

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-537638

(P2004-537638A)

(43) 公表日 平成16年12月16日(2004.12.16)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09B 57/00	C09B 57/00	2G054
A61K 7/02	A61K 7/02	2H048
C07D 209/52	C07D 209/52	3K007
C07D 405/04	C07D 405/04	4C063
C07D 409/04	C07D 409/04	4C083
	審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 59 頁) 最終頁に続く

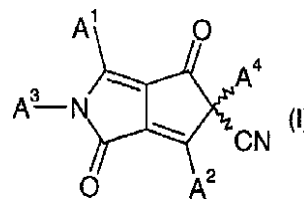
(21) 出願番号	特願2003-519189 (P2003-519189)	(71) 出願人	396023948
(86) (22) 出願日	平成14年8月1日 (2002.8.1)		
(85) 翻訳文提出日	平成16年2月10日 (2004.2.10)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/008590		
(87) 国際公開番号	W02003/014255		
(87) 国際公開日	平成15年2月20日 (2003.2.20)		
(31) 優先権主張番号	01810773.0	(74) 代理人	100078662
(32) 優先日	平成13年8月10日 (2001.8.10)		弁理士 津国 肇
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100075225
(31) 優先権主張番号	01811225.0		弁理士 篠田 文雄
(32) 優先日	平成13年12月13日 (2001.12.13)	(74) 代理人	100113653
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 東田 幸四郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光性ジクトピロロピロール類似体

(57) 【要約】

本発明は、一般式 (I) { 式中、 A^1 及び A^2 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルケニル、アリール又はヘテロアリールであり、 A^3 及び A^4 は、互いに独立に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 Ar^3 、 $-CR^{30}R^{31} - (CH_2)_m - Ar^3$ 又は $Y - R^{32}$ であり [ここで R^{30} 及び R^{31} は、互いに独立に、水素もしくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $C_1 \sim C_3$ アルキルで3回まで置換されることができるフェニルを表し； Ar^3 は、アリール (特にフェニル又は1-もしくは2-ナフチル)、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル (特にシクロヘキシル)、又はヘテロアリール (これは、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、ハロゲン、又は $C_1 \sim C_8$ アルキルもしくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1~3回置換されることができる) を表し、そして m は0、1、2、3又は4を表し； Y は $-C(O)-$ 又は $-SO_2-$ であり、そして R^{32} は $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 Ar^3 又はアラルキルである]、そして A^3 は追加的に、水素、tert-ブトキシカルボニルのような $C_1 \sim C_8$ ア

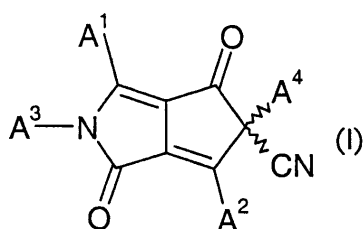


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I) :

【化 1】

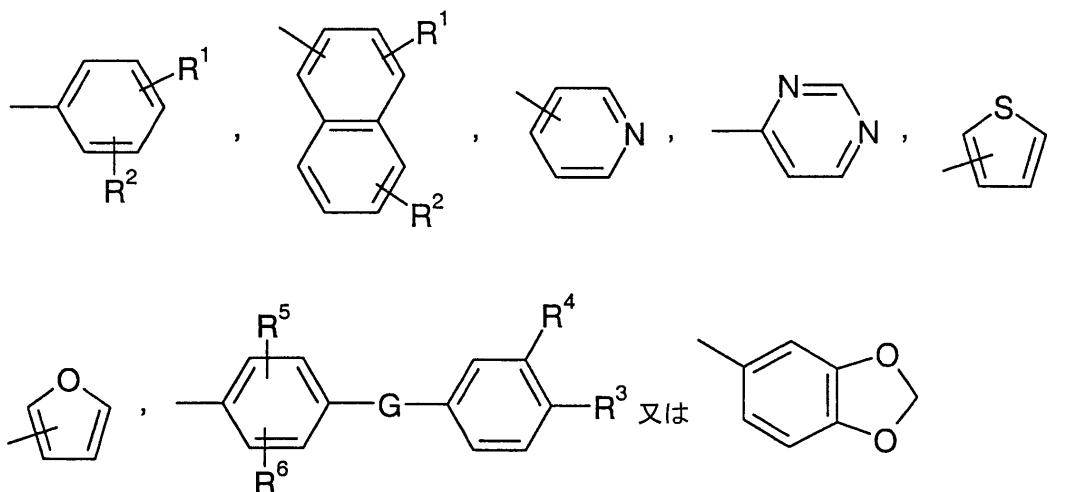


10

{ 式中、

A¹ 及び A² は、C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₂ ~ C₁₈ アルケニル、C₂ ~ C₁₈ アルキニル、C₅ ~ C₈ シクロアルキル、C₅ ~ C₈ シクロアルケニル、アリール又はヘテロアリールであり、
特に式 :

【化 2】



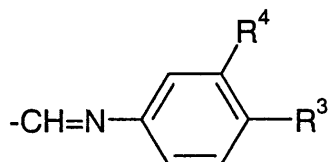
20

30

(式中、

R¹ 及び R² は、互いに独立に、水素、ハロゲン、C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₁ ~ C₁₈ アルコキシ、C₁ ~ C₁₈ アルキルメルカプト、アミノ、C₁ ~ C₁₈ アルキルアミノ、ジ (C₁ ~ C₁₈ アルキル) アミノ、C₁ ~ C₁₈ アルコキシカルボニル、C₁ ~ C₁₈ アルキルアミノカルボニル、-CN、-NO₂、トリフルオロメチル、C₅ ~ C₈ シクロアルキル、-CH=N-(C₁ ~ C₁₈ アルキル)、フェニル、基 :

【化 3】



40

、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、ピペラジニル、ピロリル、オキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンズイミダゾリル、モルホリニル、ピペリジニル又はピロリジニルであり、

G は、-CH₂-、-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-CH=N-、-N=N-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CONH- 又は NR⁷- であり、

50

R^3 及び R^4 は、互いに独立に、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ又は CN であり、 R^5 及び R^6 は、互いに独立に、水素、ハロゲン又は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、そして R^7 は、水素又は $C_1 \sim C_6$ アルキルである)

の基であり、

A^3 及び A^4 は、互いに独立に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 Ar^3 、 $-CR^{30}R^{31}-(CH_2)_m-Ar^3$ 、又は $Y-R^{32}$ であり [ここで R^{30} 及び R^{31} は、互いに独立に、水素もしくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $C_1 \sim C_3$ アルキルで 3 回まで置換されることができるフェニルを表し； Ar^3 は、アリール (特にフェニル又は 1-もしくは 2-ナフチル)、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル (特にシクロヘキシル)、又はヘテロアリール (これは、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、ハロゲン、又は $C_1 \sim C_8$ アルキルもしくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで 1 ~ 3 回置換されることができるフェニルで 1 ~ 3 回置換されることができる) を表し、そして m は 0、1、2、3 又は 4 を表し； Y は、 $-C(O)-$ 又は SO_2- であり、そして R^{32} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 Ar^3 又は アラルキルである]、そして A^3 は追加的に、水素、*tert*-ブトキシカルボニルのような $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシカルボニル、又はベンジロキシカルボニルのような アラルキルオキシカルボニルであることができる}

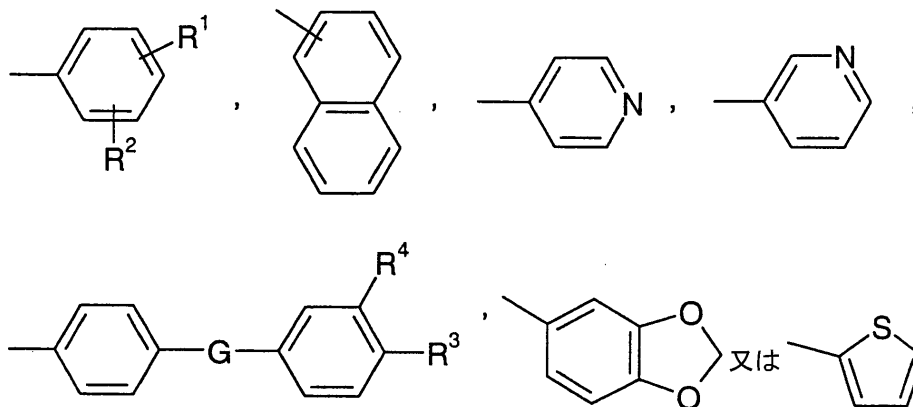
10

の蛍光性ジケトピロロピロール類似体。

【請求項 2】

A^1 及び A^2 が、式：

【化 4】



20

30

(式中、

R^1 及び R^2 は、互いに独立に、水素、フルオロ、クロロ、ブロモ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、アミノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ、ジ($C_1 \sim C_6$ アルキル)アミノ、フェニル又は CN であり、

G は、 $-O-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-N=N-$ 又は SO_2- であり、

R^3 及び R^4 は、水素であり、そして

R^7 は、水素、メチル又はエチルである)

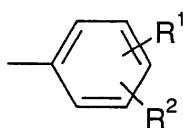
の基である、請求項 1 に記載のジケトピロロピロール類似体。

40

【請求項 3】

A^1 及び A^2 が、式：

【化 5】



(式中、 R^1 及び R^2 は、互いに独立に、水素、メチル、*tert*-ブチル、フルオロ、クロロ、ブロモ、ジメチルアミノ、フェニル又は CN である)

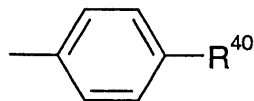
50

の基である、請求項 1 に記載のジケトピロロピロール類似体。

【請求項 4】

A^3 が、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル及び2-エチルヘキシルのような $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $Y - R^{32}$ [ここで、 Y は $-C(O)-$ であり、 R^{32} は、基：

【化 6】

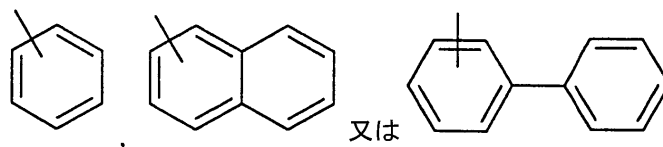


10

(ここで、 R^{40} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $-O-C_1 \sim C_4$ アルキル又は $S-C_1 \sim C_4$ アルキルである)である]、

$-(CH_2)_m - Ar$ (ここで、 m は、0 又は 1 であり、 Ar は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、ハロゲン又はフェニルで 1 ~ 3 回置換されることができる、式：

【化 7】



20

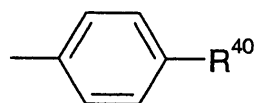
の基である)、ならびに水素である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のジケトピロロピロール類似体。

【請求項 5】

A^4 が、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル及び2-エチルヘキシルのような $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $Y - R^{32}$ [ここで、 Y は、 $-C(O)-$ であり、そして、 R^{32} は、基：

30

【化 8】

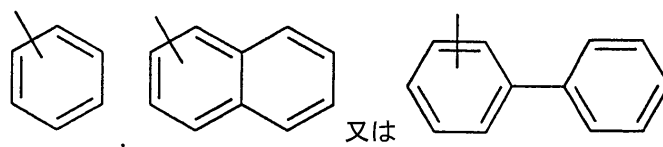


(ここで、 R^{40} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $-O-C_1 \sim C_4$ アルキル又は $S-C_1 \sim C_4$ アルキルである)である]、ならびに

40

$-(CH_2)_m - Ar$ (ここで、 m は、0 又は 1 であり、 Ar は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、ハロゲン又はフェニルで 1 ~ 3 回置換されることができる、式：

【化 9】



の基である)である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のジケトピロロピロール類似体

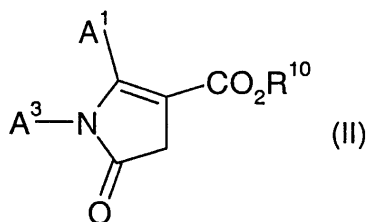
50

。

【請求項 6】

塩基の存在下に、一般式 (II) :

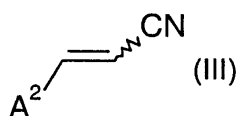
【化 1 0】



10

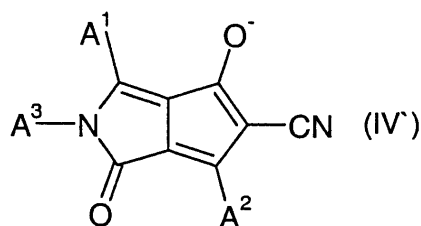
の化合物を、一般式 (III) :

【化 1 1】



の化合物と反応させ、そして得られた式 (IV) :

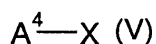
【化 1 2】



20

の中間体を、一般式 (V) :

【化 1 3】



30

の化合物と反応させる

[式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 及び A^4 は、請求項 1 と同義であり、 R^{10} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、アリール、特にフェニル、又はアラルキル、特にベンジルであり（これは $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、ハロゲン又はフェニルで 1 ~ 3 回置換されることができ）、そしてXは、脱離基である]

ことを含む、請求項 1 に記載の一般式 I のジケトピロロピロール類似体の製造方法。

40

【請求項 7】

(a) 着色された高分子量有機材料の総重量に基づいて、0.01 ~ 50 重量%の請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の式 I のジケトピロロピロール類似体、

(b) 着色された高分子量有機材料の総重量に基づいて、99.99 ~ 50 重量%の高分子量有機材料、及び

(c) 場合により、有効量の慣用の添加剤、を含む組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の式 I のジケトピロロピロール類似体を取りこむことによる、高分子量有機材料の着色方法。

50

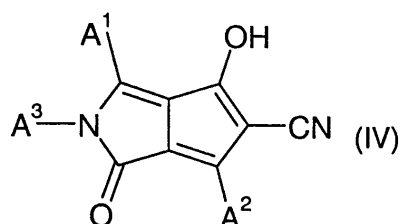
【請求項 9】

インク、着色剤、コーティング用の着色プラスチック、ノンインパクト方式の印刷材料、カラーフィルター、化粧品、重合体インク粒子、トナー、染料レーザー及びエレクトロルミネセント素子の製造のための、あるいは免疫アッセイ用の蛍光マーカ―及び流体の漏れ検出用蛍光トレーサーとしての、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の式 I のジケトピロロピロール類似体の使用。

【請求項 10】

一般式 (IV) :

【化 14】



10

(式中、 A^1 、 A^2 及び A^3 は請求項 1 と同義である)

のジケトピロロピロール類似体。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般式 (I) の蛍光性ジケトピロロピロール類似体、それらの製造方法、ならびにインク、着色剤、コーティング用の着色プラスチック、ノンインパクト方式の印刷材料、カラーフィルター、化粧品、重合体インク粒子、トナー、染料レーザー及びエレクトロルミネセント素子の製造のための、あるいは免疫アッセイ用の蛍光マーカ―及び流体の漏れ検出用蛍光トレーサーとしてのそれらの使用に関する。一般式 I のジケトピロロピロール類似体は、高い固体蛍光性を示す。

【0002】

本発明の目的は、高い固体蛍光性を示す、新規なジケトピロロピロール類似体を提供することである。

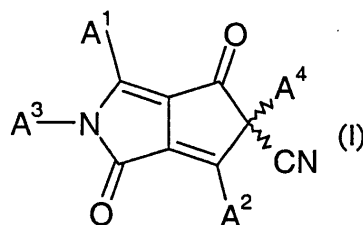
30

【0003】

この目的は、驚くべきことに、一般式 (I) :

【0004】

【化 15】



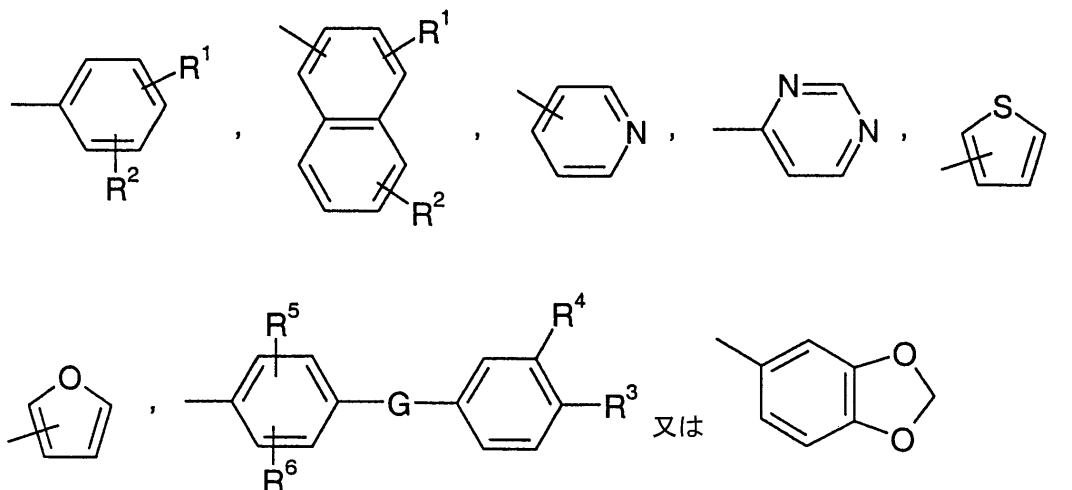
40

【0005】

{ 式中、 A^1 及び A^2 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルケニル、アリール又はヘテロアリールであり、特に式 :

【0006】

【化 16】



10

20

30

40

50

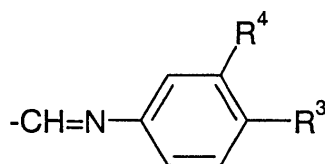
【0007】

(式中、

R^1 及び R^2 は、互いに独立に、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルメルカプト、アミノ、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルアミノ、ジ ($C_1 \sim C_{18}$ アルキル) アミノ、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルアミノカルボニル、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、トリフルオロメチル、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル、 $-CH=N-$ ($C_1 \sim C_{18}$ アルキル)、基：

【0008】

【化17】



【0009】

フェニル、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、ピペラジニル、ピロリル、オキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンズイミダゾリル、モルホリニル、ピペリジニル又はピロリジニルであり、

G は、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CONH-$ 又は NR^7- であり、

R^3 及び R^4 は、互いに独立に、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ又は CN であり、 R^5 及び R^6 は、互いに独立に、水素、ハロゲン又は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、そして R^7 は、水素又は $C_1 \sim C_6$ アルキルである)

の基であり、

A^3 及び A^4 は、互いに独立に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 Ar^3 、 $-CR^{30}R^{31}-(CH_2)_m-Ar^3$ 、又は $Y-R^{32}$ であり [ここで R^{30} 及び R^{31} は、互いに独立に、水素もしくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $C_1 \sim C_3$ アルキルで 3 回まで置換されることができるフェニルを表し、 Ar^3 は、アリール (特にフェニル又は 1-もしくは 2-ナフチル)、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル (特にシクロヘキシル)、又はヘテロアリール (これは、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、ハロゲン、又は $C_1 \sim C_8$ アルキルもしくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで 1~3 回置換されることができるフェニルで 1~3 回置換されることができる) を表し、そして m は、0、1、2、3 又は 4 を表し；そして Y は、 $-C(O)-$ 又は SO_2- であり、そして R^{32} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 Ar^3 又は アラルキルである]、そして A^3 は追加的に、水素、tert-ブトキシカルボニルのような $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシカルボニル、又はベ

ンジルオキシカルボニルのようなアラルキルオキシカルボニルであることができる }
の蛍光性ジケトピロロピロール類似体により解決された。

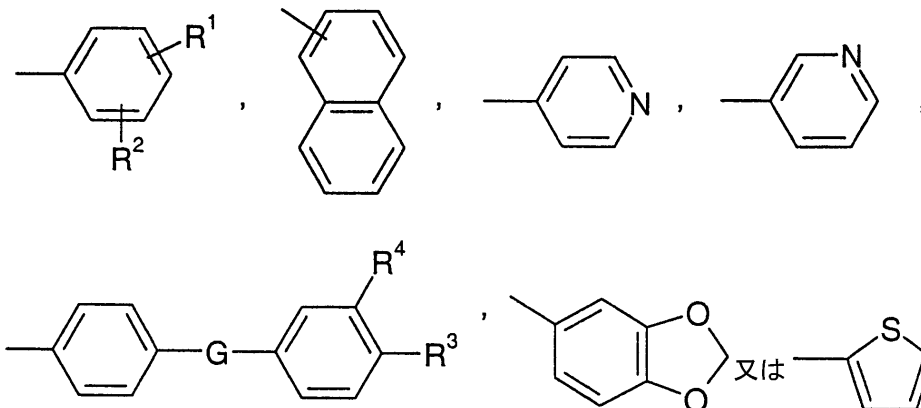
【0010】

残基 A^1 及び A^2 は、一般に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル及びシクロオクチル、特にシクロヘキシル、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルケニル、例えばシクロペンテニル、シクロペンタジエニル及びシクロヘキセニル、特にシクロヘキサ-3-エニル、アリールならびにヘテロアリールから選択される。 A^1 及び A^2 が、式：

【0011】

【化18】

10



20

【0012】

(式中、 R^1 及び R^2 は互いに独立に、水素、フルオロ、クロロ、ブロモ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、アミノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ、ジ($C_1 \sim C_6$ アルキル)アミノ、フェニル又は CN であり、

G は、 $-O-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-N=N-$ 又は SO_2- であり、

R^3 及び R^4 は、水素であり、そして

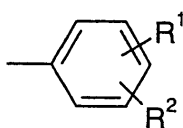
R^7 は、水素、メチル又はエチルである)

30

の基であるジケトピロロピロール類似体が好ましく、また、 A^1 及び A^2 が、式：

【0013】

【化19】



【0014】

40

(式中、 R^1 及び R^2 は、互いに独立に、水素、メチル又は tert-ブチルのような $C_1 \sim C_4$ アルキル、フルオロ、クロロ、ブロモのようなハロゲン、ジメチルアミノのようなジ($C_1 \sim C_{18}$ アルキル)アミノ、フェニル又は CN である)

の基であるジケトピロロピロール類似体が特に好ましい。

【0015】

一般に、 A^3 及び A^4 は、互いに独立に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 Ar^3 、 $-CR^{30}R^{31}-$ (CH_2)_m - Ar^3 、 $-C(O)-R^{32}$ 又は $Y-R^{32}$ であり [ここで R^{30} 及び R^{31} は、互いに独立に、水素もしくは $C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $C_1 \sim C_3$ アルキルで3回まで置換されることができるフェニルを表し；ここで Ar^3 は、アリール (特にフェニル又は1-もしくは2-ナフチル)、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル (例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、シ

50

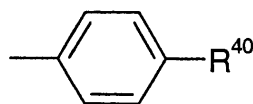
クロヘブチル及びシクロオクチル、特にシクロヘキシル)、又はヘテロアリール(これは、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、ハロゲン、又は $C_1 \sim C_8$ アルキルもしくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで1~3回置換されることができるフェニルで1~3回置換されることができる)を表し、そしてmは、0、1、2、3又は4を表し; Yは、 $-C(O)-$ 又は SO_2- であり、そして R^{32} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 Ar^3 又はアラルキルである]、そしてここで A^3 は、追加的に、水素、tert-ブトキシカルボニルのような $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシカルボニル、又はベンジルオキシカルボニルのようなアラルキルオキシカルボニルであることができる。

【0016】

残基 A^3 及び A^4 は、好ましくは、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、n-ヘキシル、n-ヘブチル、n-オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル及び2-エチルヘキシルのような $C_1 \sim C_8$ アルキル、特にメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチルのような $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $Y-R^{32}$ [ここで、Yは、 $-C(O)-$ であり、 R^{32} は、基:

【0017】

【化20】



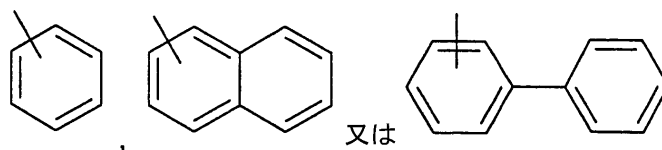
20

【0018】

(ここで、 R^{40} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $-O-C_1 \sim C_4$ アルキル、又は $S-C_1 \sim C_4$ アルキルである)である]、ならびに $-(CH_2)_m-Ar$ (ここで、mは、0又は1であり、Arは、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、ハロゲン又はフェニルで1~3回置換されることができる、式:

【0019】

【化21】



30

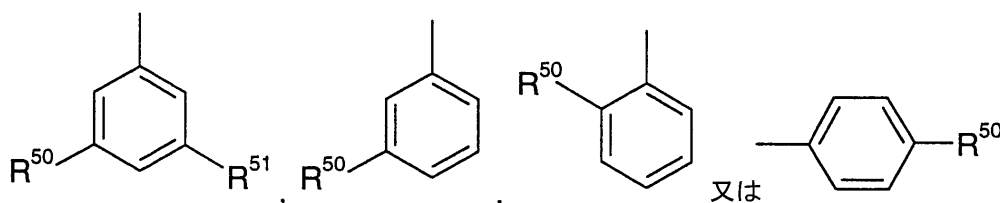
の基である)から選択される。

【0020】

好ましい残基Arの例は、

【0021】

【化22】



40

【0022】

(式中、 R^{50} 及び R^{51} は、互いに独立に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル

50

、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、*tert*-ブトキシ又は塩素である)である。

【0023】

$C_1 \sim C_{18}$ アルキルは、代表的には、直鎖状又は(可能な場合は)分枝鎖状であり、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルの例は、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル及び2-エチルヘキシル、*n*-ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシルならびにオクタデシルである。メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2,2-ジメチルプロピル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル及び2-エチルヘキシルのような $C_1 \sim C_8$ アルキルが好ましい。メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル又は*tert*-ブチルのような $C_1 \sim C_4$ アルキルが特に好ましい。用語「 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル基」は、1個以上の二重結合を含む不飽和直鎖状又は分枝鎖状脂肪族炭化水素基、特に、ビニル、アリル、2-プロペン-2-イル、2-ブテン-1-イル、3-ブテン-1-イル、1,3-ブタジエン-2-イル、2-ペンテン-1-イル、3-ペンテン-2-イル、2-メチル-1-ブテン-3-イル、2-メチル-3-ブテン-2-イル、3-メチル-2-ブテン-1-イル及び1,4-ペンタジエン-3-イルのような $C_2 \sim C_8$ アルケニルを意味する。用語「 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル」は、三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基、特に、エチニル、1-プロピン-1-イル、2-ブチン-1-イル、3-ブチン-1-イル、2-ペンチン-1-イル及び3-ペンチン-2-イルのような $C_2 \sim C_8$ アルキニルを意味する。

10

20

【0024】

直鎖状又は分枝鎖状であることができる $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシの例は、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、2-ペントキシ、3-ペントキシ、2,2-ジメチルプロポキシ、*n*-ヘキソキシ、*n*-ヘプトキシ、*n*-オクトキシ、1,1,3,3-テトラメチルブトキシ及び2-エチルヘキソキシであり、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、イソブトキシ及び*tert*-ブトキシのような $C_1 \sim C_4$ アルコキシが好ましい。 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルメルカプトの例は、エーテル結合の酸素原子が硫黄原子で置き換えられる以外は、アルコキシ基基について述べられたと同じ基である。 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルアミノ及び $C_1 \sim C_{18}$ アルキルアミノカルボニル中の $C_1 \sim C_{18}$ アルキルの例と好ましさは、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルについて述べられたことと同じである。 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシカルボニル中の $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシの例と好ましさは、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシについて述べられたことと同じである。

30

【0025】

用語「アリール基」は、代表的には、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、4-ピフェニル、フェナントリル、テルフェニル、ピレニル、2-もしくは9-フルオレニル又はアントラセニルのような $C_6 \sim C_{24}$ アリールであり、好ましくは、非置換でも、又は置換されていてよい、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、4-ピフェニルのような $C_6 \sim C_{12}$ アリールである。

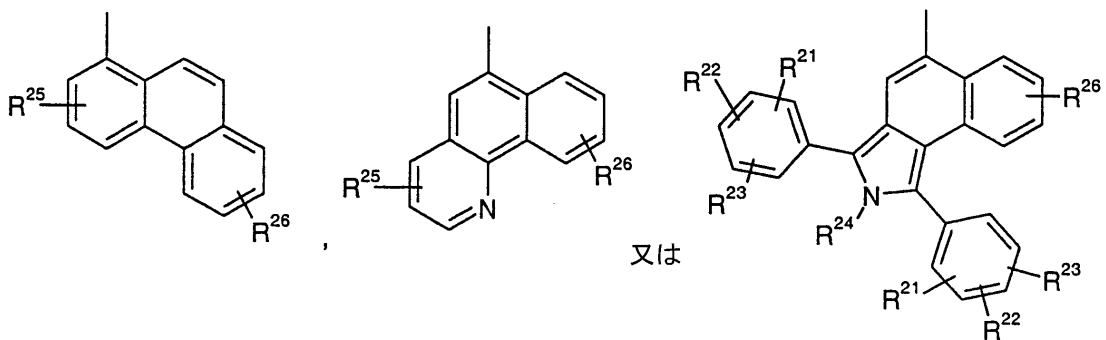
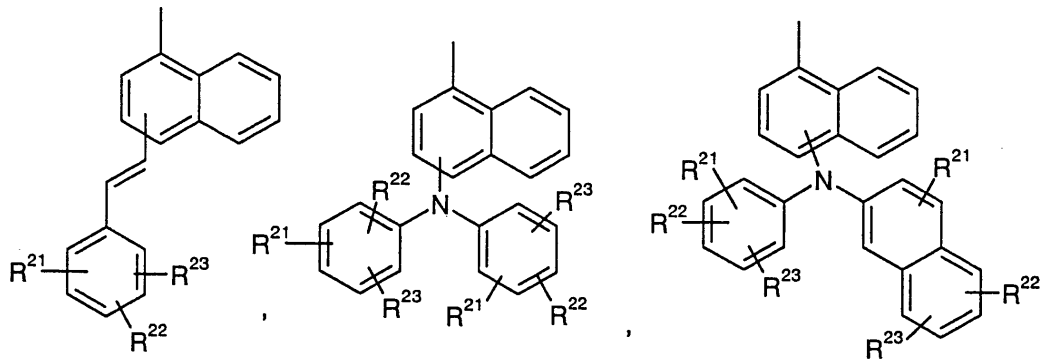
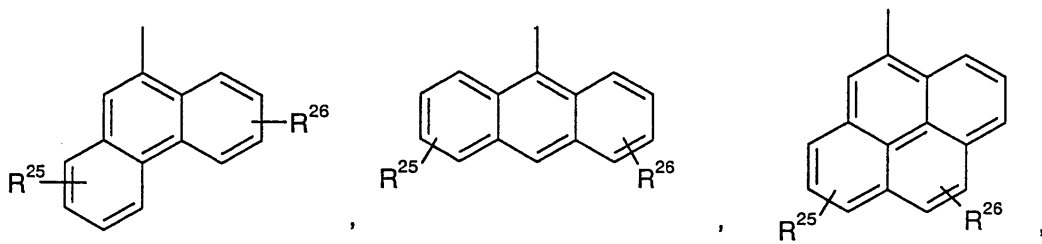
40

【0026】

A^1 及び A^2 の場合は、用語「アリール」はまた、以下の基を包含する。

【0027】

【化23】



10

20

30

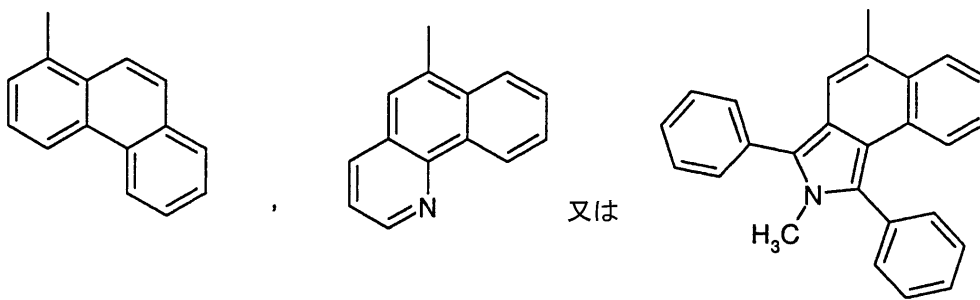
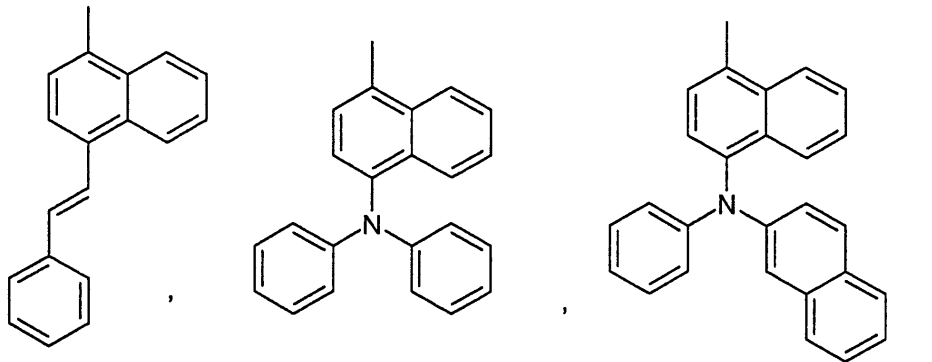
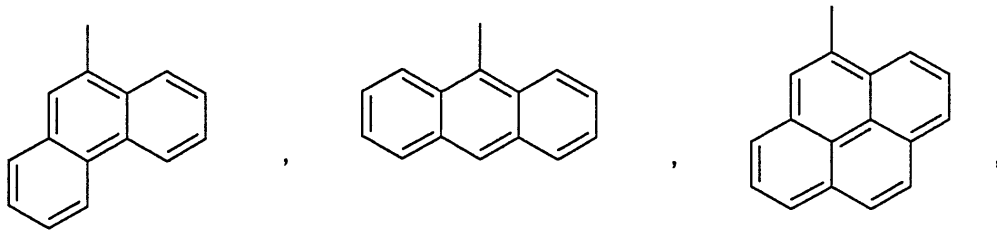
40

【0028】

(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 及び R^{26} は、互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、ヒドロキシル基、メルカプト基、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルチオ、ハロゲン、ハロ- $C_1 \sim C_8$ アルキル、シアノ基、アルデヒド基、ケトン基、カルボキシル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基又はシロキサニル基であり、そして R^{24} は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基である。好ましくは、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 及び R^{26} は、互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ アルキルチオであり、以下の残基が特に好ましい。

【0029】

【化24】



10

20

30

40

50

【0030】

用語「アラルキル基」は、代表的には $C_7 \sim C_{24}$ アラルキル、例えばベンジル、2-ベンジル-2-プロピル、 α -フェニルエチル、 β -ジメチルベンジル、 α -フェニルブチル、 β -ジメチル- α -フェニルブチル、 α -フェニルドデシル、 α -フェニルオクタデシル、 α -フェニルエイコシル又は α -フェニルドコシル、好ましくはベンジル、2-ベンジル-2-プロピル、 α -フェニルエチル、 β -ジメチルベンジル、 α -フェニルブチル、 β -ジメチル- α -フェニルブチル、 α -フェニルドデシル又は α -フェニルオクタデシルのような $C_7 \sim C_{18}$ アラルキル、特に好ましくはベンジル、2-ベンジル-2-プロピル、 α -フェニルエチル、 β -ジメチルベンジル、 α -フェニルブチル、又は β -ジメチル- α -フェニルブチルのような $C_7 \sim C_{12}$ アラルキルであり、ここで、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基の両方は、非置換でも、あるいは置換されていてもよい。

【0031】

$C_5 \sim C_8$ シクロアルキルの例は、非置換でも、あるいは置換されていてもよい、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル及びシクロオクチルである。用語「 $C_5 \sim C_8$ シクロアルケニル」は、1個以上の二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基、例えば、非置換でも、あるいは置換されていてもよい、シクロペンテニル、シクロペンタジエニル及びシクロヘキセニルを意味する。

【0032】

用語「ヘテロアリール」は、5～7個の環原子を有する環であり、そこに窒素、酸素又は

硫黄が可能なヘテロ原子であって代表的には、チエニル、ベンゾ〔b〕チエニル、ジベンゾ〔b, d〕チエニル、チアントレニル、フリル、フルフリル、2H-ピラニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、フェノキシチエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピピリジル、トリアジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、キノリル、イソキノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、カルボリニル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾオキサゾリル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソキサゾリル、フラザニル又はフェノキサジニルのような、少なくとも6個の共役電子を有する5~18個の原子がある不飽和複素環基である。

10

【0033】

$C_1 \sim C_{18}$ アルキルアミノ及びジ($C_1 \sim C_{18}$ アルキル)アミノ中の $C_1 \sim C_{18}$ アルキルは、上で定義されたとおりである。 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルアミノ及びジ($C_1 \sim C_{18}$ アルキル)アミノの例は、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルエチルアミノ、メチルプロピルアミノ、ジブチルアミノ及びヒドロキシエチルメチルアミノである。

【0034】

ハロゲン原子の例は、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素である。

【0035】

上記の置換基が置換されることができる場合、可能な置換基は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、ヒドロキシル基、メルカプト基、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ アルキルチオ、ハロゲン、ハロ- $C_1 \sim C_8$ アルキル、シアノ基、アルデヒド基、ケトン基、カルボキシル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基又はシロキサニル基である。

20

【0036】

本出願はまた、一般式(I)：

【0037】

【化25】



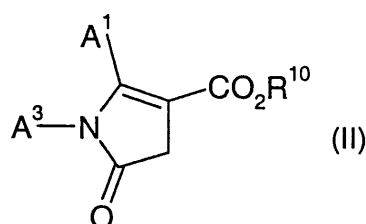
30

【0038】

のジケトピロロピロール類似体の製造方法に関し、その方法は、塩基の存在下に一般式(I)：

【0039】

【化26】



40

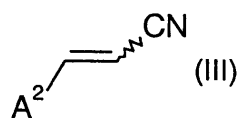
【0040】

の化合物を、一般式(III)：

50

【 0 0 4 1 】

【 化 2 7 】



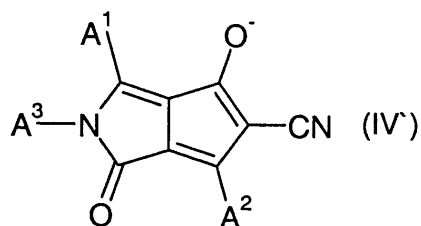
【 0 0 4 2 】

の化合物と反応させ、そして得られた式 (IV) :

【 0 0 4 3 】

10

【 化 2 8 】



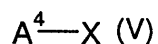
【 0 0 4 4 】

20

の中間体を、一般式 (V) :

【 0 0 4 5 】

【 化 2 9 】



【 0 0 4 6 】

の化合物と反応させること

(式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 及び A^4 は、上記と同義であり、 R^{10} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、特に $C_1 \sim C_4$ アルキル、アリール(特にフェニル、又はアラルキル、特にベンジルであり、これは $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ又はハロゲンで1~3回置換されることが

30

でき、そしてXは、脱離基である)

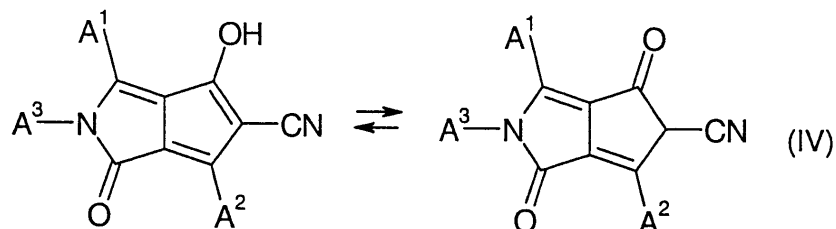
を含む。

【 0 0 4 7 】

したがって、本発明はまた、一般式 :

【 0 0 4 8 】

【 化 3 0 】



40

【 0 0 4 9 】

(式中、 A^1 、 A^2 及び A^3 は、上記と同義である)

のジケトピロロピロール類似体に関し、これは両方の互変異性型で存在することができ、また一般式 I のジケトピロロピロール類似体の製造方法における中間体である。

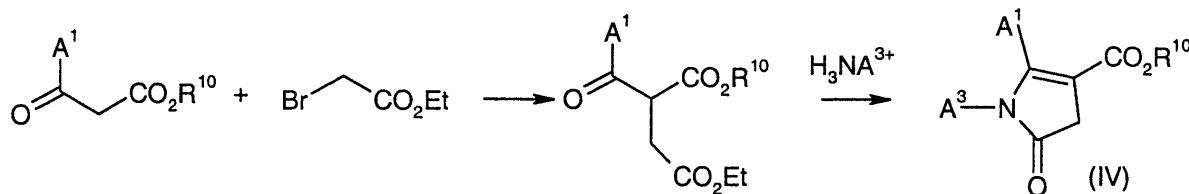
【 0 0 5 0 】

50

式IIの化合物は、市販されているか、あるいは既知の方法と同様に（例えば、US - A - 4,749,795及びUS - A - 4,778,899参照）、例えば、アセトン、1,2-ジメトキシエタン又はそれらの混合物等の溶媒中で、炭酸カリウム等の塩基の存在下に、 α -カルボニルエステル化合物を β -プロモカルボン酸エステルと反応させて、ジエステルを得、次いでそれを A^3NH_3 と反応させることにより：

【0051】

【化31】



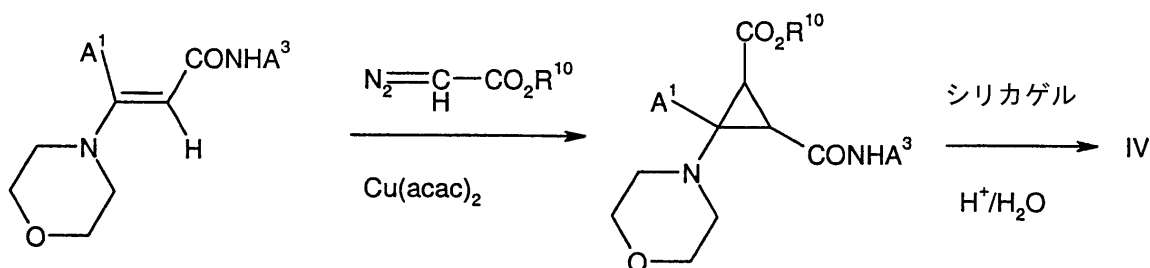
10

【0052】

（式中、 A^1 、 A^3 及び R^{10} は、上記と同義であり、 A^3 は、好ましくは水素である）；あるいはエナミノアミドの存在下にジアゾ酢酸エステルの銅触媒的分解によって（G. Mass, A. Muller, J. prakt. Chem. 340 (1998) 315-322）：

【0053】

【化32】



20

【0054】

（式中、 A^1 、 A^3 及び R^{10} は、上記と同義であり、 A^3 は、好ましくはアリール、特にフェニル又は置換フェニルである）製造することができる。

30

【0055】

E異性体、Z異性体又はE及びZ異性体の混合物として使用される、式IIIの化合物は、市販されており、あるいは公知の方法と同様に、例えば慣用のホルナー-ワーズワース-エモンズ反応（Horner-Wadsworth-Emmons-Reaction）を用いて製造することができる（W. S. Wadsworth, Org. React. 25 (1977) 75参照）。

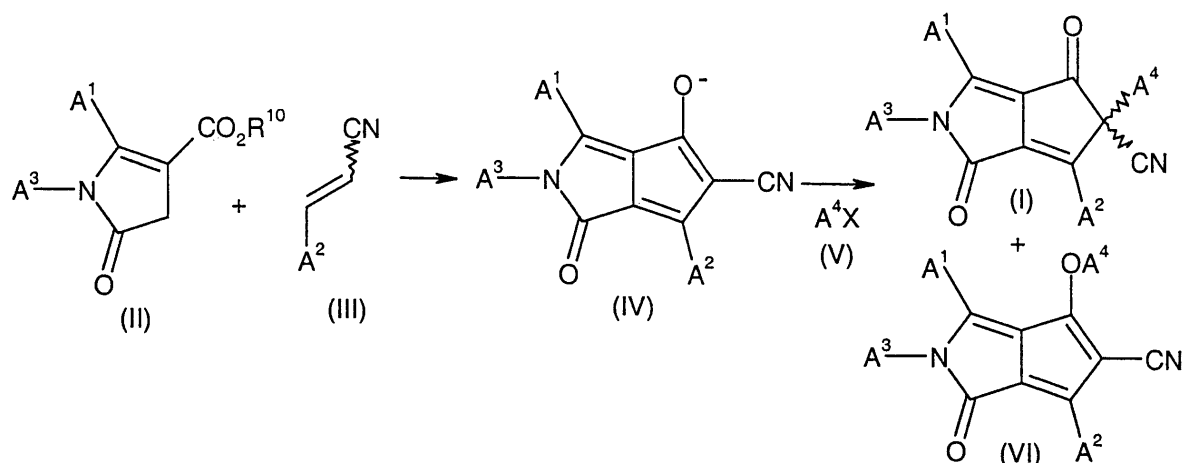
【0056】

本発明の方法は、2工程合成として、あるいはワンポット合成として行うことができる。

40

【0057】

【化33】



10

【0058】

(式中、式IV中の A^3 が水素である場合、式I又は式VI中の A^3 は、 A^4 と同義である)。

【0059】

2工程合成の場合、第一の工程では、ナトリウム t - アミラート等の塩基の存在下に、t - アミルアルコール等の有機溶媒中で、20 から溶媒の還流温度までの温度で、0.5 ~ 48時間の時間、一般式IIのラクタムエステルを、式(III)のシアノ化合物と反応させるが、ここで反応条件は、原料及び試薬に従って変化しうる。

20

【0060】

第二の工程では、ナトリウム t - アミラート等の塩基の存在下に、t - アミルアルコール等の有機溶媒中で、20 から溶媒の還流温度までの温度で、0.5 ~ 240時間の時間、一般式(IV)の得られた中間体を一般式(V)の求電子剤と反応させて一般式(I)の所望の化合物を得るが、ここで反応条件は原料及び試薬に従って変化しうる。

【0061】

ワンポット合成の場合には、ナトリウム t - アミラート等の塩基の存在下に、t - アミルアルコール等の有機溶媒中で、20 から溶媒の還流温度までの温度で、0.5 ~ 48時間の間、一般式IIのラクタムエステルを式(III)のシアノ化合物と反応させ、そして in-situ製造された一般式(IV')の中間体を、20 から溶媒の還流温度までの温度で、0.5 ~ 240時間の時間、一般式(V)の求電子剤と直接反応させて一般式(I)の所望の化合物を得るが、ここで反応条件は、原料及び試薬に従って変化しうる。

30

【0062】

求電子剤 A^4X 、原料、試薬、溶媒及び反応条件に応じて、一般式(I)の化合物、一般式(VI)の化合物又は一般式(I)及び(VI)の化合物の混合物が、本発明の方法により得られる。例えば、求電子剤がヨウ化メチル又はヨウ化エチルのようなソフトな求電子剤である場合には、一般式(I)の化合物が主生成物であり、一方、求電子剤がトシル化メチル又はトシル化エチルのようなハードな求電子剤である場合には、一般式(VI)の化合物が主生成物である。

40

【0063】

したがって、用語「脱離基」は、好ましくは求電子剤にソフトな性質を付与する基、例えばヨウ素、臭素又は塩素を意味する。

【0064】

A^3 が A^4 である式Iの化合物は、 A^3 が水素である式IV又はIV'の化合物を、2当量の求電子剤 A^4X と反応させることにより製造することができる。 A^3 が A^4 とは異なる式Iの化合物は、 A^3 が水素とは異なる式IIの化合物を原料として用いることにより、あるいは最初に炭素原子が、そして次に窒素原子が、求電子剤 A^4X で攻撃される、又は、窒素原子が保護基と反応されうるという事実を用いることにより、例えば一般式(IV)もしくは(IV')の化合物をリチウムジイソプロピルアミドのような塩基、及びBocのような保

50

護基と反応させて、得られた生成物を最初の求電子剤 A^4X と反応させ、場合により保護基を除去し、そして得られた化合物を第二の求電子剤 A^3X と反応させることにより、製造することができる。

【0065】

本発明は、本発明の一般式 I の DPP 類似体の使用であって、印刷工程における印刷用インクのため、フレキソ印刷、スクリーン印刷、包装印刷、セキュリティインク印刷、凹版印刷もしくはオフセット印刷のため、製版段階のため及び織物印刷のため、事務所・家庭での用途、又はグラフィックでの用途のため、例えば、紙製品、例えばボールペン、フェルトチップ、繊維チップ、カード、木材、(木材)染色、金属、インクパッド用、又は(インパクト圧インクリボンによる)インパクト方式の印刷法のためのインクの製造のため

10

の、コーティング材料のため、工業もしくは商業的用途のため、織物装飾及び工業的マーキングのため、ローラーコーティングもしくは粉末コーティングのため、又は自動車の仕上げのため、ハイソリッド(低溶媒)、含水もしくはメタリックコーティング材料のため、又は水性塗料の顔料配合物のための着色剤の製造のため、

コーティング、繊維、円盤もしくは金型キャリアのための着色プラスチックの製造のため、

デジタル印刷用、熱口転写印刷法、インクジェット印刷法又は熱転写印刷法のためのノンインパクト方式の印刷材料の製造のため、ならびに

特に 400~700 nm の範囲の可視光のため、液晶表示装置(LCD)もしくは電荷結合デバイス(CCD)のためのカラーフィルターの製造のため、又は

20

化粧品の製造のため、又は

重合体インク粒子、トナー、染料レーザー、乾式複写トナー、液状複写トナーもしくは電気写真トナー、及びエレクトロルミネセント素子の製造のための使用に関する。

【0066】

本発明の一般式 I の蛍光性 DPP で着色できる、高分子量の適切な有機材料の実例は、ビニル重合体、例えばポリスチレン、ポリ - メチルスチレン、ポリ p - メチルスチレン、ポリ p - ヒドロキシスチレン、ポリ p - ヒドロキシフェニルスチレン、ポリメタクリル酸メチル及びポリアクリルアミド、ならびに対応するメタクリル化合物、ポリマレイン酸メチル、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルビニルエーテル及びポリブチルビニルエーテル；マレイミド及びノ又は無水マレイン酸から誘導される重合体、例えば無水マレイン酸とスチレンとの共重合体；ポリビニルピロリドン；ABS；ASA；ポリアミド；ポリイミド；ポリアミドイミド；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリフェニレンオキシド；ポリウレタン；ポリ尿素；ポリカーボネート；ポリアリーレン；ポリアリーレンスルフィド；ポリエポキシド；ポリエチレン及びポリプロピレンのようなポリオレフィン；ポリアルカジエン；生体重合体、及びその誘導體、例えばセルロース、エチルセルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロース及び酪酸セルロースのようなセルロースエーテル及びエステル、デンプン、キチン、キトサン、ゼラチン、ゼイン；天然樹脂；合成樹脂、例えばアルキド樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、尿素/ホルムアルデヒド樹脂及びメラミン/ホルムアルデヒド樹脂のようなアミノホルムアルデヒド樹脂；加硫ゴム；カゼイン；シリコーン及びシリコーン樹脂；ゴム、塩化ゴム；ならびに例えば、塗料系での結合剤として用いられる重合体、例えば、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドのような $C_1 \sim C_6$ アルデヒドと、所望ならば 1 個もしくは 2 個の $C_1 \sim C_9$ アルキル基、1 個もしくは 2 個のハロゲン原子又は 1 個のフェニル環で置換された二核又は単核のフェノール、好ましくは単核のフェノール(例えば o - 、 m - もしくは p - クレゾール、キシレン、p - tert - ブチルフェノール、o - 、 m - もしくは p - ノニルフェノール、p - クロロフェノール又は p - フェニルフェノール)、又はレゾルシノール、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタンもしくは 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパンのような 1 個以上のフェノール性の基を有する化合物とか

30

40

50

ら誘導されるノボラック類；ならびに上記材料の適切な混合物である。

【0067】

特に好適な高分子量有機材料、特に塗料系、印刷用インク又はインクの製造のためのものは、例えば、セルロースエーテル及びエステル、例えば、エチルセルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロース及び酪酸セルロース、アミノプラスト、特に尿素/ホルムアルデヒド及びメラミン/ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ABS、ASA、ポリフェニレンオキシド、加硫ゴム、カゼイン、シリコーン及びシリコーン樹脂のような天然樹脂又は合成樹脂（重合又は縮合樹脂）、ならびにそれら同士の可能な混合物である。

10

【0068】

塗膜形成剤としての溶解した形態での高分子量有機材料、例えばボイルあまに油、ニトロセルロース、アルキド樹脂、フェノール樹脂、メラミン/ホルムアルデヒド及び尿素/ホルムアルデヒド樹脂、ならびにアクリル樹脂を用いることも可能である。

【0069】

上記高分子量有機材料は、単独で、又は混合物として、例えば顆粒、可塑性材料、熔融物の形態で、又は溶液の形態、特に紡糸液、塗料系、コーティング材料、インクもしくは印刷用インクの調製のための形態で得てもよい。

【0070】

本発明の特に好適な実施態様では、本発明の一般式Iの蛍光性DPP類似体は、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、及び特にポリエチレン及びポリプロピレンのようなポリオレフィンの大量着色に、ならびに粉末コーティング、インク、印刷用インク、カラーフィルター及びコーティングカラーを包含する塗料系の製造に用いられる。塗料系に好適な結合剤の実例は、アルキド/メラミン樹脂塗料、アクリル/メラミン樹脂塗料、酢酸セルロース/酪酸セルロース塗料、及びポリイソシアネートで架橋し得るアクリル樹脂を基剤とする二包装系ラッカーである。

20

【0071】

これまでの観察によれば、本発明の一般式Iの蛍光性DPP類似体は、最終用途の要件に応じて、任意のどのような所望の量をも、着色しようとする材料に加えることができる。例えば高分子量有機材料の場合、本発明に従って製造された一般式Iの蛍光性DPP類似体は、着色された高分子量有機材料の総重量に対して、0.01~50重量%、好ましくは0.01~5重量%の範囲の量で用いることができる。

30

【0072】

したがって、本発明のもう一つの実施態様は、

(a) 着色された高分子量有機材料の総重量に基づいて、0.01~50重量%、好ましくは0.01~5重量%、特に好ましくは0.01~2重量%の本発明による一般式Iの蛍光性DPP類似体、

(b) 着色された高分子量有機材料の総重量に基づいて、99.99~50重量%、好ましくは99.99~95重量%、特に好ましくは99.99~98重量%の高分子量有機材料、及び

40

(c) 所望ならば、例えば、(a)及び(b)の総重量に基づいて、0~50重量%のような、有効量の、レオロジー改良剤、分散剤、充填剤、塗料助剤、乾燥剤、可塑剤、UV安定剤、及び/又は追加の顔料、もしくは対応する前駆物質等の、慣用の添加剤、を含む組成物に関する。

【0073】

異なる色調を得るために、本発明の一般式Iの蛍光性DPP類似体は、好ましくは、所望の量の充填剤、透明及び不透明の、白色、有彩色及び/又は黒色の顔料、ならびに慣用の光沢顔料と混合して用い得る。

【0074】

塗料系、コーティング材料、カラーフィルター、インク及び印刷用インクを製造するため

50

に、対応する高分子量有機材料、例えば結合剤、合成樹脂分散物等と、本発明の一般式 I の蛍光性 D P P 類似体とを、所望であれば、分散剤、充填剤、塗料助剤、乾燥剤、可塑剤、及び/又は追加の顔料もしくは顔料前駆物質のような慣用の添加剤とともに、通常は、一般的な溶媒又は溶媒混合物と一緒に分散もしくは溶解させる。これは、個々の成分をそれだけで、あるいはいくつかの成分と一緒に分散もしくは溶解させ、次いですべての成分と一緒にするか、あるいはすべてを一度に加え合わせることで達成することができる。

【0075】

したがって、本発明のさらなる実施態様は、本発明の一般式 I の蛍光性 D P P 類似体の分散物及び対応する分散物、ならびに塗料系、コーティング材料、カラーフィルター、インク及び印刷用インクを製造のために、本発明の一般式 I の蛍光性 D P P 類似体を用いる方法に関する。

10

【0076】

特に好適な実施態様は、例えば、潤滑剤、冷却系等のような流体の洩れ検出用蛍光トレーサーの製造のための本発明の D P P 群 I の使用ならびに、本発明の一般式 I の D P P 類似体を含む蛍光トレーサー又は潤滑剤にも関する。通常、例えば冷媒用の、そのような潤滑剤組成物は、ナフタレン油、パラフィン油、アルキル化ベンゼン油、ポリケイ酸アルキル油、ポリグリコール、エステル、ポリエーテルポリオール、ポリビニルエーテル、ポリカーボネート、フッ素化シリコーン、ペルフルオロエーテル、フルオロアルキルオキシ置換基又はフルオロアルキルチオ置換基を有する芳香族化合物からなる群から選ばれる油を含む。潤滑剤中の本発明の一般式 I の D P P 類似体の量は、一般的には、100 ~ 1,000 ppm の量が選ばれる。本発明の化合物 I が水溶性である場合、水中でのトレーサーとしても用いることができる。

20

【0077】

本発明の特定の実施態様は、本発明の一般式 I の蛍光性 D P P 類似体を含むインクジェット用インクに関する。

【0078】

高分子量有機材料の着色には、場合によりマスターバッチの形態の、本発明の一般式 I の D P P 類似体を、通常、ロールミル、混合装置又は摩砕装置を用いて、高分子量有機材料と混合する。一般的には、着色された材料は、その後、慣用の方法、例えばカレンダー掛け、圧縮成形、押出し、のり引き、注型又は射出成形によって、所望の最終形態にする。非剛性成形品を製造するため、又はその脆性を軽減するために、成形前に、いわゆる可塑剤を高分子量有機材料にとりこむことが望ましい場合が多い。そのような可塑剤として用いることができる化合物の例は、リン酸、フタル酸又はセバシン酸のエステルである。可塑剤は、重合体への本発明の一般式 I の D P P のとりこみの前又は後に加えることができる。異なる色相を達成するために、本発明の一般式 I の D P P 類似体に加えて、充填剤又は白色、有彩色もしくは黒色の顔料のような他の着色用成分を、所望の量で高分子量有機材料に加えることができる。

30

【0079】

ラッカー、コーティング材料及び印刷用インクを着色するには、高分子量有機材料と本発明の一般式 I の D P P 類似体を、単独で又は添加剤、例えば充填剤、他の顔料、乾燥剤もしくは可塑剤とともに、一般的には、通常の有機溶媒又は溶媒混合物に溶解もしくは分散させる。この場合、個々の成分を個別に分散もしくは溶解させるか、又は別途、2種以上と一緒に分散もしくは溶解させ、その後のみ、成分のすべてを組み合わせる手順を採用することができる。

40

【0080】

本発明は、追加的に、彩色上有効量の本発明の一般式 I の D P P 類似体を含むインクに関する。

【0081】

特にインクジェット印刷用のインクを製造する方法は、一般的に公知であり、例えば米国

50

特許第 5,106,412 号明細書に記載されている。

【0082】

一般式 I の DPP 類似体を重合体分散剤と混合するときは、水で希釈できる有機溶媒を用いるのが好ましい。

【0083】

インクに対する顔料分散物の重量比は、一般的には、インク全体の重量に対して、0.001 ~ 75 重量%、好ましくは 0.01 ~ 50 重量% の範囲内で選ばれる。

【0084】

カラーフィルター又は着色された高分子量有機材料の製造及び用途は、この分野ではよく知られており、例えば Displays 14/2, 1151 (1993)、ヨーロッパ特許公開第 784085 号公報又は英国特許公開第 2,310,072 号公報に記載されている。 10

【0085】

カラーフィルターは、例えば本発明の一般式 I の DPP を含むことができるインク、特に印刷用インクを用いてコーティングすることができ、あるいは例えば一般式 I の DPP 類似体を、化学的、熱的もしくは光分解的に構造化できる高分子量有機材料（いわゆるレジスト）と混合することによって製造することができる。その後の製造は、例えばヨーロッパ特許公開第 654711 号公報に類似して、LCD のような基材に塗布し、続いて光構成及び現像することによって、実施することができる。

【0086】

本発明は、また、一般式 I の DPP 類似体、又は彩色上有効量の一般式 I の DPP 類似体で着色した高分子量有機材料を含むトナーに関する。 20

【0087】

本発明の方法の特定の実施態様では、トナー、コーティング材料、インク又は着色プラスチックは、トナー、コーティング材料、インク又は着色プラスチックのマスターバッチを、ロールミル、混合装置又は摩砕装置内で加工することによって製造される。

【0088】

本発明は、追加的に、本発明の一般式 I の DPP 類似体、又は彩色上有効量の一般式 I の DPP 類似体で着色した高分子量有機材料を含む、着色剤、着色プラスチック、重合体インク粒子、又はノンインパクト方式の印刷用材料に関する。

【0089】

本発明の DPP I を含む、本発明による顔料分散物の彩色上有効量とは、一般的には、それにより着色される材料全体の重量に対して、0.0001 ~ 99.99 重量%、好ましくは 0.001 ~ 50 重量%、特に好ましくは 0.01 ~ 5 重量% を意味する。 30

【0090】

さらに、本発明の化合物 I は、織物用途、及び紙の染色に用いることができる。

【0091】

以下の実施例は、本発明の種々の実施態様を例示するものであるが、本発明の範囲は、それらに限定されるものではない。

【0092】

実施例

¹H NMR スペクトルは、d₆-ジメチルスルホキシド中の溶液として、300 MHz で得られた。化学シフト () は、Si (CH₃)₄ に対するものとして示し、結合定数 (J) は Hz で示した。 40

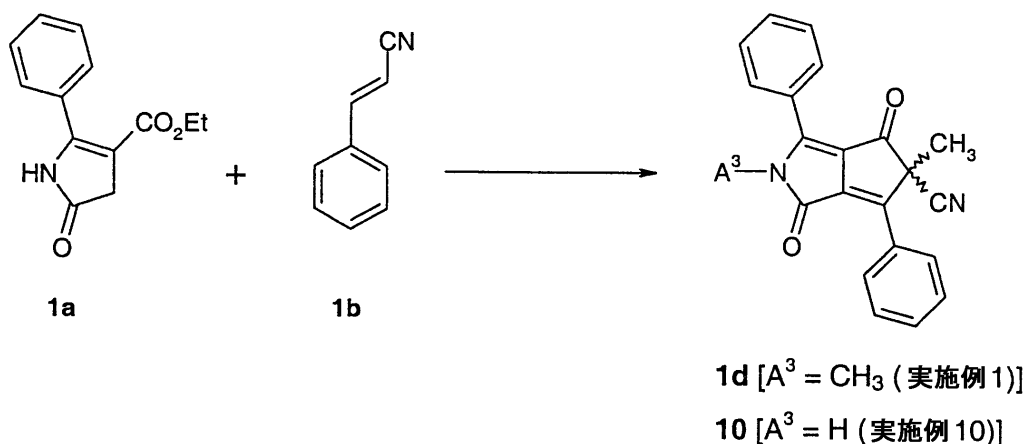
【0093】

実施例 1

5 - シアノ - N , 5 - ジメチル - 3 , 6 - ジフェニル - シクロペンタ [c] ピロール - 1 , 4 - ジオン 1 d

【0094】

【化 3 4】



10

20

30

40

【0095】

2-メチル-2-ブタノール(300ml)に、窒素下、攪拌しながら、ナトリウム(10.10g、0.439mol)を加え、すべてのナトリウムが溶解するまで、混合物を加熱還流(105~110)した。混合物を80まで冷却し、次いで、化合物1a(51.0g、0.221mol)及び1b(31.4g、0.249mol)を加えた。混合物を16時間、加熱還流し、その後、ゆっくり室温まで冷却した。ヨウ化メチル(626.60g、4.42mol)を加え、混合物を40で66時間加熱した。混合物を室温に冷却し、希塩酸でゆっくり酸性化した。有機抽出物を水洗し、乾燥し(MgSO₄)、そして濃縮した。ヘキサン/酢酸エチルで溶離した、シリカゲルH(Fluka、粒径5~40μm)でのフラッシュカラムクロマトグラフィーにより、蛍光性の橙色固体1dを得た。収率3.11g、4%、融点(示差走査熱量測定により測定)199~200。¹H 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, N-CH₃に隣接するo-Ar-H)、8.50-8.53(2H, CCH₃に隣接するo-Ar-H)。 /cm⁻¹ 2195(C-N)、1694(C=O)、1655(C=O)。

【0096】

【表1】

元素分析:	C	H	N
計算値	77.6%	4.7%	8.2%
測定値	77.3%	4.6%	7.9%

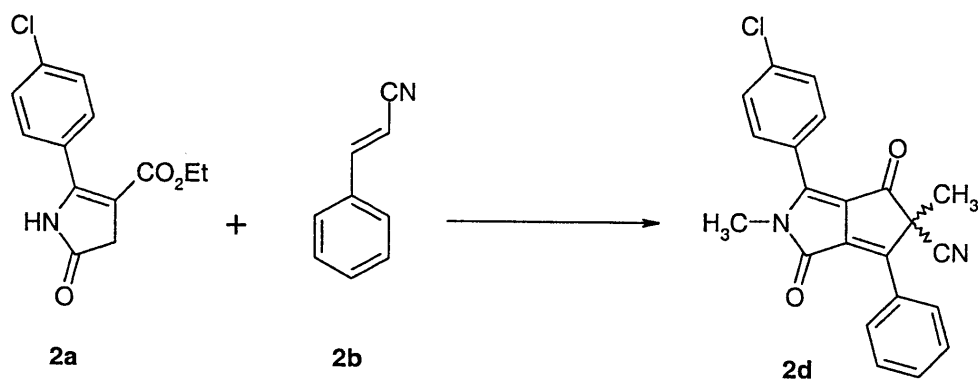
【0097】

実施例2

3-(4'-クロロフェニル)-5-シアノ-N,5-ジメチル-6-フェニル-シクロペンタ[c]ピロール-1,4-ジオン 2d

【0098】

【化35】



10

【0099】

2-メチル-2-ブタノール(300 ml)に、窒素下、攪拌しながら、ナトリウム(9.2 g、0.400 mol)を加え、すべてのナトリウムが溶解するまで、混合物を加熱還流(105~110)した。混合物を80まで冷却し、次いで、化合物2a(35.44 g、0.133 mol)及び2b(17.22 g、0.133 mol)を加えた。混合物を16時間、加熱還流し、その後、ゆっくり室温まで冷却した。ヨウ化メチル(77.6 g、0.547 mol)を加え、混合物を40で66時間加熱した。混合物を室温に冷却し、希塩酸でゆっくり酸性化した。有機抽出物を水洗し、乾燥し(MgSO₄)、そして濃縮した。ヘキサン/酢酸エチルで溶離した、シリカゲルH(Fluka、粒径5~40 μm)でのフラッシュカラムクロマトグラフィーにより、蛍光性の橙色固体2dを得た(収率6.49 g、17%)。

20

【0100】

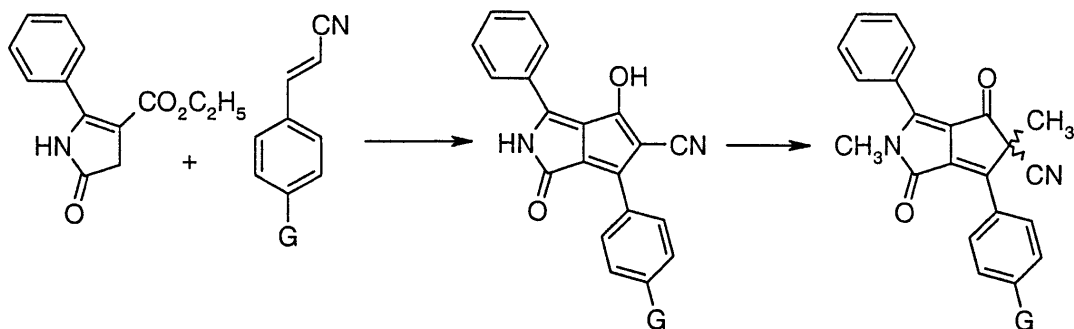
【表2】

元素分析：	C	H	N	Cl
計算値	70.5%	4.0%	7.5%	9.5%
測定値	67.8%	5.1%	6.4%	8.4%

30

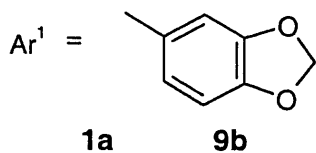
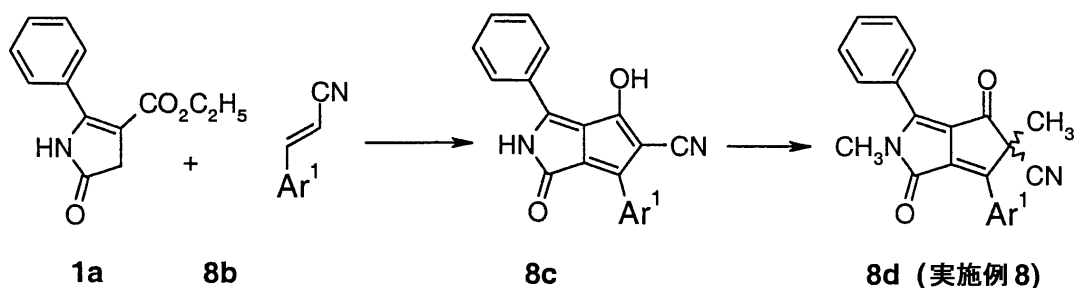
【0101】

【化36】

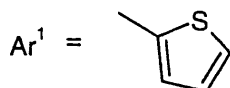


1a	3b (G = CH₃)	3c (G = CH₃)	3d (G = CH₃) (実施例 3)
1a	4b (G = Cl)	4c (G = Cl)	4d (G = Cl) (実施例 4)
1a	5b (G = N(CH₃)₂)	5c (G = N(CH₃)₂)	5d (G = N(CH₃)₂) (実施例 5)
1a	6b (G = OCH₃)	6c (G = OCH₃)	6d (G = OCH₃) (実施例 6)
1a	7b (G = F)	7c (G = F)	7d (G = F) (実施例 7)

10

**9c****9d (実施例 9)**

20



30

【 0 1 0 2 】

実施例 3

5 - シアノ - 4 - ヒドロキシ - 3 - フェニル - 6 - (4 - トリル) - 2 H - シクロペンタ
[c] ピロール - 1 - オン 3 c

予め乾燥した t - アミルアルコール (1 5 0 ml) に、窒素下、攪拌しながら、ナトリウム
(1 . 7 2 g , 0 . 0 7 4 8 mol) を加え、すべてのナトリウムが溶解するまで、混合物
を加熱還流 (1 0 5 ~ 1 1 0) した。ラクタムエステル 1 a (4 . 8 5 g , 0 . 0 2 1
0 mol) を加え、次いでニトリル 3 b (3 . 0 g , 0 . 0 2 1 0 mol) を少しずつ 3 0 分
かけて加えたが、その間に、濃赤色溶液が生成した。攪拌を還流下に 2 時間、その後、2 5
で 1 5 時間続け、そして溶液を、水 (7 0 ml) 、メタノール (1 0 ml) 及び濃塩酸 (7
. 5 ml) の氷冷混合物に加えた。濃赤色固体をろ取り、水、次いでメタノールで洗浄し、
真空下に乾燥した。収率 2 . 2 2 g (3 2 %) 。 (実測値 : C , 7 7 . 5 ; H , 4 . 4 ;
N , 8 . 6 。 C₂₁H₁₄N₂O₂ は、C , 7 7 . 3 ; H , 4 . 3 ; N , 8 . 6 % である) 。
/ cm⁻¹ 3 1 1 4 (弱い、N - H 又は O - H) 、 2 2 0 9 (C - N) 、 1 6 6 8 (C = O
) 。 _H (DMSO - d₆) 2 . 3 7 (3 H , s , CH₃) 、 7 . 3 1 (2 H , d , J = 8
. 2 , H - 3 ' 及び 5 ') 、 7 . 5 5 - 7 . 5 7 (3 H , m , H - 3 " , - 4 " 及び 5
) 、 8 . 1 5 (2 H , dd , J 1 . 9 及び 8 . 0 , H - 2 ' 及び 6 ') 、 8 . 2 9 - 8 .

40

50

3.2 (2H, m, H-2"及び6"), 11.04 (1H, s, NH)。

実施例3と同様にして、下表に示す化合物4c、5c、6c、7c、8c及び9cが得られた。

【0103】

【表3】

実施例	化合物	収率 [%]	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, coincident o-Ph (m) and Ar-H-2 and -6 in 4-FC ₆ H ₄ (dd, J 9.0 and 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- and p-Ph-H and 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 and 3.8, Th-H-4), 7.45-7.80 (3H, m- and 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)

10

20

30

40

【0104】

実施例10

5-シアノ-5-メチル-3,6-ジフェニル-シクロペンタ[c]ピロール-1,4-ジオン 10

50

ヨウ化メチルを加えたのち、加熱を40℃で1時間続けた以外は、実施例1を繰り返した。プロパン-2-オール/テトラヒドロフラン混合物から再結晶したのち、蛍光性橙色固体0.76g(27%)を得た。融点299~301℃。(実測値:C, 77.3; H, 4.4; N, 8.4%。C₂₁H₁₄N₂O₂は、C, 77.3; H, 4.3; N, 8.6%である)。 ν_{max} / 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)と、3.32 (<<1H, s, NCH₃)に痕跡量の不純物。m/z 326 (M⁺, 100%)と340に痕跡量の生成物。

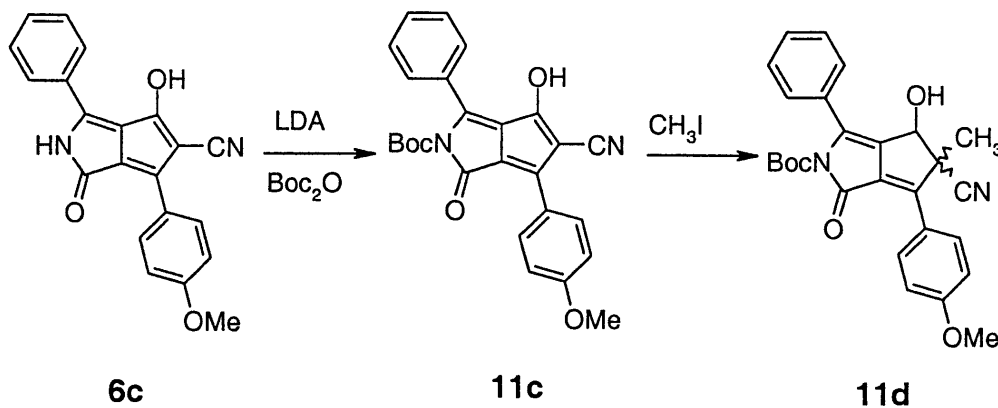
【0105】

実施例11

2-t-ブトキシカルボニル-5-シアノ-4-ヒドロキシ-3-(4'-メトキシフェニル)-6-フェニル-シクロペンタ[c]ピロール-1-オン 11c

【0106】

【化37】



【0107】

ヘキサン中のn-ブチルリチウムの溶液(1M、1.0ml、0.0025mol)を、窒素下、攪拌しながら、テトラヒドロフラン(25ml)とジイソプロピルアミン(0.42g、0.0042mol)を入れたフラスコに加え、攪拌を1.5時間続けた。溶液を-78℃に冷却し、次いで、窒素下、-78℃で、誘導体6cとテトラヒドロフラン(20ml)の混合物に滴下した。この紫色に着色した溶液を-78℃で30分間攪拌し、その後、テトラヒドロフラン(1.5ml)中のBoc₂O(0.41g、0.0018mol)を加えた。混合物を1時間で25℃まで放置して温め、その後、45分間加熱還流(65℃)した。さらに、Boc₂O(0.71g、0.0033mol)、次いでDMAP(0.09g、0.0007mol)を加え、攪拌を20時間続けた。その後、飽和塩化アンモニウム水溶液(6ml)を加え、混合物を10%塩酸でpH6~7に酸性化し、ジエチルエーテルで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥し、次いで濃縮乾固した。石油/酢酸エチル(1:1)、次いでメタノールで溶離した、シリカゲルHでのフラッシュカラムクロマトグラフィーにより、紫色固体を得、それを真空下で乾燥した。収率0.16g(28%)。生成物は、融解することなく分解した。 δ_{H} (200MHz, DMSO-d₆) 1.25 [9H, s, O(CH₃)₃]、3.83 (3H, s, OCH₃)、7.01-7.06 (2H, m, Ar-H)、7.37-7.49 (3H, m, Ar-H)、7.62-7.68 (2H, m, Ar-H)、8.33-8.38 (2H, m, Ar-H)。 ν_{max} / cm⁻¹ 2190 (C-N)、1716 (C=O)、1644、1606。

【0108】

中間体3c、4c、5c、6c、7c、8c及び9cは、それらをt-アミルアルコール/t-アミルアルコール及びヨウ化メチルと反応させることにより、容易に本発明化合

10

20

30

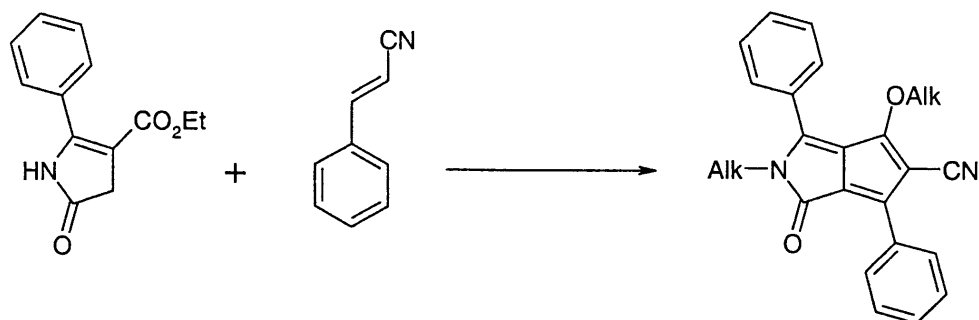
40

50

物3d、4d、5d、6d、7d、8d及び9dに変換することができた。

【0109】

【化38】



実施例 12 1a

1b

12 (Alk = CH₃)

実施例 13 1a

1b

13 (Alk = C₂H₅)

10

【0110】

実施例 12

5 - シアノ - 4 - メトキシ - N - メチル - 3 , 6 - ジフェニルシクロペンタ [c] ピロール - 1 - オン 12 20

予め乾燥した t - アミルアルコール (50 ml) に、窒素下、攪拌しながら、ナトリウム (1 . 22 g , 0 . 0531 mol) を加え、すべてのナトリウムが溶解するまで、混合物を加熱還流 (105 ~ 110) した。ラクタムエステル 1 a (4 . 0 g , 0 . 0173 mol) 、次いでシンナモニトリル 1 b (4 . 46 g , 0 . 0345 mol) を加え、そして 4 . 5 時間加熱還流を続けたが、その間に、紫赤色に着色した溶液が生じた。混合物を 25 に冷却し、次いでトシル化メチル (25 . 22 g , 0 . 1354 mol) を加えた。加熱還流を 1 時間続けた。混合物を冷却し、水 (100 ml) を加え、酢酸エチルで抽出し、乾燥し (Na₂SO₄) 、その後、濃縮した。得られた残渣をナトリウムエトキシド / エタノール溶液に一晩で溶解し、そして水の添加及び濃塩酸の滴下での酸性化により再沈殿させた。プロパン - 2 - オール / テトラヒドロフランから再結晶して、赤橙色固体 (1 . 22 g 、 21 %) ; 融点 210 ~ 212 を得た。(実測値 : C , 77 . 3 ; H , 4 . 7 ; N , 8 . 2 % 。 C₂₂H₁₆N₂O₂ は、C , 77 . 6 ; H , 4 . 7 ; N , 8 . 2 % である) 。^H 3 . 18 (3 H , s , NCH₃) 、 4 . 21 (3 H , s , OCH₃) 、 7 . 43 - 7 . 66 (8 H , m , Ar - H) 、 8 . 22 (2 H , d , J 6 . 6 , Ar - H) 。 / cm⁻¹ 2197 (C - N) 、 1703 (C = O) 、 1677 。 30

【0111】

実施例 13

5 - シアノ - 4 - エトキシ - N - エチル - 3 , 6 - ジフェニルシクロペンタ [c] ピロール - 1 - オン 13 40

トシル化メチルの代わりにトシル化エチルを用いた以外は、実施例 12 を繰り返した。赤橙色の生成物 3 . 07 g (13 %) ; 融点 200 ~ 202 を得た。(実測値 : C , 78 . 0 ; H , 5 . 2 ; N , 7 . 8 % 。 C₂₄H₂₀N₂O₂ は、C , 78 . 2 ; H , 5 . 5 ; N , 7 . 6 % である) 。 / cm⁻¹ 2195 (C - N) 、 1694 (C = O) 、 1655 。^H (200 MHz) 1 . 19 (3 H , t , J 7 . 1 , CH₂CH₃) 、 1 . 29 (3 H , t , CH₂CH₃) 、 3 . 68 (2 H , q , NCH₂CH₃) 、 4 . 55 (2 H , q , OCH₂CH₃) 、 7 . 42 - 7 . 67 (8 H , m , Ar - H) 、 8 . 22 (2 H , dd , J 2 . 2 及び 8 . 2 , o - Ar - H) 。

【0112】

実施例 14

50

5 - シアノ - 4 - メトキシ - 6 - (p - メトキシフェニル) - N - メチル - 3 - フェニルシクロペンタ [c] ピロール - 1 - オン

1 b の代わりに 6 b を用いた以外は、実施例 1 2 を繰り返した。収率 2 4 % ; 融点 2 5 3 ~ 2 5 5 。 (実測値 : C , 7 4 . 7 ; H , 4 . 9 ; N , 7 . 7 % 。 $C_{23}H_{18}N_2O_3$ は、C , 7 4 . 6 ; H , 4 . 9 ; N , 7 . 7 % である) 。 ν_{max} / cm^{-1} 2 2 0 0 (C - N) 、 1 7 0 1 (C = O) 、 1 6 5 5 。 δ_H 3 . 1 9 (3 H , s , NCH_3) 、 3 . 8 8 (3 H , s , $ArOCH_3$) 、 7 . 0 0 (2 H , d , $J_{8.8}$, 4 - $MeOC_6H_4$ 中の H - 3 及び 5) 、 7 . 5 4 - 7 . 6 2 (5 H , m , Ph - H) 、 8 . 3 3 (2 H , d , $J_{8.8}$, 4 - $MeOC_6H_4$ 中の H - 2 及び 6) 。

【 0 1 1 3 】

10

実施例 1 5

1 . 0 g の DPP 類似体 1 d 又は 2 d を、ポリ塩化ビニル 6 3 . 0 g 、エポキシ化大豆油 3 . 0 g 、バリウム / カドミウム熱安定剤 2 . 0 g 及びフタル酸ジオクチル 3 2 . 0 g と混合し、混合物を 1 6 0 で 8 分間、ロールミルで処理して、薄いシートを得た。このようにして製造された PVC シートは、非常に強い蛍光性黄橙色の特徴を有していた。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
20 February 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/014255 A1

(51) International Patent Classification: C09K 11/06, C07D 487/04, C08K 5/3415, C09B 57/00 (74) Common Representative: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(21) International Application Number: PCT/JP02/08590

(81) Designated States (national): AI, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GF, GI, GM, GR, GU, HD, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SI, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date: 1 August 2002 (01.08.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 01810773.0 10 August 2001 (10.08.2001) EP; 01811225.0 13 December 2001 (13.12.2001) EP

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Applicant (for all designated States except US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): MORTON, Colin [GB/CH]; Weihenholzstrasse 26, 4054 Basel (CH); SMITH, David, Macdonald [GB/GB]; 75 Killymont Road, St. Andrews, Fife KY16 8DQ (GB); IQBAL, Abul [CH/CH]; La Dey 202, CH-1732 Arconciel (CH).

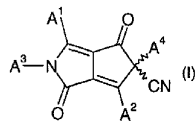
Published: with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



(54) Title: FLUORESCENT DIKETOPYRROLOPYRROLE ANALOGUES

WO 03/014255 A1



(57) Abstract: The present invention relates to fluorescent diketopyrrolopyrrole analogues of the general formula (I), wherein A¹ and A² are C₁-C₁₅alkyl, C₂-C₁₀alkenyl, C₂-C₁₅alkynyl, C₃-C₆cycloalkyl, C₄-C₆cycloalkenyl, aryl or heteroaryl, A³ and A⁴ are independently of each other C₁-C₁₅alkyl, Ar¹, -CR²⁰R²¹-(CH₂)_n-Ar², or Y-R²², wherein R²⁰ and R²¹ independently of each other stand for hydrogen or C₁-C₆alkyl, or phenyl which can be substituted up to three times with C₁-C₆alkyl, Ar³ stands for aryl, in particular phenyl or 1- or 2-naphthyl, C₃-C₆cycloalkyl, in particular cyclohexyl, or heteroaryl, which can be substituted one to three times with C₁-C₆alkyl, C₁-C₆alkoxy, halogen or phenyl, which can be substituted with C₁-C₆alkyl or C₁-C₆alkoxy one to three times, and m stands for 0, 1, 2, 3 or 4, Y is C(O)-, or SO₂- and R²² is C₁-C₆alkyl, Ar³, or aralkyl and A² can additionally be hydrogen, C₁-C₆alkyloxycarbonyl, such as tertbutoxycarbonyl, or aralkyloxycarbonyl, such as benzyloxycarbonyl, a process for their preparation and their use for the preparation of inks, colourants, pigmented plastics for coatings, non-impact printing material, colour filters, cosmetics, polymeric ink particles, toners, dye lasers and electroluminescent devices, or as fluorescent markers for immunoassays and fluorescent tracers for leak detection of fluids. The diketopyrrolopyrrole analogues of the general formula I show a high solid state fluorescence.

WO 03/014255

PCT/EP02/08590

1

Fluorescent Diketopyrrolopyrrole Analogues

The present invention relates to fluorescent diketopyrrolopyrrole analogues of the general formula I, a process for their preparation and their use for the preparation of inks, colourants, pigmented plastics for coatings, non-impact-printing material, colour filters, cosmetics, polymeric ink particles, toners, dye lasers and electroluminescent devices, or as fluorescent markers for immunoassays and fluorescent tracers for leak detection of fluids.

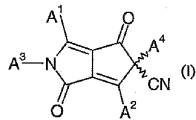
The diketopyrrolopyrrole analogues of the general formula I show a high solid state fluorescence.

10

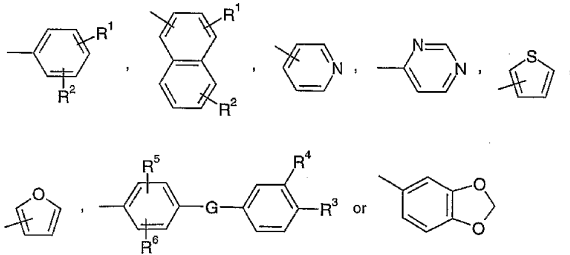
The object of this invention is to provide new diketopyrrolopyrrole analogues which show high solid state fluorescence.

This object has surprisingly been solved by fluorescent diketopyrrolopyrrole analogues of the general formula

15



wherein A^1 and A^2 are C_1 - C_{18} alkyl, C_2 - C_{18} alkenyl, C_2 - C_{18} alkynyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, C_5 - C_8 cycloalkenyl, aryl or heteroaryl, in particular radicals of the formula



20

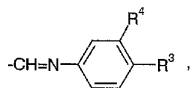
wherein

WO 03/014255

PCT/EP02/08590

2

R^1 and R^2 are independently of each other hydrogen, halogen, C_1 - C_{18} alkyl, C_1 - C_{18} alkoxy, C_1 - C_{18} alkylmercapto, amino, C_1 - C_{18} alkylamino, di(C_1 - C_{18} alkyl)amino, C_1 - C_{18} alkoxycarbonyl, C_1 - C_{18} alkylaminocarbonyl, -CN, -NO₂, trifluoromethyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, -CH=N-(C_1 - C_{18} alkyl),

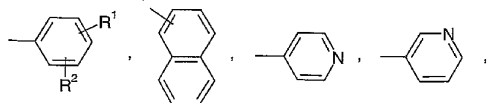


- 5 phenyl, imidazolyl, pyrazolyl, triazolyl, piperazinyl, pyrrolyl, oxazolyl, benzoxazolyl, benzothiazolyl, benzimidazolyl, morpholinyl, piperidinyl or pyrrolidinyl,
 G is -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CH=N-, -N=N-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CONH- or -NR⁷-,
 R^3 and R^4 are independently of each other hydrogen, halogen, C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_{18} alkoxy or
 -CN, R^5 and R^6 are independently of each other hydrogen, halogen or C_1 - C_6 alkyl, and R^7 is
 10 hydrogen or C_1 - C_6 alkyl,
 A^3 and A^4 are independently of each other C_1 - C_{18} alkyl, Ar^5 , -CR³⁰R³¹-(CH₂)_m-Ar⁶, or Y-R³²,
 wherein R³⁰ and R³¹ independently of each other stand for hydrogen or C_1 - C_4 alkyl, or phenyl
 which can be substituted up to three times with C_1 - C_3 alkyl,
 Ar^5 stands for aryl, in particular phenyl or 1- or 2-naphthyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, in particular
 15 cyclohexyl, or heteroaryl, which can be substituted one to three times with C_1 - C_6 alkyl,
 C_1 - C_6 alkoxy, halogen or phenyl, which can be substituted with C_1 - C_6 alkyl or C_1 - C_6 alkoxy one
 to three times, and m stands for 0, 1, 2, 3 or 4, Y is -C(O)- or -SO₂- and R³² is C_1 - C_{18} alkyl,
 Ar^6 , or aralkyl and A^3 can additionally be hydrogen, C_1 - C_6 alkyloxycarbonyl, such as tert-
 butyloxycarbonyl, or aralkyloxycarbonyl, such as benzyloxycarbonyl.

20

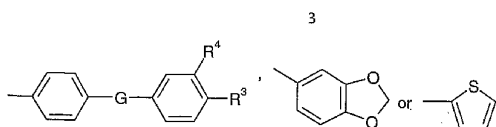
The residues A^1 and A^2 are in general selected from C_1 - C_{18} alkyl, C_2 - C_{18} alkenyl, C_2 - C_{18} alkynyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, such as cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl and cyclooctyl, in particular cyclohexyl, C_5 - C_8 cycloalkenyl, such as cyclopentenyl, cyclopentadienyl and cyclohexenyl, in particular cyclohex-3-enyl, aryl and heteroaryl. Diketopyrrolopyrrole

- 25 analogues, wherein A^1 and A^2 are radicals of the formula



WO 03/014255

PCT/EP02/08590

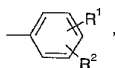


wherein R^1 and R^2 are independently of each other hydrogen, fluoro, chloro, bromo, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_6 alkoxy, amino, C_1 - C_6 alkylamino, di(C_1 - C_6 alkyl)amino, phenyl or CN,

G is -O-, -NR⁷-, -N=N- or -SO₂-,

5 R^3 and R^4 are hydrogen, and

R^7 is hydrogen, methyl or ethyl are preferred and diketopyrrolopyrrole analogues, wherein A^1 and A^2 are radicals of the formula



wherein R^1 and R^2 are independently of each other hydrogen, C_1 - C_4 alkyl, such as methyl, or

10 tert-butyl, halogen, such as fluoro, chloro, or bromo, di(C_1 - C_4 alkyl)amino, such as dimethylamino, phenyl or CN, are particularly preferred.

In general A^3 and A^4 are independently of each other C_1 - C_{18} alkyl, Ar^3 , -CR³⁰R³¹-(CH₂)_m-Ar³, -

C(O)-R³² or Y-R³², wherein R³⁰ and R³¹ independently of each other stand for hydrogen or

15 C_1 - C_4 alkyl, or phenyl which can be substituted up to three times with C_1 - C_3 alkyl, wherein Ar³

stands for aryl, in particular phenyl or 1- or 2-naphthyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, such as cyclopentyl,

cyclohexyl, cycloheptyl and cyclooctyl, in particular cyclohexyl, or heteroaryl, which can be

substituted one to three times with C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 alkoxy, halogen or phenyl, which can be

substituted with C_1 - C_8 alkyl or C_1 - C_8 alkoxy one to three times, and m stands for 0, 1, 2, 3 or

20 4, Y is -C(O)- or -SO₂- and R³² is C_1 - C_{18} alkyl, Ar^3 , or aralkyl, wherein A^3 can additionally be

hydrogen, C_1 - C_8 alkyloxycarbonyl, such as tert-butoxycarbonyl, or aralkyloxycarbonyl, such

as benzyloxycarbonyl.

The residues A^3 and A^4 are preferably selected from C_1 - C_8 alkyl such as methyl, ethyl,

25 n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec.-butyl, isobutyl, tert.-butyl, n-pentyl, 2-pentyl, 3-pentyl, 2,2-

dimethyl-propyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl and 2-ethylhexyl, in

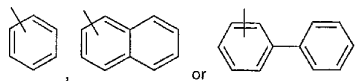
particular C_1 - C_4 alkyl, such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec.-butyl, isobutyl or

tert.-butyl, Y-R³² wherein Y is -C(O)- and R³² is , wherein R⁴⁰ is

WO 03/014255

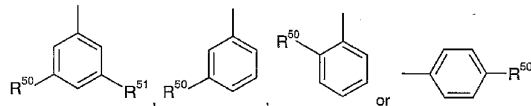
PCT/EP02/08590

hydrogen, C₁-C₂₄alkyl, -O-C₁-C₄alkyl, or -S-C₁-C₄alkyl and -(CH₂)_n-Ar wherein m is 0 or 1 and Ar is a group of the formula



which can be substituted one to three times with C₁-C₈alkyl, C₁-C₈alkoxy, halogen or phenyl.

Examples of preferred residues Ar are



wherein R⁵⁰ and R⁵¹ are independently of each other methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec.-butyl, isobutyl, tert.-butyl, methoxy, ethoxy, isopropoxy, tert.-butoxy or chlorine.

C₁-C₁₈alkyl is typically linear or branched - where possible - and examples of C₁-C₁₈alkyl are methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec.-butyl, isobutyl, tert.-butyl, n-pentyl, 2-pentyl, 3-pentyl, 2,2-dimethylpropyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl and 2-ethylhexyl, n-nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl and octadecyl. C₁-C₈alkyl such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec.-butyl, isobutyl, tert.-butyl, n-pentyl, 2-pentyl, 3-pentyl, 2,2-dimethyl-propyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl and 2-ethylhexyl is preferred. C₁-C₄alkyl such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec.-butyl, isobutyl or tert.-butyl is particularly preferred. The term "C₂-C₁₈alkenyl group" means an unsaturated linear or branched aliphatic hydrocarbon group containing one or more double bonds, in particular C₂₋₈-alkenyl, such as vinyl, allyl, 2-propen-2-yl, 2-buten-1-yl, 3-buten-1-yl, 1,3-butadien-2-yl, 2-penten-1-yl, 3-penten-2-yl, 2-methyl-1-buten-3-yl, 2-methyl-3-buten-2-yl, 3-methyl-2-buten-1-yl and 1,4-pentadien-3-yl. The term "C₂-C₁₈alkynyl group" means an unsaturated aliphatic hydrocarbon group containing a triple bond, in particular C₂₋₈-alkynyl such as ethynyl, 1-propyn-1-yl, 2-butyln-1-yl, 3-butyln-1-yl, 2-pentyln-1-yl and 3-pentyln-2-yl.

Examples of C₁-C₁₈alkoxy, which can be linear or branched, are methoxy, ethoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, sec.-butoxy, isobutoxy, tert.-butoxy, n-pentoxy, 2-pentoxy, 3-pentoxy, 2,2-dimethylpropoxy, n-hexoxy, n-heptoxy, n-octoxy, 1,1,3,3-tetramethylbutoxy and 2-ethylhexoxy, wherein C₁-C₄alkoxy such as methoxy, ethoxy, n-propoxy, isopropoxy,

WO 03/014255

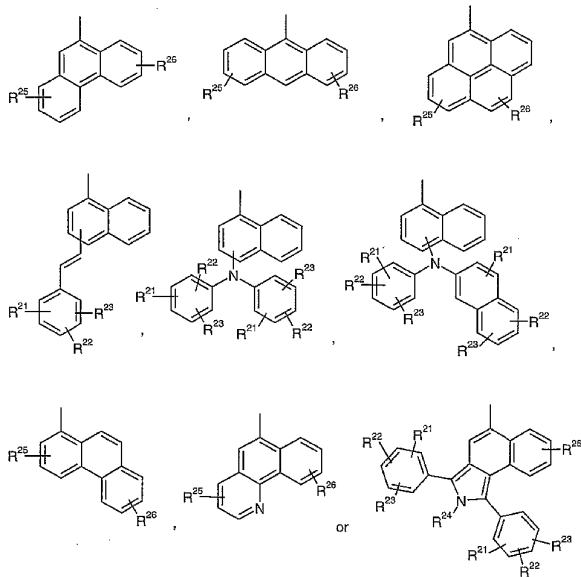
PCT/EP02/08590

5

n-butoxy, sec.-butoxy, isobutoxy and tert.-butoxy is preferred. Examples of C₁-C₁₈alkylmercapto are the same groups as mentioned for the alkoxy groups, except that the oxygen atom of the ether linkage is replaced by a sulfur atom. Examples and preferences for C₁-C₁₈alkyl in C₁-C₁₈alkylamino and C₁-C₁₈alkylaminocarbonyl are the same as mentioned for C₁-C₁₈alkyl. Examples and preferences for C₁-C₁₈alkoxy in C₁-C₁₈alkoxycarbonyl are the same as mentioned for C₁-C₁₈alkoxy.

The term "aryl group" is typically C₆-C₂₄aryl, such as phenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 4-biphenyl, phenanthryl, terphenyl, pyrenyl, 2- or 9-fluorenyl or anthracenyl, preferably C₆-C₁₂aryl such as phenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 4-biphenyl, which may be unsubstituted or substituted.

In case of A¹ and A² the term "aryl" also includes the following residues:



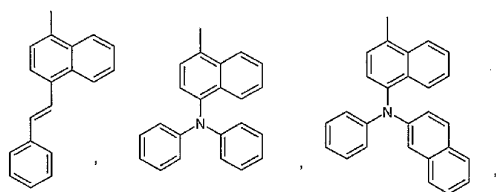
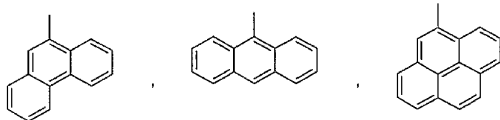
15

WO 03/014255

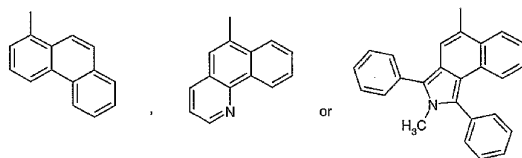
PCT/EP02/08590

6

- wherein R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{25} and R^{26} are independently of each other hydrogen, C_1 - C_8 alkyl, a hydroxyl group, a mercapto group, C_1 - C_8 alkoxy, C_1 - C_8 alkylthio, halogen, halo- C_1 - C_8 alkyl, a cyano group, an aldehyde group, a ketone group, a carboxyl group, an ester group, a carbamoyl group, an amino group, a nitro group, a silyl group or a siloxanyl group and
- 5 R^{24} is a C_1 - C_8 alkyl group. Preferably R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{25} and R^{26} are independently of each other hydrogen, C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 alkoxy or C_1 - C_8 alkylthio, wherein the following residues are particularly preferred:



10



- The term "aralkyl group" is typically C_7 - C_{24} aralkyl, such as benzyl, 2-benzyl-2-propyl, β -phenylethyl, α,α -dimethylbenzyl, ω -phenyl-butyl, ω,ω -dimethyl- ω -phenyl-butyl, ω -phenyl-dodecyl, ω -phenyl-octadecyl, ω -phenyl-eicosyl or ω -phenyl-docosyl, preferably C_7 - C_{18} aralkyl
- 15 such as benzyl, 2-benzyl-2-propyl, β -phenyl-ethyl, α,α -dimethylbenzyl, ω -phenyl-butyl, ω,ω -dimethyl- ω -phenylbutyl, ω -phenyl-dodecyl or ω -phenyl-octadecyl, and particularly

WO 03/014255

PCT/EP02/08590

7

preferred C₇-C₁₂alkyl such as benzyl, 2-benzyl-2-propyl, β-phenylethyl, α,α-dimethylbenzyl, ω-phenylbutyl, or ω,ω-dimethyl-ω-phenylbutyl, in which both the aliphatic hydrocarbon group and aromatic hydrocarbon group may be unsubstituted or substituted.

- 5 Examples of C₅-C₈cycloalkyl are cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl and cyclooctyl, which may be unsubstituted or substituted. The term "C₅-C₈cycloalkenyl group" means an unsaturated alicyclic hydrocarbon group containing one or more double bonds, such as cyclopentenyl, cyclopentadienyl and cyclohexenyl, which may be unsubstituted or substituted.

10

The term "heteroaryl" is a ring with five to seven ring atoms, wherein nitrogen, oxygen or sulfur are the possible hetero atoms, and is typically an unsaturated heterocyclic radical with five to 18 atoms having at least six conjugated π-electrons such as thienyl, benzo[b]thienyl, dibenzo[b,d]thienyl, thianthrenyl, furyl, furfuryl, 2H-pyranyl, benzofuranyl, isobenzofuranyl, dibenzofuranyl, phenoxythienyl, pyrrolyl, imidazolyl, pyrazolyl, pyridyl, bipyridyl, triazinyl, pyrimidinyl, pyrazinyl, pyridazinyl, indolizyl, isoindolyl, indolyl, indazolyl, purinyl, quinolizyl, quinolyl, isoquinolyl, phthalazinyl, naphthyridinyl, quinoxalyl, quinazolyl, cinnolyl, pteridinyl, carbazolyl, carbolinyl, benzotriazolyl, benzoxazolyl, phenanthridinyl, acridinyl, perimidinyl, phenanthrolinyl, phenazinyl, isothiazolyl, phenothiazinyl, isoxazolyl, furazanyl or phenoxazinyl.

20

C₁-C₁₈alkyl in C₁-C₁₈alkylamino and di(C₁-C₁₈alkyl)amino are as defined above. Examples of C₁-C₁₈alkylamino and di(C₁-C₁₈alkyl)amino are dimethylamino, diethylamino, methylethylamino, methylpropylamino, dibutylamino and hydroxyethylmethylamino.

25

Examples of a halogen atom are fluorine, chlorine, bromine and iodine.

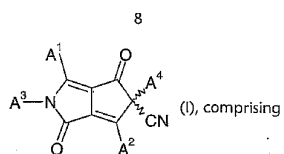
- If the above-mentioned substituents can be substituted, possible substituents are C₁-C₈alkyl, a hydroxyl group, a mercapto group, C₁-C₈alkoxy, C₁-C₈alkylthio, halogen, halo-C₁-C₈alkyl, a cyano group, an aldehyde group, a ketone group, a carboxyl group, an ester group, a carbamoyl group, an amino group, a nitro group, a silyl group or a siloxanyl group,

30

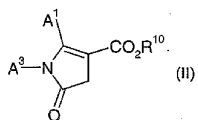
The present application is also directed to a process for the preparation of the fluorescent diketopyrrolopyrrole analogues of the general formula

WO 03/014255

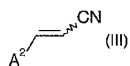
PCT/EP02/08590



reacting a compound of the general formula

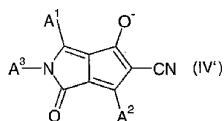


with a compound of the general formula



5

in the presence of a base and
reacting the obtained intermediate of the formula



with a compound of the general formula



10

wherein A¹, A², A³ and A⁴ have the meanings as given above, R¹⁰ is C₁-C₁₈alkyl, in particular C₁-C₄alkyl, aryl, in particular phenyl, or aralkyl, in particular benzyl, which can be substituted one to three times with C₁-C₆alkyl, C₁-C₆alkoxy, or halogen and X is a leaving group.

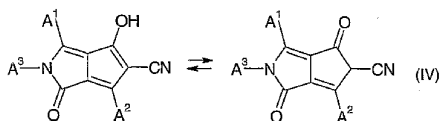
15

Hence, the present invention also relates to diketopyrrolopyrrole analogues of the general formula

WO 03/014255

PCT/EP02/08590

9

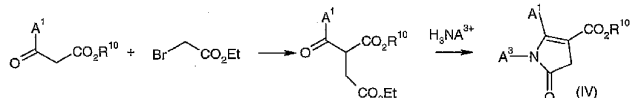


wherein A^1 , A^2 and A^3 have the meanings as given above, which could exist in both tautomeric forms and are intermediates in the process for the preparation of the diketopyrrolopyrrole analogues of the general formula I.

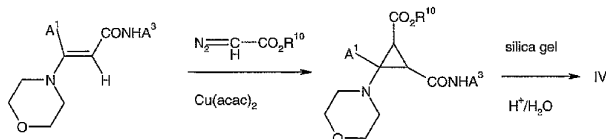
5

The compounds of the formula II are commercially available or can be prepared in analogy to known methods (see, for example, US-A-4,749,795 and US-A-4,778,899), for example by reacting a β -carbonyl ester compound with an α -bromo carboxylic ester in a solvent, like acetone, 1,2-dimethoxyethane or a mixture thereof, in the presence of a base, like potassium carbonate, to obtain a diester which in turn is reacted with A^3NH_3 :

10



wherein A^1 , A^2 and R^{10} have the meanings as given above, wherein A^3 is preferably hydrogen; or by a copper catalyzed decomposition of diazoacetates in the presence of enaminoamides (G. Maas, A. Müller, J. prakt. Chem. 340 (1998) 315-322):



15

wherein A^1 , A^2 and R^{10} have the meanings as given above, wherein A^3 is preferably aryl, in particular phenyl or substituted phenyl.

20

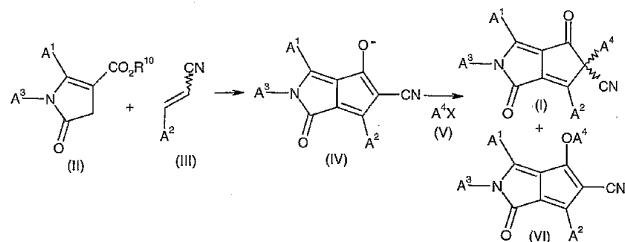
The compounds of the formula III, which are employed as E isomer, Z isomer or a mixture of E and Z isomers, are commercially available or can be prepared in analogy to known methods, for example by adapting a conventional Horner-Wadsworth-Emmons-Reaction (see W.S. Wadsworth, Org. React. 25 (1977) 75).

WO 03/014255

PCT/EP02/08590

10

The process of the present invention can be carried out as two step synthesis or as one-pot synthesis.



wherein A³ in formula I or formula VI is the same as A⁴ if A³ in formula IV is hydrogen.

5

In case of the two step synthesis in a first step the lactam ester of the general formula II is reacted with the cyano compound of formula (III) in the presence of a base, such as sodium ¹amylate, in an organic solvent, such as ¹amyl alcohol, at a temperature of 20 °C to the reflux temperature of the solvent for a time of 0.5 to 48 hours, wherein the reaction conditions can vary depending on the starting materials and the reagents employed.

10

In a second step the obtained intermediate of the general formula (IV) is reacted with an electrophile of the general formula (V) in the presence of a base, such as sodium ¹amylate, in an organic solvent, such as ¹amyl alcohol, at a temperature of 20 °C to the reflux temperature of the solvent for a time of 0.5 to 240 hours to obtain the desired compound of the general formula (I), wherein the reaction conditions can vary depending on the starting materials and the reagents employed.

15

In case of the one pot synthesis the lactam ester of the general formula II is reacted with the cyano compound of formula (III) in the presence of a base, such as sodium ¹amylate, in an organic solvent, such as ¹amyl alcohol, at a temperature of 20 °C to the reflux temperature of the solvent for a time of 0.5 to 48 hours, and the intermediate of the general formula (IV) prepared in situ is directly reacted with the electrophile of the general formula (V) at a temperature of 20 °C to the reflux temperature of the solvent for a time of 0.5 to 240 hours to obtain the desired compound of the general formula (I), wherein the reaction conditions can vary depending on the starting materials and the reagents employed.

20

25

WO 03/014255

PCT/EP02/08590

11

Depending on the electrophile A^4X , the starting materials, the reagents, the solvents and the reaction conditions the compounds of the general formula (I), the compounds of the general formula (VI) or a mixture of the compounds of the general formula (I) and (VI) are obtained by the process of the present invention. If the electrophile is, for example, a soft electrophile, like methyl or ethyl iodide, the compounds of the general formula (I) are the main product, whereas, if the electrophile is a hard electrophile, like methyl or ethyl tosylate, the compounds of the general formula (VI) are the main product.

Consequently, the term "leaving group" means preferably a group which imparts a soft nature to the electrophile, such as iodine, bromine or chlorine.

Compounds of the formula I, wherein A^3 is A^4 , can be prepared by reacting compounds of the formula IV or IV', wherein A^3 is hydrogen, with two equivalents of the electrophile A^4X . Compounds of the formula I, wherein A^3 is different from A^4 , can be prepared by using compounds of the formula II as starting material, wherein A^3 is different from hydrogen, or by using the fact that at first the carbon atom and then the nitrogen atom is attacked by the electrophile A^4X , or the nitrogen atom can be reacted with a protecting group, for example by reacting a compound of the general formula (IV) or (IV') with a base, like lithium diisopropylamide, and a protecting group, like Boc, reacting the obtained product with a first electrophile A^4X , optionally removing the protecting group and reacting the obtained compound with a second electrophile A^3X .

The present invention relates also to the use of the inventive DPP analogues of the general formula I for the preparation of inks for printing inks in printing processes, for flexographic printing, screen printing, packaging printing, security ink printing, intaglio printing or offset printing, for pre-press stages and for textile printing, for office, home applications or graphics applications, such as for paper goods, for example, for ballpoint pens, felt tips, fibre tips, card, wood, (wood) stains, metal, inking pads or inks for impact printing processes (with impact-pressure ink ribbons), for the preparation of colourants for coating materials, for industrial or commercial use, for textile decoration and industrial marking, for roller coatings or powder coatings or for automotive finishes, for high-solids (low-solvent), water-containing or metallic coating materials or for pigmented formulations for aqueous paints, for the preparation of pigmented plastics for coatings, fibers, platters or mold carriers, for the preparation of

WO 03/014255

PCT/EP02/08590

12

- non-impact-printing material for digital printing, for the thermal wax transfer printing process, the ink jet printing process or for the thermal transfer printing process, and also for the preparation of colour filters, especially for visible light in the range from 400 to 700 nm, for liquid-crystal displays (LCDs) or charge combined devices (CCDs) or for the preparation of cosmetics or for the preparation of polymeric ink particles, toners, dye lasers, dry copy toners liquid copy toners, or electrophotographic toners, and electroluminescent devices.
- 10 Illustrative examples of suitable organic materials of high molecular weight which can be coloured with the inventive fluorescent DPP analogues of the general formula I are vinyl polymers, for example polystyrene, poly- α -methylstyrene, poly-p-methylstyrene, poly-p-hydroxystyrene, poly-p-hydroxyphenylstyrene, polymethyl methacrylate and polyacrylamide as well as the corresponding methacrylic compounds, polymethyl maleate, polyacrylonitrile, 15 polymethacrylonitrile, polyvinyl chloride, polyvinyl fluoride, polyvinylidene chloride, polyvinylidene fluoride, polyvinyl acetate, polymethyl vinyl ether and polybutyl vinyl ether; polymers which are derived from maleimide and/or maleic anhydride, such as copolymers of maleic anhydride with styrene; polyvinyl pyrrolidone; ABS; ASA; polyamides; polyimides; polyamidimides; polysulfones; polyether sulfones; polyphenylene oxides; polyurethanes; 20 polyureas; polycarbonates; polyarylenes; polyarylene sulfides; polyepoxides; polyolefins such as polyethylene and polypropylene; polyalkadienes; biopolymers and the derivatives thereof e.g. cellulose, cellulose ethers and esters such as ethylcellulose, nitrocellulose, cellulose acetate and cellulose butyrate, starch, chitin, chitosan, gelatin, zein; natural resins; synthetic resins such as alkyd resins, acrylic resins, phenolic resins, epoxide resins, 25 aminoformaldehyde resins such as urea/formaldehyde resins and melamine/formaldehyde resin; vulcanized rubber; casein; silicone and silicone resins; rubber, chlorinated rubber; and also polymers which are used, for example, as binders in paint systems, such as novolaks which are derived from C₁-C₆-aldehydes such as formaldehyde and acetaldehyde and a binuclear or mononuclear, preferably mononuclear, phenol which, if desired, is substituted by 30 one or two C₁-C₉alkyl groups, one or two halogen atoms or one phenyl ring, such as o-, m- or p-cresol, xylene, p-tert.-butylphenol, o-, m- or p-nonylphenol, p-chlorophenol or p-phenylphenol, or a compound having more than one phenolic group such as resorcinol, bis(4-hydroxyphenyl)methane or 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane; as well as suitable mixtures of said materials.
- 35

WO 03/014255

PCT/EP02/08590

13

Particularly preferred high molecular weight organic materials, in particular for the preparation of a paint system, a printing ink or ink, are, for example, cellulose ethers and esters, e.g. ethylcellulose, nitrocellulose, cellulose acetate and cellulose butyrate, natural resins or synthetic resins (polymerization or condensation resins) such as aminoplasts, in particular urea/formaldehyde and melamine/formaldehyde resins, alkyd resins, phenolic plastics, poly-carbonates, polyolefins, polystyrene, polyvinyl chloride, polyamides, polyurethanes, polyester, ABS, ASA, polyphenylene oxides, vulcanized rubber, casein, silicone and silicone resins as well as their possible mixtures with one another.

10 It is also possible to use high molecular weight organic materials in dissolved form as film formers, for example boiled linseed oil, nitrocellulose, alkyd resins, phenolic resins, melamine/formaldehyde and urea/formaldehyde resins as well as acrylic resins.

Said high molecular weight organic materials may be obtained singly or in admixture, for example in the form of granules, plastic materials, melts or in the form of solutions, in particular for the preparation of spinning solutions, paint systems, coating materials, inks or printing inks.

In a particularly preferred embodiment of this invention, the inventive fluorescent DPP analogues of the general formula I are used for the mass colouration of polyvinyl chloride, polyamides and, especially, polyolefins such as polyethylene and polypropylene as well as for the preparation of paint systems, including powder coatings, inks, printing inks, colour filters and coating colours. Illustrative examples of preferred binders for paint systems are alkyd/melamine resin paints, acryl/melamine resin paints, cellulose acetate/cellulose butyrate paints and two-pack system lacquers based on acrylic resins which are crosslinkable with polyisocyanate.

According to observations made to date, the inventive fluorescent DPP analogues of the general formula I can be added in any desired amount to the material to be coloured, depending on the end use requirements. In the case of high molecular weight organic materials, for example, the fluorescent DPP analogues of the general formula I prepared according to this invention can be used in an amount in the range from 0.01 to 50, preferably from 0.01 to 5% by weight, based on the total weight of the coloured high molecular weight organic material.

35 Hence, another embodiment of the present invention relates to a composition comprising

WO 03/014255

PCT/EP02/08590

14

- (a) 0.01 to 50, preferably 0.01 to 5, particularly preferred 0.01 to 2% by weight, based on the total weight of the coloured high molecular organic material, of a fluorescent DPP analogue of the general formula I according to the present invention, and
- 5 (b) 99.99 to 50, preferably 99.99 to 95, particularly preferred 99.99 to 98% by weight, based on the total weight of the coloured high molecular organic material, of a high molecular organic material, and
- (c) if desired, customary additives such as rheology improvers, dispersants, fillers, paint auxiliaries, siccatives, plasticizers, UV-stabilizers, and/or additional pigments or
- 10 corresponding precursors in effective amounts, such as e.g. from 0 to 50% by weight, based on the total weight of (a) and (b).

To obtain different shades, the inventive fluorescent DPP analogues of the general formula I may advantageously be used in admixture with fillers, transparent and opaque white, coloured and/or black pigments as well as customary lustre pigments in the desired amount.

15 For the preparation of paint systems, coating materials, colour filters, inks and printing inks, the corresponding high molecular weight organic materials, such as binders, synthetic resin dispersions etc. and the inventive fluorescent DPP analogues of the general formula I are usually dispersed or dissolved together, if desired together with customary additives such as

20 dispersants, fillers, paint auxiliaries, siccatives, plasticizers and/or additional pigments or pigment precursors, in a common solvent or mixture of solvents. This can be achieved by dispersing or dissolving the individual components by themselves, or also several components together, and only then bringing all components together, or by adding everything together at once.

25 Hence, a further embodiment of the present invention relates to a method of using the inventive fluorescent DPP analogues of the general formula I for the preparation of dispersions and the corresponding dispersions, and paint systems, coating materials, colour fillers, inks and printing inks comprising the inventive fluorescent DPP analogues of the

30 general formula I.

A particularly preferred embodiment relates to the use of the inventive DPPs I for the preparation of fluorescent tracers for e.g. leak detection of fluids such as lubricants, cooling systems etc., as well as to fluorescent tracers or lubricants comprising the inventive DPP

35 analogues of the general formula I. Usually, such lubricant compositions, e.g. for a refrigerant, comprise an oil selected from the group consisting of naphthalenic oils, paraffinic

WO 03/014255

PCT/EP02/08590

15

oils, alkylated benzene oils, polyalkyl silicate oils, polyglycols, esters, polyether polyols, polyvinyl ethers, polycarbonates, fluorinated silicones, perfluoroethers, aromatic compounds with fluoroalkyloxy or fluoroalkylthio substituents. The amount of the inventive DPP analogue of the general formula I in the lubricant is chosen generally in an amount of from 100 to 1000 ppm. If the inventive compound I is water-soluble, it could be used as tracer in water as well.

A particular embodiment of this invention concerns ink jet inks comprising the inventive fluorescent DPP analogues of the general formula I.

- 10 For the colouring of high molecular weight organic material, the inventive DPP analogues of the general formula I, optionally in the form of masterbatches, usually are mixed with the high molecular weight organic materials using roll mills, mixing apparatus or grinding apparatus. Generally, the pigmented material is subsequently brought into the desired final form by conventional processes, such as calendering, compression molding, extrusion,
- 15 spreading, casting or injection molding. In order to prepare non-rigid moldings or to reduce their brittleness it is often desired to incorporate so-called plasticizers into the high molecular weight organic materials prior to forming. Examples of compounds which can be used as such plasticizers are esters of phosphoric acid, phthalic acid or sebacic acid. The plasticizers can be added before or after the incorporation of the inventive DPP analogues of the general
- 20 formula I into the polymers. It is also possible, in order to achieve different hues, to add fillers or other colouring constituents such as white, colour or black pigments in desired amounts to the high molecular weight organic materials in addition to the inventive DPP analogues of the general formula I.
- 25 For colouring lacquers, coating materials and printing inks the high molecular weight organic materials and the inventive DPP analogues of the general formula I, alone or together with additives, such as fillers, other pigments, siccatives or plasticizers, are generally dissolved or dispersed in a common organic solvent or solvent mixture. In this case it is possible to adopt a procedure whereby the individual components are dispersed or dissolved individually or
- 30 else two or more are dispersed or dissolved together and only then are all of the components combined.

The present invention additionally relates to inks comprising a colouristically effective amount of the inventive DPP analogue of the general formula I.

35

WO 03/014255

PCT/EP02/08590

16

Processes for producing inks especially for ink jet printing are generally known and are described for example in US 5,106,412.

5 When mixing a DPP analogue of the general formula I with polymeric dispersants it is preferred to use a water-dilutable organic solvent.

10 The weight ratio of the pigment dispersion to the ink in general is chosen in the range of from 0.001 to 75% by weight, preferably from 0.01 to 50% by weight, based on the overall weight of the ink.

The preparation and use of colour filters or colour-pigmented high molecular weight organic materials are well-known in the art and described e.g. in Displays 14/2, 1151 (1993), EP-A-784085, or GB-A-2,310,072.

15 The colour filters can be coated for example using inks, especially printing inks, which can comprise the inventive DPPs of the general formula I or can be prepared for example by mixing a DPP analogue of the general formula I with chemically, thermally or photolytically structurable high molecular weight organic material (so-called resist). The subsequent preparation can be carried out, for example, in analogy to EP-A-654 711 by application to a substrate, such as a LCD, subsequent photostructuring and development.

20 The present invention relates, moreover, to toners comprising a DPP analogue of the general formula I or a high molecular weight organic material coloured with a DPP analogue of the general formula I in a colouristically effective amount.

25 In a particular embodiment of the process of the invention, toners, coating materials, inks or coloured plastics are prepared by processing masterbatches of toners, coating materials, inks or coloured plastics in roll mills, mixing apparatus or grinding apparatus.

30 The present invention additionally relates to colourants, coloured plastics, polymeric ink particles, or non-impact-printing material comprising an inventive DPP analogue of the general formula I or a high molecular weight organic material coloured with a DPP analogue of the general formula I in a colouristically effective amount.

35 A colouristically effective amount of the pigment dispersion according to this invention comprising an inventive DPP I denotes in general from 0.0001 to 99.99% by weight,

WO 03/014255

PCT/EP02/08590

17

preferably from 0.001 to 50% by weight and, with particular preference, from 0.01 to 5 % by weight, based on the overall weight of the material pigmented therewith.

Further, the inventive compounds I can be used for textile application and for the dyeing of paper.

The following examples illustrate various embodiments of the invention, but the scope of the invention is not limited thereto.

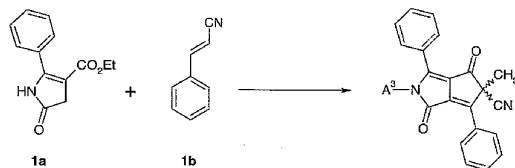
10

Examples

¹H NMR spectra were obtained at 300 MHz for solutions in d₆-dimethyl sulfoxide. Chemical shifts (δ) are expressed relative to Si(CH₃)₄ and coupling constants (J) in Hz.

15 Example 1

5-Cyano-N,5-dimethyl-3,6-diphenyl-cyclopentadienopyrrole-1,4-dione **1d**



1d [A³ = CH₃ (Example 1)]

10 [A³ = H (Example 10)]

- 20 To 2-methyl-2-butanol (300 ml) is added sodium (10.10 g, 0.439 mol) with stirring under nitrogen and the mixture is heated to reflux (105-110 °C) until all the sodium is dissolved. The mixture is cooled to 80 °C then compounds **1a** (51.0 g, 0.221 mol) and **1b** (31.4 g, 0.249 mol) are added. The mixture is heated to reflux for 16 h, then cooled slowly to room temperature. Methyl iodide (626.60 g, 4.42 mol) is added and the mixture is heated to 40 °C
- 25 for 66 h. The mixture is cooled to room temperature and acidified slowly with dilute hydrochloric acid. The organic extracts are washed with water, dried (MgSO₄) and concentrated. Flash chromatography on silica gel H (Fluka, 5-40 μm particle size) eluted with hexane/ethyl acetate yields the fluorescent orange solid **1d**. Yield 3.11 g, 4 %, m.p. (as determined by differential scanning calorimetry) 199-200 °C. δ_H 1.87 (3H, s, CCH₃), 3.32

WO 03/014255

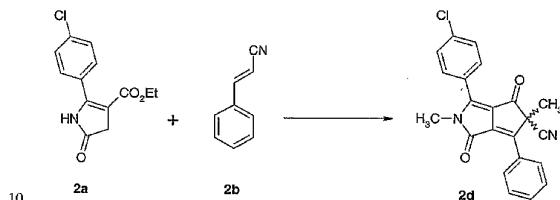
PCT/EP02/08590

18

(3H, s, NCH₃), 7.61-7.64 (6H, m, *m/p*-Ar-H), 7.83-7.87 (2H, m, *o*-Ar-H adjacent to N-CH₃), 8.50-8.53 (2H, *o*-Ar-H adjacent to CCH₃), ν/cm^{-1} 2195 (C≡N), 1694 (C=O), 1655 (C=O).

Elemental analysis:

	C	H	N
5 calculated	77.6 %	4.7 %	8.2 %
observed	77.3 %	4.6 %	7.9 %

Example 23-(4'-Chlorophenyl)-5-cyano-N,5-dimethyl-6-phenyl-cyclopenta[*c*]pyrrole-1,4-dione 2d

To 2-methyl-2-butanol (300 ml) is added sodium (9.2 g, 0.400 mol) with stirring under nitrogen and the mixture is heated to reflux (105-110 °C) until all the sodium is dissolved. The mixture is cooled to 80 °C then compounds **2a** (35.44 g, 0.133 mol) and **2b** (17.22 g, 0.133 mol) are added. The mixture is heated to reflux for 16 h, then cooled slowly to room temperature. Methyl iodide (77.6 g, 0.547 mol) is added and the mixture is heated to 40 °C for 66 h. The mixture is cooled to room temperature and acidified slowly with dilute hydrochloric acid. The organic extracts are washed with water, dried (MgSO₄) and concentrated. Flash chromatography on silica gel H (Fluka, 5-40 μm particle size) eluted with hexane / ethyl acetate yields the fluorescent orange solid **2d** (yield 6.49 g, 17 %).

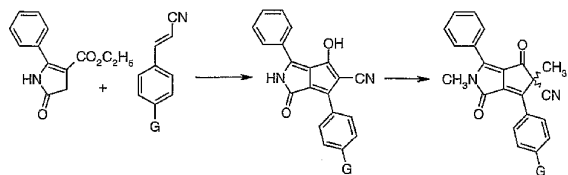
20

Elemental analysis:	C	H	N	Cl
calculated	70.5 %	4.0 %	7.5 %	9.5 %
observed	67.8 %	5.1 %	6.4 %	8.4 %

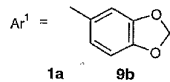
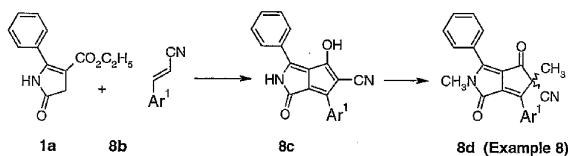
WO 03/014255

PCT/EP02/08590

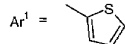
19



	1a	3b (G = CH₃)	3c (G = CH₃)	3d (G = CH₃) (Example 3)
	1a	4b (G = Cl)	4c (G = Cl)	4d (G = Cl) (Example 4)
5	1a	5b (G = N(CH₃)₂)	5c (G = N(CH₃)₂)	5d (G = N(CH₃)₂) (Example 5)
	1a	6b (G = OCH₃)	6c (G = OCH₃)	6d (G = OCH₃) (Example 6)
	1a	7b (G = F)	7c (G = F)	7d (G = F) (Example 7)



10		9c	9d (Example 9)
----	--	-----------	-----------------------

**Example 3****5-Cyano-4-hydroxy-3-phenyl-6-(4-tolyl)-2H-cyclopentadipyrrol-1-one 3c**

- 15 To pre-dried *t*-amyl alcohol (150 ml) was added sodium (1.72 g, 0.0748 mol) with stirring under nitrogen and the mixture was heated to reflux (105-110 °C) until all the sodium dissolved. The lactam ester **1a** (4.85 g, 0.0210 mol) was added, then nitrile **3b** (3.0 g, 0.0210 mol) was added portionwise over 30 min during which time a dark red solution formed. Stirring was continued for 2 h at reflux, then for 15 h at 25 °C and the solution was added to
- 20 an ice-cooled mixture of water (70 ml), methanol (10 ml) and concentrated hydrochloric acid (7.5 ml). The dark red solid was filtered off, washed with water then methanol and dried *in vacuo*. Yield 2.22 g (32 %). (Found: C, 77.5; H, 4.4; N, 8.6. C₂₁H₁₄N₂O₂ requires C, 77.3; H,

WO 03/014255

PCT/EP02/08590

20

4.3; N, 8.6 %). ν/cm^{-1} 3114 (weak, N-H or O-H), 2209 (C=N), 1668 (C=O). δ_{H} (DMSO- d_6) 2.37 (3H, s, CH_3), 7.31 (2H, d, $J = 8.2$, H-3' and -5'), 7.55-7.57 (3H, m, H-3'', -4'' and -5''), 8.15 (2H, dd, J 1.9 and 8.0, H-2' and -6'), 8.29-8.32 (2H, m, H-2'' and -6''), 11.04 (1H, s, NH).

In a manner similar to Example 3 the compounds **4c**, **5c**, **6c**, **7c**, **8c** and **9c** listed in the

5 following table were obtained:

Example	Compound	Yield [%]	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, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 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, <i>o</i> -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_6H_4), 7.5 (1H, Br s, OH), 7.55-7.70 (3H, m, <i>m/p</i> -PhH), 8.51 (2H, d, J 10.0, <i>o</i> -PhH), 8.51 [4H, coincident <i>o</i> -Ph (m) and Ar-H-2 and -6 in 4- FC_6H_4 (dd, J 9.0 and 5.6)], 10.73 (1H, s, NH)
8	8c		296-298	6.21 (3H, s, CH_2O_2), 7.14 (1H, d, J 8.2, H-5'), 7.58-7.66 (4H, m, <i>m</i> - and <i>p</i> -Ph-H and 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, <i>o</i> -Ph-H), 10.80 (1H, s, NH)
9	9c		285-287	7.40 (1H, dd, J 5.0 and 3.8, Th-H-4), 7.45-7.80 (3H, <i>m</i> - and <i>p</i> -Ph-H), 7.97 (1H, d, J 4.6, Th-H-5), 8.2-8.6 (2H, br, <i>o</i> -Ph-H), 8.74 (1H, d, J 3.7, Th-H-3), 11.13 (1H, s, NH)

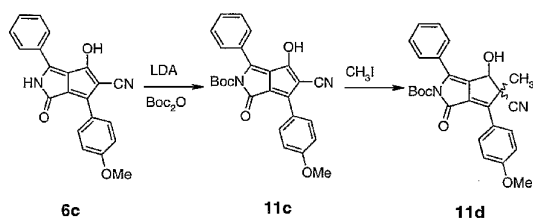
WO 03/014255

PCT/EP02/08590

21

Example 10**5-Cyano-5-methyl-3,6-diphenyl-cyclopentadienopyrrole-1,4-dione 10**

Example 1 was repeated, except that after the addition of methyl iodide heating was continued at 40 °C for 1 h. After recrystallisation from a propan-2-ol/ tetrahydrofuran mixture 0.76 g (27 %) of a fluorescent orange solid were obtained; m.p. 299-301 °C. (Found: C, 77.3; H, 4.4; N, 8.4 %. $C_{21}H_{14}N_2O_2$ requires 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, CH_3), 7.57-7.65 (6H, m, *m/p*-Ar-H), 8.41-8.51 (4H, m, *o*-Ar-H), 12.22 (1H, s, NH) with trace impurity at 3.32 (<<1H, s, NCH_3). m/z 326 (M^+ , 100 %) with trace amount of product at 340.

Example 11**2-t-Butoxycarbonyl-5-cyano-4-hydroxy-3-(4'-methoxyphenyl)-6-phenyl-cyclopentadienopyrrol-1-one 11c**

A solution of *n*-butyllithium in hexanes (1M, 1.0 ml, 0.0025 mol) was added with stirring, under nitrogen, to a flask charged with tetrahydrofuran (25ml) and diisopropylamine (0.42 g, 0.0042 mol) and stirring continued for 1.5 h. The solution was cooled to -78 °C, then added dropwise to a mixture of derivative **6c** and tetrahydrofuran (20 ml) at -78 °C under nitrogen. This purple coloured solution was stirred at -78 °C for 30 min., then Boc_2O (0.41 g, 0.0018 mol) was added in tetrahydrofuran (1.5 ml). The mixture was left to warm to 25 °C during 1 h then heated to reflux (65 °C) for 45 min. Further Boc_2O (0.71 g, 0.0033 mol) then DMAP (0.09 g, 0.0007 mol) were added and stirring continued for 20 h. Saturated aqueous ammonium chloride solution (6ml) was then added, the mixture acidified to pH 6-7 with 10 % hydrochloric acid, extracted with diethyl ether, dried over sodium sulfate then concentrated to dryness. Flash chromatography on silica gel H eluted with petrol / ethyl acetate (1:1), then methanol yielded a purple solid, which was dried *in vacuo*. Yield 0.16 g (28%). The product decomposed without melting. δ_H (200MHz, $DMSO-d_6$), 1.25 [9H, s, $O(CH_2)_3$], 3.83 (3H, s,

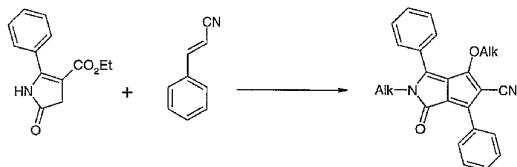
WO 03/014255

PCT/EP02/08590

22

OCH₃), 7.01-7.06 (2H, m, Ar-H), 7.37-7.49 (3H, m, Ar-H), 7.62-7.68 (2H, m, Ar-H), 8.33-8.38 (2H, m, Ar-H). ν /cm⁻¹ 2190 (C≡N), 1716 (C=O), 1644, 1606.

The intermediates **3c**, **4c**, **5c**, **6c**, **7c**, **8c** and **9c** could be easily converted to the inventive compounds **3d**, **4d**, **5d**, **6d**, **7d**, **8d** and **9d** by reacting them with sodium ^tamyl alcoholate/^tamyl alcohol and methyl iodide.



Example 12 **1a** **1b** **12 (Alk = CH₃)**
 10 Example 13 **1a** **1b** **13 (Alk = C₂H₅)**

Example 12**5-Cyano-4-methoxy-N-methyl-3,6-diphenylcyclopentacypyrrol-1-one 12**

To pre-dried ^tamyl alcohol (50 ml) was added sodium (1.22 g, 0.0531 mol) with stirring under nitrogen and the mixture was heated to reflux (105-110 °C) until all the sodium dissolved. The lactam ester **1a** (4.0 g, 0.0173 mol) then cinnamionitrile **1b** (4.46 g, 0.0345 mol) were added and heating to reflux continued for 4.5 h during which time a purple-red coloured solution developed. The mixture was cooled to 25 °C, then methyl tosylate (25.22 g, 0.1354 mol) was added. Heating to reflux was continued for 1 h. The mixture was cooled, added to water (100 ml), extracted with ethyl acetate, dried (Na₂SO₄) then concentrated. The residue obtained was dissolved in sodium ethoxide/ethanol solution overnight and reprecipitated by addition to water and acidification with concentrated hydrochloric acid dropwise. Recrystallisation from propan-2-ol / tetrahydrofuran yielded a red-orange solid (1.22 g, 21 %); m.p. 210-212 °C. (Found: C, 77.3; H, 4.7; N, 8.2. C₂₂H₁₆N₂O₂ requires C, 77.6; H, 4.7, N, 8.2 %). δ _H 3.18 (3H, s, NCH₃), 4.21 (3H, s, OCH₃), 7.43-7.66 (8H, m, Ar-H), 8.22 (2H, d, J 8.6, Ar-H). ν /cm⁻¹ 2197 (C≡N), 1703 (C=O), 1677.

Example 13**5-Cyano-4-ethoxy-N-ethyl-3,6-diphenylcyclopentacypyrrol-1-one 13**

WO 03/014255

PCT/EP02/08590

23

Example 12 was repeated except that ethyl tosylate was used instead of methyl tosylate. 3.07 g (13 %) of a red-orange product were obtained; m.p. 200-202 °C. (Found: C, 78.0; H, 5.2; N, 7.8 %. $C_{28}H_{20}N_2O_2$ requires 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), 4.65 (2H, q, $OCCH_2CH_3$), 7.42-7.67 (8H, m, Ar-H), 8.22 (2H, dd, J 2.2 and 8.2, o-Ar-H).

Example 14

5-Cyano-4-methoxy-6-(*p*-methoxyphenyl)-*N*-methyl-3-phenylcyclopent[*c*]pyrrol-1-one 13

10 Example 12 was repeated except that **6b** was used instead of **1b**. Yield 24 %; m.p. 253-255 °C. (Found: C, 74.7; H, 4.9; N, 7.7 %. $C_{23}H_{18}N_2O_3$ requires 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, H-3 and -5 in 4-MeOC₆H₄), 7.54-7.62 (5H, m, Ph-H), 8.33 (2H, d, J 8.8, H-2 and -6 in 4-MeOC₆H₄).

15

Example 15

1.0 g of the DPP analogue **1d** or **2d** was mixed with 63.0 g of polyvinyl chloride, 3.0 g of epoxidized soya oil, 2.0 g of barium/cadmium thermal stabilizer and 32.0 g of dioctyl phthalate, and the mixture was processed on a roller mill at 160 °C for 8 minutes to give a thin sheet. The PVC sheet thus produced is characterized by its very strong fluorescent yellow-orange colour.

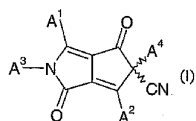
20

WO 03/014255

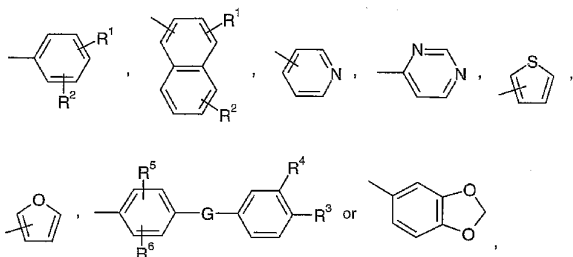
PCT/EP02/08590

24
Claims

1. A fluorescent diketopyrrolopyrrole analogue of the general formula

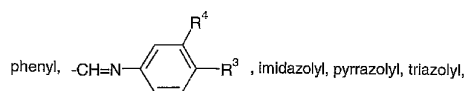


- 5 wherein
- A^1
- and
- A^2
- are
- C_1
-
- C_{18}
- alkyl,
- C_2
-
- C_{18}
- alkenyl,
- C_2
-
- C_{18}
- alkynyl,
- C_5
-
- C_9
- cycloalkyl,
- C_5
-
- C_9
- cycloalkenyl, aryl or heteroaryl, in particular radicals of the formula



wherein

- 10
- R^1
- and
- R^2
- are independently of each other hydrogen, halogen,
- C_1
-
- C_{18}
- alkyl,
- C_1
-
- C_{18}
- alkoxy,
- C_1
-
- C_{18}
- alkylmercapto, amino,
- C_1
-
- C_{18}
- alkylamino, di(
- C_1
-
- C_{18}
- alkyl)amino,
- C_1
-
- C_{18}
- alkoxycarbonyl,
- C_1
-
- C_{18}
- alkylaminocarbonyl, -CN, -NO
- ₂
- , trifluoromethyl,
- C_5
-
- C_9
- cycloalkyl, -CH=N-(
- C_1
-
- C_{18}
- alkyl),



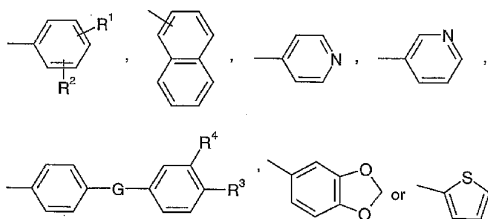
- 15 piperazinyl, pyrrolyl, oxazolyl, benzoxazolyl, benzothiazolyl, benzimidazolyl, morpholinyl, piperidinyl or pyrrolidinyl,
-
- G is -CH
- ₂
- , -CH(CH
- ₃
-)-, -C(CH
- ₃
-)
- ₂
- , -CH=N-, -N=N-, -O-, -S-, -SO-, -SO
- ₂
- , -CONH- or -NR
- ⁷
- .

WO 03/014255

PCT/EP02/08590

25

- R^3 and R^4 are independently of each other hydrogen, halogen, C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_8 alkoxy or $-CN$, R^5 and R^6 are independently of each other hydrogen, halogen or C_1 - C_6 alkyl, and R^7 is hydrogen or C_1 - C_6 alkyl,
- 5 A^3 and A^4 are independently of each other C_1 - C_{18} alkyl, Ar^3 , $-CR^{30}R^{31}-(CH_2)_m-Ar^3$, or $Y-R^{32}$, wherein R^{30} and R^{31} independently of each other stand for hydrogen or C_1 - C_3 alkyl, or phenyl which can be substituted up to three times with C_1 - C_3 alkyl, Ar^3 stands for aryl, in particular phenyl or 1- or 2-naphthyl, C_6 - C_8 cycloalkyl, in particular cyclohexyl, or heteroaryl, which can be substituted one to three times with C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_8 alkoxy, halogen or phenyl, which can be substituted with C_1 - C_6 alkyl or C_1 - C_8 alkoxy one to three times, and m stands for 0, 1, 2, 3 or 4, Y is $-C(O)-$ or $-SO_2-$ and R^{32} is C_1 - C_{18} alkyl, Ar^3 , or aralkyl and A^3 can additionally be hydrogen, C_1 - C_8 alkyloxycarbonyl, such as tert-butoxycarbonyl, or aralkyloxycarbonyl, such as benzyloxycarbonyl.
- 10
- 15 2. The diketopyrrolopyrrole analogue according to claim 1, wherein A^1 and A^2 are radicals of the formula



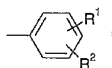
- 20 wherein R^1 and R^2 are independently of each other hydrogen, fluoro, chloro, bromo, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_8 alkoxy, amino, C_1 - C_6 alkylamino, $di(C_1-C_6alkyl)amino$, phenyl or CN , G is $-O-$, $-NR^7-$, $-N=N-$ or $-SO_2-$, R^3 and R^4 are hydrogen, and R^7 is hydrogen, methyl or ethyl.
- 25

3. The diketopyrrolopyrrole analogue according to claim 1, wherein A^1 and A^2 are radicals of the formula

WO 03/014255

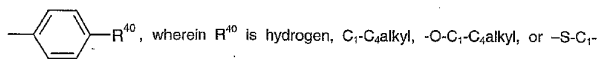
PCT/EP02/08590

26



wherein R^1 and R^2 are independently of each other hydrogen, methyl, tert-butyl, fluoro, chloro, bromo, dimethylamino, phenyl or CN.

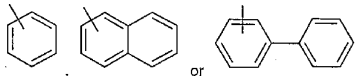
- 5 4. The diketopyrrolopyrrole analogue according to any of claims 1 to 3, wherein A^3 is C_1 - C_6 alkyl such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec.-butyl, isobutyl, tert.-butyl, n-pentyl, 2-pentyl, 3-pentyl, 2,2-dimethyl-propyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl and 2-ethylhexyl, $Y-R^{32}$ wherein Y is $-C(O)-$ and R^{32} is



wherein R^{40} is hydrogen, C_1 - C_4 alkyl, $-O-C_1$ - C_4 alkyl, or $-S-C_1$ - C_4 alkyl,

10

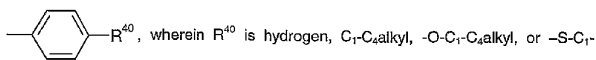
$-(CH_2)_m-Ar$ wherein m is 0 or 1 and Ar is a group of the formula



which can be substituted one to three times with C_1 - C_2 alkyl, C_1 - C_2 alkoxy, halogen or phenyl, and hydrogen.

15

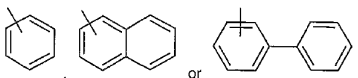
5. The diketopyrrolopyrrole analogue according to any of claims 1 to 6, wherein A^4 is C_1 - C_6 alkyl such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec.-butyl, isobutyl, tert.-butyl, n-pentyl, 2-pentyl, 3-pentyl, 2,2-dimethyl-propyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl and 2-ethylhexyl, $Y-R^{32}$ wherein Y is $-C(O)-$ and R^{32} is



C_4 alkyl and

20

$-(CH_2)_m-Ar$ wherein m is 0 or 1 and Ar is a group of the formula



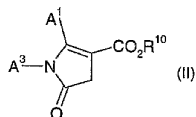
WO 03/014255

PCT/EP02/08590

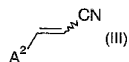
27

which can be substituted one to three times with C₁-C₈alkyl, C₁-C₈alkoxy, halogen or phenyl.

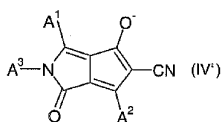
6. A process for the preparation of the fluorescent diketopyrrolopyrrole analogue of the general formula I according to claim 1, comprising
 5 reacting a compound of the general formula



with a compound of the general formula



- 10 in the presence of a base and reacting the obtained intermediate of the formula



with a compound of the general formula



- 15 wherein A¹, A², A³ and A⁴ have the meanings as given in claim 1, R¹⁰ is C₁-C₁₆alkyl, aryl, in particular phenyl, or aralkyl, in particular benzyl, which can be substituted one to three times with C₁-C₈alkyl, C₁-C₈alkoxy or halogen, and X is a leaving group.

7. A composition comprising
 20 (a) 0.01 to 50% by weight, based on the total weight of the coloured high molecular weight organic material, of the diketopyrrolopyrrole analogue of formula I according to any of claims 1 to 5, and
 (b) 99.99 to 50% by weight, based on the total weight of the coloured high molecular weight organic material, of a high molecular organic material, and

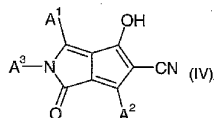
WO 03/014255

PCT/EP02/08590

28

(c) optionally, customary additives in effective amounts.

8. A method of colouring a high molecular weight organic material by incorporating therein a diketopyrrolopyrrole analogue of formula I according to any of claims 1 to 5.
- 5
9. Use of the diketopyrrolopyrrole analogues of formula I according to any of claims 1 to 5 for the preparation of inks, colourants, pigmented plastics for coatings, non-impact-printing material, colour filters, cosmetics, polymeric ink particles, toners, dye lasers and electroluminescent devices, or as fluorescent markers for immunoassays and fluorescent tracers for leak detection of fluids.
- 10
10. A diketopyrrolopyrrole analogue of the general formula



wherein A¹, A² and A³ have the meanings as given in claim 1.

15

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 02/08590
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09K11/06 C07D487/04 C08K5/3415 C09B57/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09K C07D C08K C09B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 087 005 A (CIBA SC HOLDING AG) 28 March 2001 (2001-03-28) the whole document	1-10
A	WO 98 25927 A (CIBA GEIGY AG) 18 June 1998 (1998-06-18) claims 1-9,13-15; examples 36-40	1-10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 122 (P-1184), 26 March 1991 (1991-03-26) & JP 03 011357 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 18 January 1991 (1991-01-18) abstract	1-10
A	US 5 616 725 A (HAO ZHIMIN ET AL) 1 April 1997 (1997-04-01) the whole document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to underscore the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
23 October 2002	30/10/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lehnert, A	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No. PCT/EP 02/08590	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
EP 1087005	A	28-03-2001	EP 1087005 A1	28-03-2001	
			JP 2001097975 A	10-04-2001	
WO 9825927	A	18-06-1998	AU 5752098 A	03-07-1998	
			DE 69704084 D1	22-03-2001	
			DE 69704084 T2	07-06-2001	
			WO 9825927 A1	18-06-1998	
			EP 0944632 A1	29-09-1999	
			JP 2001505887 T	08-05-2001	
			TW 442556 B	23-06-2001	
			US 5969154 A	19-10-1999	
JP 03011357	A	18-01-1997	NONE		
US 5616725	A	01-04-1997	CA 2117865 A1	14-04-1995	
			DE 59409351 D1	21-06-2000	
			EP 0648770 A2	19-04-1995	
			JP 7188234 A	25-07-1995	
			US 5484943 A	16-01-1996	
			CA 2152744 A1	30-12-1995	
			DE 59506761 D1	14-10-1999	
			EP 0690057 A1	03-01-1996	
			JP 8027391 A	30-01-1996	
			US 5591865 A	07-01-1997	
			CA 2152745 A1	30-12-1995	
			DE 59506763 D1	14-10-1999	
			EP 0690058 A1	03-01-1996	
			JP 8048908 A	20-02-1996	
			US 5650520 A	22-07-1997	
			CA 2152748 A1	30-12-1995	
			DE 59506764 D1	14-10-1999	
			EP 0690059 A1	03-01-1996	
			JP 8020731 A	23-01-1996	
			US 5646299 A	08-07-1997	

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 B 67/20	C 0 9 B 67/20	A 4 C 2 0 4
C 0 9 D 7/12	C 0 9 D 7/12	4 H 0 5 6
C 0 9 D 11/00	C 0 9 D 11/00	4 J 0 3 8
C 0 9 D 201/00	C 0 9 D 201/00	4 J 0 3 9
C 0 9 K 11/06	C 0 9 K 11/06	6 4 5
G 0 1 N 33/533	G 0 1 N 33/533	
G 0 2 B 5/22	G 0 2 B 5/22	
H 0 5 B 33/14	H 0 5 B 33/14	B
// G 0 1 N 21/78	G 0 1 N 21/78	C

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, N O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 モートン, コリン

スイス国、4 0 5 7 パーゼル、ブライスアッカーシュトラッセ 3 0

(72) 発明者 スミス, デービッド・マクドナルド

イギリス国、ファイフ ケイワイ 1 6 8 ディーキュー、セント・アンドリュース、キリーモント・ロード 7 5

(72) 発明者 イクバル, アブール

スイス国、ツェーハー - 1 7 3 2 アルコンスィル、ラ・ドゥイ 2 0 2

F ターム(参考) 2G054 AA06 AB04 BB08 CA21 CE02 EA03 GA04 GB02
 2H048 CA04
 3K007 DB03
 4C063 AA01 BB01 CC81 CC92 DD08 EE10
 4C083 AC841 AC851 AC861 BB24 CC01 CC02 FF01
 4C204 BB05 BB09 CB06 DB30 EB02 FB01 FB03 FB27 GB25 GB26
 GB28
 4H056 DD03 EA13 FA01
 4J038 BA081 CG001 DA031 DA141 DA161 DD121 JB26 JB31 JB34 JB37
 JC18 KA18 NA01 NA19
 4J039 AB02 AB04 AB07 AD01 AD03 AD05 AD09 AD15 AE02 AE03
 AE04 AE06 AE07 AE08 AE11 BC12 BC16 BC20 BC31 BC33
 BC44 BC50 BC51 BC52 BC53 BC54 BC55 BC65 BC66 BC68
 BC69 BC72 BC73 BC74 BC75 BC76 BC77 BC78 BC79 BE02
 EA28 FA03 FA05 GA02 GA03 GA09 GA10 GA13 GA24 GA26
 GA27

【要約の続き】

ルコキシカルボニル、又はベンジルオキシカルボニルのようなアラルキルオキシカルボニルであることができる}の蛍光性ジケトピロロピロール類似体、それらの製造方法、ならびにインク、着色剤、コーティング用の着色プラスチック、ノンインパクト方式の印刷材料、カラーフィルター、化粧品、重合体インク粒子、トナー、染料レーザー及びエレクトロルミネセント素子の製造のための、又は免疫アッセイ用の蛍光マーカー及び流体の漏れ検出用蛍光トレーサーとしての、それらの使用に関する。一般式 I のジケトピロロピロール類似体は、高い固体蛍光性を示す。

专利名称(译)	荧光二酮吡咯并吡咯类似物		
公开(公告)号	JP2004537638A	公开(公告)日	2004-12-16
申请号	JP2003519189	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)	汽巴精化控股集团		
[标]发明人	モートンコリン スミスデービッドマクドナルド イクバルアブール		
发明人	モートン,コリン スミス,デービッド・マクドナルド イクバル,アブール		
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 A61K7/02 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 C07D239/96 C09B57/004 C09K2211/1011 C09K2211/1029		
FI分类号	C09B57/00.Y A61K7/02.K C07D209/52 C07D405/04 C07D409/04 C09B67/20.A C09D7/12 C09D11/00 C09D201/00 C09K11/06.645 G01N33/533 G02B5/22 H05B33/14.B G01N21/78.C		
F-TERM分类号	2G054/AA06 2G054/AB04 2G054/BB08 2G054/CA21 2G054/CE02 2G054/EA03 2G054/GA04 2G054 /GB02 2H048/CA04 3K007/DB03 4C063/AA01 4C063/BB01 4C063/CC81 4C063/CC92 4C063/DD08 4C063/EE10 4C083/AC841 4C083/AC851 4C083/AC861 4C083/BB24 4C083/CC01 4C083/CC02 4C083/FF01 4C204/BB05 4C204/BB09 4C204/CB06 4C204/DB30 4C204/EB02 4C204/FB01 4C204 /FB03 4C204/FB27 4C204/GB25 4C204/GB26 4C204/GB28 4H056/DD03 4H056/EA13 4H056/FA01 4J038/BA081 4J038/CG001 4J038/DA031 4J038/DA141 4J038/DA161 4J038/DD121 4J038/JB26 4J038/JB31 4J038/JB34 4J038/JB37 4J038/JC18 4J038/KA18 4J038/NA01 4J038/NA19 4J039/AB02 4J039/AB04 4J039/AB07 4J039/AD01 4J039/AD03 4J039/AD05 4J039/AD09 4J039/AD15 4J039/AE02 4J039/AE03 4J039/AE04 4J039/AE06 4J039/AE07 4J039/AE08 4J039/AE11 4J039/BC12 4J039/BC16 4J039/BC20 4J039/BC31 4J039/BC33 4J039/BC44 4J039/BC50 4J039/BC51 4J039/BC52 4J039 /BC53 4J039/BC54 4J039/BC55 4J039/BC65 4J039/BC66 4J039/BC68 4J039/BC69 4J039/BC72 4J039/BC73 4J039/BC74 4J039/BC75 4J039/BC76 4J039/BC77 4J039/BC78 4J039/BC79 4J039/BE02 4J039/EA28 4J039/FA03 4J039/FA05 4J039/GA02 4J039/GA03 4J039/GA09 4J039/GA10 4J039 /GA13 4J039/GA24 4J039/GA26 4J039/GA27		
代理人(译)	津国 肇 筱田文雄 田畑幸四郎		
优先权	2001810773 2001-08-10 EP 2001811225 2001-12-13 EP		
其他公开文献	JP2004537638A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供通式(1)(其中A1和A2是C1至C18烷基, C2到C18烯基, C2到C18炔基, C5到C8环烷基, C5到C8环烯基, 芳基或杂芳基, 而A3和A4彼此独立地是C1到C18烷基, Ar3, -CR30R31-(CH2)m-Ar3或YR32[其中R30和R31独立地是氢或C1到C4烷基或可以被C1到C3烷基取代的苯基最多3次 Ar3是芳基(尤其是苯基或1-或2-萘基), C5到C

8 环烷基 (尤其是 Rohexyl) 或杂芳基 (C 1 到 C 8 烷基, C 1 到 C 8 烷氧基, 卤素或 C 1 到 C 8 烷基或 C 1 到 C 8 烷氧基, 1 至 3 可以被取代一次至 3 次的苯基), m 表示 0、1、2、3 或 4; Y 为 -C (O) - 或 SO₂ -, 并且 R₃₂ 是 C 1 到 C 18 烷基, Ar₃ > 或芳烷基], 并且 A₃ 另外是氢, C 1 到 C 8, 例如叔丁氧羰基。可以是烷氧羰基或芳烷氧羰基, 例如苄氧羰基} 荧光二酮吡咯并吡咯类似物, 其制备方法以及油墨, 着色剂, 涂料 荧光标记和流体泄漏检测荧光染料, 无损印刷材料, 滤色器, 化妆品, 聚合物油墨颗粒, 调色剂, 用于生产激光和电致发光器件或用于免疫测定的染料 关于将它们用作示踪剂。 通式 I 的二酮吡咯并吡咯类似物显示出高固态荧光。

