚环氧化物；聚烯烃例如聚乙烯和聚丙烯；聚链二烯；生物聚合物及其衍生物，例如纤维素、纤维素醚和酯，如乙基纤维素、硝基纤维素、乙酸纤维素和丁酸纤维素，淀粉、甲壳质、脱乙酰壳多糖、明胶、玉米蛋白；天然树脂；合成树脂，例如醇酸树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂，氨基甲醛树脂例如脲/甲醛树脂和三聚氰胺/甲醛树脂；硫化橡胶；酪蛋白；硅氧烷和硅氧烷树脂；橡胶、氯化橡胶；以及作为例如粘合剂在油漆系统中使用的聚合物，例如线型酚醛清漆，其衍生自 C_1-C_6 -醛例如甲醛和乙醛与双核或单核，优选单核，酚，如果需要的话，所述酚被一个或两个 C_1-C_9 烷基、一个或两个卤素原子或一个苯环取代，例如邻甲酚、间甲酚或对甲酚、二甲苯、对叔丁基苯酚、邻壬基苯酚、间壬基苯酚或对壬基苯酚、对氯苯酚或对苯基苯酚，或具有一个以上酚基的化合物例如间苯二酚、二(4-羟基苯基)甲烷或 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷；以及所述材料的适当混合物。

可尤其用于制备油漆系统、印刷油墨或油墨的特别优选的高分子量有机材料是例如纤维素醚和酯，例如乙基纤维素、硝基纤维素、乙酸纤维素和丁酸纤维素，天然树脂或合成树脂(聚合或缩合树脂)例如氨基塑料，特别是脲/甲醛树脂和三聚氰胺/甲醛树脂，醇酸树脂、酚醛塑料、聚碳酸酯、聚烯烃、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酰胺、聚氨酯、聚酯、ABS、ASA、聚苯醚、硫化橡胶、酪蛋白、硅氧烷和硅氧烷树脂以及它们彼此的可能混合物。

还可以使用溶解形式的高分子量材料以用作成膜剂，例如熟炼亚麻子油、硝基纤维素、醇酸树脂、酚醛树脂、三聚氰胺/甲醛树脂和脲/甲醛树脂以及丙烯酸树脂。

所述高分子量有机材料可以以单独的形式或者作为混合物获得，例如以颗粒、塑料材料、熔化物或溶液形式获得，以特别用于制备纺纱溶液、油漆系统、涂料、油墨或印刷油墨。

在特别优选的本发明实施方案中，本发明通式 I 荧光 DPP 类似物可用于聚氯乙烯、聚酰胺和尤其是聚烯烃例如聚乙烯和聚丙烯的本体染色，以及用于制备油漆系统，包括粉末涂料、油墨、印刷油墨、滤光器和涂料着色剂。用于油漆系统的优选的粘合剂的实例是醇酸/三聚氰胺树脂油漆、丙烯酸/三聚氰胺树脂油漆、乙酸纤维素/丁酸纤维素油漆以及

5 与聚异氰酸酯可交联的基于丙烯酸树脂的双包 (two-pack) 系统漆。

依据迄今为止的观测，本发明通式 I 荧光 DPP 类似物可以以任何所需量加到预着色的材料中，这取决于最终使用需要。对于高分子量有机材料，例如，依据本发明制得的通式 I 荧光 DPP 类似物可以以占

10 着色的高分子量有机材料总重量 0.01 - 50%，优选 0.01 - 5% 的量使用。

因此，另一个本发明实施方案涉及组合物，其中包含

(a) 占着色的高分子量有机材料总重量 0.01 - 50%，优选 0.01 - 5%，特别优选 0.01 - 2% 的本发明通式 I 荧光 DPP 类似物，和

15 (b) 占着色的高分子量有机材料总重量 99.99 - 50%，优选 99.99 - 95%，特别优选 99.99 - 98% 的高分子量有机材料，和

(c) 如果需要的话，有效量例如占 (a) 与 (b) 的总重量 0 - 50% 的常规添加剂例如流变学改善剂、分散剂、填充剂、油漆助剂、干燥剂、增

20 塑剂、UV-稳定剂和/或另外的颜料或相应的前体。

为了获得不同色调，本发明通式 I 荧光 DPP 类似物可有利地与填充剂、透明和不透明的白色、有色和/或黑色颜料以及常规光泽颜料以所需量混和使用。

为了制备油漆系统、涂料、滤光器、油墨和印刷油墨，通常可将相应的高分子量有机材料例如粘合剂、合成树脂分散体等与本发明通式 I 荧光 DPP 类似物一起，如果需要的话还与常规添加剂例如分散剂、填充剂、油漆助剂、干燥剂、增塑剂和/或另外的颜料或相应的前体一起分散或溶解在常用溶剂或溶剂混合物中。这可通过将各组分单独地或者几种组分一起分散或溶解，然后将所有组分混和在一起，或者

30 通过立刻一起加入各种组分来实现。

因此，另一个本发明实施方案涉及使用本发明通式 I 荧光 DPP 类似物来制备包含本发明通式 I 荧光 DPP 类似物的分散体和相应的分散

体，以及油漆系统、涂料、滤光器、油墨和印刷油墨的方法。

特别优选的实施方案涉及本发明 DPP I 在制备用于例如流体如润滑剂、冷却系统等中的渗漏检测的荧光示踪剂中的应用，以及包含本发明通式 IDPP 类似物的荧光示踪剂或润滑剂。这样的润滑剂组合物，
5 例如对于冷冻剂，通常包含选自下列的油：萘油、石蜡油、烷基化苯油、聚硅酸烷基酯油、聚二醇、酯、聚醚多元醇、聚乙烯醚、聚碳酸酯、氟化硅氧烷、全氟醚、具有氟烷氧基或氟烷硫基取代基的芳族化合物。本发明通式 I DPP 类似物在润滑剂中的量一般为 100 - 1000 ppm。如果本发明化合物 I 是水溶性的，其也可以在水中用作示踪剂。

10 一个特别的本发明实施方案涉及包含本发明通式 I 荧光 DPP 类似物的喷墨式油墨。

为了将高分子量有机材料着色，通常使用辊磨机、混和装置或研磨装置将任选母炼胶形式的本发明通式 I DPP 类似物与高分子量有机材料混和。然后，一般通过常规方法例如研光、压模、挤出、涂布、
15 浇铸或注模将着色的材料加工成所需的最终形式。为了制备非刚性模制物或为了降低其脆性，经常需要在形成之前向高分子量有机材料内掺入所谓的增塑剂。可用作这样的增塑剂的化合物的实例是磷酸、邻苯二甲酸或癸二酸的酯。可在掺入本发明通式 I DPP 类似物之前或之后将增塑剂加到聚合物内。为了获得不同色调，除了本发明通式 I DPP
20 类似物以外，还可以向高分子量有机材料内加入所需量的填充剂或其它着色组分例如白色、彩色或黑色颜料。

对于着色漆、涂料和印刷油墨，通常将高分子量有机材料和本发明通式 I DPP 类似物单独或者与添加剂例如填充剂、其它颜料、干燥剂或增塑剂一起溶解或分散在常用有机溶剂或溶剂混合物内。在这种情况下，可采用这样的方法，以将各组分单独地分散或溶解，或者将
25 两种或更多种组分一起分散或溶解，然后将所有组分合并。

本发明还涉及包含着色有效量的本发明通式 I DPP 类似物的油墨。

用于制备油墨，尤其是用于喷墨印刷的油墨的方法描述在例如 US
30 5,106,412 中。

当把通式 I DPP 类似物与聚合分散剂混和时，优选使用可被水稀释的有机溶剂。

颜料分散体与油墨的重量比一般为其占油墨总重量的 0.001 - 75 %，优选 0.01 - 50%。

滤色器或着色的高分子量有机材料的制备和应用是本领域众所周知的，并描述在例如 Displays 14/2, 1151 (1993), EP-A784085 或
5 GB-A-2, 310, 072 中。

可使用例如可包含本发明通式 I DPP 的油墨，尤其是印刷油墨给滤色器提供涂层，或者滤色器可通过例如将本发明通式 I DPP 类似物与化学、热或光解结构稳定(structurable)的高分子量有机材料(所谓的抗蚀剂)混和来制得。随后的制备可按照例如类似于 EP-A-654711
10 中描述的方法，通过施加到基质例如 LCD 上，然后光结构化和显影来进行。

本发明还涉及调色剂，其中包含通式 I DPP 类似物或用通式 I DPP 类似物以着色有效量着色的高分子量有机材料。

在本发明方法的特别的实施方案中，调色剂、涂料、油墨或着色
15 塑料是通过在辊磨机、混和装置或研磨装置中加工调色剂、涂料、油墨或着色塑料的母炼胶来制得的。

本发明还涉及着色剂、着色塑料、聚合油墨颗粒或非击打式印刷材料，其中包含本发明通式 I DPP 类似物或用通式 I DPP 类似物以着色有效量着色的高分子量有机材料。

20 包含本发明 DPP I 的颜料分散体的着色有效量一般是指其占用其着色的材料总重量的 0.0001 - 99.99%，优选 0.001 - 50%，特别优选 0.01 - 5%。

此外，本发明化合物 I 可用于织物以及用于纸张染色。

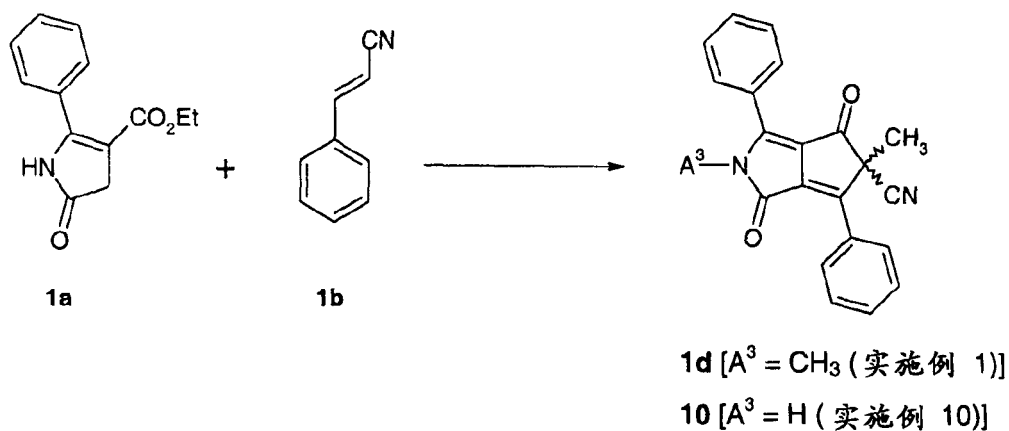
25 下列实施例举例说明本发明的不同实施方案，但是本发明的范围不受其限制。

实施例

¹H NMR 光谱是在 300 MHz 作为在 d₆-二甲亚砜中的溶液获得的。化学位移(δ)是以相对于 Si(CH₃)₄ 的值表示的，偶联常数(J)是以 Hz
30 为单位表示的。

实施例 1

5-氰基-N,5-二甲基-3,6-二苯基-环戊并[c]吡咯-1,4-二酮 1d



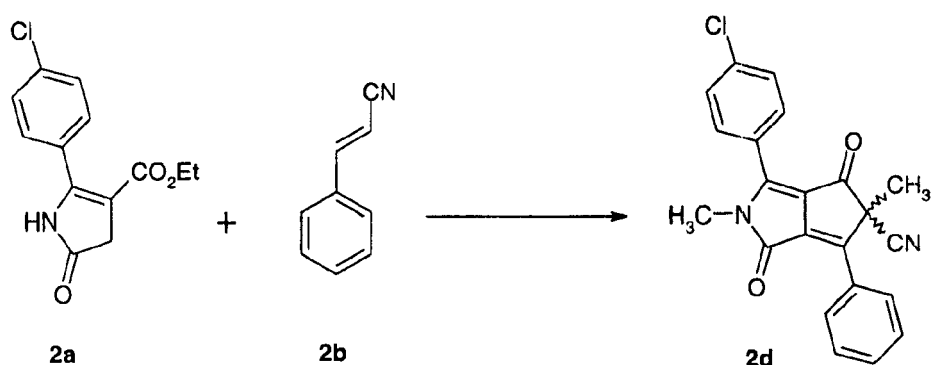
在氮气氛围下，在搅拌下向 2-甲基-2-丁醇 (300 ml) 中加入钠 (10.10 g, 0.439 mol)，将该混合物加热回流 (105 - 110℃) 直至所有钠溶解。将该混合物冷却至 80℃，然后加入化合物 1a (51.0 g, 0.221 mol) 和 1b (31.4 g, 0.249 mol)。将该混合物加热回流 16 小时，然后缓慢地冷却至室温。加入甲基碘 (626.60 g, 4.42 mol)，将该混合物在 40℃ 加热 66 小时。将该混合物冷却至室温，用稀盐酸缓慢地酸化。将有机萃取液用水洗涤，干燥 (MgSO₄) 并浓缩。使用硅胶 H (Fluka, 粒径为 5 - 40 μm) 通过快速色谱法纯化，用己烷/乙酸乙酯洗脱，获得了有荧光的橙色固体 1d。产量: 3.11 g, 4%, m. p. (通过示差扫描量热法测定的) 199-200℃。δ_H 1.87 (3H, s, CCH₃), 3.32 (3H, s, NCH₃), 7.61-7.64 (6H, m, m-/p-Ar-H), 7.83-7.87 (2H, m, 与 N-CH₃ 相邻的 o-Ar-H), 8.50-8.53 (2H, 与 CCH₃ 相邻的 o-Ar-H)。ν/cm⁻¹ 2195 (C≡N), 1694 (C=O), 1655 (C=O)。

元素分析:	C	H	N
计算值	77.6%	4.7%	8.2 %
实测值	77.3%	4.6%	7.9 %

20

实施例 2

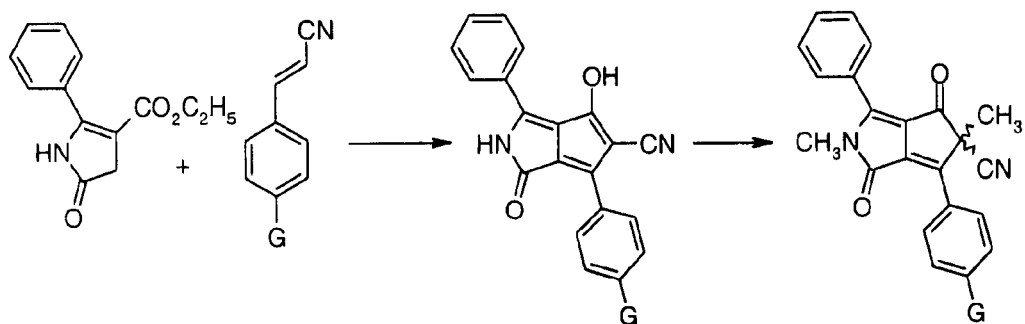
3-(4'-氯苯基)-5-氰基-N,5-二甲基-6-苯基-环戊并[c]吡咯-1,4-二酮 2d



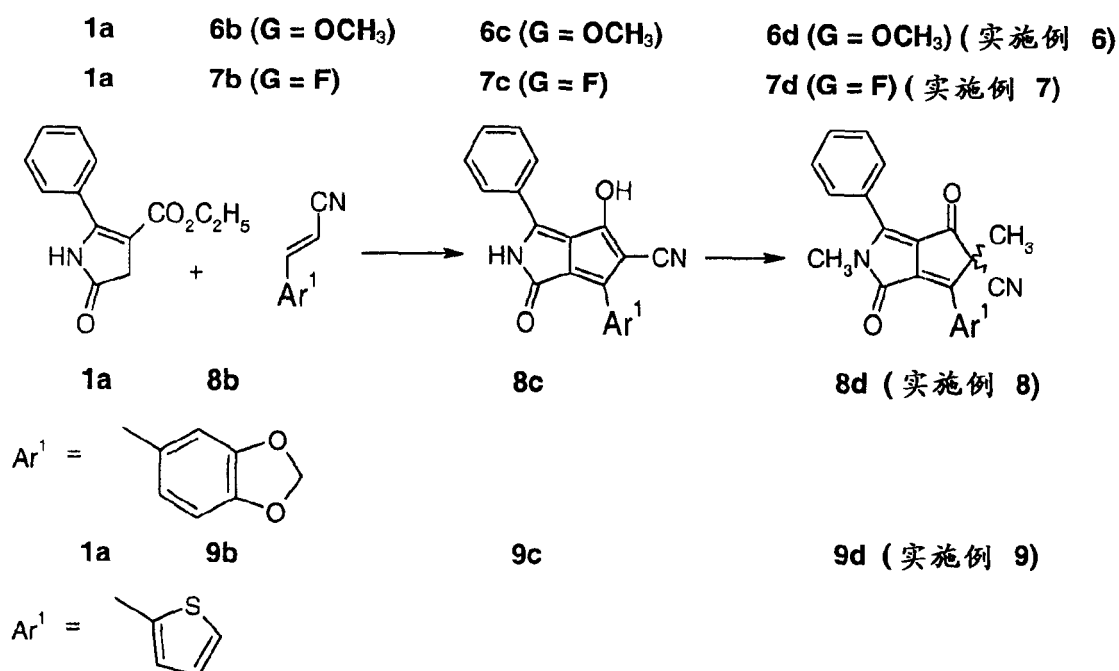
- 在氮气气氛下，在搅拌下向 2-甲基-2-丁醇 (300 ml) 中加入 (9.2 g, 0.400 mol) 钠，将该混合物加热回流 (105 - 110℃) 直至所有钠溶解。
- 5 将该混合物冷却至 80℃，然后加入化合物 2a (35.44 g, 0.133 mol) 和 2b (17.22 g, 0.133 mol)。将该混合物加热回流 16 小时，然后缓慢地冷却至室温。加入甲基碘 (77.6 g, 0.547 mol)，将该混合物在 40℃ 加热 66 小时。将该混合物冷却至室温，用稀盐酸缓慢地酸化。将有机萃取液用水洗涤，干燥 (MgSO₄) 并浓缩。使用硅胶 H (Fluka, 粒径为 5 - 40 μm) 通过快速色谱法纯化，用己烷/乙酸乙酯洗脱，获得了有荧光的橙色固体 2d (产量 6.49 g, 17%)。
- 10

元素分析:	C	H	N	Cl
计算值	70.5%	4.0%	7.5%	9.5%
实测值	67.8%	5.1%	6.4%	8.4%

15



1a	3b (G = CH ₃)	3c (G = CH ₃)	3d (G = CH ₃) (实施例 3)
1a	4b (G = Cl)	4c (G = Cl)	4d (G = Cl) (实施例 4)
1a	5b (G = N(CH ₃) ₂)	5c (G = N(CH ₃) ₂)	5d (G = N(CH ₃) ₂) (实施例 5)



实施例 3

5-氰基-4-羟基-3-苯基-6-(4-甲苯基)-2H-环戊并[c]吡咯-1-酮 3c

在氮气氛围下，在搅拌下向预干燥的叔戊醇(150 ml)中加入钠(1.72 g, 0.0748 mol)，将该混合物加热回流(105 - 110℃)直至所有钠溶解。加入内酰胺酯 1a (4.85 g, 0.0210 mol)，然后用 30 分钟分批加入腈 3b (3.0 g, 0.0210 mol)，期间形成了深红色溶液。继续在回流状态下搅拌 2 小时，然后在 25℃ 搅拌 15 小时，将该溶液加到水(70 ml)、甲醇(10 ml)和浓盐酸(7.5 ml)的冰冷混合物中。过滤出深红色固体，依次用水和甲醇洗涤，真空干燥。产量 2.22 g (32%)。(实测值: C, 77.5; H, 4.4; N, 8.6。C₂₁H₁₄N₂O₂ 的计算值: C, 77.3; H, 4.3; N, 8.6%)。v/cm⁻¹ 3114 (弱, N-H 或 O-H), 2209 (C≡N), 1668 (C=O)。δ_H (DMSO-d₆) 2.37 (3H, s, CH₃), 7.31 (2H, d, J = 8.2, H-3' 和 -5'), 7.55-7.57 (3H, m, H-3'', -4'' 和 -5''), 8.15 (2H, dd, J 1.9 和 8.0, H-2' 和 -6'), 8.29-8.32 (2H, m, H-2'' 和 -6''), 11.04 (1H, s, NH)。

按照类似于实施例 3 的方法，获得了列在下表中的化合物 4c、5c、6c、7c、8c 和 9c:

实施例	化合物	产率 [%]	Mp. [°C]	¹ H-NMR
4	4c	54	290-292	7.51-7.58 (5H, m, Ar-H), 8.25-8.28 (2H, m, Ar-H), 8.33-8.36 (2H, m, Ar-H), 11.04 (1H, s, NH)
5	5c	20	-	3.05 (6H, s, N(CH ₃) ₂), 6.83-6.86 (2H, m, Ar-H), 7.43-7.52 (3H, m, Ar-H), 8.24-8.33 (4H, m, Ar-H), 11.16 (1H, s, NH)
6	6c	38	286-287	3.84 (3H, s, OCH ₃), 7.09 (2H, d, J 9.0, o-Ar-H), 7.55-7.57 (3H, m, Ar-H), 8.27-8.31 (4H, m, Ar-H), 11.13 (1H, s, NH)
7	7c	66	274-276	7.43 (2H, t, J 9.0, Ar-H-3 and -5 in 4-FC ₆ H ₄), 7.5 (1H, Br s, OH), 7.55-7.70 (3H, m, m-/p-PhH), 8.51 (2H, d, J 10.0, o-PhH), 8.51 [4H, 一致的 o-Ph (m) 和 Ar-H-2 和 -6 in 4-FC ₆ H ₄ (dd, J 9.0 和 5.6)], 10.73 (1H, s, NH)
8	8c		296-298	6.21 (3H, s, CH ₂ O ₂), 7.14 (1H, d, J 8.2, H-5'), 7.58-7.66 (4H, m, m- 和 p-Ph-H 和 OH), 8.07 (1H, dd, j 8.2 and 1.8, H-6'), 8.14 (1H, d, J 1.8, H-2'), 8.46 (2H, d, J 8.9, o-Ph-H), 10.80 (1H, s, NH)
9	9c		285-287	7.40 (1H, dd, J 5.0 和 3.8, Th-H-4), 7.45-7.80 (3H, m- 和 p-Ph-H), 7.97 (1H, d, J 4.6, Th-H-5), 8.2-8.6 (2H, br, o-Ph-H), 8.74 (1H, d, J 3.7, Th-H-3), 11.13 (1H, s, NH)

实施例 10

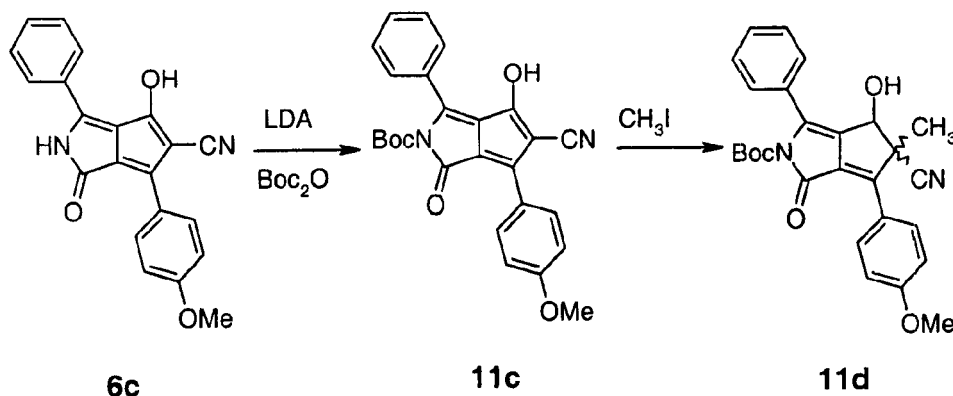
5-氟基-5-甲基-3,6-二苯基-环戊并[c]吡咯-1,4-二酮 10

5 重复实施例 1, 但是在加入甲基碘之后, 继续在 40°C 加热 1 小时。

从丙-2-醇/四氢呋喃混合物中重结晶后，获得了 0.76 g (27%) 有荧光的橙色固体；m. p. 299-301°C。 (实测值：C, 77.3; H, 4.4; N, 8.4%。 $C_{21}H_{14}N_2O_2$ 的计算值：C, 77.3, H, 4.3; N, 8.6%)。 ν/cm^{-1} 3167 (NH), 2365 (C≡N), 1677 (C=O), 1607。 δ_H 1.90 (3H, s, CCH₃), 7.57-7.65 (6H, m, m-/p- Ar-H), 8.41-8.51 (4H, m, o-Ar-H), 12.22 (1H, s, NH), 含有微量在 3.32 (<<1H, s, NCH₃) 的杂质。 m/z 326 (M⁺, 100%), 具有微量在 340 的产物。

实施例 11

2-叔丁氧基羰基-5-氰基-4-羟基-3-(4'-甲氧基苯基)-6-苯基-环戊并 [c] 吡咯-1-酮 11c



在氮气氛围下，搅拌下，将正丁基锂在己烷中的溶液 (1M, 1.0 ml, 0.0025 mol) 加到装有四氢呋喃 (25ml) 和二异丙基胺 (0.42 g, 0.0042 mol) 的烧瓶内，继续搅拌 1.5 小时。将该溶液冷却至 -78°C，然后在氮气氛围下于 -78°C 滴加到衍生物 6c 与四氢呋喃 (20 ml) 的混合物中。将该紫色溶液在 -78°C 搅拌 30 分钟，然后加入在四氢呋喃 (1.5 ml) 中的 Boc₂O (0.41 g, 0.0018 mol)。用 1 小时让该混合物温热至 25°C，然后加热回流 (65°C) 45 分钟。再加入 Boc₂O (0.71 g, 0.0033 mol)，然后加入 DMAP (0.09 g, 0.0007 mol)，并继续搅拌 20 小时。然后加入饱和氯化铵水溶液 (6 ml)，用 10% 盐酸将该混合物酸化至 pH 6-7，用乙醚萃取，用硫酸钠干燥，然后浓缩至干。使用硅胶 H 通过快速色谱法纯化，用汽油/乙酸乙酯 (1:1) 洗脱，然后用甲醇洗脱，获得了紫色固体，将其真空干燥。产量 0.16 g (28%)。该产物不融化而是分解。

实施例 13

5-氰基-4-乙氧基-N-乙基-3,6-二苯基环戊并[c]吡咯-1-酮 13

重复实施例 12, 但是用甲苯磺酸乙酯代替甲苯磺酸甲酯。获得了
5 3.07 g (13 %) 红-橙色产物; m. p. 200-202 °C。 (实测值: C, 78.0 ;
H, 5.2; N, 7.8%. $C_{24}H_{20}N_2O_2$ 的计算值: C, 78.2, H, 5.5; N, 7.6%)。
 ν/cm^{-1} 2195 (C≡N), 1694 (C=O), 1655。 δ_H (200 MHz) 1.19 (3H, t,
J 7.1, CH_2CH_3), 1.29 (3H, t, CH_2CH_3), 3.68 (2H, q, NCH_2CH_3), 4.55
(2H, q, OCH_2CH_3), 7.42-7.67 (8H, m, Ar-H), 8.22 (2H, dd, J 2.2
10 和 8.2, o-Ar-H)。

实施例 14

5-氰基-4-甲氧基-6-(对甲氧基苯基)-N-甲基-3-苯基环戊并[c]吡咯-1-酮 13

重复实施例 12, 但是用 6b 代替 1b。 产率 24 %; m. p. 253-255
15 °C。 (实测值: C, 74.7; H, 4.9; N, 7.7%. $C_{23}H_{18}N_2O_3$ 的计算值: C,
74.6, H, 4.9; N, 7.7%)。 ν/cm^{-1} 2200 (C≡N), 1701 (C=O), 1655。
 δ_H 3.19 (3H, s, NCH_3), 3.88 (3H, s, $ArOCH_3$), 7.00 (2H, d, J 8.8,
4- $MeOC_6H_4$ 中的 H-3 和-5), 7.54-7.62 (5H, m, Ph-H), 8.33 (2H, d,
20 J 8.8, 4- $MeOC_6H_4$ 中的 H-2 和-6)。

实施例 15

将 1.0 g DPP 类似物 1d 或 2d 与 63.0 g 聚氯乙烯、3.0 g 环氧
大豆油、2.0 g 钡/镉热稳定剂和 32.0 g 邻苯二甲酸二辛酯混和, 在
25 辊磨机中于 160 °C 将该混合物加工 8 分钟, 获得了薄片。 由此制得的
PVC 片的特征在于, 其具有非常强的荧光黄-橙色。

专利名称(译)	荧光二酮基吡咯并吡咯类似物		
公开(公告)号	CN1541259A	公开(公告)日	2004-10-27
申请号	CN02815686.2	申请日	2002-08-01
[标]申请(专利权)人(译)	西巴特殊化学品控股有限公司		
申请(专利权)人(译)	西巴特殊化学品控股有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	西巴特殊化学品控股有限公司		
[标]发明人	C莫顿 DM史密斯 A伊巴尔		
发明人	C·莫顿 D·M·史密斯 A·伊巴尔		
IPC分类号	G01N33/533 A61K8/18 A61K8/49 A61K8/88 A61Q1/02 C07D209/52 C07D239/96 C07D405/04 C07D409/04 C07D487/04 C08K5/3415 C09B57/00 C09B67/20 C09D7/12 C09D11/00 C09D201/00 C09K11/06 G01N21/78 G02B5/22 H01L51/50		
CPC分类号	C09K2211/1011 C07D239/96 C09K2211/1029 C09B57/004 C09K11/06		
代理人(译)	王景朝		
优先权	2001810773 2001-08-10 EP 2001811225 2001-12-13 EP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及通式(I)荧光二酮基吡咯并吡咯类似物，其中A1和A2是C1 - C18烷基、C2 - C18链烯基、C2 - C18炔基、C5 - C8环烷基、C5 - C8环烯基、芳基或杂芳基，A3和A4彼此独立地为C1 - C18烷基、Ar3、-CR3OR31 - (CH2)m - Ar3或Y - R32，其中R30和R31彼此独立地代表氢或C1 - C4烷基或可被C1 - C3烷基取代最高达3次的苯基，Ar3代表芳基，特别是苯基或1 - 或2 - 萘基，C5 - C8环烷基，特别是环己基，或杂芳基，所述基团可被C1 - C8烷基、C1 - C8烷氧基、卤素或苯基取代1 - 3次，所述苯基可被C1 - C8烷基或C1 - C8烷氧基取代1 - 3次，且m代表0、1、2、3或4，Y是 - C(O) - 或 - SO2 - ，且R32是C1 - C18烷基、Ar3或芳烷基，并且Ar3还可以是氢、C1 - C8烷氧基羰基例如叔丁氧基羰基，或芳烷氧基羰基例如苄氧基羰基，其制备方法，及其在制备油墨、着色剂、用于涂料的着色塑料、非击打式印刷材料、滤色器、化妆品、聚合油墨颗粒、调色剂、染料激光器和电致发光装置中的应用，或者作为用于免疫测定的荧光标记物和用于流体渗漏检测的荧光示踪剂的应用。所述通式I二酮基吡咯并吡咯类似物表现出高固态荧光性。

