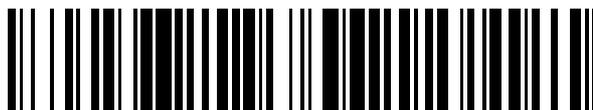


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 936**

51 Int. Cl.:
C07D 471/06 (2006.01)
C09B 5/62 (2006.01)
C07D 221/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07821820 .3**
96 Fecha de presentación: **25.10.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2089390**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.08.2009**

54 Título: **DIIMIDAS DE ÁCIDOS HEPTARILEN Y OCTARILENTETRACARBOXÍLICO Y SU PRODUCCIÓN.**

30 Prioridad:
02.11.2006 EP 06123380

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.12.2011

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE y
MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.

72 Inventor/es:
QU, Jianqiang;
PSCHIRER, Neil Gregory;
KÖNEMANN, Martin;
MÜLLEN, Klaus y
AVLASEVIC, Yuri

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 370 936 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Diimidas de ácidos heptarilen y octarilentetracarboxílico y su producción

La presente invención se refiere a diimidas de ácidos heptarilen- y octarilentetracarboxílico así como su producción y empleo.

5 Como es sabido, las diimidas de ácidos rilentetracarboxílicos, debido a su fuerte absorción en el rango infrarrojo cercano (NIR-) del espectro electromagnético, son de particular interés técnico de aplicación.

Así, por ejemplo en WO-A 02/77081 se describe el empleo de diimidas de ácido cuaterilentetracarboxílico como sustancias que absorben el infrarrojo para la protección contra el calor, en láminas de vidrio.

10 Los derivados de pentarilen- y hexarileno, que son no sustituidos o exhiben un bajo grado de sustitución, son descritos por N. G. Pschirer et al., Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006), 1401-1404.

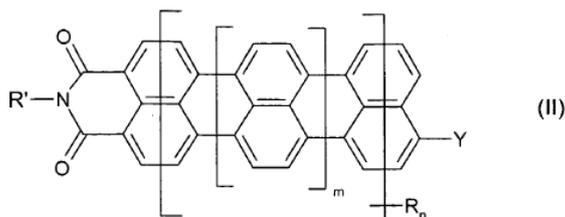
Similares derivados de pentarilen- y hexarileno son descritos también en DE-A 10 2005 018241. En WO-A 02/068538 se describieron colorantes de terileno y cuaterileno termocrómicos. WO-A 2004/026965 describe derivados de antraquinonrileno y su producción así como su empleo como colorantes.

15 A pesar de los ya descritos derivados de pentarileno y hexarileno así como su empleo en relación con su poder de absorción en el rango NIR, existe una necesidad por otros derivados mayores, en particular con mayor grado de sustitución así como un método para su producción.

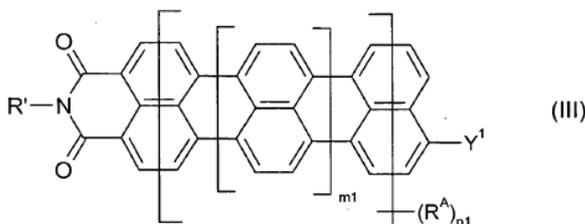
20 Con ello, un objetivo de la presente invención es poner a disposición tales derivados y métodos para su producción, los cuales son de particular interés debido a su capacidad de absorción y deberían ser muy fáciles de producir con base en un método de producción tan sencillo como fuera posible a pesar de su comparativamente alto peso molecular y, dado el caso, elevado grado de sustitución.

Este objetivo se logra mediante un método para la producción de diimidas de ácidos heptarilen- y octarilentetracarboxílicos, que contiene las etapas

(a) acoplamiento de por lo menos un compuesto de cuaterileno de la fórmula (II)



25 con por lo menos un compuesto de la fórmula (III)



donde

Y, Y¹ son halógeno o un radical de Y, Y¹ es halógeno y el otro es B(ORⁿ)₂;

cada R, R^A independientemente uno de otro son iguales o diferentes de los siguientes radicales:

ariloxi, ariltio, hetariloxi o hetariltio, al cual puede estar fusionado en cada caso otro anillo saturado o insaturado de 5 a 7 miembros, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂-, donde la totalidad del sistema de anillo puede estar sustituida una o varias veces por los radicales (i), (ii), (iii), (iv) y/o (v):

- 5 (i) alquilo C₁-C₃₀, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -C≡C-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂- y que puede estar sustituida una o varias veces por: alcoxi C₁-C₁₂, alquiltio C₁-C₆, -C≡CR¹-, -CR¹=CR¹₂, hidroxilo, mercapto, halógeno, ciano, nitro, -NR²R³, -NR²COR³, -CONR²R³, -SO₂NR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³, -POR²R³, arilo y/o cicloalquilo C₄-C₇ saturado o insaturado, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida
- 10 por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂-, donde los radicales arilo y cicloalquilo en cada caso pueden estar sustituidos una o varias veces por alquilo C₁-C₁₈- y/o los radicales antes mencionados como sustituyentes para alquilo;
- (ii) cicloalquilo C₃-C₈, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂- y en la cual pueden estar fusionados otros anillos saturados o insaturados de 5 a 7 miembros, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂-, donde el sistema total de anillos puede estar sustituido una o varias veces por: alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₂, alquiltio C₁-C₆, -C≡CR¹-, -CR¹=CR¹₂, hidroxilo, mercapto, halógeno, ciano, nitro, -NR²R³, -NR²COR³, -CONR²R³, -SO₂NR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³ y/o -POR²R³;
- 15 (iii) arilo o hetarilo, al cual pueden estar fusionados otros anillos saturados o insaturados de 5 a 7 miembros, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂-, donde la totalidad del sistema de anillos puede estar sustituida una o varias veces por: alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₂, alquiltio C₁-C₆, -C≡CR¹-, -CR¹=CR¹₂, hidroxilo, mercapto, halógeno, ciano, nitro, -NR²R³, -NR²COR³, -CONR²R³, -SO₂NR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³, -POR²R³, arilo y/o hetarilo, el cual en cada caso puede estar sustituido por alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, mercapto, halógeno, ciano, nitro, -NR²R³, -NR²COR³, -CONR²R³, -SO₂NR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³ y/o -POR²R³;
- 20 (iv) un radical arilo-U, el cual puede estar sustituido una o varias veces por los radicales antes mencionados como sustituyentes para los radicales arilo (iii), donde U es un grupo -O-, -S-, -NR¹-, -CO-, -SO- o -SO₂-;
- 25 (v) alcoxi C₁-C₁₂, alquiltio C₁-C₆, -C≡CR¹-, -CR¹=CR¹₂, hidroxilo, mercapto, halógeno, ciano, nitro, -NR²R³, -NR²COR³, -CONR²R³, -SONR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³ y/o -POR²R³;
- 30

cada R¹ en cada caso independientemente es hidrógeno;

- 35 alquilo C₁-C₃₀, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -C≡C-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂- y la cual puede estar sustituida una o varias veces por los radicales (ii), (iii), (iv) y/o (v) antes mencionados como sustituyentes para el radical R;

- 40 cicloalquilo C₃-C₈, al cual pueden estar fusionados otros anillos saturados o insaturados de 5 a 7 miembros, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂-, donde la totalidad del sistema de anillos puede estar sustituida por los radicales mencionados (i), (ii), (iii), (iv) y/o (v) como sustituyentes para el radical R ; o

- 45 arilo o hetarilo, al cual pueden estar fusionados otros anillos saturados o insaturados de 5 a 7 miembros, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂-, donde la totalidad del sistema de anillos puede estar sustituida por los radicales (i), (ii), (iii), (iv), (v), arilo y/o hetarilazo mencionados como sustituyentes para el radical R, el cual en cada caso puede estar sustituido por alquilo C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₆ y/o ciano;

- 50 cada R^{''} es independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₃₀, cicloalquilo C₅-C₈, arilo o hetarilo o está unido mutuamente para formar un anillo de 5 a 7 miembros que contiene los dos átomos de oxígeno así como el átomo de boro, a los cuales pueden estar fusionados anillos saturados o insaturados y los cuales pueden estar sustituidos en los átomos de carbono por hasta 4 grupos alquilo C₁-C₃₀, cicloalquilo C₅-C₈, arilo o hetarilo;

R¹ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈, donde los radicales R¹ pueden ser iguales o diferentes, cuando ellos se presentan varias veces;

R^2, R^3 son independientemente uno de otro hidrógeno;

alquilo C_1-C_{18} , cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -CO-, -SO- y/o -SO₂- y la cual puede estar sustituida una o varias veces por alcoxi C_1-C_{12} , alquiltio C_1-C_6 , hidroxilo, mercapto, halógeno, ciano, nitro y/o -COOR¹;

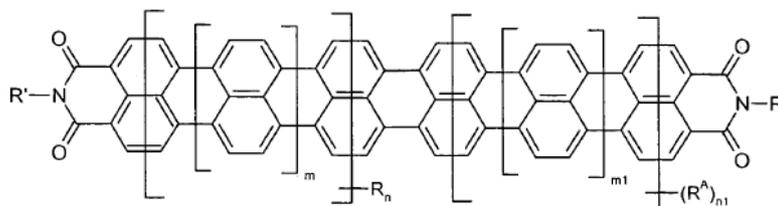
- 5 arilo o hetarilo, al cual puede estar fusionado en cada caso otro anillo saturado o insaturado de 5 a 7 miembros, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -CO- y/o -SO₂-, donde la totalidad del sistema de anillos puede estar sustituida una o varias veces por alquilo C_1-C_{12} y/o los radicales previamente mencionados como sustituyentes para alquilo;

y donde m, m1, n, n1 satisfacen por lo menos una de las siguientes condiciones:

- 10 $m = 2, m1 = 1$ y n, n1 son números enteros, cuya suma da un número de 0 a 12;

$m = 2, m1 = 2$ y n, n1 son números enteros, cuya suma da un número de 0 a 16;

(b) Ciclodeshidrogenación del producto de reacción obtenido en la etapa (a) para dar un compuesto de rileno de la fórmula general (I)



(I)

- 15 o sus mezclas.

Para el método acorde con la invención, m, m1, n, n1 satisfacen por lo menos una de las siguientes condiciones.

Para la producción de diimidas de ácidos heptarilentetracarboxílicos reaccionan un correspondiente cuaterileno y un correspondiente terileno ($m = 1, m1 = 1$), donde n, n1 son números enteros, cuyas sumas dan un número de 0 a 12, por consiguiente 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12, preferiblemente 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10, en particular 5, 6, 7 o 8.

- 20 Son ejemplos de $n + n1, 8 + 0, 7 + 0, 6 + 0, 5 + 0, 4 + 0, 3 + 0, 2 + 0, 1 + 0, 0 + 0, 8 + 1, 7 + 1, 6 + 1, 5 + 1, 4 + 1, 3 + 1, 2 + 1, 1 + 1, 0 + 1, 8 + 2, 7 + 2, 6 + 2, 5 + 2, 4 + 2, 3 + 2, 2 + 2, 1 + 2, 0 + 2, 8 + 3, 7 + 3, 6 + 3, 5 + 3, 4 + 3, 3 + 3, 2 + 3, 1 + 3, 0 + 3, 8 + 4, 7 + 4, 6 + 4, 5 + 4, 4 + 4, 3 + 4, 2 + 4, 1 + 4, 0 + 4, 7 + 5, 6 + 5, 5 + 5, 4 + 5, 3 + 5, 2 + 5, 1 + 5, 0 + 5, 6 + 6, 5 + 6, 4 + 6, 3 + 6, 2 + 6, 1 + 6, 0 + 6$. Preferiblemente $n + n1$ son 6 + 4, 5 + 4, 4 + 4, 3 + 4, 6 + 3, 5 + 3, 4 + 3, 3 + 3, 6 + 2, 5 + 2, 4 + 2, 3 + 2, 2 + 2.

- 25 Para la producción de diimidas de ácidos octarilentetracarboxílicos reaccionan dos correspondientes cuaterilenos ($m = 2, m1 = 2$), donde n, n1 son números enteros, cuyas sumas dan un número de 0 a 16, por consiguiente 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 o 16, preferiblemente 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10, más preferiblemente 4, 5, 6, 7 o 8 en particular 5, 6, 7 o 8. Son ejemplos de $n + n1, 8 + 0, 7 + 0, 6 + 0, 5 + 0, 4 + 0, 3 + 0, 2 + 0, 1 + 0, 0 + 0, 8 + 1, 7 + 1, 6 + 1, 5 + 1, 4 + 1, 3 + 1, 2 + 1, 1 + 1, 0 + 1, 8 + 2, 7 + 2, 6 + 2, 5 + 2, 4 + 2, 3 + 2, 2 + 2, 1 + 2, 0 + 2, 8 + 3, 7 + 3, 6 + 3, 5 + 3, 4 + 3, 3 + 3, 2 + 3, 1 + 3, 0 + 3, 8 + 4, 7 + 4, 6 + 4, 5 + 4, 4 + 4, 3 + 4, 2 + 4, 1 + 4, 0 + 4, 8 + 5, 7 + 5, 6 + 5, 5 + 5, 4 + 5, 3 + 5, 2 + 5, 1 + 5, 0 + 5, 8 + 6, 7 + 6, 6 + 6, 5 + 6, 4 + 6, 3 + 6, 2 + 6, 1 + 6, 0 + 6, 8 + 7, 7 + 7, 6 + 7, 5 + 7, 4 + 7, 3 + 7, 2 + 7, 1 + 7, 0 + 7, 8 + 8, 7 + 8, 6 + 8, 5 + 8, 4 + 8, 3 + 8, 2 + 8, 1 + 8, 0 + 8$. Son preferidos para $n + n1, 6 + 6, 6 + 5, 6 + 4, 6 + 3, 5 + 6, 5 + 5, 5 + 4, 5 + 3, 4 + 6, 4 + 5, 4 + 4, 4 + 3, 3 + 6, 3 + 5, 3 + 4, 3 + 3, 2 + 2$.

- 35 Además se logra el objetivo mediante diimidas de ácidos heptarilentetracarboxílicos de la fórmula general (I) o mezclas de ellos, donde n y n1 son números enteros, cuyas sumas dan un número de 0 a 12, por consiguiente 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12, preferiblemente 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10, en particular 5, 6, 7 o 8, y $R, R^A, R', m, m1$ poseen el significado arriba indicado. Son ejemplos de $n + n1, 8 + 0, 7 + 0, 6 + 0, 5 + 0, 4 + 0, 3 + 0, 2 + 0, 1 + 0, 0 + 0, 8 + 1, 7 + 1, 6 + 1, 5 + 1, 4 + 1, 3 + 1, 2 + 1, 1 + 1, 0 + 1, 8 + 2, 7 + 2, 6 + 2, 5 + 2, 4 + 2, 3 + 2, 2 + 2, 1 + 2, 0 + 2, 8 + 3, 7 + 3, 6 + 3, 5 + 3, 4 + 3, 3 + 3, 2 + 3, 1 + 3, 0 + 3, 8 + 4, 7 + 4, 6 + 4, 5 + 4, 4 + 4, 3 + 4, 2 + 4, 1 + 4, 0 + 4, 7 + 5, 6 + 5, 5 + 5, 4 + 5, 3 + 5, 2 + 5, 1 + 5, 0 + 5, 6 + 6, 5 + 6, 4 + 6, 3 + 6, 2 + 6, 1 + 6, 0 + 6$. Para $n + n1$ se prefieren 6 + 4, 5 + 4, 4 + 4, 3 + 4, 6 + 3, 5 + 3, 4 + 3, 3 + 3, 6 + 2, 5 + 2, 4 + 2, 3 + 2, 2 + 2.

- 40

Los compuestos de heptarileno acordes con la invención pueden ser obtenidos por consiguiente con ayuda del correspondiente método acorde con la invención mediante acoplamiento de un correspondiente compuesto de cuaterileno con el correspondiente compuesto de terileno. Los compuestos de heptarileno acordes con la invención pueden exhibir un elevado grado de sustitución. Sin embargo, la suma de los sustituyentes R y R^A es de máximo 12.

- 5 Además el objetivo fue logrado mediante diimidias de ácidos octarilentetracarboxílicos de la fórmula general (I) o mezclas de ellos, donde n y n1 son números enteros, cuya suma da 0 a 16, por consiguiente 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 o 16, preferiblemente 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10, más preferiblemente 4, 5, 6, 7 o 8 en particular 5, 6, 7 o 8 y R, R^A, R', m, m1 poseen el significado arriba indicado. Son ejemplos de n + n1 8 + 0, 7 + 0, 6 + 0, 5 + 0, 4 + 0, 3 + 0, 2 + 0, 1 + 0, 0 + 0, 8 + 1, 7 + 1, 6 + 1, 5 + 1, 4 + 1, 3 + 1, 2 + 1, 1 + 1, 0 + 1, 8 + 2, 7 + 2, 6 + 2, 5 + 2, 4 + 2, 3 + 2, 2 + 2, 1 + 2, 0 + 2, 8 + 3, 7 + 3, 6 + 3, 5 + 3, 4 + 3, 3 + 3, 2 + 3, 1 + 3, 0 + 3, 8 + 4, 7 + 4, 6 + 4, 5 + 4, 4 + 4, 3 + 4, 2 + 4, 1 + 4, 0 + 4, 8 + 5, 7 + 5, 6 + 5, 5 + 5, 4 + 5, 3 + 5, 2 + 5, 1 + 5, 0 + 5, 8 + 6, 7 + 6, 6 + 6, 5 + 6, 4 + 6, 3 + 6, 2 + 6, 1 + 6, 0 + 6, 8 + 7, 7 + 7, 6 + 7, 5 + 7, 4 + 7, 3 + 7, 2 + 7, 1 + 7, 0 + 7, 8 + 8, 7 + 8, 6 + 8, 5 + 8, 4 + 8, 3 + 8, 2 + 8, 1 + 8, 0 + 8, para n + n1 se prefieren 6 + 6, 6 + 5, 6 + 4, 6 + 3, 5 + 6, 5 + 5, 5 + 4, 5 + 3, 4 + 6, 4 + 5, 4 + 4, 4 + 3, 3 + 6, 3 + 5, 3 + 4, 3 + 3, 2 + 2.
- 10

- 15 Los compuestos de octarileno acordes con la invención pueden ser obtenidos por consiguiente con ayuda del método acorde con la invención, mediante acoplamiento de dos correspondientes compuestos de cuaterileno. Los compuestos de octarileno acordes con la invención pueden exhibir un elevado grado de sustitución. La suma de los sustituyentes R y R^A es sin embargo de máximo 16.

- 20 Los compuestos de partida según las fórmulas (II), (III), (IIIa) son conocidos a partir del estado de la técnica o pueden ser producidos mediante síntesis de compuestos análogos conocidos en la literatura. En particular los derivados de terileno- y cuaterileno, que pueden servir como sustancias de partida para el método acorde con la invención para la producción de diimidias de ácidos heptarileno- y octarilentetracarboxílicos, son descritos en la patente alemana con el número de inscripción 10 2005 021362. Además, la producción de diimidias de ácidos hexarileno- y pentarilentetracarboxílicos es descrita en DE-A 10 2005 018241. De modo análogo, puede ocurrir una
- 25 producción de los compuestos de imida acordes con la invención.

El método acorde con la invención para la producción de diimidias de ácidos heptarileno- y octarilentetracarboxílicos contiene como primera etapa (a) el acoplamiento de por lo menos un compuesto de cuaterileno de la fórmula (II) con por lo menos un compuesto de la fórmula (III), donde la unión de los dos elementos estructurales ocurre en cada caso con ayuda de los grupos Y y Y¹.

- 30 En ello, Y y Y¹ pueden ser halogenuros, mediante los cuales con ayuda de un acoplamiento catalítico se hace posible la unión deseada de los dos elementos estructurales aromáticos. Así mismo, es posible que uno de los radicales Y, Y¹ pueda ser un halogenuro y el otro pueda ser un ácido bórico o un compuesto similar de la fórmula B(ORⁿ)₂. Un acoplamiento ocurre entonces mediante la denominada reacción de Suzuki. Preferiblemente, en ambos casos los halogenuros son bromuro o cloruro.

- 35 La producción de las diimidias acordes con la invención ocurre con ayuda del método acorde con la invención, preferiblemente en presencia de un solvente orgánico, en caso de desearse en mezcla con agua, así como un catalizador de metal de transición y una base donde, como se explicó arriba, uno de los dos elementos estructurales representan un derivado de ácido bórico y el otro representa un halogenuro.

- 40 Tal derivado de ácido bórico es obtenible por ejemplo mediante reacción del correspondiente compuesto aromático halogenado con ayuda de diboranos de la fórmula general (IV) (RⁿO)₂B-B(ORⁿ)₂ en presencia de un solvente orgánico aprótico, un catalizador de metal de transición y una base.

- 45 Son en particular diboranos adecuados de la fórmula general (IV) bis(1,2- y 1,3-diolato)diboranos, tetraalcoxidiboranos, tetracicloalcoxidiboranos y tetra(het)ariloxidiboranos así como sus formas mixtas. Se mencionan como ejemplos para estos compuestos: bis(pinacolato)diborano, bis(1,2-benzodiolato)-diborano, bis(2,2-dimetil-1,3-propandiolato) diborano, bis(1,1,3,3-tetrametil-1,3-pro-pandiolato)diborano, bis(4,5-pinandiolato)diborano, bis(tetrametoxi)diborano, bis(tetra-ciclopentoxi)diborano, bis(tetrafenoxi)diborano y bis(4-piridiloxi)diborano.

- 50 Se prefieren diboranos de la fórmula general (IV), en los cuales los dos radicales Rⁿ ubicados sobre un átomo de boro se unen mutuamente formando un anillo de cinco a seis miembros que contiene los dos átomos de oxígeno así como el átomo de boro. En el anillo de cinco a seis miembros formado pueden estar fusionados anillos aromáticos o saturados, también bicíclicos con 5 a 7 átomos de C como miembros del anillo. Todos los anillos o bien sistemas de anillos pueden estar sustituidos por hasta 4 radicales alquilo C₁-C₃₀, cicloalquilo C₅-C₈, arilo y/o hetarilo, preferiblemente ellos son sustituidos por hasta 4 radicales alquilo C₁-C₄. Son ejemplos de estos diboranos preferidos los ya arriba mencionados bis(1,2- y 1,3-diolato)-diboranos, donde se prefiere particularmente bis(pinacolato)diborano.

La relación molar de diborano de la fórmula general (IV) al compuesto aromático halogenado está en ello en general en 0,8 : 1 a 3 : 1, en particular en 1,5 : 1 a 2 : 1.

5 Como solventes son adecuados básicamente todos los solventes apróticos estables frente a las bases bajo las condiciones de reacción con un punto de ebullición por encima de la temperatura de reacción elegida, en los cuales los reactivos se disuelven completamente a la temperatura de reacción y los catalizadores y bases empleados se disuelven por lo menos parcialmente, de modo que están presentes condiciones de reacción ampliamente homogéneas. Pueden emplearse tanto solventes apolares apróticos como también polares apróticos.

10 Ejemplos de solventes preferidos apolares-apróticos son solventes que llegan a ebullición a $> 100^{\circ}\text{C}$ de los siguientes grupos: alifáticos (en particular alcanos $\text{C}_8\text{-C}_{18}$), cicloalifáticos no sustituidos, , alquilsustituidos y cicloalifáticos condensados (en particular cicloalcanos $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ no sustituidos, cicloalcanos $\text{C}_6\text{-C}_8$ que están sustituidos por uno a tres grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, hidrocarburos policíclicos saturados con 10 a 18 átomos de C), hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo y cicloalquilo (en particular benceno, que está sustituido por uno a tres grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o un radical cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_8$) y aromáticos condensados que pueden ser alquilsustituidos y/o parcialmente hidrogenados (en particular naftaleno, el cual está sustituido por uno a cuatro grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$) así como mezclas de estos solventes.

20 Como ejemplos de solventes particularmente preferidos se mencionan en detalle: octano, isooctano, nonano, isononano, decano, isodecano, undecano, dodecano, hexadecano y octadecano; cicloheptano, ciclooctano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, trimetilciclohexano, etilciclohexano, dietilciclohexano, propilciclohexano, isopropilciclohexano, dipropilciclohexano, butilciclohexano, tert.-butilciclohexano, metil-cicloheptano y metilciclooctano; tolueno, o-, m- y p-xileno, 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno), 1,2,4- y 1,2,3-trimetilbenceno, etilbenceno, propilbenceno, isopropilbenceno, butilbenceno, isobutilbenceno, tert.-butilbenceno y ciclohexilbenceno; naftaleno, decahidronaftaleno (decaleno), 1- y 2-metilnaftaleno y 1- y 2-etil-naftaleno; combinaciones de fracciones parcial o totalmente hidrogenadas de procesos térmicos y catalíticos de ruptura en el procesamiento de crudo o nafta, por ejemplo mezclas del tipo Exsol® y mezclas de alquilbenceno del tipo Solvesso®.

25 Son solventes muy particularmente preferidos xileno (todos los isómeros), mesitileno y sobre todo tolueno.

Son ejemplos de solventes polares-apróticos adecuados las amidas N,N-disustituidas alifáticas (en particular amidas N,N-dialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ de ácidos carboxílicos $\text{C}_1\text{-C}_4$), heterociclos que contienen nitrógeno y éteres apróticos (en particular éteres cíclicos, di-ariléteres y di- alquiléteres $\text{C}_1\text{-C}_6$ de alquilenglicoles $\text{C}_2\text{-C}_3$ monoméricos y oligoméricos, que pueden contener hasta 6 unidades de óxido de alquileo, sobre todo dietilenglicoldi alquil $\text{C}_1\text{-C}_4$ éter).

30 Como ejemplos de solventes particularmente adecuados se mencionan en detalle: N,N-dimetilformamida, N, N-dietilformamida, N,N-dimetilacetamida y N,N-dimetilbutiramida; N-metil-2-pirrolidona, quinolina, isoquinolina, quinaldina, pirimidina, N-metilpiperidina y piridina; tetrahydrofurano, dioxano, difeniléter, dietilenglicoldi-metil-, - dietil-, -dipropil-, -diisopropil-, -di-n-butil-, -di-sec.-butil- y -di-tert.-butil-éter, dietilenglicolmetiletiléter, trietilenglicoldimetil- y - dietiléter y trietilenglicolmetiletiléter.

35 Por regla general la cantidad de solvente está en 10 a 1000 ml, preferiblemente 20 a 300 ml, por g de aromático halogenado.

Como catalizadores de metal de transición son adecuados en particular complejos de paladio, los cuales nuevamente por regla general son empleados en cantidades de 1 a 20 % molar, sobre todo 2 a 10 % molar, referido al aromático halogenado. Comúnmente no es necesaria la presencia adicional de moléculas de ligando libres.

40 Son ejemplos de tales catalizadores tetrakis(trifenilfosfino)paladio(0), tetrakis(tris-o-toluilfosfino) paladio(0), cloruro de [1,2-bis(difenilfosfino)etan]paladio(II), cloruro de [1,1'-bis(difenilfosfino)-ferrocen]paladio (II), cloruro de bis(trietilfosfin)paladio(II), acetato de bis(triciclo-hexilfosfin)paladio(II), cloruro de (2,2'-bipiridil)paladio(II), cloruro de bis(trifenil-fosfino)paladio(II), tris(dibencilidenacetone)dipaladio(0), cloruro de 1,5-ciclooctadienpaladio(II), cloruro de bis(acetonitril)paladio(II) y cloruro de bis(benzonitril)paladio(II), acetato de paladio(II), donde se prefieren cloruro de [1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocen]paladio(II), tetrakis(trifenilfosfino)paladio(0) y acetato de paladio(II).

50 Por regla general se aconseja la presencia simultánea de moléculas de ligando libres, por ejemplo de tri(tert.-butil)fosfina, tri(i-butil)fosfina, trifenilfosfina y tris(o-toluil)fosfina y 2-diciclohexilfosfino-2,6-dimetoxibifenilo. Las cantidades comunes están en 80 a 500 % molar, preferiblemente 100 a 300 % molar, referido el catalizador de metal de transición. Como bases se emplean preferiblemente las sales de metales alcalinos en particular las sales de sodio y sobre todo de potasio, de ácidos orgánicos e inorgánicos débiles, como acetato de sodio, acetato de potasio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de potasio e hidrogenocarbonato de potasio, fosfatos, fluoruros como fluoruro de potasio. Son bases preferidas los acetatos, sobre todo acetato de potasio.

ES 2 370 936 T3

En general se emplean 1 a 5 mol, preferiblemente 2 a 4, mol de base por mol de aromático halogenado.

La temperatura de reacción esta comúnmente en 20 a 180°C, sobre todo en 60 a 120°C.

El tiempo de reacción esta por regla general en 0,5 a 30 h, en particular 1 a 20 h.

5 Desde el punto de vista de la técnica del método para la producción de los derivados de ácido bórico, se procede de modo adecuado como sigue:

Se colocan el aromático halogenado y solvente, se añaden uno después de otro el diborano de la fórmula general (IV), el catalizador de metal de transición y la base y se calienta a la temperatura deseada de reacción la mezcla por 0,5 a 30 h bajo gas protector. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se separan por filtración los componentes sólidos de la mezcla de reacción y se separa por destilación del solvente bajo presión reducida.

10 La reacción de Suzuki del ácido bórico así producido con el correspondiente aromático halogenado puede ser empleada básicamente para la producción bajo condiciones análogas del producto en la etapa (a) del método acorde con la invención, donde en lugar del diborano reacciona con el correspondiente aromático halogenado, el correspondiente derivado de ácido bórico.

15 Sin embargo, preferiblemente la reacción del derivado de ácido bórico con el aromático halogenado ocurre en presencia de un solvente orgánico, en caso deseado en mezcla con agua, así como de un catalizador de metal de transición y una base, donde en ello la relación molar de derivado de ácido bórico al aromático halogenado es por regla general de 0,8 : 1 a 3 : 1, preferiblemente 0,9 : 1 a 2 : 1.

20 Como solventes son adecuados todos los solventes en los cuales los reactivos se disuelven completamente a la temperatura de reacción y los catalizadores y bases empleados se disuelven al menos parcialmente, de modo que están presentes condiciones de reacción ampliamente homogéneas.

25 Por ejemplo, son adecuados octano, isooctano, nonano, isononano, decano, isodecano, undecano, dodecano, hexadecano y octadecano; cicloheptano, ciclooctano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, trimetilciclohexano, etilciclohexano, dietilciclohexano, propilciclohexano, isopropilciclohexano, dipropilciclohexano, butilciclohexano, tert.-butilciclohexano, metil-cicloheptano y metilciclooctano; tolueno, o-, m- y p-xileno, 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno), 1,2,4- y 1,2,3-trimetilbenceno, etilbenceno, propilbenceno, isopropilbenceno, butilbenceno, isobutilbenceno, tert.-butilbenceno y ciclohexilbenceno; naftaleno, decahidronaftaleno (decalina), 1- y 2-metilnaftaleno y 1- y 2-etilnaftaleno; combinaciones de los solventes previamente mencionados, como se obtienen a partir de las fracciones de alto punto de ebullición, parcial o totalmente hidrogenadas de procesos térmicos y catalíticos de ruptura en la elaboración de crudo o nafta, por ejemplo mezclas del tipo Exsol® y mezclas de alquilbenceno del tipo Solvesso®.

30 Son solventes muy particularmente preferidos xileno (todos los isómeros), mesitileno y sobre todo tolueno.

Las cantidades de solvente esta comúnmente en 10 a 1000 ml, preferiblemente en 20 a 100 ml, por g de derivado de ácido bórico.

Preferiblemente se emplea agua como solvente adicional. En este caso se emplean por regla general 10 a 1000 ml, en particular 250 a 500 ml, de agua por cada litro de solvente orgánico.

35 Como catalizadores de metal de transición se emplean así mismo preferiblemente complejos de paladio. La cantidad empleada de catalizador está comúnmente en 1 a 20 % molar, en particular 1,5 a 5 % molar, referida al derivado de ácido bórico.

40 Por regla general se recomienda la presencia simultánea de moléculas de ligando libres, por ejemplo de tri(tert.-butil)fosfina, tri(i-butyl)fosfina, trifenilfosfina y tris(o-toluil)fosfina y 2-diciclohexilfosfino-2,6-dimetoxibifenilo. Las cantidades comunes están en 80 a 500 % molar, preferiblemente 100 a 300 % molar, referido al catalizador de metal de transición.

45 Como bases se prefieren las sales de metales alcalinos de ácidos débiles, donde se prefieren particularmente los carbonatos, como carbonato de sodio y sobre todo carbonato de potasio. También se prefieren aquí fosfatos, como fosfato de sodio o fosfato de potasio. Por regla general la cantidad de base está en 0,1 a 10 mol, en particular en 0,2 a 5 mol, por cada mol de derivado de ácido bórico. En general la temperatura de reacción esta en 20 a 180°C, preferiblemente 60 a 120°C. Si se emplea agua entonces se recomienda no hacer la reacción a temperaturas superiores a 100°C, puesto que de otro modo tendría que trabajarse bajo presión.

Comúnmente la reacción está terminada en 0,5 a 48 h, en particular en 5 a 20 h.

De modo adecuado la técnica del método procede como sigue:

5 Se coloca el derivado de ácido bórico y del aromático halogenado así como el solvente, se añade catalizador de metal de transición y la base disuelta preferiblemente en agua o una mezcla de agua/alcohol y se calienta la mezcla por 0,5 a 48 h bajo gas protector a la temperatura deseada de reacción. Después de enfriar a temperatura ambiente se separa la fase orgánica de la mezcla de reacción y se separa por destilación el solvente bajo presión reducida.

10 La pureza el producto así producido de la etapa (a) del método acorde con la invención para la producción de diimidas de ácidos heptarilen- y octarilentetracarboxílicos es suficiente en general para la otra reacción en la etapa (b). Dado el caso, el producto crudo puede ser purificado adicionalmente mediante lavado con agua y, en caso de desearse, un solvente orgánico adecuado, en particular un hidrocarburo aromático o alifático clorado, o mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice con una mezcla de cloruro de metileno y hexano o pentano o con tolueno como eluyente.

El rendimiento en la etapa a) del método acorde con la invención esta comúnmente en 50 a 90%.

15 Aparte de la reacción de Suzuki arriba descrita, la cual requiere un derivado de ácido bórico correspondiente, también puede requerirse un acoplamiento directo de halogenuros, en particular por homoacoplamientos.

Con esto, la reacción del correspondiente aromático halogenado de la fórmula (II) y (III) puede ocurrir en presencia de un diborano de la fórmula general (IV). En ello transcurre finalmente asimismo una reacción de Suzuki, donde sin embargo se genera in situ sólo el correspondiente derivado de ácido bórico.

20 En ello, el acoplamiento puede ocurrir por ejemplo en presencia de 30 a 70 % molar, referido al aromático halogenado, un diborano de la fórmula general (IV), un catalizador de metal de transición, una base y un solvente aprótico según una reacción de acoplamiento de Suzuki, donde el derivado del ácido bórico formado in situ no se aísla de modo intermedio, sino que se hace reaccionar directamente con el aromático halogenado remanente.

En esta variante del método se procede de modo análogo como arriba, donde sin embargo reacciona por ejemplo sólo 30 a 70 % molar de diborano de la fórmula general (IV), referido al aromático halogenado.

25 Por regla general se emplea 1 a 20 % molar, preferiblemente 5 a 10 % molar, de catalizador de metal de transición y 1 a 5 mol, preferiblemente 2 a 3 mol, de base por cada mol de aromático halogenado. El solvente orgánico aprótico se usa comúnmente en cantidades de 10 a 100 ml, en particular 20 a 50 ml, por cada g de aromático halogenado.

En general la temperatura de reacción esta en 20 a 100°C, preferiblemente en 60 a 80°C, y la duración d e la reacción en 12 a 72 h, preferiblemente 24 a 48 h.

30 La técnica del método procede de modo conveniente como sigue:

Se colocan el aromático halogenado y el solvente, se añaden uno después de otro el diborano de la fórmula general (IV), el catalizador de metal de transición y la base y se calienta la mezcla 12 a 72 h a la temperatura de reacción deseada. Después del enfriamiento a temperatura ambiente se separa la fase orgánica de la mezcla de reacción y se separa por destilación el solvente bajo presión reducida.

35 También aquí por regla general es suficiente la pureza del producto obtenido para la subsiguiente ciclodeshidrogenación en la etapa (b) del método acorde con la invención. Es posible otra purificación por ejemplo mediante cromatografía en columna.

El rendimiento esta comúnmente en 80 a 95%.

40 Además existe la posibilidad de llevar a cabo un acoplamiento directo del aromático halogenado, sin que se emplee un diborano.

En ello, este acoplamiento puede ocurrir en el sentido de un homo-acoplamiento por ejemplo en presencia de un complejo de metal de transición como catalizador, moléculas del ligando libres y un solvente aprótico.

45 Son agentes diluyentes adecuados por ejemplo amidas alifáticas, como N, N-dimetilformamida y N, N-dimetilacedamida, éteres alifáticos y cicloalifáticos, como 1, 2-dimetoxietano, y aromáticos, como benceno, tolueno y xileno, donde se prefieren N, N-dimetilformamida y N, N-dimetilacedamida.

ES 2 370 936 T3

Las cantidades de agente diluyente están por regla general en 20 a 100 g, preferiblemente 25 a 45 g por cada gramo de compuesto halogenado.

5 En los complejos orgánicos de metal de transición que sirven como catalizador entran en consideración aparte de los complejos de paladio conocidos, como tetrakis(trifenilfosfin)paladio(0), en particular complejos de níquel, por ejemplo cloruro de bis(trifenilfosfin)níquel(II), tetrakis(trifenilfosfin)níquel(0), cloruro de [1,2-bis(difenilfosfino)etan]níquel(II) y preferiblemente bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0). Pueden generarse los catalizadores también mediante la adición de sales o compuestos de metales de transición, ligandos libres como ciclooctadieno, bipyridilo, trifenilfosfina, trifluorofosfina, olefinas enlazadas en η , δ y π , cicloolefinas, aromáticos y antiaromáticos, carbonilos, hidrógeno y halógenos así como también sus mezclas y en caso de requerirse agentes oxidantes y reductores.

10 En general se emplea 40 a 150 % molar, preferiblemente 50 a 100 % molar de complejo orgánico de metal de transición, referido al compuesto halogenado empleado.

15 Por regla general se aconseja siempre la presencia simultánea de moléculas de ligando libres, como en particular mezclas de ciclooctadieno y bipyridilo en relaciones molares de 1 : 1 a 8 : 1. Con esto son comúnmente adecuadas cantidades de 80 a 900 % molar, preferiblemente 80 a 200 % molar, referidas preferiblemente al compuesto halogenado.

En general la temperatura de acoplamiento es de 40 a 80°C, preferiblemente 60 a 70°C.

El tiempo de reacción esta por regla general en 24 a 48 h, en particular en 36 a 48 h.

20 En este acoplamiento directo la técnica del método procede de modo adecuado de modo que están presentes en el agente diluyente inerte el compuesto halogenado, el catalizador organometálico así como moléculas del ligando libres y, dado el caso se calienta bajo gas protector por 24 a 48 h a la temperatura de reacción deseada. Después del enfriamiento cerca a la mezcla de reacción en agua, la cual puede contener dado el caso metanol, se añade ácido inorgánico diluido, por ejemplo ácido clorhídrico diluido y se separa por filtración el precipitado formado, se lava con agua y se seca al vacío.

25 La pureza del producto acorde con la invención así producido es suficiente en general para la subsiguiente ciclodeshidrogenación en la etapa (b) del método acorde con la invención. Dado el caso, el producto puede ser aún purificado adicionalmente mediante una cromatografía en columna sobre gel de sílice con una mezcla de cloruro de metileno y hexano o pentano como eluyente.

El rendimiento está en general en 70 a 90%.

30 En la etapa (b) del método acorde con la invención tiene lugar la ciclodeshidrogenación del producto de reacción obtenido en la etapa (a). La ciclodeshidrogenación puede ser hecha en un medio de reacción orgánico que exhibe funciones hidroxil- y amino y que contiene una base esencialmente no disuelta o en presencia de un solvente orgánico estable a las bases, de alto punto de ebullición así como una base que contiene metal alcalino o alcalinotérreo y una base auxiliar que contiene nitrógeno.

35 Se prefiere la variante del método mencionada primero. Con esto son adecuados como medios orgánicos de reacción sobre todo los aminoalcoholes, que exhiben 2 a 20, preferiblemente 2 a 10 átomos de carbono. Las cadenas de carbono de estos alcoholes pueden ser interrumpidas por átomos de oxígeno en función éter. Son ejemplos de solventes particularmente adecuados etanolamina, trietanolamina y dietanolamina, donde se prefiere etanolamina. También es posible emplear mezclas de alcoholes y aminas, las cuales tienen un punto de ebullición de por lo menos 70°C y son líquidas a la temperatura de reacción.

40 Comúnmente se emplean 1,5 a 150 ml, preferiblemente 5 a 50 ml de medio de reacción por cada gramo de compuesto de partida.

45 Como bases esencialmente insolubles en el medio de reacción son adecuadas las sales de metales alcalinos, en particular las sales de sodio y sobre todo las sales de potasio de ácidos orgánicos débiles preferiblemente de ácidos inorgánicos débiles, como formiatos, acetatos, propionatos, hidrogenocarbonatos y particularmente preferido carbonatos, en particular carbonato de sodio y sobre todo carbonato de potasio.

Por regla general la cantidad de base es de 1 a 10 mol, preferiblemente 2 a 5 mol por cada mol de compuesto de partida.

La temperatura de reacción esta en general en 40 a 200°C, en particular en 80 a 160°C.

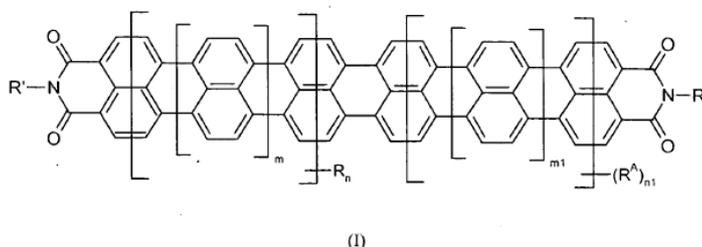
El tiempo de reacción esta comúnmente en 0,5 a 24 h, preferiblemente 1 a 12 h.

La técnica del método procede adecuadamente de modo que se agita una mezcla del compuesto de partida, solvente y base por 0,5 a 24 h bajo gas protector a la temperatura deseada de reacción y se precipita de la mezcla de reacción el producto formado acorde con la invención de la fórmula (I) después del enfriamiento a temperatura ambiente, mediante la adición de un alcohol, como etanol, o de agua, se separa por filtración y se lava con agua

La purificación de la diimida acorde con la invención puede ocurrir mediante la eliminación del residuo de catalizador por una rápida filtración sobre gel de sílice, lavado con un hidrocarburo alifático halogenado, como cloruro de metileno. Los residuos de reactivos que no reaccionaron pueden ser eliminados mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice con cloruro de metileno como eluyente o mediante repetidos lavados con hexano o pentano.

10 El rendimiento está en general en 90 a 100%.

Como producto según el método acorde con la invención para la producción de diimidas de ácido heptarilen- y octarilentetracarboxílicos se obtienen diimidas de la fórmula general (I)



o sus mezclas.

15 Con esto, las variables R, R^A, R' tienen el siguiente significado:

Cada R, R^A independientemente uno de otro son iguales o diferentes de los siguientes radicales:

20 ariloxi, ariltio, hetariloxi o hetariltio, al cual puede estar fusionado en cada caso otro anillo saturado o insaturado de 5 a 7 miembros, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂-, donde la totalidad del sistema de anillo puede estar sustituida una o varias veces por los radicales (i), (ii), (iii), (iv) y/o (v):

25 (i) alquilo C₁-C₃₀, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -C≡C-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂- y que puede estar sustituida una o varias veces por: alcoxi C₁-C₁₂, alquiltio C₁-C₆, -C≡CR¹-, -CR¹=CR¹₂, hidroxilo, mercapto, halógeno, ciano, nitro, -NR²R³-, -NR²COR³-, -CONR²R³-, -SO₂NR²R³-, -COOR²-, -SO₃R²-, -PR²R³-, -POR²R³-, arilo y/o cicloalquilo C₄-C₇ saturado o insaturado, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂-, donde los radicales arilo y cicloalquilo en cada caso pueden estar sustituidos una o varias veces por alquilo C₁-C₁₈- y/o los radicales antes mencionados como sustituyentes para alquilo;

30 (ii) cicloalquilo C₃-C₈, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂- y en la cual pueden estar fusionados otros anillos saturados o insaturados de 5 a 7 miembros, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂-, donde el sistema total de anillos puede estar sustituido una o varias veces por: alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₂, alquiltio C₁-C₆, -C≡CR¹-, -CR¹=CR¹₂, hidroxilo, mercapto, halógeno, ciano, nitro, -NR²R³-, -NR²COR³-, -CONR²R³-, -SO₂NR²R³-, -COOR²-, -SO₃R²-, -PR²R³ y/o -POR²R³;

35 (iii) arilo o hetarilo, al cual pueden estar fusionados otros anillos saturados o insaturados de 5 a 7 miembros, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂-, donde la totalidad del sistema de anillos puede estar sustituida una o varias veces por: alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₂, alquiltio C₁-C₆, -C≡CR¹-, -CR¹=CR¹₂, hidroxilo, mercapto, halógeno, ciano, nitro, -NR²R³-, -NR²COR³-, -CONR²R³-, -SO₂NR²R³-, -COOR²-, -SO₃R²-, -PR²R³-, -POR²R³-, arilo y/o hetarilo, el cual en cada caso puede estar sustituido por alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, mercapto, halógeno, ciano, nitro, -NR²R³-, -NR²COR³-, -CONR²R³-, -SO₂NR²R³-, -COOR²-, -SO₃R²-, -PR²R³ y/o -POR²R³;

(iv) un radical arilo-U, el cual puede estar sustituido una o varias veces por los radicales antes mencionados como sustituyentes para los radicales arilo (iii), donde U es un grupo -O-, -S-, -NR¹-, -CO-, -SO- o -SO₂-;

5 (v) alcoxi C₁-C₁₂, alquiltio C₁-C₆, -C≡CR¹, -CR¹=CR¹₂, hidroxilo, mercapto, halógeno, ciano, nitro, -NR²R³, -NR²COR³, -CONR²R³, -SO₂NR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³ y/o -POR²R³;

cada R' en cada caso independientemente es hidrógeno;

alquilo C₁-C₃₀, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -C≡C-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂- y la cual puede estar sustituida una o varias veces por los radicales (ii), (iii), (iv) y/o (v) mencionados como sustituyentes para el radical R;

10 cicloalquilo C₃-C₈, al cual pueden estar fusionados otros anillos saturados o insaturados de 5 a 7 miembros, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂-, donde la totalidad del sistema de anillos puede estar sustituida por los radicales mencionados (i), (ii), (iii), (iv) y/o (v) como sustituyentes para el radical R ; o

15 arilo o hetarilo, al cual pueden estar fusionados otros anillos saturados o insaturados de 5 a 7 miembros, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂-, donde la totalidad del sistema de anillos puede estar sustituida por los radicales (i), (ii), (iii), (iv), (v), arilo y/o hetarilazo mencionados como sustituyentes para el radical R, el cual en cada caso puede estar sustituido por alquilo C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₆ y/o ciano;

con esto las variables Rⁿ, R¹ a R² tienen el siguiente significado:

20 cada Rⁿ es independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₃₀, cicloalquilo C₅-C₈, arilo o hetarilo o está unido mutuamente para formar un anillo de 5 a 7 miembros que contiene uno de los dos átomos de oxígeno así como el átomo de boro, a los cuales pueden estar fusionados anillos saturados o insaturados y los cuales pueden estar sustituidos en el átomo de carbono por hasta 4 grupos alquilo C₁-C₃₀, cicloalquilo C₅-C₈, arilo o hetarilo;

25 R¹ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈, donde los radicales R¹ pueden ser iguales o diferentes, cuando ellos se presentan varias veces;

R², R³ son independientemente uno de otro hidrógeno;

30 alquilo C₁-C₁₈, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -CO-, -SO- y/o -SO₂- y la cual puede estar sustituida una o varias veces por alcoxi C₁-C₁₂, alquiltio C₁-C₆, hidroxilo, mercapto, halógeno, ciano, nitro y/o -COOR¹;

arilo o hetarilo, al cual puede estar fusionado en cada caso otro anillo saturado o insaturado de 5 a 7 miembros, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -CO- y/o -SO₂-, donde la totalidad del sistema de anillos puede estar sustituida una o varias veces por alquilo C₁-C₁₂ y/o los radicales previamente mencionados como sustituyentes para alquilo.

35 Como ejemplos de los radicales R, R^A, R', Rⁿ, R¹ a R³ mencionados en las fórmulas así como sus sustituyentes se mencionan en detalle:

Ejemplos de alquilos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, tert.-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, tert.-pentilo, hexilo, 2-metilpentilo, heptilo, 1-etilpentilo, octilo, 2-etilhexilo, isooctilo, nonilo, isononilo, decilo, isodecilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, isotridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo y eicosilo (las definiciones de arriba isooctilo, isononilo, isodecilo e isotridecilo son nombres triviales y surgen de los alcoholes obtenidos según la oxosíntesis); los números indicados como índices después del símbolo "C" se refieren a la cuenta más pequeña y cuenta más grande de átomos C de los alquilos.

45 Son ejemplos de alquilos interrumpidos por oxígeno 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-propoxietilo, 2-isopropoxietilo, 2-butoxietilo, 2- y 3-metoxipropilo, 2- y 3-etoxipropilo, 2- y 3-propoxipropilo, 2- y 3-butoxi-propilo, 2- y 4-metoxibutilo, 2- y 4-etoxibutilo, 2- y 4-propoxibutilo, 3,6-di-oxaheptilo, 3,6-dioxaoctilo, 4,8-dioxanonilo, 3,7-dioxaoctilo, 3,7-dioxanonilo, 4,7-dioxa-octilo, 4,7-dioxanonilo, 2- y 4-butoxibutilo, 4,8-dioxadecilo, 3,6,9-trioxadecilo, 3,6,9-trioxaundecilo, 3,6,9-trioxadodecilo, 3,6,9,12-tetraoxatridecilo y 3,6,9,12-tetraoxa-tetradecilo;

ES 2 370 936 T3

5 Son ejemplos de alquilos interrumpidos por azufre 2-metiltioetilo, 2-etiltioetilo, 2-propiltioetilo, 2-isopropiltioetilo, 2-butiltio-etilo, 2- y 3-metiltiopropilo, 2- y 3-etiltiopropilo, 2- y 3-propiltiopropilo, 2- y 3-butiltiopropilo, 2- y 4-metiltiobutilo, 2- y 4-etiltiobutilo, 2- y 4-propiltiobutilo, 3,6-ditiaheptilo, 3,6-ditiaoctilo, 4,8-ditianonilo, 3,7-ditiaoctilo, 3,7-di-tianonilo, 2- y 4-butiltiobutilo, 4,8-ditiadecilo, 3,6,9-tritiadecilo, 3,6,9-tritia-undecilo, 3,6,9-tritiadoddecilo, 3,6,9,12-tetratiatridecilo y 3,6,9,12-tetratiatetra-decilo;

10 Son ejemplos de alquilos interrumpidos por grupos amino 2-monometil- y 2-monoetilaminoetilo, 2- dimetilaminoetilo, 2- y 3- dimetilaminopropilo, 3-monoisopropilaminopropilo, 2- y 4-monopropilaminobutilo, 2- y 4-dimetilaminobutilo, 6-metil-3,6-diazaheptilo, 3,6-dimetil-3,6-diazaheptilo, 3,6-di-azaoctilo, 3,6-dimetil-3,6-diazaoctilo, 9-metil-3,6,9-triazadecilo, 3,6,9-trimetil-3,6,9-triazadecilo, 3,6,9-triazaundecilo, 3,6,9-trimetil-3,6,9-triazaundecilo, 12-metil-3,6,9,12-tetraazatridecilo y 3,6,9,12-tetrametil-3,6,9,12-tetraazatridecilo;

Son otros ejemplos de grupos alquilo que interrumpen y/o exhiben sustituyentes

(1-etiletiliden)aminoetileno, (1-etiletiliden)aminopropileno, (1-etiletiliden)-aminobutileno, (1-etiletiliden) aminododecilo y (1-etiletiliden)aminododecilo;

propan-2-on-1-ilo, butan-3-on-1-ilo, butan-3-on-2-ilo y 2-etilpentan-3-on-1-ilo;

15 2-metilsulfoxidoetilo, 2-etilsulfoxidoetilo, 2-propilsulfoxidoetilo, 2-isopropilsulfoxidoetilo, 2-butilsulfoxidoetilo, 2- y 3-metilsulfoxidopropilo, 2- y 3-etilsulfoxidopropilo, 2- y 3-propilsulfoxidopropilo, 2- y 3-butilsulfoxidopropilo, 2- y 4-metilsulfoxidobutilo, 2- y 4-etilsulfoxidobutilo, 2- y 4-propilsulfoxidobutilo y 4-butilsulfoxidobutilo; 2-metilsulfoniletilo, 2-etilsulfoniletilo, 2-propilsulfoniletilo, 2-isopropilsulfonil-etilo, 2-butilsulfoniletilo, 2-und 3-metilsulfonilpropilo, 2- y 3-etilsulfonilpropilo, 2- y 3-propilsulfonilpropilo, 2- y 3-butilsulfonilpropilo, 2- y 4-metilsulfonil-butilo, 2- y 4-etilsulfonilbutilo, 2- y 4-propilsulfonilbutilo y 4-butilsulfonilbutilo;

20 carboximetilo, 2-carboxietilo, 3-carboxipropilo, 4-carboxibutilo, 5-carboxipentilo, 6-carboxihexilo, 8-carboxioctilo, 10-carboxidecilo, 12-carboxidodecilo y 14-carboxitetradecilo;

25 sulfometilo, 2-sulfoetilo, 3-sulfopropilo, 4-sulfobutilo, 5-sulfopentilo, 6-sulfohexilo, 8-sulfooctilo, 10-sulfododecilo, 12-sulfododecilo y 14-sulfotetradecilo;

2-hidroxi-etilo, 2- y 3-hidroxi-propilo, 1-hidroxi-prop-2-ilo, 3- y 4-hidroxi-butilo, 1-hidroxi-but-2-ilo y 8-hidroxi-4-oxaocilo;

2-cianoetilo, 3-cianopropilo, 3- y 4-cianobutilo, 2-metil-3-etil-3-cianopropilo, 7-ciano-7-etilheptilo y 4-metil-7-metil-7-cianoheptilo;

30 2-cloroetilo, 2- y 3-cloropropilo, 2-, 3- y 4-clorobutilo, 2-bromoetilo, 2- y 3-bromopropilo y 2-, 3- y 4-bromobutilo;

2-nitroetilo, 2- y 3-nitropropilo y 2-, 3- y 4-nitrobutilo;

son ejemplos de alquiloxi metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, sec.-butoxi, tert.-butoxi, pentoxi, isopentoxi, neopentoxi, tert.-pentoxi y hexoxi;

35 son ejemplos de alquiltio metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, butiltio, isobutiltio, sec.-butiltio, tert.-butiltio, pentiltio, isopentiltio, neopentiltio, tert.-pentiltio y hexiltio;

son ejemplos de radicales con enlaces triples etinilo, 1- y 2-propinilo, 1-, 2- y 3-butinilo, 1-, 2-, 3- y 4-pentinilo, 1-, 2-, 3-, 4- y 5-hexinilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- y 9-decinilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10- y 11-dodecinilo y 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13-, 14-, 15-, 16- y 17-octadecinilo;

40 son ejemplos de radicales con dobles enlaces etenilo, 1- y 2-propenilo, 1-, 2- y 3-butenilo, 1-, 2-, 3- y 4-pentenilo, 1-, 2-, 3-, 4- y 5-hexenilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- y 9-decenilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10- y 11-dodecenilo y 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13-, 14-, 15-, 16- y 17-octadecenilo;

Son ejemplos de otros radicales

45 metilamino, etilamino, propilamino, isopropilamino, butilamino, isobutilamino, pentilamino, hexilamino, dimetilamino, metiletilamino, dietilamino, dipropil-amino, diisopropilamino, dibutilamino, diisobutilamino,

dipentilamino, dihexilamino, dicitlopentilamino, dicitlohexilamino, dicitloheptilamino, difenilamino y dibencilamino;

formilamino, acetilamino, propionilamino y benzoilamino;

5 carbamoilo, metilaminocarbonilo, etilaminocarbonilo, propilaminocarbonilo, butilaminocarbonilo, pentilaminocarbonilo, hexilaminocarbonilo, heptilaminocarbonilo, octilaminocarbonilo, nonilaminocarbonilo, decilaminocarbonil y fenilamino-carbonilo;

10 aminosulfonilo, N,N-dimetilaminosulfonilo, N,N-dietilaminosulfonilo, N-metil-N-etilaminosulfonilo, N-metil-N-dodecilaminosulfonilo, N-dodecilaminosulfonilo, (N,N-dimetilamino)etilaminosulfonilo, N,N-(propoxietil) dodecilaminosulfonilo, N,N-difenilaminosulfonilo, N,N-(4-tert.-butilfenil)octadecilaminosulfonilo y N,N-bis (4-clorofenil)aminosulfonilo;

metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, propoxicarbonilo, isopropoxicarbonilo, hexoxicarbonilo, dodeciloxicarbonilo, octadeciloxicarbonilo, fenoxicarbonilo, (4-tert.-butil-fenoxi)carbonil y (4-clorofenoxi)carbonilo;

15 metoxisulfonilo, etoxisulfonilo, propoxisulfonilo, isopropoxisulfonilo, butoxisulfonilo, isobutoxisulfonilo, tert.-butoxisulfonilo, hexoxisulfonilo, dodeciloxisulfonilo, octadeciloxisulfonilo, fenoxisulfonilo, 1- y 2-naftiloxisulfonilo, (4-tert.-butilfenoxi)-sulfonil y (4-clorfenoxi)sulfonilo;

difenilfosfino, di-(o-tolil)fosfino y difenilfosfinoxido;

son halógenos cloro, bromo y yodo;

son por ejemplo aril- o hetarilazo, fenilazo, 2-naftilazo, 2-piridilazo y 2-pirimidilazo;

20 Dado el caso cicloalquilos sustituidos son por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, 2- y 3-metilciclopentilo, 2- y 3-etilciclo-pentilo, ciclohexilo, 2-, 3- y 4-metilciclohexilo, 2-, 3- y 4-etilciclohexilo, 3- y 4-propilciclohexilo, 3- y 4-isopropilciclohexilo, 3- y 4-butilciclohexilo, 3- y 4-sec.-butilciclohexilo, 3- y 4-tert.-butilciclohexilo, cicloheptilo, 2-, 3- y 4-metil-cicloheptilo, 2-, 3- y 4-etilcicloheptilo, 3- y 4-propilcicloheptilo, 3- y 4-iso-propilcicloheptilo, 3- y 4-butilcicloheptilo, 3- y 4-sec.-butilcicloheptilo, 3- y 4-tert.-butilcicloheptilo, ciclooctilo, 2-, 3-, 4- y 5-metilciclooctilo, 2-, 3-, 4- y 5-etilciclooctilo y 3-, 4- y 5-propilciclooctilo; 3- y 4-hidroxiciclohexilo, 3- y 4- nitrociclohexilo y 3- y 4-clorociclohexilo. Los números indicados como índices después del símbolo "C" se refiere a la cuenta más pequeña y la cuenta más grande de átomos C de los cicloalquilos.

Son ejemplos de cicloalquilos dado el caso interrumpidos

1-, 2- y 3-ciclopentenilo, 1-, 2-, 3- y 4-ciclohexenilo, 1-, 2- y 3-cicloheptenilo y 1-, 2-, 3- y 4-ciclooctenilo;

30 2-dioxanilo, 1-morfolinilo, 1-tiomorfolinilo, 2- y 3-tetrahidrofurilo, 1-, 2- y 3-pirrolidinilo, 1-piperazilo, 1-dicetopiperazilo y 1-, 2-, 3- y 4-piperidilo;

35 grupos arilo y hetarilo dado el caso condensados y/o sustituidos y/o interrumpidos deberían exhibir por lo menos 3 a 14 átomos de anillo, preferiblemente 5 a 10 átomos de anillo, y son por ejemplo fenilo, 2-naftilo, 2- y 3-pirrido, 2-, 3- y 4-piridilo, 2-, 4- y 5-pirimidilo, 3-, 4- y 5-pirazolilo, 2-, 4- y 5-imidazolilo, 2-, 4- y 5-tiazolilo, 3-(1,2,4-triazil), 2-(1,3,5-triazil), 6-quinaldilo, 3-, 5-, 6- y 8-quinolinilo, 2-benzoxazolilo, 2-benzotiazolilo, 5-benzotiadiazolilo, 2- y 5-benzimidazolilo y 1- y 5-isoquinolilo;

1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- y 7-indolilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- y 7-isoindolilo, 5-(4-metilisoindolilo), 5-(4-fenilisoindolilo), 1-, 2-, 4-, 6-, 7- y 8-(1,2,3,4-tetrahidroisoquinolinilo), 3-(5-fenil)-(1,2,3,4-tetrahidroisoquinolinilo), 5-(3-dodecil-(1,2,3,4-tetrahidroiso-quinolinilo), 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- y 8-(1,2,3,4-tetrahidroquinolinilo) y 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- y 8-cromanilo, 2-, 4- y 7-quinolinilo, 2-(4-fenilquinolinilo) y 2-(5-etil-quinolinilo);

40 2-, 3- y 4-metilfenilo, 2,4-, 3,5- y 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2-, 3- y 4-etilfenilo, 2,4-,3,5- y 2,6-dietilfenilo, 2,4,6-trietilfenilo, 2-, 3- y 4-propilfenilo, 2,4-, 3,5- y 2,6-dipropilfenilo, 2,4,6-tripropilfenilo, 2-, 3- y 4-isopropilfenilo, 2,4-, 3,5- y 2,6-diisopropilfenilo, 2,4,6-triisopropilfenilo, 2-, 3- y 4-butilfenilo, 2,4-, 3,5- y 2,6-dibutilfenilo, 2,4,6-tributilfenilo, 2-, 3- y 4-isobutilfenilo, 2,4-, 3,5- y 2,6-diisobutilfenilo, 2,4,6-triisobutilfenilo, 2-, 3- y 4-sec.-butilfenilo, 2,4-, 3,5- y 2,6-di-sec.-butilfenilo y 2,4,6-tri-sec.-butil-fenilo;2-, 3- y 4-metoxifenilo, 2,4-, 3,5- y 2,6-dimetoxifenilo, 2,4,6-tri-metoxifenilo, 2-, 3- y 4-etoxifenilo, 2,4-, 3,5- y 2,6-dietoxifenilo, 2,4,6-trietoxifenilo, 2-, 3- y 4-propoxifenilo, 2,4-, 3,5- y 2,6-dipropoxifenilo, 2-, 3- y 4-isopropoxifenilo, 2,4- y 2,6-diisopropoxifenilo y 2-, 3- y 4-butoxi-fenilo;2-, 3- y 4-clorofenilo y 2,4-, 3,5- y 2,6-diclorofenilo;2-, 3- y 4-hidroxifenilo y 2,4-, 3,5- y 2,6-dihidroxifenilo;2-, 3- y 4-cianofenilo;3- y 4-carboxifenilo; 3- y 4-

carboxamidofenilo, 3- y 4-n-metilcarboxamido-fenilo y 3- y 4-N-etilcarboxamidofenilo; 3- y 4-acetilaminofenilo, 3- y 4-propionilaminofenilo y 3- y 4-butilaminofenilo; 3- y 4-N-fenilamino-fenilo, 3- y 4-N-(o-toluil)aminofenilo, 3- y 4-N-(m-toluil)aminofenilo y 3- y 4-(p-toluil)aminofenilo; 3- y 4-(2-piridil)aminofenilo, 3- y 4-(3-piridil)amino-fenilo, 3- y 4-(4-piridil)aminofenilo, 3- y 4-(2-pirimidil)aminofenilo y 4-(4-pirimidil)aminofenilo;

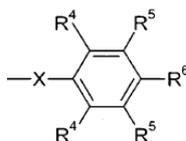
4-fenilazofenilo, 4-(1-naftilazo)fenilo, 4-(2-naftilazo)fenilo, 4-(4-naftilazo)fenilo, 4-(2-pirilazo) fenilo, 4-(3-piridilazo)fenilo, 4-(4-piridilazo)fenilo, 4-(2-pirimidilazo)fenilo, 4-(4-pirimidilazo)fenilo y 4-(5-pirimidilazo)fenilo;

fenoxi, feniltio, 2-naftoxi, 2-naftiltio, 2-, 3- y 4-piridiloxi, 2-, 3- y 4-piridiltio, 2-, 4- y 5-pirimidiloxi y 2-, 4- y 5-pirimidiltio.

Preferiblemente las diimidias acordes con la invención de la fórmula (I) o mezclas de ellas son aquellas en las cuales R y R^A poseen el mismo significado.

Así mismo preferiblemente las diimidias acordes con la invención de la fórmula general (I) o mezclas de ellas son aquellas en las cuales R, R^A independientemente uno de otro son ariloxi o ariltio, donde el sistema total de anillos puede estar sustituido una o varias veces por los radicales (i), (ii), (iii), (iv) y/o (v) como se indicó arriba. Se prefiere en particular cuando R, R^A pueden estar sustituidos independientemente uno de otro una o varias veces por un radical (i).

Así mismo se prefieren las diimidias acordes con la invención de la fórmula general (I) o mezclas de ellas en las cuales R, R^A son independientemente uno de otro



donde

X es O o S y

R⁴, R⁵, R⁶ pueden ser independientemente uno de otro hidrógeno o los radicales (i), (ii), (iii), (iv) y/o (v) como se indicó arriba con la condición de que por lo menos uno de los radicales R⁴, R⁶ no sea hidrógeno. En particular se prefiere que cuando R⁴ es alquilo C₁-C₃₀ o cicloalquilo C₃-C₈, en la posición 1 no se presente ningún átomo ternario de carbono.

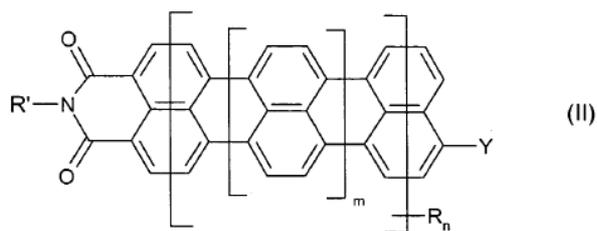
Además se prefiere que ninguno de los dos R⁴ sea hidrógeno y R⁵, R⁶ sean hidrógeno o que R⁶ no sea hidrógeno y R⁴, R⁵ sea hidrógeno.

Así mismo preferiblemente las diimidias acordes con la invención de la fórmula general (I) o mezclas de ellas son aquellas en las cuales cada R' independientemente uno de otro es alquilo C₁-C₃₀ o arilo, donde el sistema total de anillo puede estar sustituido una o varias veces por los radicales (i), (ii), (iii), (iv) y/o (v) como se indica arriba. En particular se prefiere que R' esté sustituido una o varias veces por un radical (i). Así mismo se prefieren todos los R' iguales.

Las diimidias de la fórmula general (I) acordes con la invención muestran fuerte absorción en el rango del infrarrojo a longitudes de onda de 750 a 1300 nm. Los grupos funcionales que se les añaden pueden ser elegidos específicamente de modo que ellos se pueden ajustar directamente al propósito de uso deseado.

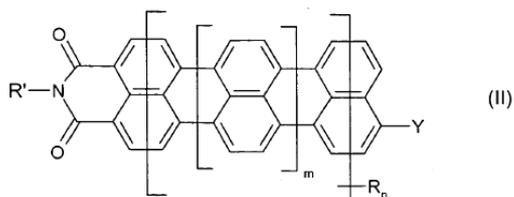
Elas son adecuadas para una multiplicidad de aplicaciones como el coloreado de materiales orgánicos e inorgánicos de molécula grande, por ejemplo de lacas, tintas de impresión y plásticos, para la producción de dispersiones acuosas de polimerizados que absorben en el rango infrarrojo cercano del espectro electromagnético, para la generación de marcas y leyendas no visibles al ojo humano que absorben luz infrarroja, como sustancias que absorben el infrarrojo para el manejo del calor, como materiales que absorben la radiación láser-IR en el tratamiento de soldadura de partes de plástico, como semiconductores en la electrónica orgánica, como emisores en aplicaciones de electro - y quimioluminiscencia así como componentes activos en la fotovoltaica.

Otro objetivo de la presente invención es un método para la producción de un compuesto de cuaterileno de la fórmula general (II)

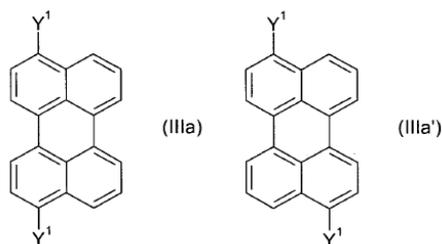


donde Y es igual a halógeno y R', R, n, m poseen los significados arriba indicados, que incluye las etapas

(a) acoplamiento de por lo menos un compuesto de perileno de la fórmula (II)

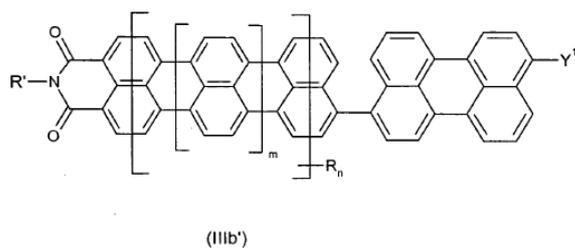
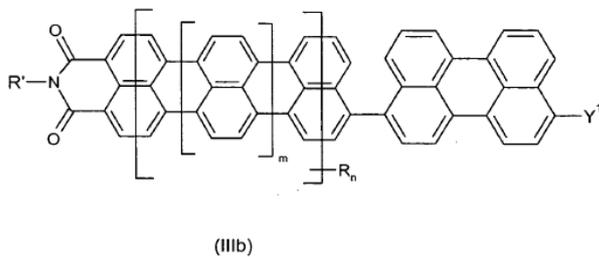


5 con por lo menos un compuesto de la fórmula (IIIa) y/o (IIIa')



donde

10 un radical Y, Y¹ es halógeno y el otro es B(ORⁿ)₂, m = 0 y R, R', n, poseen los significados arriba indicados, para dar un compuesto de la fórmula general (IIIb)/(IIIb')

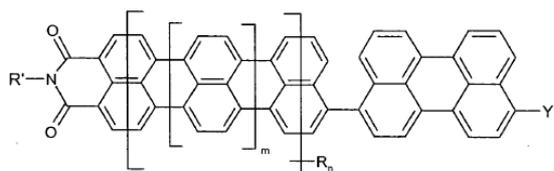


y

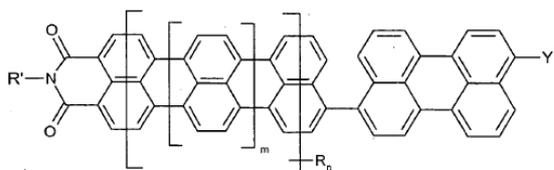
(b) Ciclodeshidrogenación del compuesto obtenido en la etapa (a) de la fórmula general (IIIb)/(IIIb') hasta dar un compuesto de rileno de la fórmula general (II), donde Y^1 en la fórmula (IIIb)/(IIIb') tiene el significado de Y en la fórmula (II).

- 5 Como se mencionó arriba, tales compuestos de rileno de la fórmula (II) son adecuados como compuestos de partida para la producción de diimidas de ácidos heptarilen- y octarilentetracarboxílicos y pueden ser obtenidos con ayuda de compuestos de la fórmula (IIIb)/(IIIb'), donde los compuestos de la fórmula (IIIb)/(IIIb') hasta ahora no eran conocidos.

De allí que otro objetivo de la presente invención es un compuesto de la fórmula general (IIIb) o (IIIb')



(IIIb)



(IIIb')

10

o mezclas de ellos, donde Y^1 es halógeno o $B(OR'')_2$, $m = 0$ y R, R' , n, poseen los significados arriba indicados. Con esto preferiblemente Y^1 es halógeno, en particular bromo de modo que el compuesto de la fórmula (IIIa) es 3,9 (10)-dibromoperileno.

- 15 Las reacciones de las etapas (a) y (b) como se explicó nuevamente arriba, son una reacción de Suzuki y una ciclodeshidrogenación, de modo que básicamente aplica lo explicado arriba.

En ello, preferiblemente en la etapa (a) se emplea en exceso el compuesto de la fórmula (IIIa). Preferiblemente el exceso asciende a por lo menos 7 veces. En la etapa (b) la reacción ocurre preferiblemente en presencia de una sal metálica, como por ejemplo cloruro de hierro (III).

Ejemplos

20 Ejemplo 1

Producción de diimida de ácido N-(2,6-diisopropilfenil-1,6-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenoxi]-9-(7-[1 (9)-bromo]-perilen)perilen-3,4-dicarboxílico

- 25 A una mezcla agitada bajo argón de 0,51 g (0,5 mmol) de imida de ácido N-(2,6-diisopropilfenil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaboran-2-il)-perilen-3,4-dicarboxílico y 1,43 g (3,5 mmol) de 3,9(10)-dibromoperileno en 40 mL de tolueno y 2mL de etanol se añadieron primero una solución de 0,5 mL de carbonato de potasio en agua (2M) y después 0,03 g (0,03 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$. Se calentó la mezcla bajo argón a $70^\circ C$ y se agitó por 6 h a esta temperatura. Después de enfriar a temperatura ambiente se separó la fase orgánica y se retiró el solvente al vacío. Se sometió el producto crudo a una cromatografía de gases en gel de sílice con tolueno como eluyente.

Se obtuvo 0,42 g de productos en forma de una sustancia sólida roja, lo cual corresponde a un rendimiento de 69%.

- 30 Datos analíticos:

Rf = 0,72 (tolueno);

MS (FD): m/z (Int. rel.) = 1220,6 (100%) [M+];

5 $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 9,48 (d, 1H, PMI H-7), 9,35 (d, 1H, PMI H-12), 8,20-8,40 (m, 2H, Ar-H), 8,26 (s, 1H, PMI H-5), 8,24 (s, 1H, PMI H-2), 8,09 (t, 2H, Ar-H), 7,80 (d, 1H, Ar-H), 7,64 (dd, 3H, Ar-H), 7,51-7,54 (m, 2H, Ar-H), 7,44 (d, 4H, fenoxi m-H), 7,32 (d, 4H, fenoxi O-H), 7,06-7,35 (m, 6H, Ar-H), 2,74 (sep, 2H, CH i-propil), 1,74 (s, 4H), 1,38 (s, 12H), 1,12 (d, 12H), 0,73 (s, 9H), 0,72 (s, 9H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (62,9 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): 163,66, 154,20, 153,74, 146,45, 131,24, 130,09, 129,24, 128,46, 128,41, 127,31, 127,08, 124,40, 118,79, 118,63, 57, 41, 38,64, 32,60, 31,85, 31,67, 29,43, 24,09.

Ejemplo 2

10 Producción de imida del ácido N-(2,6-diisopropilfenil-1,6-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenoxi]-13-bromo-cuaterilen-3,4-dicarboxílico

15 A una solución de 0,2 g (0,16 mmol) de producto del ejemplo 1 en 10 ml de cloruro de metileno se añadieron gota a gota 0,41 g de una solución (2,56 mmol) de cloruro de hierro (III) en 2 ml de nitrometano anhidro bajo argón. Después de un tiempo de reacción de 24 h a temperatura ambiente se retiró el solvente, se añadió a la mezcla de reacción de cloruro de hidrógeno acuoso, se filtró y se lavó con metanol. Se sometió el producto crudo a una cromatografía en columna en gel de sílice con diclorometano como eluyente.

Se obtuvieron 0,12 g de producto en forma de un sólido verde, lo cual corresponde a un rendimiento de 60%.

Datos analíticos:

Rf = 0,58 (tolueno);

20 MS (FD): m/z (int. rel.) 1218,8 (100%), M+, 609,9 (40%), M/2;

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ): 732 (177100), 668 (78000), 359 (17200), 260 (122000)

Ejemplo 3

Producción de imida del ácido N-(2,6-diisopropilfenil-1,6,11,15-tetra[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenoxi]-13-(11-[N-(2,6-diisopropilfenil)]-1,6-bis[2,6-diisopropilfenoxi]terilen-3,4-dicarboximid)cuaterilen-3,4-dicarboxílico.

25 A una mezcla agitada bajo N_2 de 0,057 g (0,04 mmol) de imida del ácido N-(2,6-diisopropilfenil-1,6,9,14-tetra[2,6-diisopropil fenoxi] -11-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaboran-2-il)- terilen-3,4-dicarboxílico y 0,063 g (0,04 mmol) de imida del ácido N-(2,6-diisopropilfenil-1,6,11,15-tetra[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenoxi]-13-cloro-cuaterilen-3,4-dicarboxílico en 15 ml de tolueno se añadieron primero una solución de 0,038 g (0,28 mmol) de carbonato de potasio en 4 ml de agua y 0,4 mL de etanol y después 0,001 g (0,004 mmol) de acetato de paladio(II) y 0,008 g (0,003 mmol) de 2-diciclohexilfosfino-2,6-dimetoxibifenilo. Se calentó la mezcla bajo N_2 a 85°C y se agitó por 14 h a esta temperatura. Después de ello temperatura ambiente se separó la fase orgánica y se retiró solvente al vacío. El producto crudo fue sometido a una cromatografía en columna en gel de sílice con tolueno como eluyente.

Se obtuvieron 60 mg de producto en forma de un sólido negro verdoso, lo cual corresponde a un rendimiento de 52%.

35 Datos analíticos:

Rf = 0,2 (tolueno);

MS (Maldi): m/z (Int. rel.) = 2853,5(100%) [M+].

Ejemplo 4

40 Producción de imida de ácido N-(2,6-diisopropilfenil-1,6-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenoxi]-13-(13-[N-(2,6-diisopropilfenil)]-1,6-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenoxi]cuaterilen-3,4-dicarboximid)cuaterilen-3,4-dicarboxílico

5 A una mezcla agitada de 40 mg de Ni(cod)₂ y 0,1 mL de ciclooctadieno y 24 mg de 2,2'-bispiridilo en 15 ml DMF anhidro se añadió una solución de 0,017 g (0,1 mmol) de imida de ácido N-(2,6-diisopropilfenil-1,6-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenoxi]-13-bromo-cuaterilen-3,4-dicarboxílico en 10 ml de tolueno en la cabina con guantes. Se calentó la mezcla en la cabina con guantes a 70°C y se agitó a esta temperatura por 48 h. Después de enfriar a temperatura ambiente se separó la fase orgánica y se retiró el solvente al vacío. El producto crudo fue sometido a una cromatografía en columna en gel de sílice con CH₂Cl₂ como eluyente.

Se obtuvieron 130 mg de producto en forma de un sólido negro verdoso, lo cual corresponde a un rendimiento de 83%.

Datos analíticos:

10 R_f = 0,68 (tolueno);

MS (Maldi): m/z (Int. rel.) = 2286,5 (100%) [M⁺].

UV-Vis (tolueno): λ_{max} (ε): 753 (340000), 687 (181000), 359 (39000).

Ejemplo 5

15 Producción de imida de ácido N-(2,6-diisopropilfenil-1,6,11,15-tetra[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenoxi]-13-(13-[N-(2,6-diisopropilfenil)]-1,6,11,15-tetra[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenoxi]cuaterilen-3,4-dicarboximida)cuaterilen-3,4-dicarboxílico

20 Se agitaron a temperatura ambiente bajo N₂ 0,74 g (0,47 mmol) de imida de ácido N-(2,6-diisopropilfenil-1,6,11,15-tetra[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenoxi]-13-clorocuaeterilen-3,4-dicarboxílico en 10 ml de tolueno y 1 ml de agua. Después de 10 min se añadieron 0,14 g (0,56 mmol) de bispinacolato de diboro, 0,22 g (0,94 mmol) de monohidrato de fosfato de potasio, 0,007g (0,017 mmol) de 2-diciclohexilfosfino-2,6-dimetoxi-bifenilo y 0,002 g (0,008 mmol) de acetato de paladio(II). Se calentó la mezcla a 100°C y se agitó por 24 h a esta temperatura. A la mezcla de reacción enfriada se añadieron 50 ml de tolueno y se le hizo extracción con 50 ml de HCl (1 M). Se secó la fase orgánica con MgSO₄ y se evaporó. Se sometió el residuo a una cromatografía en columna en gel de sílice con diclorometano:n-hexano (7:3) como eluyente.

25 Se obtuvieron 0,46 g de producto en forma de un sólido negro verdoso, lo cual corresponde a un rendimiento de 64%.

Datos analíticos:

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 773 (200 000 M⁻¹ cm⁻¹);

MS (Maldi): m/z (Int.rel.) = 3089,4 (100%) [M⁻].

30 Ejemplo 6

Ciclodeshidrogenación hasta diimida del ácido N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,6,9,30-tetra(2,6-diisopropilfenilfenoxi)-12,17,22,27-tetra[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenoxi]-heptarilen-3,4:19,20-tetracarboxílico

35 Se calentó una mezcla de 0,03 g (0,01 mmol) de producto del ejemplo 3, 0,063 g (0,5 mmol) de carbonato de potasio y 10 mL de etanolamina a 120°C bajo atmósfera de nitrógeno. Después de 6 h por medio de DC se observaba aún mucho reactivo. Después de 30 h el reactivo se había transformado completamente.

Después del enfriamiento se precipitó en agua el producto de reacción, se filtró y se lavó con agua caliente y a continuación con hexano, hasta que éste era incoloro. Se sometió el residuo durante toda la noche a extracción Soxhlet con hexano. Se secó el producto al vacío a 70°C.

Se obtuvieron 18 mg de producto en forma de un sólido negro, lo cual corresponde a un rendimiento de 63%.

40 Datos analíticos:

UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 973, 862 nm;

MS (Maldi): m/z (Int. rel.) = 2615,5 (100%) [M⁺].

Ejemplo 7

Ciclodeshidrogenación hasta diimida del ácido N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,6,11,14,19,24,29,32-octa[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxi]octarilen-3,4:21,22-tetracarboxílico

5 Se calentó una mezcla de 0,4 g (0,13 mmol) de producto del ejemplo 5, 0,54 g (1,4 mmol) de carbonato de potasio, 10 mL de etanolamina y 5 ml de dietilenglicoldietiléter a 120°C bajo atmósfera de nitrógeno. Se observó por hora la reacción a partir de la DC y espectro UV-Vis. Después de 3 horas los reactivos se han transformado completamente. Después del enfriamiento se precipitó el producto de reacción sobre HCl 1 M, se separó por filtración, se lavó con agua caliente hasta que ésta era incolora. Se seco el producto al vacío a 70°C.

10 Se obtuvo 0,4 g gramos de producto en forma de un sólido negro, lo cual corresponde a un rendimiento de 99%. La solución del sólido en CH₃Cl es casi incolora.

Datos analíticos:

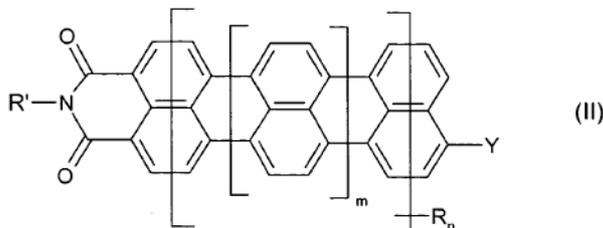
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 1066 nm (2620 000 M⁻¹cm⁻¹);

MS (Maldi): m/z (Int. rel.) = 3087,5 (100%) [M⁺].

REIVINDICACIONES

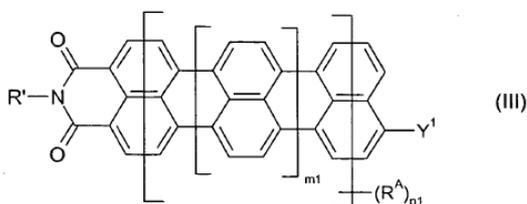
1. Método para la producción de dimidas de ácidos heptarilen- y octarilentetracarboxílicos, que contiene las etapas de

(a) acoplamiento de por lo menos un compuesto de cuaterileno de la fórmula (II)



5

con por lo menos un compuesto de la fórmula (III)



donde

Y, Y¹ son ambos halógenos o un radical de Y, Y¹ halógeno y el otro es B(ORⁿ)₂;

10

cada R, R^A independientemente uno de otro son iguales o diferentes de los siguientes radicales:

ariloxi, ariltio, hetariloxi o hetariltio, al cual puede estar fusionado en cada caso otro anillo saturado o insaturado de 5 a 7 miembros, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂-, donde la totalidad del sistema de anillos puede estar sustituida una o varias veces por los radicales (i), (ii), (iii), (iv) y/o (v):

15

(i) alquilo C₁-C₃₀, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -C≡C-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂- y que puede estar sustituida una o varias veces por: alcoxi C₁-C₁₂, alquiltio C₁-C₆, -C≡CR¹-, -CR¹=CR²-, hidroxi, mercapto, halógeno, ciano, nitro, -NR²R³-, -NR²COR³-, -CONR²R³-, -SO₂NR²R³-, -COOR²-, -SO₃R²-, -PR²R³-, -POR²R³-, arilo y/o cicloalquilo C₄-C₇ saturado o insaturado, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂-, donde los radicales arilo y cicloalquilo en cada caso pueden estar sustituidos una o varias veces por alquilo C₁-C₁₈- y/o los radicales antes mencionados como sustituyentes para alquilo;

20

25

(ii) cicloalquilo C₃-C₈, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂- y a la cual pueden estar fusionados otros anillos saturados o insaturados de 5 a 7 miembros, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂-, donde el sistema total de anillos puede estar sustituido una o varias veces por: alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₂, alquiltio C₁-C₆, -C≡CR¹-, -CR¹=CR²-, hidroxi, mercapto, halógeno, ciano, nitro, -NR²R³-, -NR²COR³-, -CONR²R³-, -SO₂NR²R³-, -COOR²-, -SO₃R²-, -PR²R³ y/o -POR²R³;

30

(iii) arilo o hetarilo, al cual pueden estar fusionados otros anillos saturados o insaturados de 5 a 7 miembros, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂-, donde la totalidad del sistema de anillos puede estar sustituida una o varias veces por: alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₂, alquiltio C₁-C₆, -C≡CR¹-, -CR¹=CR²-, hidroxi, mercapto, halógeno, ciano, nitro, -NR²R³-, -NR²COR³-, -CONR²R³-, -SO₂NR²R³-, -COOR²-, -SO₃R²-, -PR²R³-, -POR²R³-, arilo y/o hetarilo, el cual en cada caso puede estar sustituido

35

por alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, mercapto, halógeno, ciano, nitro, -NR²R³, -NR²COR³, -CONR²R³, -SO₂NR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³ y/o -POR²R³;

5 (iv) un radical arilo-U, el cual puede estar sustituido una o varias veces por los radicales antes mencionados como sustituyentes para los radicales arilo (iii), donde U es un grupo -O-, -S-, -NR¹-, -CO-, -SO- o -SO₂-;

(v) alcoxi C₁-C₁₂, alquiltio C₁-C₆, -C≡CR¹, -CR¹=CR¹₂, hidroxilo, mercapto, halógeno, ciano, nitro, -NR²R³, -NR²COR³, -CONR²R³, -SO₂NR²R³, -COOR², -SO₃R², -PR²R³ y/o -POR²R³;

cada R¹ en cada caso independientemente es hidrógeno;

10 alquilo C₁-C₃₀, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -C≡C-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂- y la cual puede estar sustituida una o varias veces por los radicales (ii), (iii), (iv) y/o (v) mencionados como sustituyentes para el radical R;

15 cicloalquilo C₃-C₈, al cual pueden estar fusionados otros anillos saturados o insaturados de 5 a 7 miembros, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂-, donde la totalidad del sistema de anillos puede estar sustituida por los radicales mencionados (i), (ii), (iii), (iv) y/o (v) como sustituyentes para el radical R ; o

20 arilo o hetarilo, al cual pueden estar fusionados otros anillos saturados o insaturados de 5 a 7 miembros, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -NR¹-, -N=CR¹-, -CR¹=CR¹-, -CO-, -SO- y/o -SO₂-, donde la totalidad del sistema de anillos puede estar sustituida por los radicales (i), (ii), (iii), (iv), (v), arilo y/o hetarilazo mencionados como sustituyentes para el radical R, el cual en cada caso puede estar sustituido por alquilo C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₆ y/o ciano;

25 cada Rⁿ es independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C₁-C₃₀, cicloalquilo C₅-C₈, arilo o hetarilo o están unidos mutuamente para formar un anillo de 5 a 7 miembros que contiene los dos átomos de oxígeno así como el átomo de boro, a los cuales pueden estar fusionados anillos saturados o insaturados y los cuales pueden estar sustituidos en los átomos de carbono por hasta 4 grupos alquilo C₁-C₃₀, cicloalquilo C₅-C₈, arilo o hetarilo;

R¹ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈, donde los radicales R¹ pueden ser iguales o diferentes, cuando ellos se presentan varias veces;

R², R³ son independientemente uno de otro hidrógeno;

30 alquilo C₁-C₁₈, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -CO-, -SO- y/o -SO₂- y la cual puede estar sustituida una o varias veces por alcoxi C₁-C₁₂, alquiltio C₁-C₆, hidroxilo, mercapto, halógeno, ciano, nitro y/o -COOR¹;

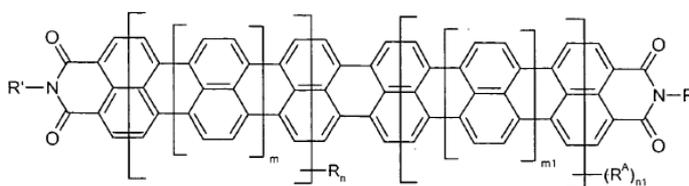
35 arilo o hetarilo, al cual puede estar fusionado en cada caso otro anillo saturado o insaturado de 5 a 7 miembros, cuya estructura de carbono puede estar interrumpida por uno o varios grupos -O-, -S-, -CO- y/o -SO₂-, donde la totalidad del sistema de anillos puede estar sustituida una o varias veces por alquilo C₁-C₁₂ y/o los radicales previamente mencionados como sustituyentes para alquilo;

y donde m, m₁, n, n₁ satisfacen por lo menos una de las siguientes condiciones:

m = 2, m₁ = 1 y n, n₁ son números enteros, cuya suma da un número de 0 a 12;

m = 2, m₁ = 2 y n, n₁ son números enteros, cuya suma da un número de 0 a 16;

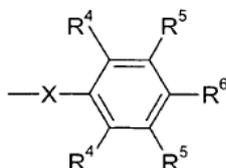
40 (b) Ciclodeshidrogenación del producto de reacción obtenido en la etapa (a) para dar un compuesto de rileno de la fórmula general (I)



(I)

o sus mezclas.

2. Diimidas del ácido heptarilentetracarboxílico de la fórmula general (I) o mezclas de ellas, donde n y n1 son números enteros, cuya suma da un número de 0 a 12 y R, R^A, R', m, m1 poseen el significado indicado en la reivindicación 1.
3. Diimidas del ácido octarilentetracarboxílico de la fórmula general (I) o mezclas de ellos, donde n y n1 son números enteros, cuya suma da un número de 0 a 16 y R, R^A, R', m, m1 poseen el significado indicado la reivindicación 1.
4. Diimidas o mezclas de ellas según la reivindicación 2 o 3, **caracterizadas porque** R y R^A poseen el mismo significado.
5. Diimidas o mezclas de ellas según una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizadas porque** R, R^A independientemente uno de otro son ariloxi o ariltio, donde el sistema total de anillos puede estar sustituido una o varias veces por los radicales (i), (ii), (iii), (iv) y/o (v) como se indica en la reivindicación 1.
6. Diimidas o mezclas de ellas según la reivindicación 5, **caracterizadas porque** R, R^A independientemente uno de otro pueden estar sustituidos una o varias veces con un radical (i).
7. Diimidas o mezclas de ellas según las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizadas porque** R, R^A independientemente uno de otro son



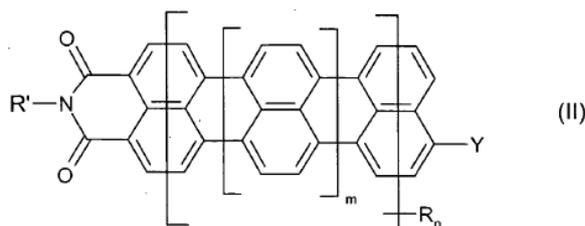
donde

- X es O o S y

8. Diimidas según la reivindicación 7, **caracterizadas porque** cuando R⁴ es alquilo C₁-C₃₀ o cicloalquilo C₃-C₈, en la posición 1 no aparece átomo ternario de carbono.
9. Diimidas o mezclas de ellas según la reivindicación 7 u 8, **caracterizadas porque** ningún R⁴ es hidrógeno y R⁵, R⁶ son hidrógeno o porque R⁶ no es hidrógeno y R⁴, R⁵ son hidrógeno.
10. Diimidas o mezclas de ellas según una de las reivindicaciones 2 a 9, **caracterizadas porque** cada R' es independientemente uno de otro alquilo C₁-C₃₀ o arilo, donde el sistema total de anillos puede estar sustituido una o varias veces por los radicales (i), (ii), (iii), (iv) y/o (v) como se indica en la reivindicación 1.
11. Diimidas o mezclas de ellas según la reivindicación 10, **caracterizadas porque** R' está sustituido una o varias veces con un radical (i).

12. Empleo de una diimida o mezclas de ellas según una de las reivindicaciones 2 a 11 para el coloreado de materiales orgánicos e inorgánicos de alto peso molecular, como agente auxiliar dispersante y aditivo de pigmento para pigmentos orgánicos, para la producción de dispersiones acuosas de polimerizados que absorben en el rango del infrarrojo cercano del espectro electromagnético, para la generación de marcas y leyendas que absorben luz infrarroja no visibles para el ojo humano, como sustancias que absorben en el infrarrojo para el manejo del calor, como materiales que absorben la radiación láser IR en el tratamiento de soldadura de partes de plástico, como semiconductores en la electrónica orgánica, como emisores en aplicaciones de electro - y quimioluminiscencia así como componentes activos en la fotovoltaica.

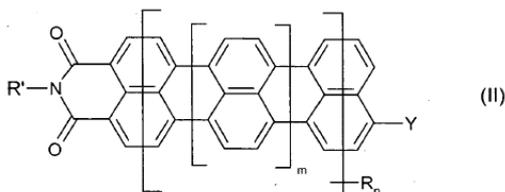
13. Método para la producción de un compuesto de cuaterileno de la fórmula general (II)



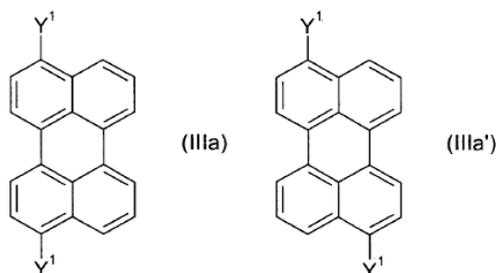
10

donde Y es igual a halógeno y R', R, n, m poseen el significado indicado la reivindicación 1, que contiene las etapas

(a) acoplamiento de por lo menos un compuesto de perileno de la fórmula general (II)



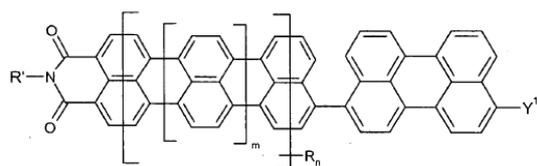
con por lo menos un compuesto de la fórmula (IIIa) y/o (IIIa')



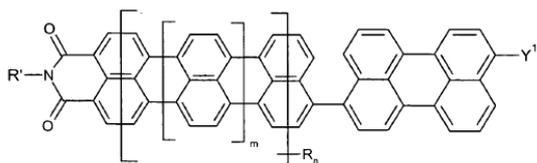
15

donde

un radical de Y, Y¹ es halógeno y el otro es B(ORⁿ)₂, m = 0 y R, R', n, exhiben el significado indicado en la reivindicación 1, para dar un compuesto de la fórmula general (IIIb)/(IIIb')



(IIIb)



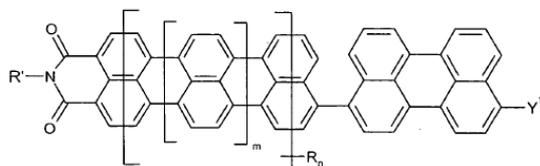
(IIIb')

y

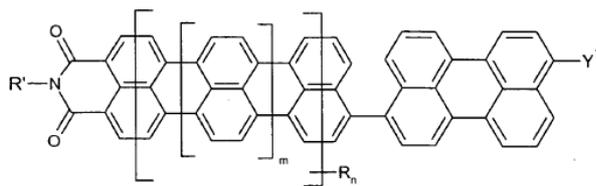
5

(b) Ciclodeshidrogenación del compuesto obtenido en la etapa (a), de la fórmula general (IIIb)/(IIIb') hasta dar un compuesto de rileno de la fórmula general (II), donde Y¹ en la fórmula (IIIb)/(IIIb') tiene el significado de Y en la fórmula (II).

14. Compuestos de las fórmulas generales (IIIb) o (IIIb')



(IIIb)



(IIIb')

o mezclas de ellas donde R, R', n, m, Y¹ poseen el significado indicado de la reivindicación 13.

10