(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 395 512**

(51) Int. Cl.:

C07C 63/48	(2006.01)	***C07C 43/257***	(2006.01)
C07D 311/78	(2006.01)	***C07D 491/16***	(2006.01)
C09B 3/14	(2006.01)		
C09B 5/62	(2006.01)		
C07D 491/06	(2006.01)		
C07F 5/04	(2006.01)		
C07D 493/06	(2006.01)		
C07D 471/16	(2006.01)		
C07D 221/18	(2006.01)		
C07D 471/22	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2006** **E 06754981 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **23.01.2008** **EP 1879847**

(54) Título: **Derivados de terrilenos y de cuaterrilenos**

(30) Prioridad:

04.05.2005 DE 102005021362

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2013

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Ludwigshafen
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es:

PSCHIRER, NEIL, GREGORY;
QU, JIANQIANG y
KÖNEMANN, MARTIN

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

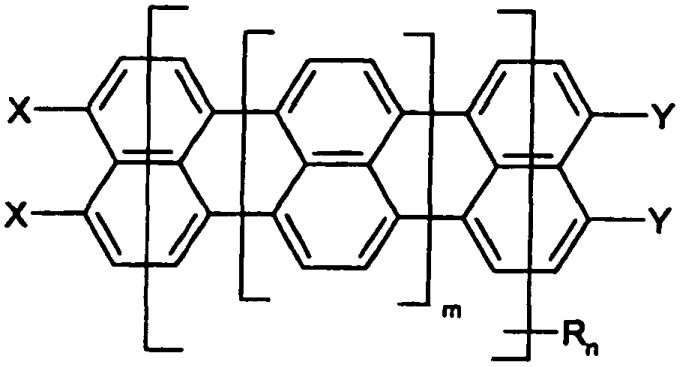
ES 2 395 512 T3

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

Derivados de terrilenos y de cuaterrilenos

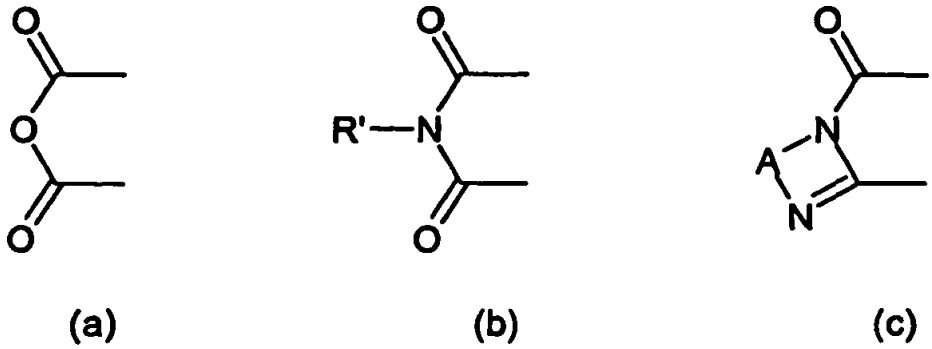
La presente invención hace referencia a nuevos derivados de rileno, de la fórmula general I



I

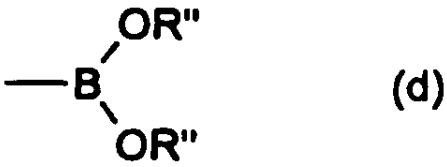
en la que las variables presentan el siguiente significado:

X unidos entre sí mediante la conformación de un anillo hexagonal, se obtiene un radical de la fórmula (a), (b) o (c)



ambos son un radical –COOM;

ambos son hidrógenos o uno de ambos radicales es hidrógeno, y el otro radical es halógeno o un radical de la fórmula (d)



Y unidos entre sí mediante la conformación de un anillo hexagonal, se obtiene un radical de la fórmula (a), cuando uno de ambos radicales X es hidrógeno y el otro radical X es halógeno o un radical de la fórmula (d), o cuando ambos radicales X son hidrógeno o juntos son un radical de la fórmula (a), (b) o (c); unidos entre sí mediante la conformación de un anillo hexagonal, se obtiene un radical de la fórmula (b), cuando uno de ambos radicales X es hidrógeno y el otro radical X es halógeno o un radical de la fórmula (d), o cuando ambos radicales X son hidrógeno o un radical -COOM o juntos conforman un radical de la fórmula (c);

unidos entre sí mediante la conformación de un anillo hexagonal, se obtiene un radical de la fórmula (c), cuando uno de ambos radicales X es hidrógeno y el otro radical X es halógeno o un radical de la fórmula (d), o cuando ambos radicales X son hidrógeno o un radical -COOM, o juntos conforman un radical de la fórmula (c), que puede estar dispuesta en la posición cis o trans en relación con el otro radical (c); ambos son un radical -COOM, cuando uno de ambos radicales X son hidrógeno y el otro radical X es halógeno o un radical de la fórmula (d), o cuando ambos radicales X son hidrógeno o un radical -COOM, en donde para el caso en que un radical X sea un radical de la fórmula (d), M sea diferente a hidrógeno;

ambos son hidrógeno, o uno de ambos radicales es hidrógeno y el otro radical es halógeno o un radical de la fórmula (d), cuando ambos radicales X son hidrógeno, o uno de ambos radicales X es hidrógeno y el otro radical X es halógeno, o un radical de la fórmula (d);

R es fenoxi, feniltio, piridiloxi, pirimidiloxi, piridiltio o pirimidiltio, que se puede monosustituir o polisustituir respectivamente mediante alquilo C_1-C_{12}, alcoxi C_1-C_{12} y/o arilo;

R' es hidrógeno;

alquilo C_1-C_{30}, cuya cadena de carbono se puede interrumpir mediante una o una pluralidad de agrupaciones -O- y/o -CO- y que puede ser monosustituido o polisustituido mediante: alcoxi C_1-C_6, ciano y/o arilo, que puede ser sustituido por alquilo C_1-C_{18} o alcoxi C_1-C8;

fenilo, naftilo, piridilo o pirimidilo, que se pueden monosustituir o polisustituir respectivamente mediante: alquilo C_1-C_{18}, alcoxi C_1-C8, halógeno, ciano, nitro, $-CONR^2R^3$, - $SO_2NR^2R^3$, fenilazo y/o naftilazo, que se pueden sustituir respectivamente mediante alquilo C_1-C_{10}, alcoxi C_1-C8 y/o ciano;

cicloalquilo C_5-C_8, que puede ser monosustituido o polisustituido mediante alquilo C_1-C_8;

A es 1,2-fenileno o 1,8-naftileno;

M es catión de metal alcalino;

R" unidos entre sí mediante la conformación de un anillo de 5 partes que contiene ambos átomos de oxígeno, así como el átomo de boro, en el cual se puede condensar un anillo de benceno o un anillo de 7 partes saturado de manera bicíclica, o la conformación de un anillo de 6 partes que se puede sustituir en los átomos de carbono con hasta 4 grupos alquilo C_1-C_6;

es hidrógeno, alquilo C_1-C_5 o pinacolato;

R^2, R^3 son hidrógenos independientes uno de otro;

alquilo C_1-C_{18} que puede ser monosustituido o polisustituido mediante alcoxi C_1-C_6, hidroxilo, halógeno y/o ciano;

arilo o hetarilo, que se pueden monosustituir o polisustituir respectivamente mediante alquilo C_1-C_6 y/o mediante los radicales mencionados anteriormente como sustituyentes para alquilo;

m es 2;

n es 4 ó 6,

y sus mezclas.

Además, la presente invención hace referencia a la preparación de derivados de rileno I, y a su utilización para la coloración de materiales de alto peso molecular, orgánicos e inorgánicos; para la preparación en el rango próximo al infrarrojo del espectro electromagnético de dispersiones acuosas de polímeros absorbentes; para la realización de marcaciones e inscripciones que absorben luz infrarroja, no visible para el ojo humano; como absorbedores de infrarrojos para el control del calor; como materiales que absorben rayos láser IR en el proceso de soldadura de piezas de material plástico; como semiconductores en la electrónica orgánica; como emisores en las aplicaciones de electroluminiscencia y de quimiluminiscencia, así como componentes activos en la tecnología fotovoltaica.

Los compuestos absorbentes en el rango próximo al infrarrojo del espectro electromagnético, cobran cada vez más importancia para una pluralidad de aplicaciones. Una categoría de esta clase de compuestos orgánicos, representan los sistemas de anillos aromáticos policíclicos conjugados, con una base de rileno.

En base a los rilenos superiores particularmente interesantes, hasta el momento se conocen las diimidas de ácido cuaterrileno-tetracarboxílico sin sustituir, y las sustituidas por tetrahalógeno así como hexahalógeno y aroxi (EP-A-596 292 o WO-A-96/22332 y WO-A-02/76988), imidas de ácido terrileno- y cuaterrileno-dicarboxílico sin sustituir y halogenadas en la posición peri (WO-A-02/66438), así como imidas de ácido terrileno-tetracarboxílico sin sustituir y sustituidas por tetrahalógeno y aroxi (WO-A-03/104232).

El objeto de la presente invención consiste en proporcionar otros compuestos que absorban en el rango de las longitudes de onda de 550 a 900 nm, y que se caractericen por sus propiedades de aplicación ventajosas, que

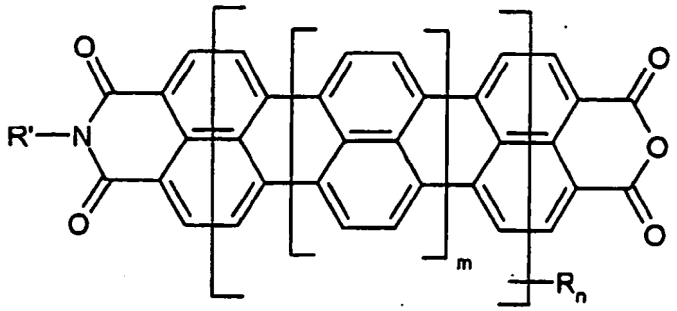
también sean particularmente funcionales, de manera tal que se puedan adaptar de manera controlada a la aplicación deseada, o que también puedan reaccionar ante compuestos que absorben longitudes de onda más prolongadas.

Por consiguiente, se han descubierto los derivados de cuaterrilenos de la fórmula definida en la introducción I.

Los derivados de cuaterrilenos I pueden soportar de 3 a 6 sustituyentes R, preferentemente se sustituyen cuatro veces en la posición 1, 6, 11, 16, o seis veces en la posición 1, 6, 8, 11, 16, 18 ó 1, 6, 8, 11, 16, 19.

En general, los derivados de cuaterrileno I se obtienen en forma de mezclas de productos con diferentes grados de sustitución, en los que el producto tetrasustituido o bien, hexasustituido conforma respectivamente la fracción principal.

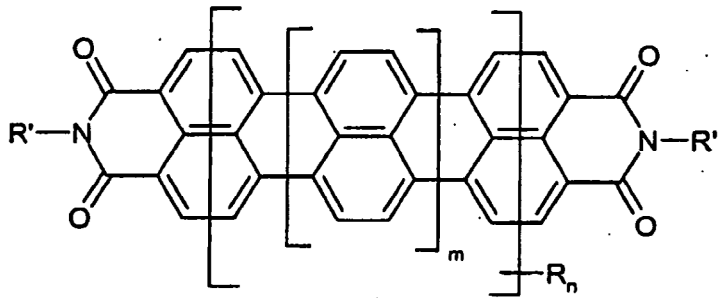
Además, se ha descubierto un método para la preparación de monoanhídridos de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico, de la fórmula general Ia



Ia

caracterizado porque

a) una diimida de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general II

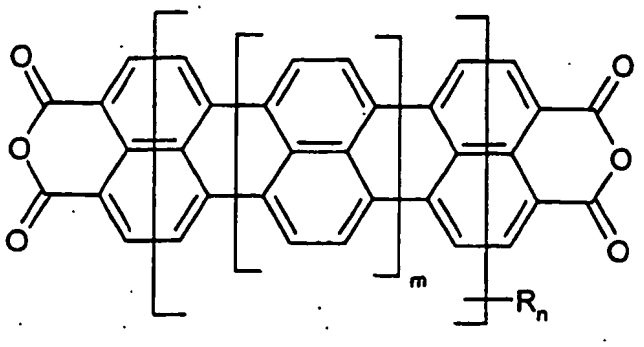


II

se somete a una saponificación bajo condiciones alcalinas en presencia de un disolvente orgánico polar, y el monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia, se separa del dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib que también se genera en este caso, o

b) la diimida de ácido rileno-tetracarboxílico II se saponifica directamente mediante la aplicación de condiciones de reacción leves, esencialmente de un lado, en relación con el monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia.

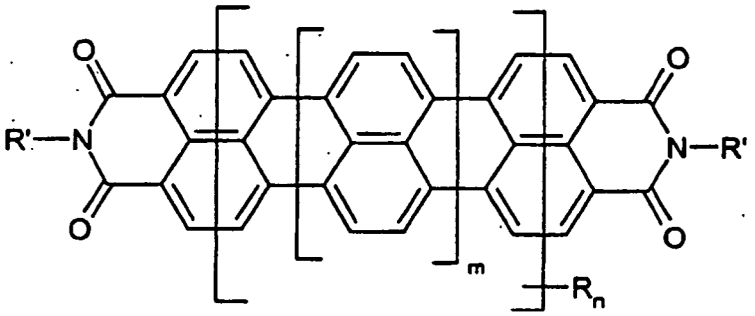
Además, se ha descubierto un método para la preparación de dianhídridos de ácido rileno-tetracarboxílico, de la fórmula general Ib



Ib

caracterizado porque

a) una diimida de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general II

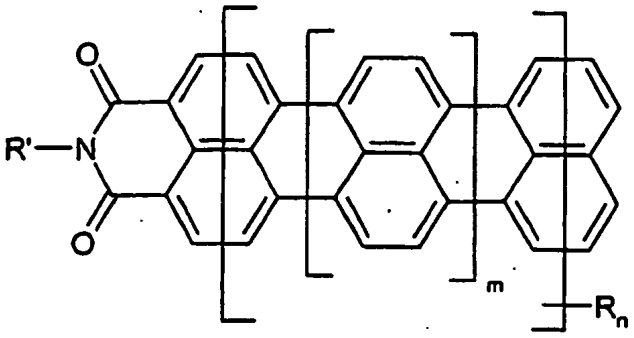


II

se somete a una saponificación bajo condiciones alcalinas en presencia de un disolvente orgánico polar, y el dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib, se separa del monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico la que también se genera en este caso, o

b) la diimida de ácido rileno-tetracarboxílico II se saponifica directamente mediante la aplicación de condiciones de reacción más severas, esencialmente a ambos lados, en relación con el dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib.

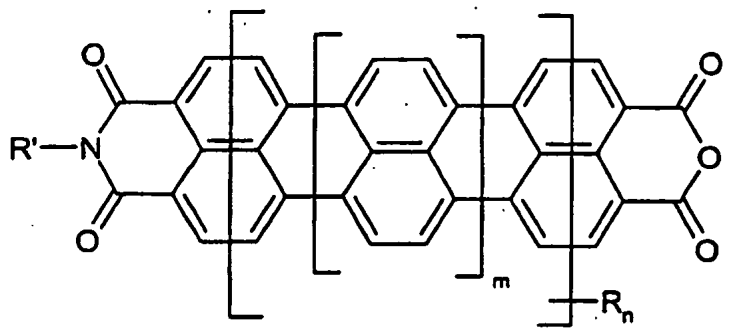
Además, se ha descubierto un método para la preparación de imidas de ácido rileno-dicarboxílico, de la fórmula general Ic



Ic

caracterizado porque

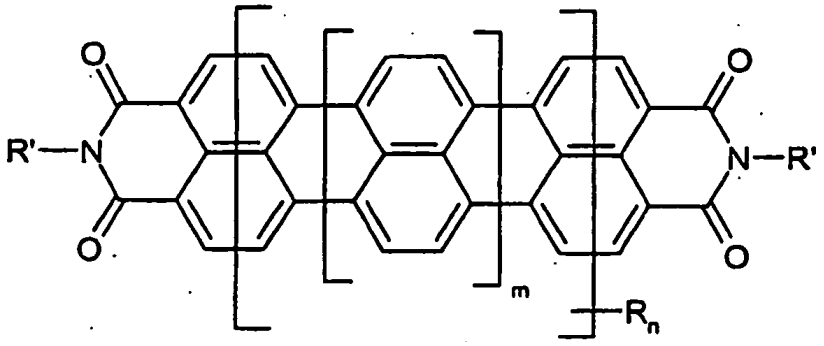
a) un monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general Ia



Ia

o

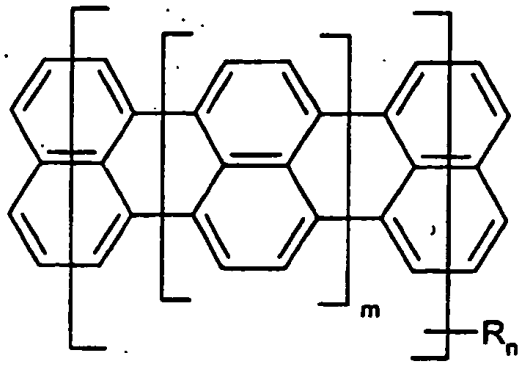
b) la mezcla que resulta de la saponificación alcalina de una diimida de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general II



II

compuesta por monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia y dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib, se somete a una descarboxilación en presencia de un compuesto terciario con base de nitrógeno, como disolvente, y a un catalizador de metal de transición, y en el caso b) la imida de ácido rileno-dicarboxílico Ic se separa del rileno Id completamente descarboxilado que también se genera.

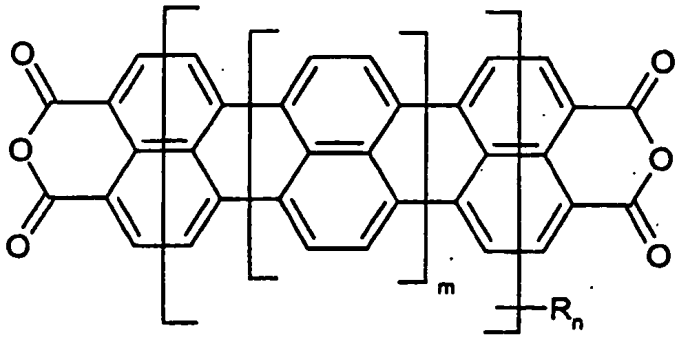
Además, se ha descubierto un método para la preparación de rilenos, de la fórmula general Id



Id

caracterizado porque

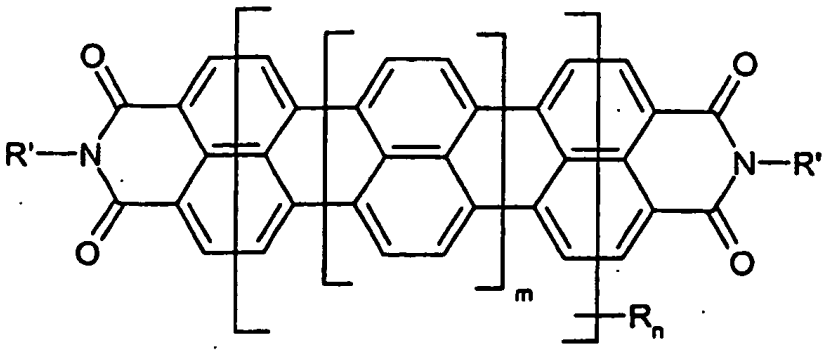
a) un dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general Ib



Ib

o

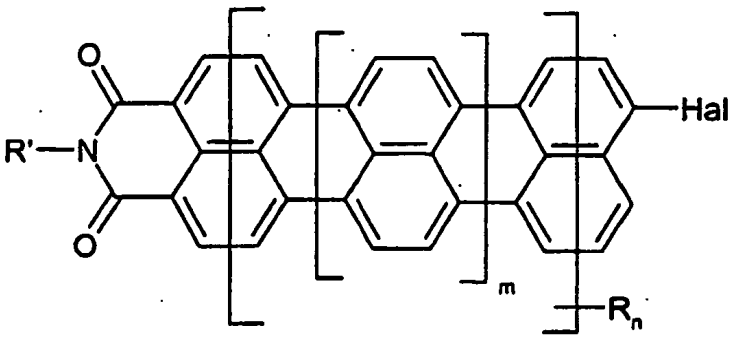
b) la mezcla que resulta de la saponificación alcalina de una diimida de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general II



II

compuesta por monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico la y dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib, se somete a una descarboxilación en presencia de un compuesto terciario con base de nitrógeno, como disolvente, y a un catalizador de metal de transición, y en el caso b) el rileno Id se separa de la imida de ácido rileno-dicarboxílico Ic que también se genera.

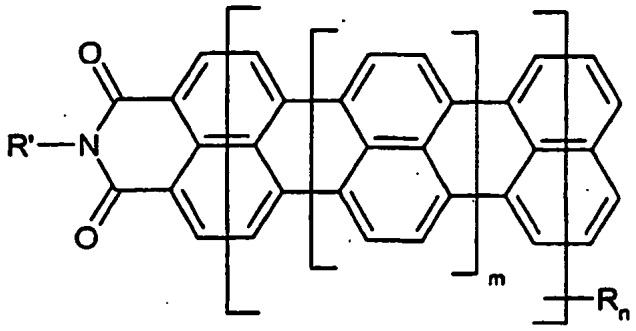
Además, se ha descubierto un método para la preparación de imidas de ácido rileno-dicarboxílico halogenadas en la posición peri, de la fórmula general Ie



Ie

en la que Hal significa halógeno, **caracterizado porque**

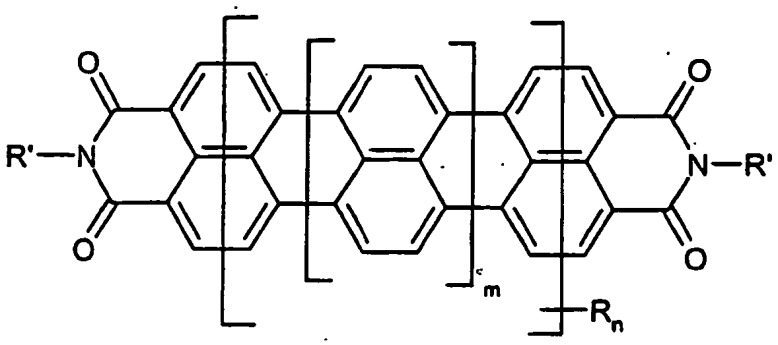
a) una imida de ácido rileno-dicarboxílico de la fórmula general Ic



Ic

o

b) la mezcla de imida de ácido rileno-dicarboxílico Ic y rileno Id, que se obtiene en la descarboxilación de la mezcla que resulta de la saponificación alcalina de la diimida de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general II

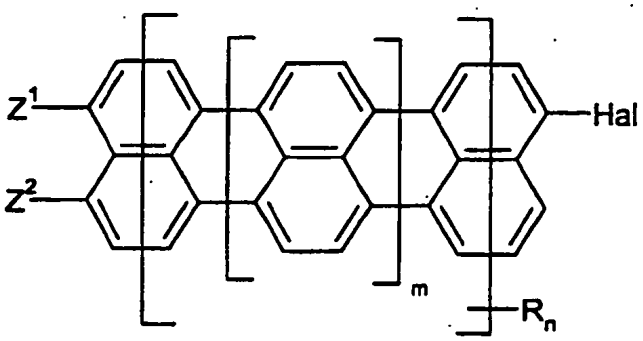


II

compuesta por monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia y dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib,

reacciona en presencia de un disolvente orgánico polar y de un ácido de Lewis como catalizador con 1 a 6 moles de N-halosuccinimida por átomo de halógeno a introducir, y en el caso b) la imida de ácido rileno-dicarboxílico halogenada en la posición peri le se separa del rileno If también halogenado.

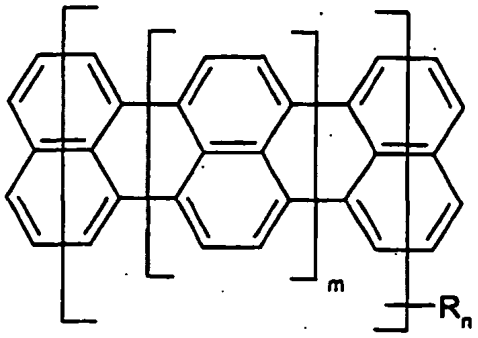
Además, se ha descubierto un método para la preparación de rilenos halogenados de la fórmula general If



If

en la que Hal significa halógeno, Z^1 y Z^2 significan hidrógeno, o uno de ambos radicales Z^1 o Z^2 es halógeno y el otro radical es hidrógeno, **caracterizado porque**

a) un rileno de la fórmula general Id



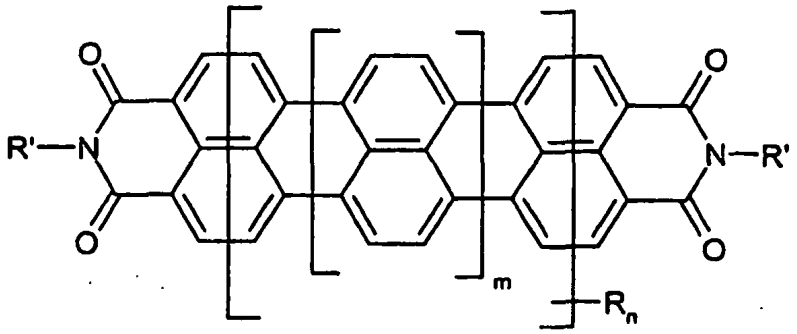
Id

en presencia de un disolvente orgánico polar, y de un ácido de Lewis como catalizador

a1) reacciona directamente con la cantidad necesaria de átomos de halógeno para introducir el número total deseado, con 1 a 6 moles de N-halosuccinimida por átomo de halógeno a introducir, o

a2) reacciona, en primer lugar, con 1 a 3 moles/mol de N-halosuccinimida para el rileno monohalogenado If (Z^1=Z^2=H), y después con 1 a 6 moles/mol de N-halosuccinimida adicionales para el rileno dihalogenado If (Z^1 o Z^2=halógeno), o

b) la mezcla de imida de ácido rileno-dicarboxílico Ic y rileno Id, que se obtiene en la descarboxilación de la mezcla que resulta de la saponificación alcalina de la diimida de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general II



II

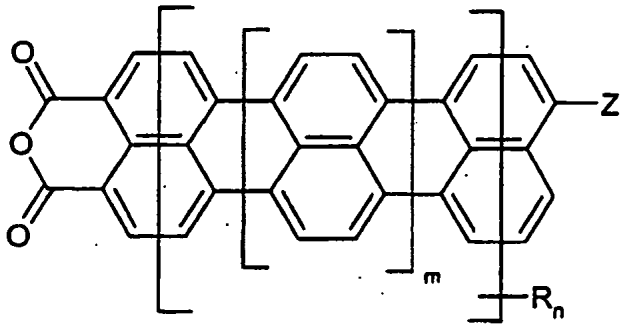
compuesta por monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia y dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib,

en presencia de un disolvente orgánico polar, y de un ácido de Lewis como catalizador

b1) reacciona directamente con la cantidad necesaria de átomos de halógeno para introducir el número deseado en total, con 1 a 6 moles de N-halosuccinimida por átomo de halógeno a introducir, o

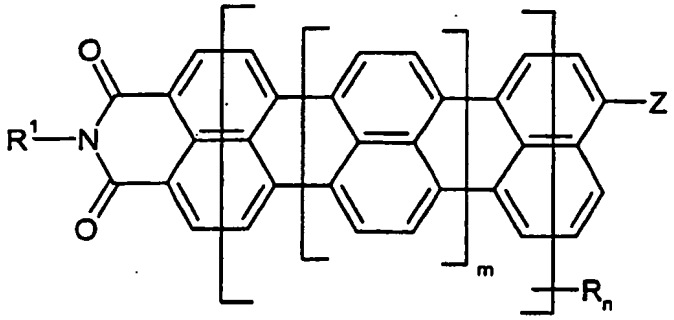
b2) reacciona, en primer lugar, con 1 a 3 moles de N-halosuccinimida por mol Id y Ic, y el rileno monohalogenado If (Z^1=Z^2=H) se separa de la imida de ácido rileno-dicarboxílico halogenada en la posición peri le también conformada, y después reacciona con 1 a 6 moles/mol de N-halosuccinimida adicionales, para el rileno dihalogenado If (Z^1 o Z^2=halógeno).

Finalmente, se ha descubierto un método para la preparación de anhídridos de ácido rileno-dicarboxílico Igh



Igh

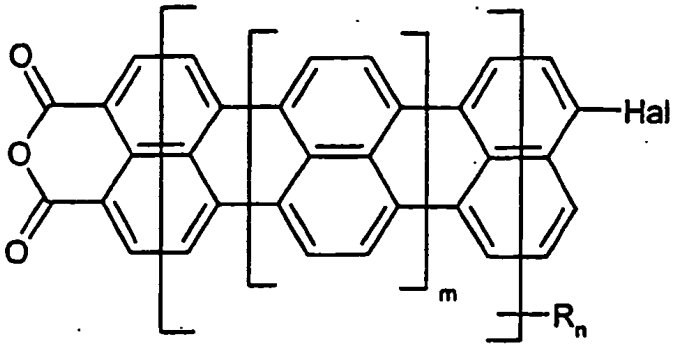
en la que Z significa hidrógeno o halógeno, **caracterizado porque** una imida de ácido rileno-dicarboxílico de la fórmula general Ice



Ice

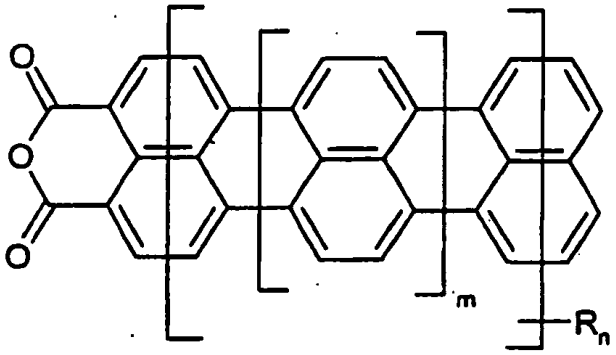
se somete a una saponificación bajo condiciones alcalinas en presencia de un disolvente orgánico polar.

Además, se ha descubierto un método para la preparación de anhídridos de ácido rileno-dicarboxílico halogenados en la posición peri Ih



Ih

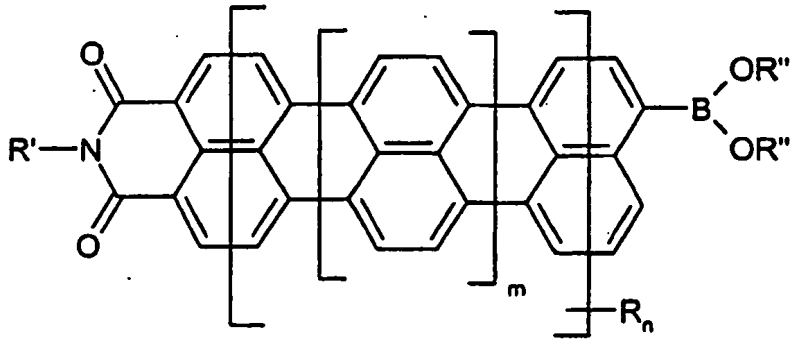
en la que Hal significa halógeno, **caracterizado porque** un anhídrido de ácido rileno-dicarboxílico de la fórmula general Ig



Ig

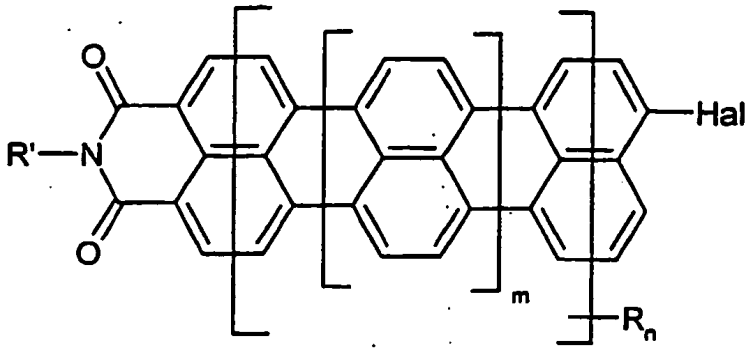
reacciona en presencia de un disolvente orgánico polar y de un ácido de Lewis con N-halosuccinimida.

Además, se ha descubierto un método para la preparación de imidas de ácido peri-(dioxaborolan-2-il)rileno-dicarboxílico de la fórmula general Ii



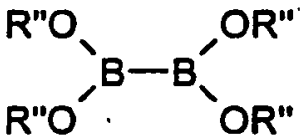
Ii

caracterizado porque una imida de ácido rileno-dicarboxílico halogenada en la posición peri, de la fórmula general Ie



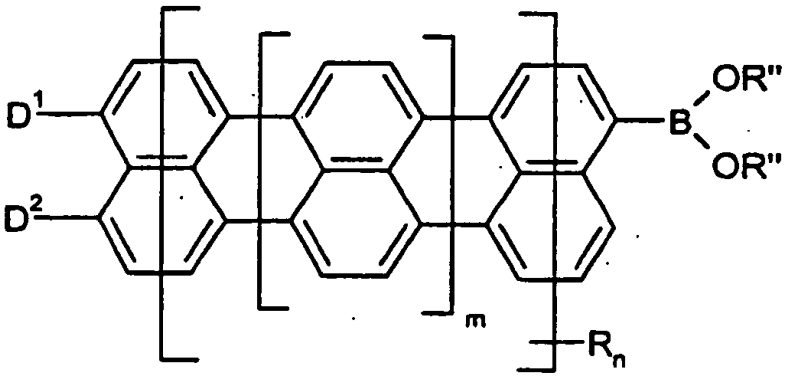
Ie

en la que Hal significa halógeno, reacciona en presencia de un disolvente orgánico aprótico, de un catalizador de metal de transición, y una base con un diborano de la fórmula general III



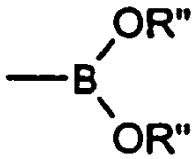
III

Además, se ha descubierto un método para la preparación de rilenos sustituidos, de la fórmula general Ij



Ij

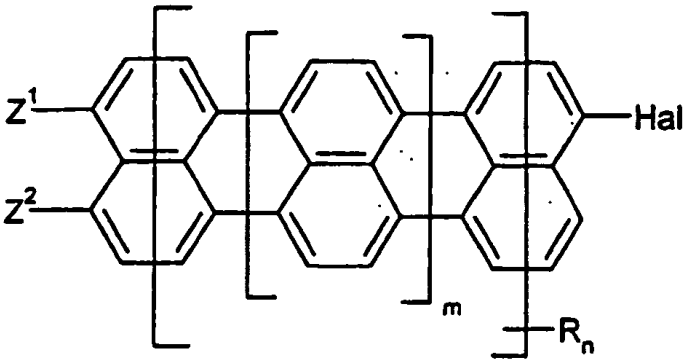
en la que D^1 y D^2 significan hidrógeno, o uno de ambos radicales D^1 o D^2 es halógeno o un radical de la fórmula (d)



(d)

y el otro radical significa hidrógeno, **caracterizado porque**

a) para la preparación de mono(dioxaborolan-2-il)rilenos Ij (D^1 = D^2 = H) un rileno de halógeno de la fórmula general If

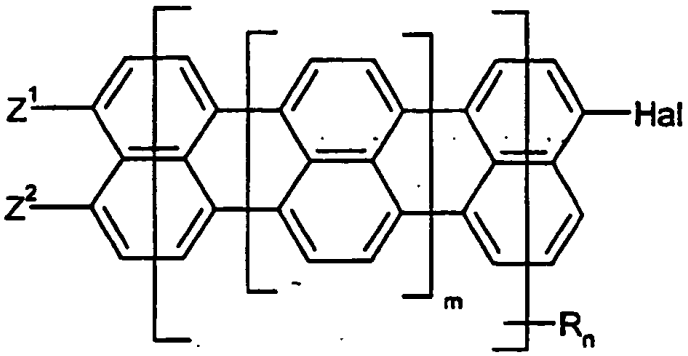


If

en la que Z^1 y Z^2 significan hidrógeno,

o

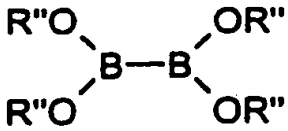
b) para la preparación de bis(dioxaborolan-2-il-)rilenos Ij (uno de ambos radicales D^1 o D^2 es un radical (d) y el otro radical es hidrógeno) o rilenos sustituidos de manera compuesta If (uno de ambos radicales D^1 o D^2 es halógeno, y el otro radical es hidrógeno) un rileno de halógeno de la fórmula If



If

en la que uno de ambos radicales Z^1 o Z^2 es halógeno, y el otro radical es hidrógeno,

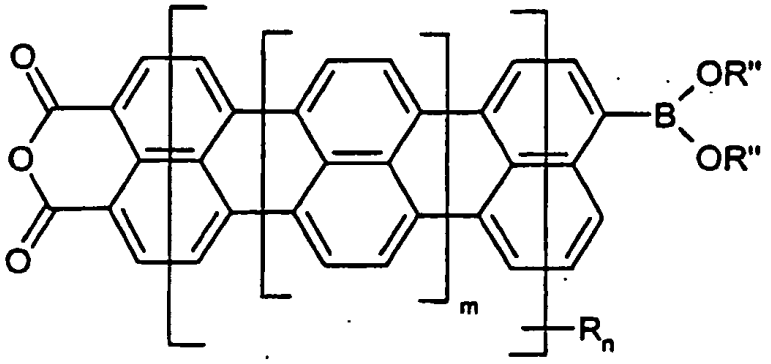
reacciona en presencia de un disolvente orgánico aprótico, de un catalizador de metal de transición, y una base con la cantidad necesaria de radicales dioxaborolan-2-ilo para introducir el número total deseado, con 1 a 3 moles o bien, en el caso de los rilenos sustituidos de manera compuesta Ij, 1 a 1,5 moles de un diborano de la fórmula general III



III

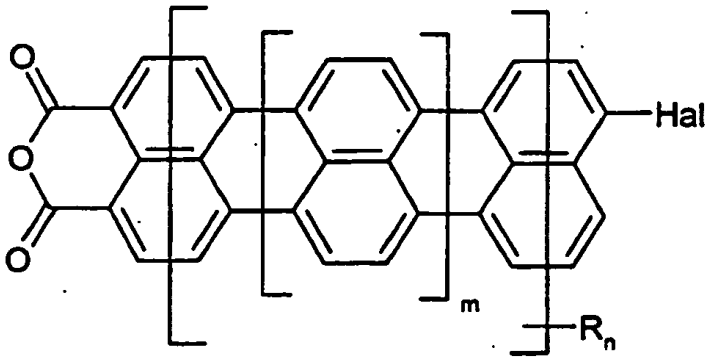
por mol de radical dioxaborolan-2-ilo a introducir.

Finalmente, se ha descubierto un método para la preparación de anhídridos de ácido peri-(dioxaborolan-2-il)rileno-dicarboxílico de la fórmula general Ik



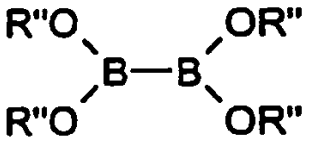
Ik

caracterizado porque un anhídrido de ácido rileno-dicarboxílico halogenado en la posición peri, de la fórmula general Ih



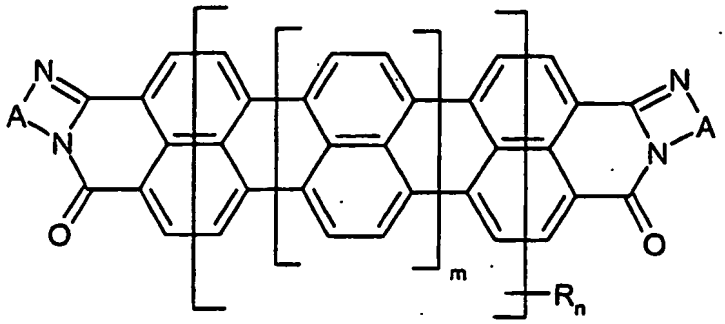
Ih

en la que Hal significa halógeno, reacciona en presencia de un disolvente orgánico aprótico, de un catalizador de metal de transición, y una base con un diborano de la fórmula general III

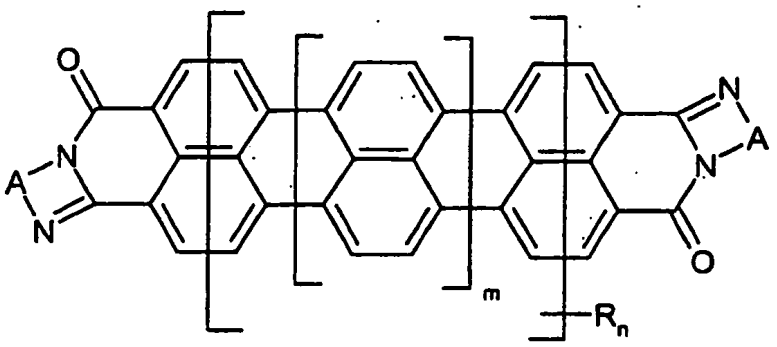


III

Además, se ha descubierto un método para la preparación de derivados simétricos de ácido rileno-tetracarboxílico, de la fórmula general Im_{cis} o Im_{trans}

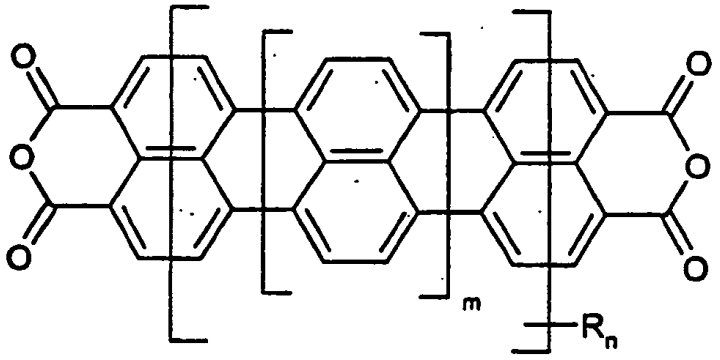


Im_{cis}



Im_{trans}

en la que ambos radicales A son iguales, o una mezcla de ambos isómeros, caracterizado porque un dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico, de la fórmula general Ib

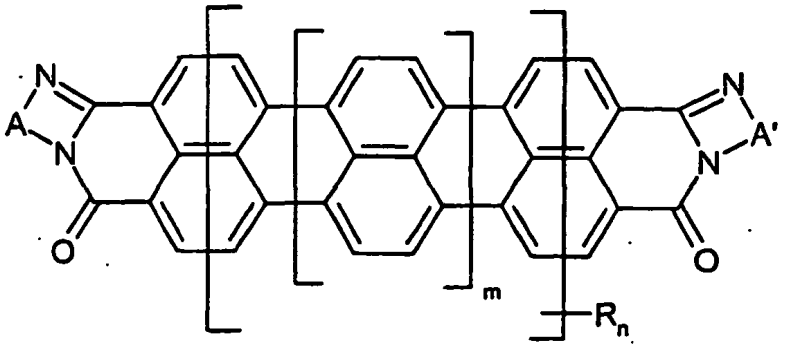


Ib

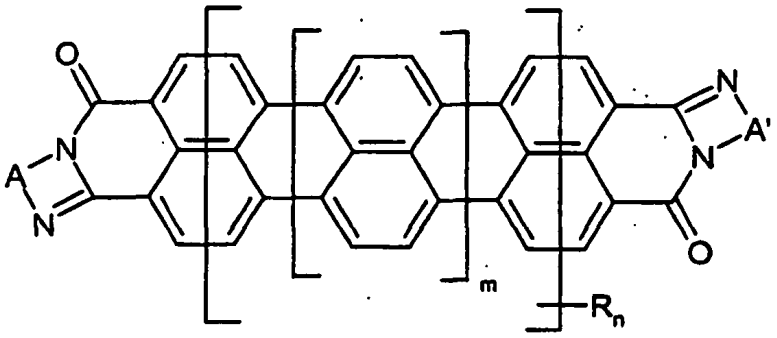
se condensa en presencia de un compuesto con base de nitrógeno, o de fenol como disolvente, y de un ácido de Lewis, o de piperacina como catalizador, con 2 a 3 moles/mol de una diamina aromática, de la fórmula general IV

$H_2N\text{-}A\text{-}NH_2$ IV

Además, se ha descubierto un método para la preparación de derivados asimétricos de ácido rileno-tetracarboxílico, de la fórmula general Im'_{cis} o Im'_{trans}

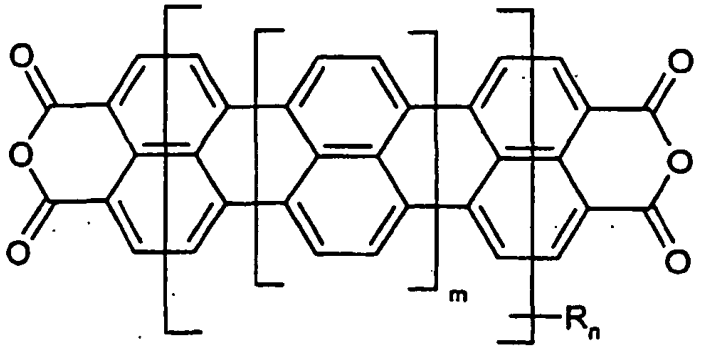


Im'_{cis}



Im'_{trans}

o de una mezcla de ambos isómeros, **caracterizado porque** un dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general Ib



Ib

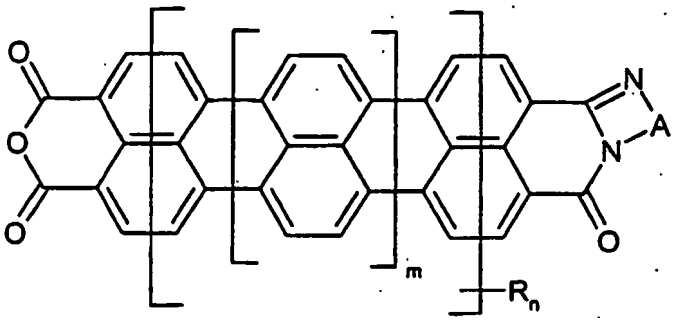
se condensa en presencia de un compuesto con base de nitrógeno, o de fenol como disolvente, y de un ácido de Lewis, o de piperacina como catalizador, en primer lugar, con 1 a 1,5 moles/mol de una diamina aromática, de la fórmula general IV

$H_2N\text{-}A\text{-}NH_2$ IV

y después con 1 a 1,5 moles/mol de una diamina aromática de la fórmula general IV'

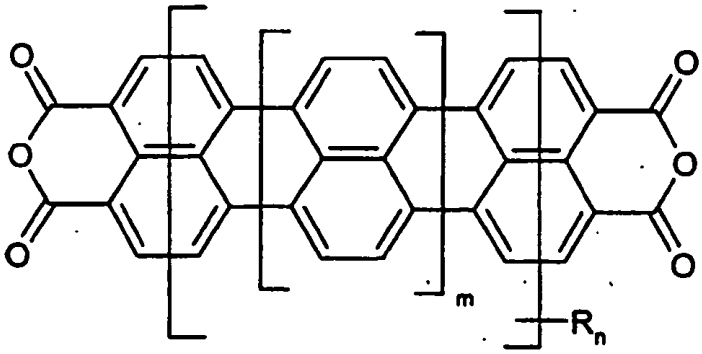
$H_2N\text{-}A'\text{-}NH_2$ IV'

Además, se ha descubierto un método para la preparación de derivados de ácido rileno-tetracarboxílico, de la fórmula general In



In

caracterizado porque un dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general Ib

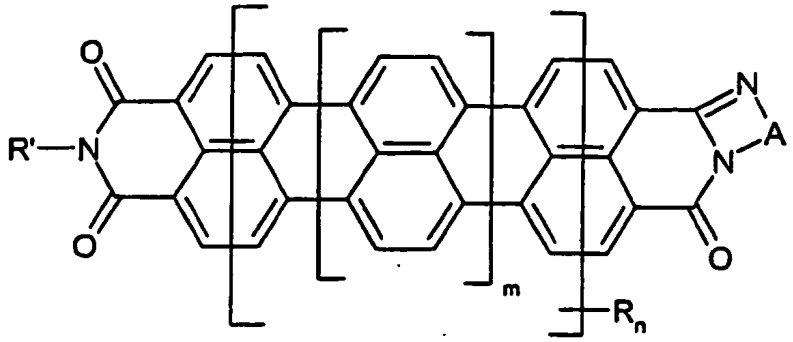


Ib

se condensa en presencia de un compuesto con base de nitrógeno, o de fenol como disolvente, y de un ácido de Lewis, o de piperacina como catalizador, con 1 a 1,5 moles/mol de una diamina aromática, de la fórmula general IV

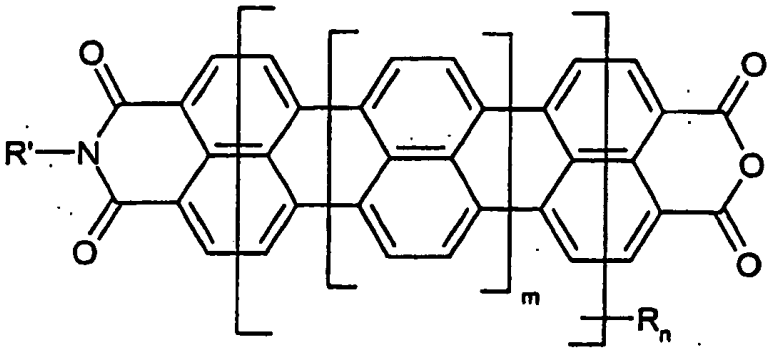
$H_2N\text{-}A\text{-}NH_2$ IV

Además, se ha descubierto un método para la preparación de derivados de ácido rileno-tetracarboxílico, de la fórmula general Io



Io

caracterizado porque un monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general Ia

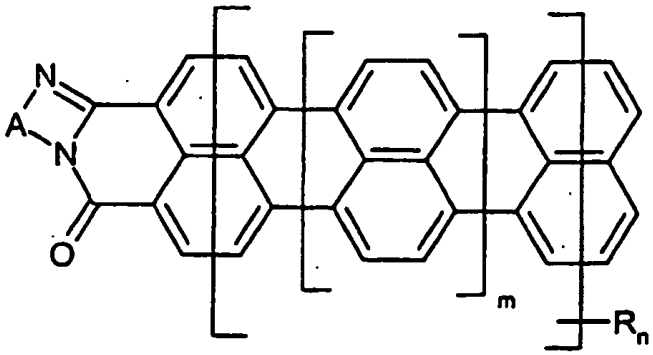


Ia

se condensa en presencia de un compuesto con base de nitrógeno, o de fenol como disolvente, y de un ácido de Lewis, o de piperacina como catalizador, con 1 a 1,5 moles/mol de una diamina aromática, de la fórmula general IV

$H_2N\text{-}A\text{-}NH_2$ IV

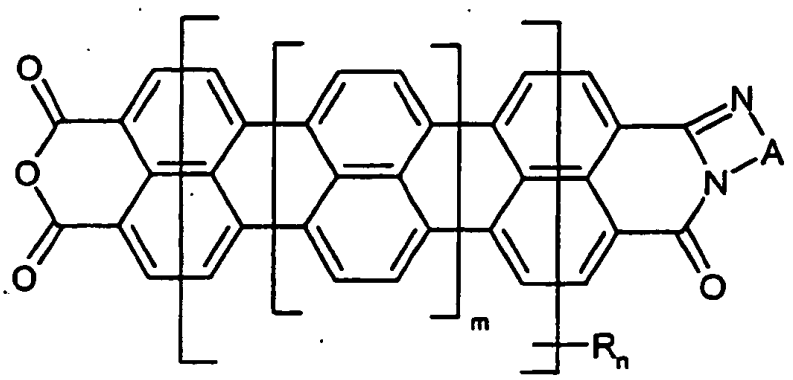
Además, se ha descubierto un método para la preparación de derivados de ácido rileno-dicarboxílico, de la fórmula general Ip



Ip

caracterizado porque

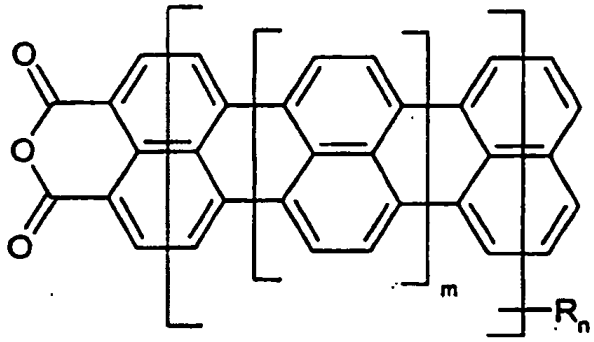
a) un derivado de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general In



In

se somete a una descarboxilación en presencia de un compuesto terciario con base de nitrógeno, y a un catalizador de metal de transición, o

b) un anhídrido de ácido rileno-dicarboxílico de la fórmula general Ig

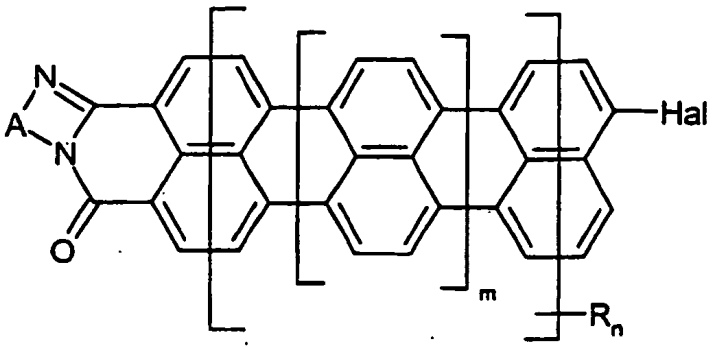


Ig

se condensa en presencia de un compuesto con base de nitrógeno, o de fenol como disolvente, y de un ácido de Lewis, o de piperacina como catalizador, con 1 a 1,5 moles/mol de una diamina aromática, de la fórmula general IV

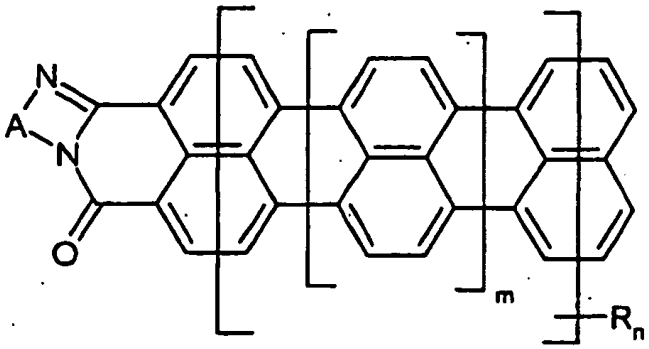
$H_2N\text{-}A\text{-}NH_2$ IV

Además, se ha descubierto un método para la preparación de derivados de ácido rileno-dicarboxílico halogenados en la posición peri, de la fórmula general Iq



Iq

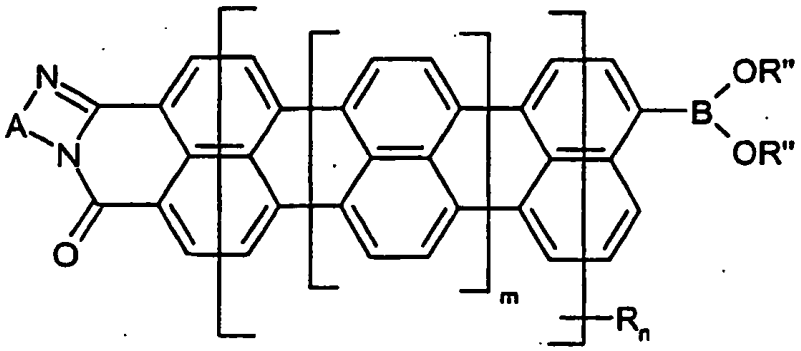
caracterizado porque un derivado de ácido rileno-dicarboxílico de la fórmula general Ip



Ip

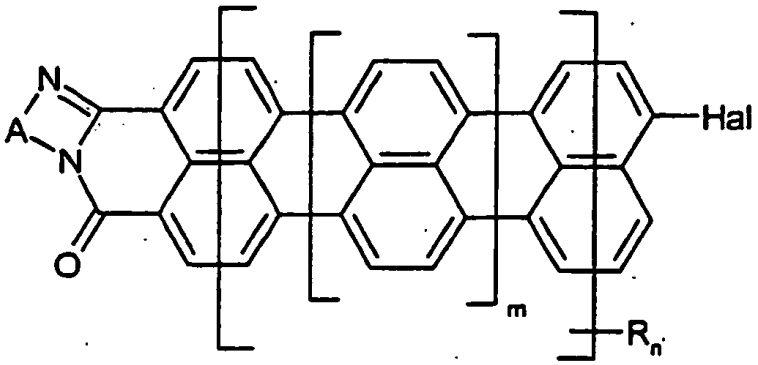
reacciona en presencia de un disolvente orgánico polar y de un ácido de Lewis con N-halosuccinimida.

Finalmente, se ha descubierto un método para la preparación de derivados de ácido peri-(dioxaborolan-2-il)rileno-dicarboxílico de la fórmula general Ir



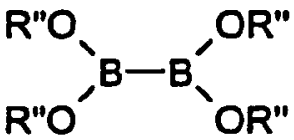
Ir

caracterizado porque un derivado de ácido rileno-dicarboxílico halogenado en la posición peri, de la fórmula general Iq



Iq

en la que Hal significa halógeno, reacciona en presencia de un disolvente orgánico aprótico, de un catalizador de metal de transición, y una base con un diborano de la fórmula general III



III

Como ejemplos para los radicales mencionados en las fórmulas R, R', R", R2 a R3, así como sus sustituyentes se mencionan individualmente (dichas definiciones sólo resultan posibles en el caso que los radicales obtenidos R, R', R", R2 y R3 se encuentren incluidos en la reivindicación 1):

metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc.-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, terc.-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 denominaciones anteriores isooctilo, isononilo, isodecilo e isotridecilo son denominaciones triviales y proceden de los alcoholes obtenidos mediante la oxosíntesis);

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-butoxipropilo, 2- y 4-metoxibutilo, 2- y 4-etoxibutilo, 2-y 4-propoxibutilo, 3,6-dioxaheptilo, 3,6-dioxaoctilo, 4,8-dioxanonilo, 3,7-dioxaoctilo, 3,7-dioxanonilo, 4,7-dioxaoctilo, 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-tetraoxatetradecilo;

2-metiltioetilo, 2-etiltioetilo, 2-propiltioetilo, 2-isopropiltioetilo, 2-butiltioetilo, 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-ditianonilo, 2- y 4-butiltiobutilo, 4,8-ditiadecilo, 3,6,9-tritiadecilo, 3,6,9-tritiaundecilo, 3,6,9-tritiadodecilo, 3,6,9,12-tetratiatridecilo y 3,6,9,12-tetratiatetradecilo;

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-diazaoctilo, 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;

(1-etiletiliden)aminoetileno, (1-etiletiliden)aminopropileno, (1-etiletiliden)-aminobutileno, (1-etiletiliden) aminodecileno y (1-etiletiliden)aminododecileno;

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

2-metil-sulfoxido-etilo, 2-etil-sulfoxido-etilo, 2-propil-sulfoxido-etilo, 2-isopropil-sulfoxido-etilo, 2-butil-sulfoxido-etilo, 2- y 3-metil-sulfoxido-propilo, 2- y 3-etil-sulfoxido-propilo, 2- y 3-propil-sulfoxido-propilo, 2- y 3-butil-sulfoxido-propilo, 2- y 4-metil-sulfoxido-butilo, 2- y 4-etil-sulfoxido-butilo, 2- y 4-propil-sulfoxido-butilo y 4-butil-sulfoxido-butilo;

2-metil-sulfonil-etilo, 2-etil-sulfonil-etilo, 2-propil-sulfonil-etilo, 2-isopropil-sulfonil-etilo, 2-butil-sulfonil-etilo, 2- y 3-metil-sulfonil-propilo, 2- y 3-etil-sulfonil-propilo, 2- y 3-propil-sulfonil-propilo, 2- y 3-butil-sulfonil-propilo, 2- y 4-metil-sulfonil-butilo, 2- y 4-etil-sulfonil-butilo, 2- y 4-propil-sulfonil-butilo y 4-butil-sulfonil-butilo;

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

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

2-hidroxietilo, 2- y 3-hidroxipropilo, 1-hidroxiprop-2-ilo, 3- y 4-hidroxibutilo, 1-hidroxibut-2-ilo y 8-hidroxi-4-oxaoctilo;

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;

2-cloretilo, 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;

Metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, pentoxi, isopentoxi, neopentoxi, terc.-pentoxi y hexoxi;

Metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, butiltio, isobutiltio, sec-butiltio, terc-butiltio, pentiltio, isopentiltio, neopentiltio, terc-pentiltio y hexiltio;

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;

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;

Metilamino, etilamino, propilamino, isopropilamino, butilamino, isobutilamino, pentilamino, hexilamino, dimetilamino, metiletilamino, dietilamino, dipropilamino, diisopropilamino, dibutilamino, diisobutilamino, dipentilamino, dihexilamino, diciclopentilamino, diciclohexilamino, dicicloheptilamino, difenilamino y dibenzilamino;

Formilamino, acetilamino, propionilamino y benzoilamino;

Carbamoilo, metilaminocarbonilo, etilaminocarbonilo, propilaminocarbonilo, butilaminocarbonilo, pentilaminocarbonilo, hexilaminocarbonilo, heptilaminocarbonilo, octilaminocarbonilo, nonilaminocarbonilo, decilaminocarbonilo y fenilaminocarbonilo;

Aminosulfonilo, N,N-dimetil-aminosulfonilo, N,N-dietil-aminosulfonilo, N-metil-N-etil-aminosulfonilo, N-metil-N-dodecil-aminosulfonilo, N-dodecil-aminosulfonilo, (N,N-dimetilamino)etil-aminosulfonilo, N,N-(propoxietil) dodecil-aminosulfonilo, N,N-difenil-aminosulfonilo, N,N-(4-terc-butilfenil)octadecil-aminosulfonilo y N,N-bis (4-clorofenil)aminosulfonilo;

Metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, propoxicarbonilo, isopropoxicarbonilo, hexoxicarbonilo, dodeciloxicarbonilo, octadeciloxicarbonilo, fenoxicarbonilo, (4-terc-butilfenoxi)carbonilo y (4-clorofenoxi)carbonilo;

Metoxisulfonilo, etoxisulfonilo, propoxisulfonilo, isopropoxisulfonilo, butoxisulfonilo, isobutoxisulfonilo, terc-butoxisulfonilo, hexoxisulfonilo, dodeciloxisulfonilo, octadeciloxisulfonilo, fenoxisulfonilo, 1- y 2-naftiloxisulfonilo, (4-terc-butilfenoxi)-sulfonilo y (4-clorofenoxi)sulfonilo;

Difenilfosfino, di-(o-tolil)fosfino y óxido de difenilfosfina;

Cloro, bromo y yodo;

Fenilazo, 2-naftilazo, 2-piridilazo y 2-pirimidilazo;

Ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, 2- y 3-metilciclopentilo, 2- y 3-etilciclopentilo, 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-terc-butilciclohexilo, cicloheptilo, 2-, 3- y 4-metilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-etilcicloheptilo, 3- y 4-propilcicloheptilo, 3- y 4-isopropilcicloheptilo, 3- y 4-butilcicloheptilo, 3- y 4-sec.-butilcicloheptilo, 3- y 4-terc-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;

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

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;

fenilo, 2-naftilo, 2- y 3-pirrilo, 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-triazilo), 2-(1,3,5-triazilo), 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-metil-isoindolilo), 5-(4-fenil-isoindolilo), 1-, 2-, 4-, 6-, 7- y 8-(1,2,3,4-tetrahidro-isoquinolinilo), 3-(5-fenilo)-(1,2,3,4-tetrahidro-isoquinolinilo), 5-(3-dodecil-(1,2,3,4-tetrahidro-isoquinolinilo), 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- y 8-(1,2,3,4-tetrahidro-quinolinilo) y 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- y 8-cromanilo, 2-, 4- y 7-quinolinilo, 2-(4-fenil-quinolinilo) y 2-(5-etil-quinolinilo);

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-butilfenilo; 2-, 3- y 4-metoxifenilo, 2,4-, 3,5- y 2,6-dimetoxifenilo, 2,4,6-trimetoxifenilo, 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-butoxifenilo; 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-metil-carboxamidofenilo y 3- y 4-N-etil-carboxamidofenilo; 3- y 4-acetilaminofenilo, 3- y 4-propionilaminofenilo y 3- y 4-butirilaminofenilo; 3- y 4-N-fenilaminofenilo, 3- y 4-N-(o-tolil)aminofenilo, 3- y 4-N-(m-tolil)aminofenilo y 3- y 4-(p-tolil)aminofenilo; 3- y 4-(2-piridil)aminofenilo, 3- y 4-(3-piridil)aminofenilo, 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-naftil-, azo)fenilo, 4-(2-piridilazo) fenilo, 4-(3-piridilazo)fenilo, 4-(4-piridilazo)fenilo, 4-(2-pirimidilazo)fenilo, 4-(4-pirimidilazo)fenilo y 4-(5-pirimidilazo)fenilo;

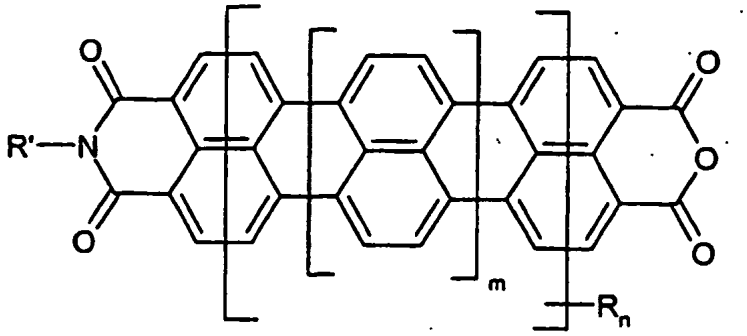
Fenoxi, feniltio, 2-naftoxi, 2-naftiltio, 2-, 3- y 4-piridiloxi, 2-, 3- y 4-piridiltio, 2-, 4- y 5-pirimidiloxi y 2-, 4- y 5-pirimidiltio.

A continuación se mencionan individualmente los derivados de rileno I conformes a la presente invención, y también los métodos conformes a la presente invención para su preparación.

Las variables presentes en las fórmulas utilizadas para ello, presentan los significados mencionados en la introducción, en tanto que no se indique lo contrario.

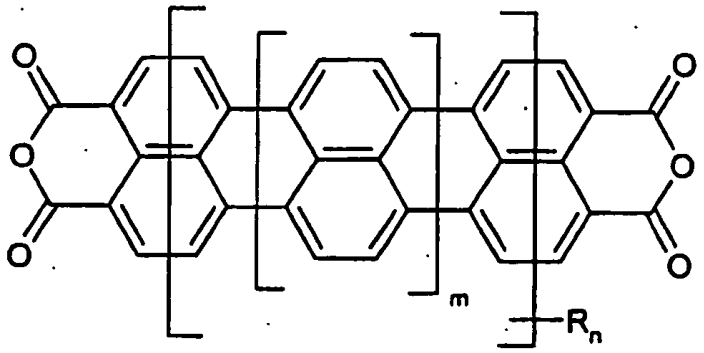
Las funciones del ácido carboxílico en dichas fórmulas, así como también en las reivindicaciones, se representan siempre en forma de anhídrido, y también se indican como anhídrido. Los ácidos carboxílicos libres o sus sales se pueden obtener también mediante el procedimiento descrito o bien, resultan como componentes intermedios y sólo se deben aislar.

Los monoanhídridos de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia



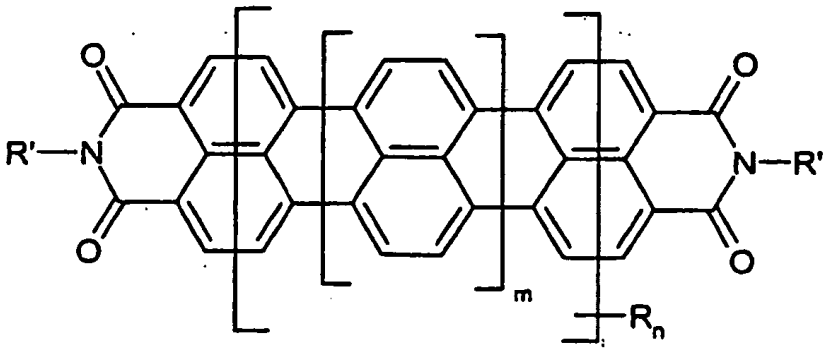
Ia

y los dianhídridos de ácido rileno-tetracarboxílico Ib



Ib

se pueden preparar de manera ventajosa conforme a la presente invención, en tanto que una diimida de ácido rileno-tetracarboxílico II



II

se someten a una saponificación bajo condiciones alcalinas en presencia de un disolvente orgánico polar, y el monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia y el dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib se separan preferentemente mediante cromatografía en columna, y se separan uno de otro.

En dicho procedimiento (variante a) del respectivo método individual) resulta ventajoso que también para la preparación de los monoanhídridos de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico se parte de diimidas simétricas de ácido rileno-tetracarboxílico II, y no resulta necesaria la síntesis costosa de las diimidas asimétricas de ácido rileno-tetracarboxílico II requeridas.

Los medios de reacción apropiados para la saponificación son los disolventes polares, particularmente próticos, y orgánicos. Resultan particularmente apropiados los alcoholes alifáticos que pueden presentar de 3 a 8 átomos de carbono, y que pueden ser lineales, aunque preferentemente son ramificados. A modo de ejemplo se mencionan, además de n-propanol y n-butanol, particularmente isopropanol, sec- y terc-butanol y 2-metil-2-butanol.

Naturalmente, también se pueden utilizar mezclas de disolventes.

En general, se utilizan 5 a 500 ml, preferentemente 20 a 100 ml, de disolvente por g II.

Como bases resultan apropiadas las bases que contienen metales alcalinos y metales alcalinotérreos, en donde se prefieren las bases que contienen metales alcalinos, y se prefieren particularmente las bases que contienen sodio y potasio. Además, resultan apropiadas tanto las bases inorgánicas, principalmente los hidróxidos como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, así como las bases orgánicas, principalmente los alcoholatos como metilato de sodio, metilato de potasio, isopropilato de potasio y potasio-terc-butilato, que se pueden utilizar convencionalmente como anhidro. Se prefiere muy particularmente el hidróxido de potasio.

Naturalmente, también se pueden utilizar mezclas de bases.

En general, se requieren de 10 a 200 moles, preferentemente de 30 a 70 moles de base por mol II.

En particular, en la saponificación de diimidas de ácido terrileno-tetracarboxílico II, se ha comprobado como ventajosa la utilización adicional de un fluoruro de metal como agente auxiliar, particularmente un fluoruro de metal alcalino, por ejemplo, fluoruro de potasio, fluoruro de sodio o fluoruro de litio.

Las cantidades apropiadas de agente auxiliar se encuentran generalmente entre 0,1 a 4 moles, particularmente de 0,5 a 1,5 moles por mol de base.

La temperatura de reacción asciende en general de 50 a 120 °C, preferentemente de 60 a 100 °C.

La duración usual de la reacción es de 0,5 a 24 horas, principalmente de 2 a 10 horas.

Desde el punto de vista de la técnica del proceso, se procede convenientemente como se indica a continuación:

Se calienta una mezcla de base, eventualmente un agente auxiliar y un disolvente, mediante una fuerte agitación a la temperatura de reacción, y después se adiciona la diimida de ácido de rileno-tetracarboxílico II. Después del tiempo de reacción deseado, se adiciona mediante goteo un ácido, por ejemplo, un ácido orgánico como ácido clorhídrico o preferentemente un ácido orgánico como ácido acético, hasta alcanzar un valor pH de aproximadamente 1 a 4, y se agita 1 a 4 horas adicionales a la temperatura de reacción. El producto de reacción precipitado después del enfriamiento a temperatura ambiente diluido con agua, se separa por filtración, se lava con agua caliente, y se seca en vacío a aproximadamente 100 °C.

Cuando en lugar del respectivo anhídrido, se debe aislar la sal de ácido carboxílico correspondiente, se procede convencionalmente de manera tal que la mezcla de reacción después de la saponificación no se presente de manera ácida, sino que sólo se enfríe a temperatura ambiente, el producto precipitado se separe por filtración, se lave con un alcohol alifático inferior, como isopropanol, y se seque a aproximadamente 100 °C en vacío.

El monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia y el dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib se pueden aislar y depurar mediante cromatografía en columna en gel de sílice con tolueno o cloroformo, como eluyente, es decir, que se separan uno de otro y del educto II no saponificado.

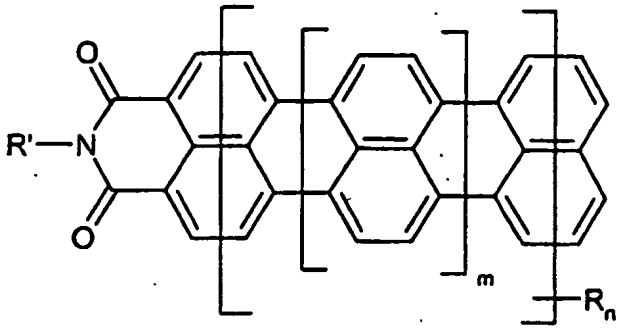
El volumen de producto para la mezcla compuesta por monoanhídrido de monoimida de ácido tetracarboxílico Ia y dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib, se encuentra convencionalmente entre el 70 y 90 %.

Mediante la selección de las condiciones de reacción apropiadas, se puede dirigir la reacción, en el caso deseado, también en dirección a la saponificación de un lado o de ambos lados (respectivas variantes del método b)).

De esta manera, se favorece la saponificación de un lado mediante condiciones de reacción leves, como cantidades reducidas de base, temperaturas de reacción reducidas y tiempos de reacción reducidos, mientras que ante condiciones de reacción más severas, como cantidades mayores de base, la adición de agentes auxiliares, mayores temperaturas de reacción y tiempos de reacción más prolongados, predomina la saponificación de ambos lados.

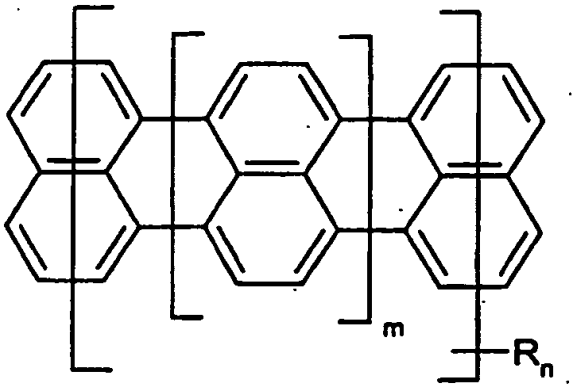
El monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia y el dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib, se pueden obtener de esta manera generalmente en un volumen de producto del 30 al 70 % (para Ia) o bien del 50 al 90 % (para Ib).

En la preparación conforme a la presente invención de la imida de ácido rileno-dicarboxílico Ic



Ic

así como de los rilenos Id



Id

se utiliza de manera ventajosa la mezcla que resulta de la saponificación de la diimida de ácido rileno-tetracarboxílico II, compuesta por monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia y el dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib, que convencionalmente también contiene diimida de ácido rileno-tetracarboxílico II no saponificada, y se somete a una descarboxilación en presencia de un compuesto terciario con base de nitrógeno, como disolvente, y a un catalizador de metal de transición (las respectivas variantes del método b)). Las imidas de ácido rileno-dicarboxílico Ic y los rilenos Id conformados en este caso, se pueden separar uno de otro fácilmente mediante cromatografía en columna.

Naturalmente, las imidas de ácido rileno-dicarboxílico Ic y los rilenos Id, en correspondencia con las variantes del método a), también se preparan a partir del respectivo monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia o bien, del dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib separado.

Como medio de reacción para la descarboxilación, resultan apropiados los compuestos terciarios con base de nitrógeno, cuyo punto de ebullición es preferentemente superior a la temperatura de reacción. Ejemplos para disolventes particularmente apropiados son las amidas alifáticas de ácido carboxílico N,N-disustituidas (particularmente amidas de N,N-di-C_1-C_4-alquilo-C_1-C_4-ácido carboxílico) y heterociclos que contienen nitrógeno.

Individualmente se mencionan a modo de ejemplo: dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida, dimetilbutiramida, N-metilpirrolidona, 3-metilpiridina, quinolina, isoquinolina y quinaldina, en donde se prefiere la quinolina.

Naturalmente, también se pueden utilizar mezclas de disolventes.

En general, se utilizan de 5 a 200 ml, particularmente de 10 a 70 ml, de disolvente por g en relación con el educto de descarboxilación.

Como catalizadores resultan apropiados principalmente los metales de transición cobre y cinc, y sus compuestos, particularmente sus óxidos y sus sales orgánicas e inorgánicas, que se utilizan preferentemente como anhidros.

Ejemplos para catalizadores preferidos son cobre, óxido de cobre (I), óxido de cobre (II), cloruro de cobre (I), acetato de cobre (II), acetato de cinc y propionato de cinc, en donde se prefieren particularmente el óxido de cobre (I) y el acetato de cinc.

Naturalmente, se pueden utilizar también mezclas de los catalizadores mencionados.

En general, se utilizan de 0,5 a 2 moles, preferentemente de 0,9 a 1,2 moles de catalizador por mol en relación con el educto de descarboxilación.

La temperatura de reacción asciende convencionalmente de 100 a 250°C, preferentemente de 160 a 220°C.

Se ha recomendado trabajar bajo una atmósfera de gas protector, por ejemplo, nitrógeno o argón.

La descarboxilación se finaliza generalmente en 0,5 a 24 horas, particularmente de 1 a 5 horas.

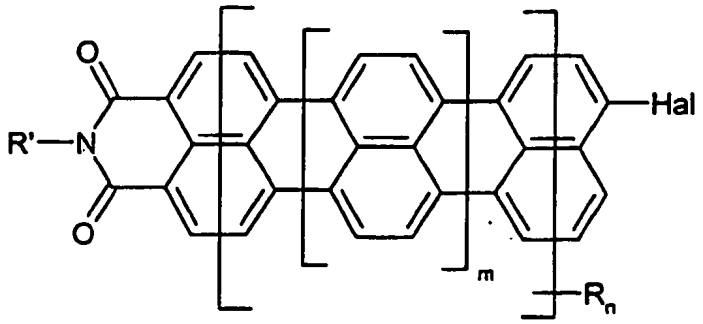
Desde el punto de vista de la técnica del proceso, se procede convenientemente como se indica a continuación:

Se calienta una mezcla de educto a descarboxilar, disolvente y catalizador, mediante agitación bajo una atmósfera de gas protector, a la temperatura de reacción deseada. Después del tiempo de reacción deseado y del enfriamiento a temperatura ambiente, se obtiene el producto de reacción en un ácido acuoso, particularmente ácido clorhídrico diluido, y la mezcla se agita, en el caso deseado, aproximadamente 1 hora a 60°C. El producto de reacción se separa por filtración, se lava con agua caliente, y se seca en vacío a aproximadamente 100 °C.

La imida de ácido rileno-dicarboxílico Ic y el rileno Id se pueden separar y depurar mediante cromatografía en columna en gel de sílice con tolueno como eluyente, es decir, que se separan uno de otro y del educto no transformado.

El volumen de producto para la mezcla de imida de ácido rileno-dicarboxílico Ic y rileno Id, asciende convencionalmente de 65 a 85 %, partiendo de la diimida de ácido rileno-tetracarboxílico II.

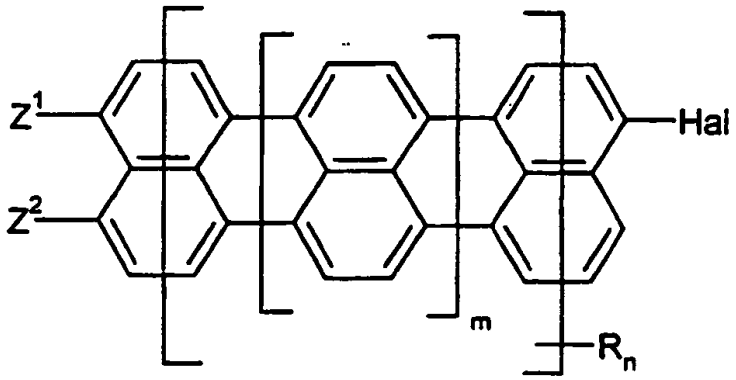
También en la preparación de las imidas de ácido rileno-dicarboxílico halogenadas en la posición peri Ie



Ie

(Hal: halógeno, preferentemente cloro, bromo o yodo, de manera particularmente preferente cloro o bromo, se prefiere muy particularmente el bromo)

y de los rilenos halogenados If



If

(Hal: halógeno, preferentemente cloro, bromo o yodo, de manera particularmente preferente cloro o bromo, se prefiere muy particularmente el bromo; Z^1, Z^2: hidrógeno, o uno de los radicales Z^1 o Z^2 es halógeno, preferentemente cloro, bromo o yodo, de manera particularmente preferente cloro o bromo, se prefiere muy particularmente el bromo, y el radical restante es hidrógeno) de acuerdo con la variante del método b) conforme a la presente invención, se utiliza de manera ventajosa la mezcla que resulta de la descarboxilación descrita anteriormente, compuesta por imida de ácido rileno-dicarboxílico Ic y rileno Id, que contiene convencionalmente también diimida de ácido rileno-tetracarboxílico II, que por otra parte se basa en la mezcla que resulta de la saponificación de la diimida de ácido rileno-tetracarboxílico II, compuesta por monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia y el dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib. Los derivados de rileno halogenados Ie y If se pueden separar fácilmente mediante cromatografía en columna.

Naturalmente, los derivados de rileno halogenados Ie y If, también se pueden preparar mediante la halogenación de los compuestos individuales separados Ic o bien, Id (variantes del método a)).

La halogenación conforme a la presente invención se realiza en presencia de un disolvente orgánico polar, y de un ácido de Lewis como catalizador, con N-halosuccinimida.

Dicho procedimiento se puede aplicar para preparar los derivados de rileno clorurados, bromurados o yodados Ie y If, en donde se prefieren los productos clorurados, y se prefieren particularmente los productos bromurados.

Las imidas de ácido rileno-dicarboxílico Ic se monohalogenan de manera selectiva por región en la posición peri, y los derivados de rileno Id se pueden monohalogenar y dihalogenar.

En la dihalogenación de los derivados de rileno Id, existe la posibilidad tanto en la variante del método a) como también en la variante del método b), de realizar la halogenación en una etapa, adicionando la cantidad total requerida de N-halosuccinimida (variantes del método a1) o b1)).

Sin embargo, en general se prefiere una halogenación gradual de acuerdo con las variantes del método a2) o b2), en la que en una primera etapa se prepara el rileno de monohalógeno If (Z^1=Z^2=H), y en una segunda etapa, preferentemente después de una separación previa del rileno de monohalógeno, se prepara el rileno dihalogenado If (Z^1 o Z^2= halógeno). Además, el procedimiento de dos etapas permite mediante la aplicación de diferentes N-halosuccinimidas, la preparación controlada de rilenos halogenados de manera compuesta If, que se sustituyen de un lado molecular (en la posición 3) mediante un halógeno, y del otro lado molecular (en correspondencia, en la posición 13 ó 14 en el caso del cuaterrileno) mediante el otro halógeno. En general, en la dihalogenación se obtienen siempre mezclas de los cuaterrilenos 3,13- y 3,14-dihalogenados.

Como disolventes orgánicos polares resultan apropiados para la halogenación particularmente los disolventes apróticos. Ejemplos preferidos para dichos disolventes son las amidas de ácido carboxílico alifáticas mencionadas anteriormente, como dimetilformamida y dimetilacetamida, e hidrocarburos halogenados, como cloroformo y cloruro de metileno. Se prefiere particularmente la dimetilformamida.

En general se utilizan 25 a 200 ml, preferentemente de 50 a 150 ml de disolvente por g en relación con el educto de halogenación.

Como catalizadores de ácido de Lewis resultan apropiados principalmente los halogenuros metálicos, en donde se prefieren los halogenuros de hierro (III), trihalogenuros de aluminio y halogenuros de cinc. Como ejemplos se mencionan en particular cloruro de hierro (III), bromuro de hierro (III), yoduro de hierro (III), tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, triyodo de aluminio y cloruro de cinc, en donde se prefieren particularmente los halogenuros de hierro.

En general se utilizan de 0,01 a 0,5 moles, preferentemente de 0,05 a 0,2 moles de ácido de Lewis por mol en relación con el educto de halogenación.

La cantidad de N-halosuccinimida depende del grado de halogenación deseado. Convencionalmente, por átomo de halógeno a introducir se requieren de 1 a 6 moles, principalmente de 1 a 4 moles de N-halosuccinimida. Si se utilizan mezclas de imida de ácido rileno-dicarboxílico Ic y rileno Id, entonces se debe considerar que ambos eductos se deben halogenar. En el caso que los rilenos de dihalógeno If se preparen en etapas, en la primera etapa se utilizan convenientemente de 1 a 3 moles de N-halosuccinimida por mol de rileno Id o bien, por mol de rileno Id y imida de ácido rileno-dicarboxílico Ic cuando se utiliza una mezcla de educto, y en la segunda etapa se utilizan generalmente de 1 a 6 moles, particularmente de 1 a 4 moles, por mol de rileno monohalogenado If.

La temperatura de halogenación se encuentra en general de 20 a 100°C, preferentemente de 40 a 80°C.

Se ha recomendado trabajar bajo una atmósfera de gas protector, por ejemplo, nitrógeno o argón.

La duración usual de la reacción asciende de 0,5 a 24 horas, principalmente de 1 a 2 horas.

Desde el punto de vista de la técnica del proceso, se procede convenientemente como se indica a continuación:

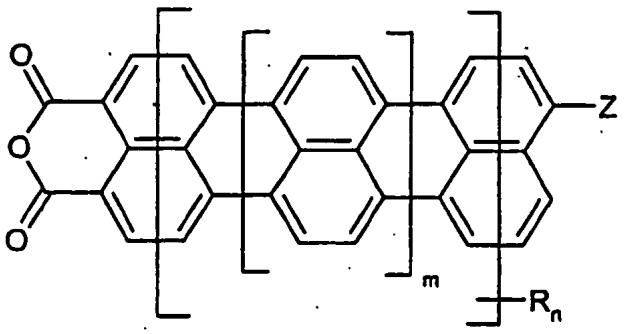
Se calienta una mezcla de educto a halogenar, ácido de Lewis, N-halosuccinimida y disolvente, mediante agitación bajo una atmósfera de gas protector, a la temperatura de reacción deseada. Después de finalizar la halogenación y el enfriamiento a temperatura ambiente, se precipita el producto de reacción con ácido inorgánico diluido, por ejemplo, con ácido clorhídrico diluido. El producto de reacción se separa por filtración, se lava con agua caliente, y se seca en vacío a aproximadamente 100 °C.

La imida halogenada de ácido rileno-dicarboxílico Ie y el rileno If se pueden separar y depurar mediante cromatografía en columna en gel de sílice con tolueno como eluyente, es decir, que se separan uno de otro y del educto no transformado.

En la preparación en dos etapas de rilenos de dihalógeno If, el rileno de monohalógeno If separado de esta manera se puede someter a una halogenación adicional como se ha descrito anteriormente.

Los volúmenes de producto para la imida de ácido rileno-dicarboxílico halogenada en la posición peri Ie y el rileno halogenado If, a partir de la diimida de ácido rileno-tetracarboxílico II, ascienden convencionalmente de 25 a 40 % respectivamente.

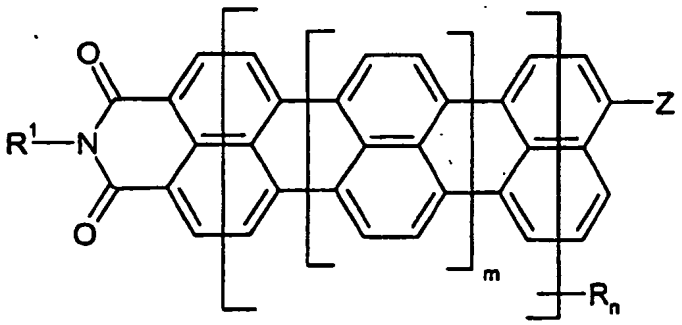
Los anhídridos de ácido rileno-dicarboxílico no halogenados o halogenados en la posición peri Igh



Igh

(Z: hidrógeno o halógeno, en donde como halógeno se prefiere cloro, bromo o yodo, de manera particularmente preferente cloro o bromo, y se prefiere muy particularmente el bromo)

se pueden obtener, conforme a la presente invención, mediante saponificación de imidas de ácido rileno-dicarboxílico no halogenadas o halogenadas en la posición peri, de la fórmula general Ice



Ice

La saponificación se puede realizar de manera análoga a la saponificación descrita anteriormente de las diimadas de ácido rileno-tetracarboxílico II, bajo condiciones alcalinas, en presencia de un disolvente orgánico polar.

También en este caso se recomienda, particularmente en la saponificación de las imidas de ácido rileno-dicarboxílico Ice, la presencia de un fluoruro, principalmente fluoruro de calcio, que generalmente se utiliza en cantidades de 0,1 a 2 equivalentes, preferentemente de 0,7 a 1,3 equivalentes, en relación con la base.

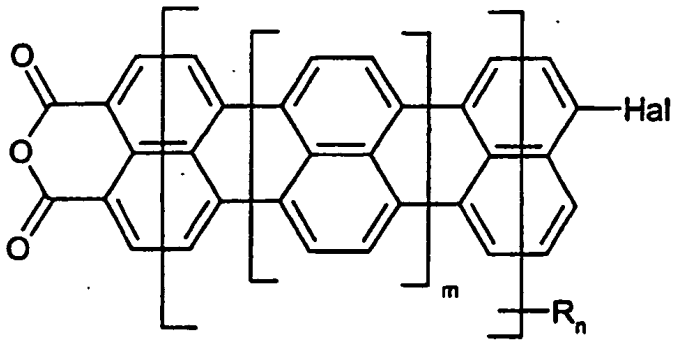
Las demás condiciones de la reacción, así como el procedimiento técnico del método, corresponden al método de saponificación descrito anteriormente.

Las sales de ácido rileno-dicarboxílico o bien, los ácidos libres, se pueden separar o bien, preparar como se describe en el caso de la saponificación de la diimida de ácido rileno-tetracarboxílico II.

En el caso deseado, el anhídrido de ácido rileno-dicarboxílico Igh se puede someter a una depuración mediante una cromatografía en columna con cloroformo como eluyente, sin embargo, en general esto no resulta necesario.

El volumen de producto se encuentra convencionalmente entre el 70 y 90 %, en relación con la imida de ácido rinelo-dicarboxílico utilizada Ice.

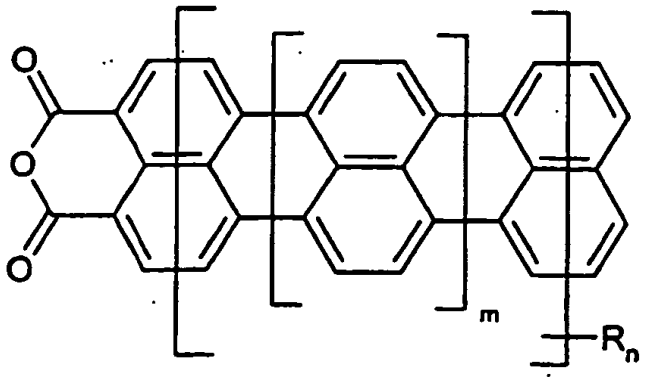
Naturalmente, los anhídridos de ácido rileno-dicarboxílico halogenados en la posición peri Ih



Ih

(Hal: halógeno, preferentemente cloro, bromo o yodo, de manera particularmente preferente cloro o bromo, se prefiere muy particularmente el bromo)

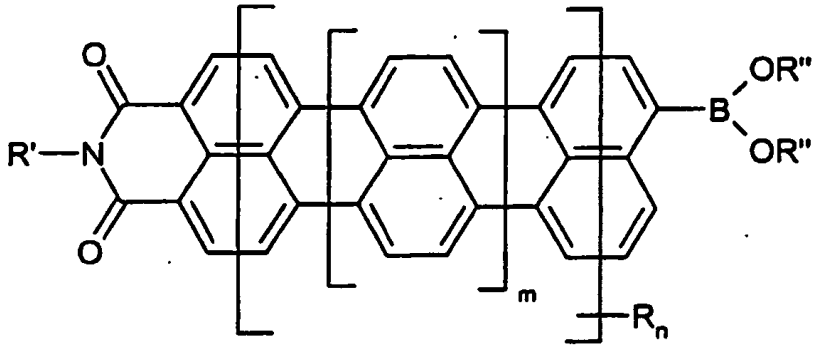
se preparan, conforme a la presente invención, también mediante la halogenación del anhídrido de ácido rileno-dicarboxílico correspondiente Ig



Ig

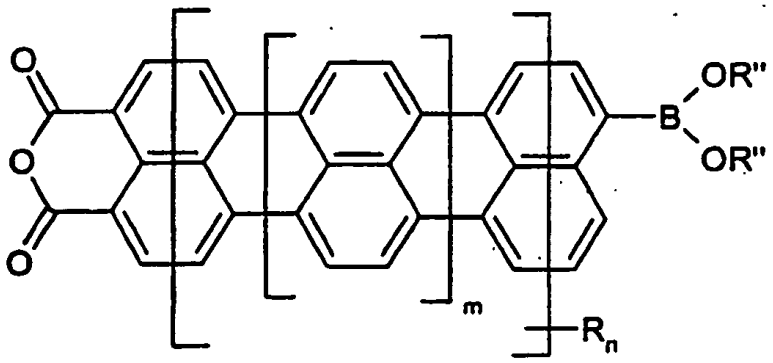
La halogenación se puede realizar de manera ventajosa con N-halosuccinimida, en presencia de un disolventes orgánico polar y de un ácido de Lewis como catalizador, de manera análoga a la halogenación descrita anteriormente de las imidas de ácido rileno-dicarboxílico Ic y de los rilenos Id.

Las imidas de ácido peri-(dioxaborolan-2-il)rileno-dicarboxílico Ii



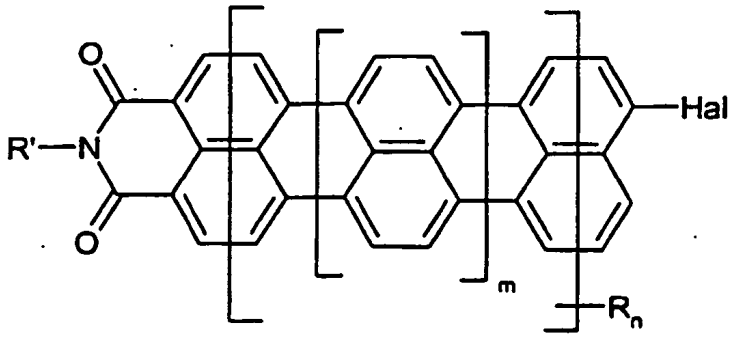
Ii

y los anhídridos de ácido peri-(dioxaborolan-2-il)rileno-dicarboxílico Ik



Ik

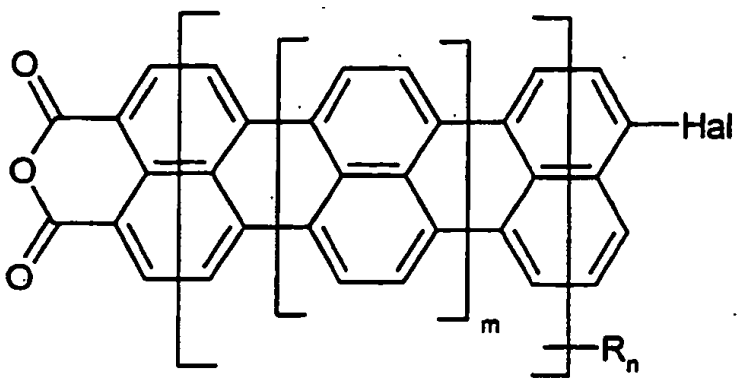
se pueden obtener, conforme a la presente invención, mediante la transformación de la imida de ácido rileno-dicarboxílico halogenada en la posición peri correspondiente Ie



Ie

(Hal: halógeno, preferentemente cloro, bromo o yodo, de manera particularmente preferente cloro o bromo, se prefiere muy particularmente el bromo)

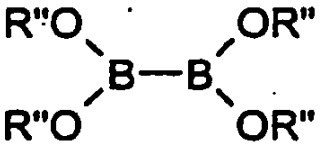
o bien del anhídrido de ácido rileno-dicarboxílico halogenado en la posición peri Ih



Ih

(Hal: halógeno, preferentemente cloro, bromo o yodo, de manera particularmente preferente cloro o bromo, se prefiere muy particularmente el bromo)

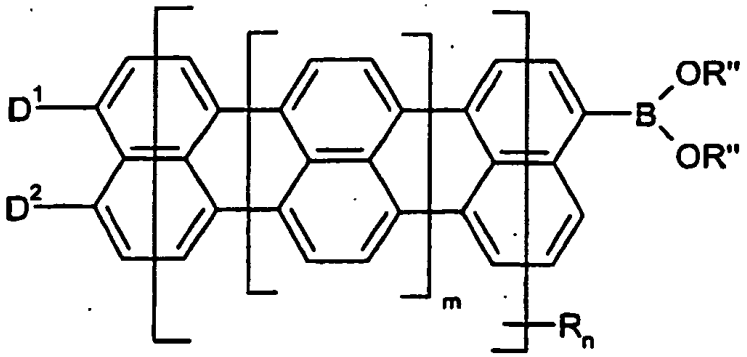
con un diborano de la fórmula general III



III

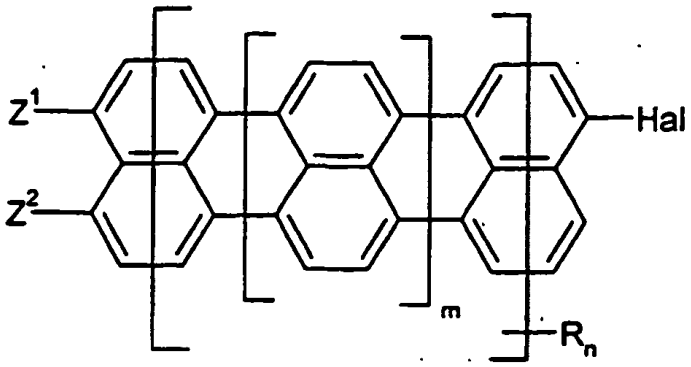
en presencia de un disolvente orgánico aprótico, de un catalizador de metal de transición, y de una base.

Los rilenos sustituidos por (dioxaborolan-2-ilo) Ij



Ij

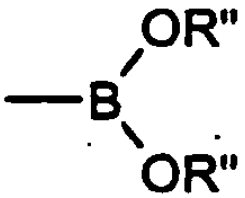
se pueden preparar, conforme a la presente invención, de manera análoga a partir de los rilenos de halógeno If



If

Para la preparación de los mono(dioxaborolan-2-il)rilenos Ij (D^1 = D^2 = H), se utilizan además rilenos de monohalógeno If (Z^1 = Z^2 = H).

Los bis(dioxaborolan-2-il)rilenos Ij (D^1 o D^2 = radical (d))



(d)

se pueden obtener de manera correspondiente, a partir de los rilenos de dihalógeno If (Z^1 o Z^2 = halógeno).

Mediante la sustitución de sólo los átomos de halógeno que contiene el rileno de dihalógeno If, resultan accesibles finalmente también los rilenos sustituidos de manera compuesta Ij (D^1 o D^2 = halógeno).

Dado que en el caso de los rilenos de dihalógeno If se trata generalmente de las mezclas de isómeros descritas anteriormente, se obtienen también los rilenos sustituidos por (dioxaborolan-2-ilo) Ij, preparados a partir de dichas mezclas, como mezclas de isómeros.

En general, para la introducción de un radical dioxaborolan-2-ilo en el derivado de rileno Ie, Ih o bien, If, se utiliza de 1 a 3 moles, preferentemente de 1 a 2 moles de diborano III por mol de derivado de rileno.

En el caso que sólo se sustituya uno de los átomos de halógeno que contienen los rilenos de dihalógeno If, mediante un radical dioxaborolan-2-ilo, de esta manera se recomienda la reducción leve de la cantidad de diborano III, y la utilización de aproximadamente 1 a 1,5 moles de diborano III por mol de derivado de rileno If, para evitar una sustitución doble.

Para la preparación de los bis(dioxaborolan-2-il)rilenos Ij se requiere, en correspondencia, convencionalmente el doble de diborano III.

Como diboranos III resultan apropiados particularmente los bis(1,2- y 1,3-diolato)diboranos, tetra-alcoxi-diboranos, tetra-cicloalcoxi-diboranos, tetra-ariloxi-diboranos y tetra-hetariloxi-diboranos, así como sus mezclas. Como ejemplos para dichos compuestos se mencionan el bis(pinacolato)diborano, bis(1,2-benzoldiolato)diborano, bis(2,2-dimetil-1,3-propandiolato)diborano, bis(1,1,3,3-tetrametil-1,3-propandiolato)diborano, bis(4,5-pinandiolato)diborano, bis(tetrametoxi)diborano, bis(tetraciclopentoxi)diborano, bis(tetrafenoxi)diborano y bis(4-piridiloxi)diborano.

Se prefieren los diboranos III, en los que ambos radicales R" que se encuentran en un átomo de boro, se encuentran unidos entre sí mediante la conformación de un anillo pentagonal o hexagonal que contiene ambos átomos de oxígeno, así como el átomo de boro. En los anillos pentagonales conformados, se pueden condensar de manera aromática o saturada, también anillos bicíclicos con 5 a 7 átomos como miembros cíclicos. Todos los anillos o bien, sistemas de anillos, se pueden sustituir con hasta 4 radicales de alquilo C_1-C_{30}, radicales de cicloalquilo C_5-C_8, de arilo y/o de hetarilo, preferentemente se sustituyen con hasta 4 radicales de alquilo C_1-C_4. Ejemplos para dichos diboranos preferidos, son los bis(1,2- y 1,3-diolato)diboranos mencionados anteriormente, en donde se prefiere particularmente el bis(pinacolato)diborano.

Como disolventes resultan apropiados para dicha transformación esencialmente todos los disolventes apróticos estables bajo las condiciones de reacción ante bases, con un punto de ebullición mayor a la temperatura de reacción seleccionada, en los que los eductos halogenados Ie, If o Ih, se disuelven completamente a la temperatura de reacción, y los catalizadores y bases utilizadas se disuelven, al menos, de manera parcial, de manera tal que se presenten condiciones de reacción considerablemente homogéneas. Se pueden utilizar disolventes apróticos no polares, así como disolventes apróticos polares, en donde se prefieren los disolventes apróticos no polares.

Ejemplos de disolventes apróticos no polares preferidos, son los disolventes con un punto de ebullición > 100°C, del siguiente grupo: compuestos alifáticos (particularmente alcanos C_8-C_{18}), compuestos cicloalifáticos no sustituidos, sustituidos por alquilo y condensados (particularmente cicloalcanos C_7-C_{10} no sustituidos, cicloalcanos C_6-C_8 sustituidos por uno a tres grupos alquilo C_1-C_6, hidrocarburos saturados policíclicos con 10 a 18 átomos C), compuestos aromáticos sustituidos por alquilo y cicloalquilo (particularmente benceno, sustituido por uno a tres grupos alquilo C_1-C_6 o por un radical cicloalquilo C_5-C_8) y los compuestos aromáticos condensados, que pueden ser sustituidos por alquilo y/o parcialmente hidrogenados (particularmente naftalina, sustituida por uno a cuatro grupos alquilo C_1-C_6) así como mezclas de dichos disolventes.

Como ejemplos de disolventes particularmente preferidos se mencionan en particular: octano, isooctano, nonano, isononano, decano, isodecano, undecano, dodecano, hexadecano y octadecano; cicloheptano, ciclooctano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, trimetilciclohexano, etilciclohexano, dietilciclohexano, propilciclohexano, isopropilciclohexano, dipropilciclohexano, butilciclohexano, terc-butilciclohexano, metilcicloheptano 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, terc-butilbenceno y ciclohexilbenceno; naftalina, decahidronaftalina (decalina), 1- y 2-metilnaftalina y 1- y 2-etilnaftalina; combinaciones de los disolventes mencionados anteriormente, que se pueden obtener a partir de las fracciones de elevado punto de ebullición, parcial o completamente hidrogenadas, de procesos de craqueo térmicos y catalíticos, en el procesamiento de petróleo crudo o nafta, por ejemplo, mezclas del tipo Exxsol® y mezclas de alquilbenceno del tipo Solvesso®.

Los disolventes muy particularmente preferidos, son xileno (todos los isómeros), mesitilenos y principalmente tolueno.

Ejemplos de disolventes apróticos polares apropiados son amidas de ácido carboxílico alifáticas N,N-disustituidas (particularmente amidas de ácido carboxílico N,N-di-C_1-C_4-alquil-C_1-C_4), y heterociclos que contienen nitrógeno mencionados anteriormente, así como éteres apróticos (particularmente éteres cíclicos, diariléter y di-C_1-C_6-alquiléter de alquilenglicoles C_2-C_3 monómeros y oligómeros, que pueden contener hasta 6 unidades de óxido de alquileno, principalmente dietilenglicoldi-C_1-C_4-alquiléter), como por ejemplo:

Tetrahidrofurano, dioxano, difeniléter, dietilenglicoldimetil-, -dietil-, -dipropil-, -diisopropil-, -di-n-butil-, -di-sec.-butil- y -di-terc-butiléter, dietilenglicol-metil-etil-éter, trietilenglicol-dimetil- y -dietiléter y trietilenglicol-metil-etil-éter.

En el caso de los rilenos Id se prefieren particularmente los disolventes apróticos polares, particularmente dioxanos y dimetilformamida, y para los demás eductos a halogenar se prefieren particularmente los disolventes apróticos no polares, principalmente el tolueno.

La cantidad de disolvente asciende generalmente de 10 a 1000 ml, preferentemente de 20 a 300 ml por g de educto halogenado.

Como catalizadores de metal de transición resultan apropiados particularmente los complejos de paladio, como por ejemplo, tetraquis(trifenilfosfina)paladio(0), tetraquis(tris-o-tolilfosfina)paladio(0), cloruro de [1,2-bis(difenilfosfino)etano]paladio(II), cloruro de [1,1'-bis(difenilfosfino)-ferroceno]paladio(II), cloruro de bis(trietilfosfina)paladio(II), acetato de bis(triciclohexilfosfina)paladio(II), cloruro de (2,2'-bipiridil)paladio(II), cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II), tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0), cloruro de 1,5-ciclooctadieno-paladio(II), cloruro de bis(acetonitrilo)paladio(II) y cloruro de bis(benzonitrilo)paladio(II), en donde se prefieren el cloruro de [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]paladio(II) y tetraquis(trifenilfosfina) paladio(0).

Convencionalmente, el catalizador de metal de transición se utiliza en una cantidad de 1 a 20 % en moles, principalmente de 2 a 10 % en moles, en relación con el educto halogenado.

Como bases se utilizan preferentemente las sales de metales alcalinos, particularmente las sales de sodio y principalmente las sales de potasio, ácidos orgánicos e inorgánicos débiles, como acetato de sodio, acetato de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio y bicarbonato de potasio. Las bases preferidas son los acetatos, principalmente el acetato de potasio.

En general, se utilizan de 1 a 5 moles, preferentemente de 2 a 4 moles de base por mol de educto halogenado.

La temperatura de reacción se encuentra convencionalmente entre los 20 y 180°C, principalmente entre 60 y 120°C.

Se ha recomendado trabajar bajo una atmósfera de gas protector, por ejemplo, nitrógeno o argón.

El tiempo de reacción asciende generalmente de 0,5 a 30 horas, particularmente de 1 a 20 horas.

Desde el punto de vista de la técnica del proceso, se procede convenientemente como se indica a continuación.

Se coloca educto halogenado y disolvente, se adiciona al diborano III el catalizador de metal de transición y la base, una después de otra, y se calienta la mezcla de 0,5 a 30 horas bajo una atmósfera de gas protector, a la temperatura de reacción deseada. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, se filtran los componentes sólidos de la mezcla de reacción, y se destila el disolvente bajo una presión reducida.

En este caso, el derivado de rileno Ik no se obtiene en forma de anhídrido, sino que generalmente se presenta como sal de ácido rileno-dicarboxílico. El propio anhídrido se puede obtener de una manera simple, mediante la adición de

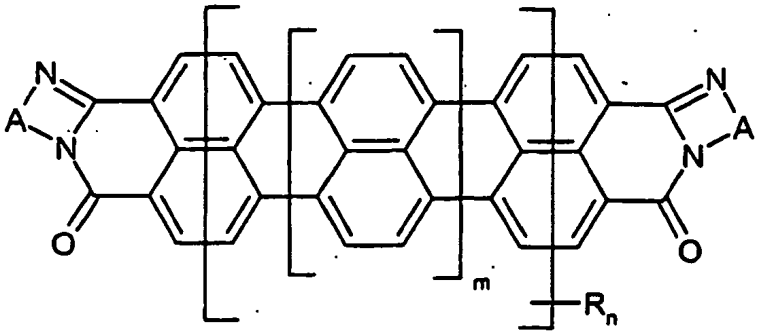
un ácido. De esta manera, se hidroliza un radical de dioxaborolan-2-ilo presente como éster (R"≠H) para obtener ácido bórico (R"=H):

En el caso deseado, los derivados de rileno sustituidos por dioxaborolan-2-ilo Ii Ij y Ik se pueden someter a una depuración mediante una cromatografía en columna con una mezcla 2:1 de cloroformo y hexano como eluyentes, sin embargo, en general esto no resulta necesario.

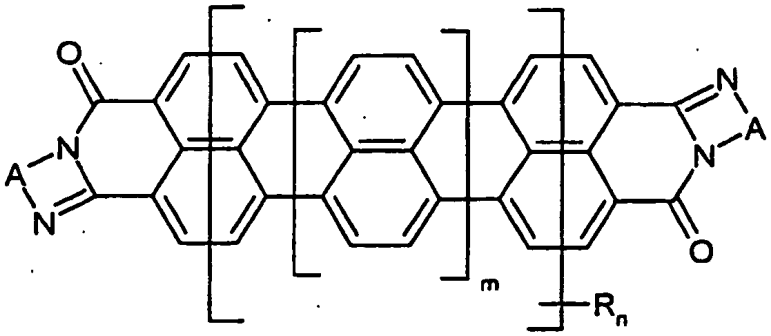
El volumen de producto se encuentra convencionalmente entre el 80 y el 100%.

Los derivados de rileno I que presentan funciones de anhídrido (o bien, funciones de ácido), se pueden condensar con diaminas aromáticas IV.

Los productos de condensación dobles que se obtienen a partir de los dianhídridos de ácido rileno-tetracarboxílico Ib, se obtienen generalmente en forma de mezclas del isómero cis Im_{cis} y del isómero trans Im_{trans}

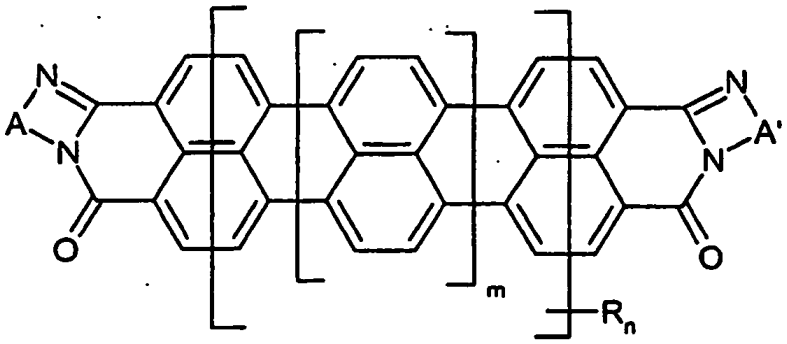


Im_{cis}

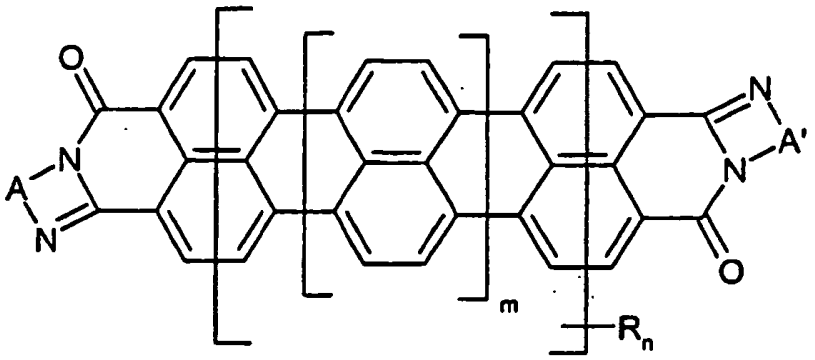


Im_{trans}

Mediante la transformación en etapas con dos diaminas diferentes IV y IV', también se obtienen los productos de condensación asimétricos correspondientes Im'_{cis} y Im'_{trans}.

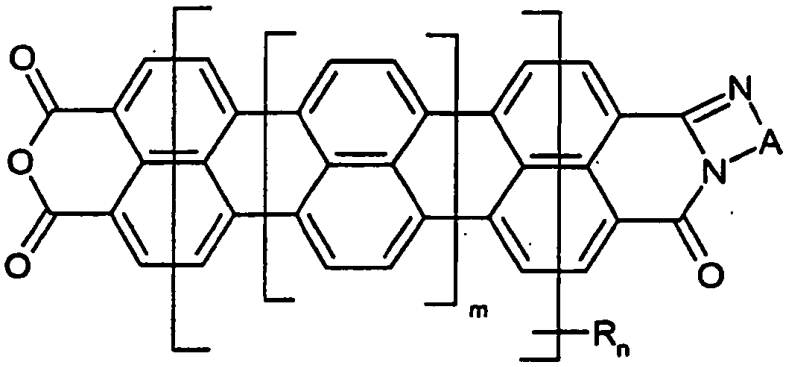


Im'_{cis}



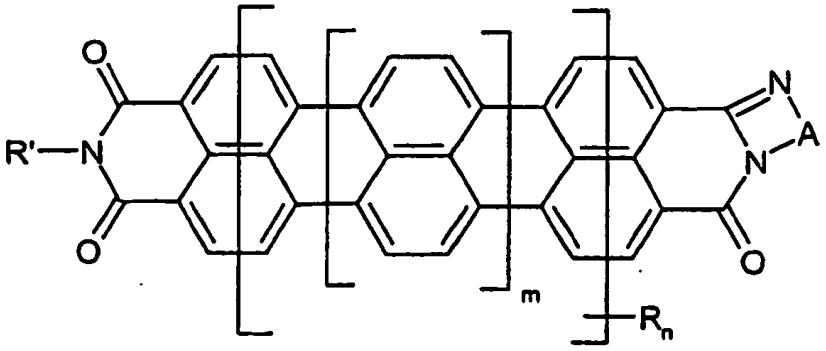
Im'trans

Sin embargo, los dianhídridos de ácido rileno-tetracarboxílico Ib también se pueden someter sólo a una reacción de condensación parcial, con la diamina aromática IV, con lo cual se obtienen los derivados de ácido rileno-tetracarboxílico In



In

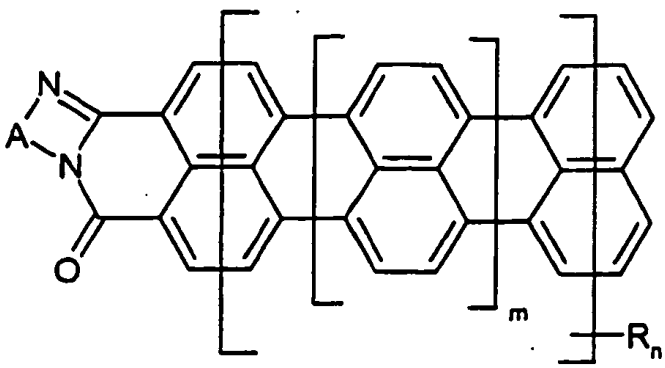
Los derivados de ácido rileno-tetracarboxílico Io



Io

se preparan mediante la transformación correspondiente de los monoanhídridos de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia.

Finalmente, los derivados de ácido rileno-dicarboxílico Ip



Ip

se pueden preparar mediante la condensación de anhídridos de ácido rileno-dicarboxílico Ig, con las diaminas aromáticas IV.

La condensación de los derivados de rileno I que presentan funciones de anhídrido, con las diaminas aromáticas IV, se realiza conforme a la presente invención en presencia de un compuesto con base de nitrógeno, o de fenol como disolvente, y de un ácido de Lewis, o de piperacina como catalizador.

Para la preparación de los productos de monocondensación, se utilizan convencionalmente de 1 a 1,5 moles, preferentemente de 1,05 a 1,2 moles de diamina aromática IV por mol de educto anhídrido. Para la preparación de los productos simétricos de dicondensación Im, se utilizan en correspondencia generalmente de 2 a 3 moles, particularmente de 2,1 a 2,4 moles de diamina IV.

En el caso que se deban preparar los productos de dicondensación asimétricos Im', se recomienda transformar los dianhídridos de ácido rileno-tetracarboxílico Ib, en primer lugar, con sólo 1 a 1,5 moles, principalmente de 1 a 1,2 moles de la diamina IV, y después de 1 a 1,5 moles, particularmente de 1 a 1,2 moles de la diamina IV'.

Como diaminas aromáticas IV, resultan apropiadas la o-fenilendiamina, 1,8-diaminonaftalina y 3,4-diaminopiridina. Las diaminas se pueden sustituir mediante alquilo C_1-C_{12}, alcoxi C_1-C_6, hidroxi, nitro y/o halógeno, sin embargo, preferentemente no se sustituyen. Las diaminas IV preferidas son o-fenilendiamina y 1,8-diaminonaftalina.

Como compuesto con base de nitrógeno, resultan apropiados principalmente los heterociclos que contienen nitrógeno, que preferentemente no continúan funcionando, como quinolina, isoquinolina, quinaldina, pirimidina, N-metilpiperidina, piridina, pirrol, pirazol, triazol, tetrazol, imidazol y metilimidazol. Se prefieren los compuestos terciaros con base de nitrógeno, principalmente la quinolina.

En general se utilizan de 5 a 200 ml, preferentemente de 10 a 50 ml de disolvente por g de derivado de rileno.

Como catalizador resultan apropiados los ácidos de Lewis, por ejemplo, los compuestos de cinc, principalmente sales de cinc, como acetato de cinc y cloruro de cinc, y óxido de cinc, ácidos orgánicos e inorgánicos, como ácido clorhídrico, ácido acético y ácido p-toluensulfónico, en donde se prefiere el acetato de cinc.

También como catalizador resulta apropiada la piperacina que se utiliza preferentemente en combinación con fenol como disolvente.

Convencionalmente, se utilizan de 0,25 a 5,0 moles, particularmente de 1,0 a 2,0 moles de catalizador por grupo anhídrido a transformar.

La temperatura de reacción asciende en general de 100 a 240°C, preferentemente de 160 a 240°C.

Se ha recomendado trabajar bajo una atmósfera de gas protector, por ejemplo, nitrógeno o argón.

En general, la condensación finaliza en 0,5 a 24 horas, principalmente de 2 a 6 horas.

Desde el punto de vista de la técnica del proceso, se procede convenientemente como se indica a continuación:

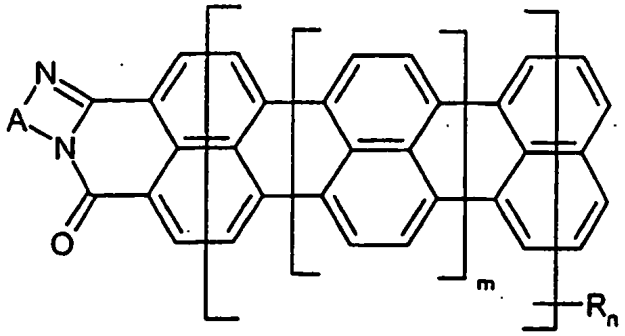
Se calienta una mezcla de educto de anhídrido, catalizador, diamina y disolvente, mediante agitación bajo una atmósfera de gas protector, a la temperatura de reacción deseada. Después de finalizar la condensación y el

enfriamiento a temperatura ambiente, el producto de reacción se precipita con ácido clorhídrico diluido, se separa por filtración, se lava con agua caliente, y se seca en vacío a aproximadamente 100°C.

En el caso deseado, los productos de condensación obtenidos se pueden someter a una depuración mediante una cromatografía en columna con cloroformo como eluyente, sin embargo, en general esto no resulta necesario.

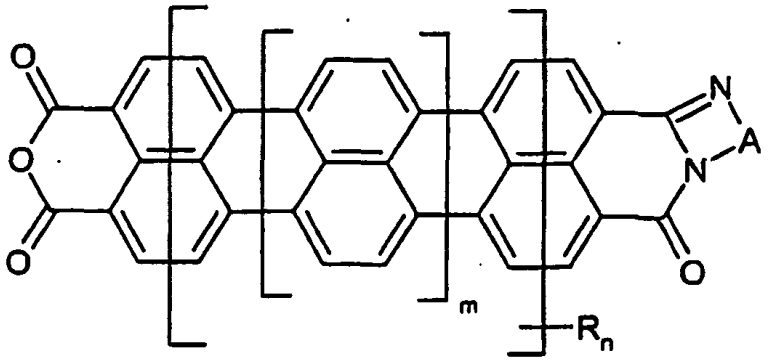
El volumen de producto se encuentra convencionalmente entre el 90 y el 95%.

Los derivados de ácido rileno-dicarboxílico Ip



Ip

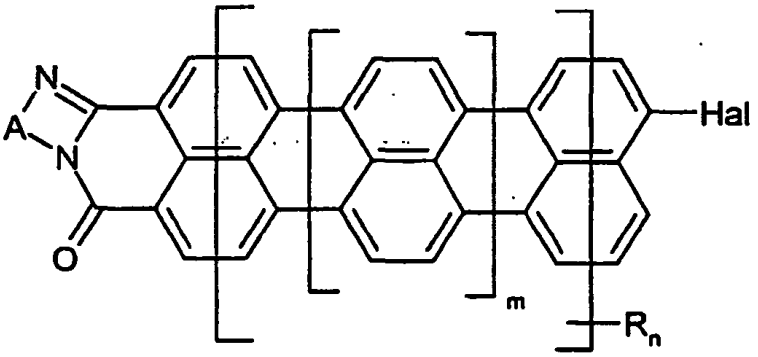
se pueden obtener además, conforme a la presente invención, mediante la descarboxilación de los derivados de ácido de rileno-tetracarboxílico In



In

La descarboxilación se realiza, de manera ventajosa, en presencia de un compuesto terciario con base de nitrógeno, como disolvente, y de un catalizador de metal de transición, de manera análoga a la descarboxilación descrita anteriormente del monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia y del dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib.

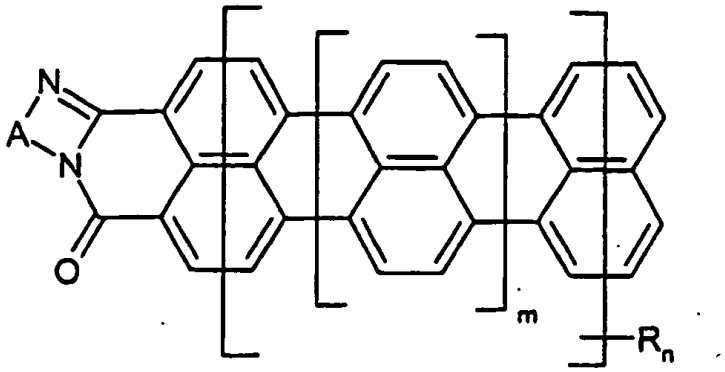
Los derivados de ácido rileno-dicarboxílico halogenados en la posición peri Iq



Iq

(Hal: halógeno, preferentemente cloro, bromo o yodo, de manera particularmente preferente cloro o bromo, se prefiere muy particularmente el bromo)

se pueden obtener, conforme a la presente invención, finalmente mediante la transformación de los derivados de ácido rileno-dicarboxílico Ip

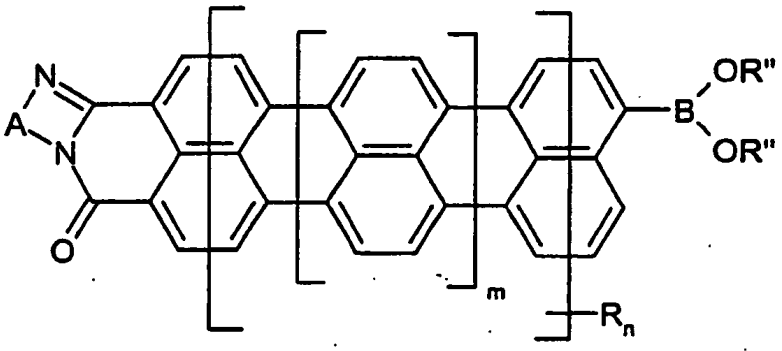


Ip

con N-halosuccinimida, en presencia de un disolvente orgánico polar, y de un ácido de Lewis como catalizador.

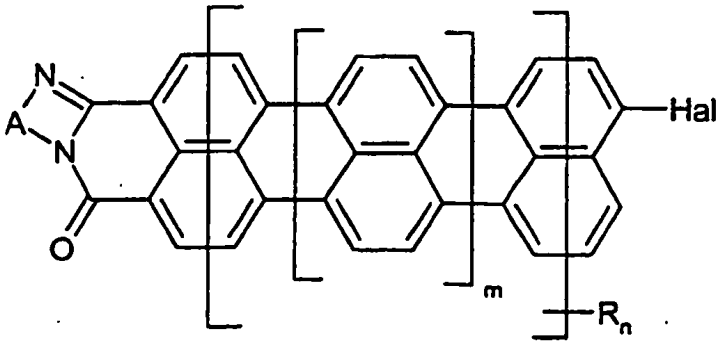
Además, se puede proceder de manera análoga a la halogenación descrita anteriormente para las imidas de ácido rileno-dicarboxílico Ic, de los anhídridos de ácido rileno-dicarboxílixo Ig, y de los rilenos Id. El radical de arilo o de hetarilo, también se puede monohalogenar o tetrahalogenar.

Además, los derivados de ácido peri-(dioxaborolan-2-il)rileno-dicarboxílico Ir



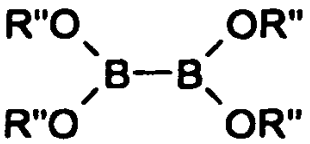
Ir

se pueden obtener, conforme a la presente invención, mediante la transformación de los derivados de ácido rileno-dicarboxílico halogenados en la posición peri Iq



Iq

con un diborano aromático III



III

en presencia de un disolvente orgánico aprótico, de un catalizador de metal de transición, y de una base.

De manera ventajosa, se procede de manera análoga a la transformación descrita anteriormente de las imidas de ácido rileno-dicarboxílico halogenadas en la posición peri Ie, de los anhídridos de ácido rileno-dicarboxílico halogenados en la posición peri Ih y de los rilenos de halógeno If con el diborano III.

Los derivados de rileno I conformes a la presente invención, presentan una gran absorción en el rango de infrarrojos, ante longitudes de onda de 550 a 900 nm. Sus funciones se pueden seleccionar de manera controlada, de manera tal que se puedan adaptar directamente a la aplicación deseada.

Además, resultan apropiados para una pluralidad de aplicaciones, como por ejemplo, para la coloración de materiales de alto peso molecular, orgánicos e inorgánicos, por ejemplo, lacas, tintas de impresión y materiales plásticos; para la preparación en el rango próximo al infrarrojo del espectro electromagnético de dispersiones acuosas de polímeros absorbentes; para la realización de marcaciones e inscripciones que absorben luz infrarroja, no visible para el ojo humano; como absorbedores de infrarrojo para el control del calor; como materiales que absorben rayos láser IR en el proceso de soldadura de piezas de material plástico; como semiconductores en la electrónica orgánica; como emisores en las aplicaciones de electroluminiscencia y de quimiluminiscencia, así como componentes activos en la tecnología fotovoltaica.

Además, se pueden utilizar de manera ventajosa como eductos para la preparación de rilenos superiores que absorben ondas más prolongadas.

Ejemplos

Ejemplo

N-(2,6-diisopropilfenil)-1,6,11,16-tetra[4-(1,1,3,3-tetrametil)butil)fenoxi]cuaterrileno-3,4:13,14-monoanhídrido de monoimida de ácido tetracarboxílico Ia" y 1,6,11,16-tetra[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxi]cuaterrileno-3,4:13,14-dianhídrido de ácido tetracarboxílico Ib"

Una mezcla de 5,0 g (2,8 mmoles) de N,N'-di(2,6-diisopropilfenil)-1,6,11,16-tetra[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenoxi]cuaterrileno-3,4:13,14-diimida de ácido tetracarboxílico II", 7,2 g (112,5 mmoles) de hidróxido de potasio, y 250 ml de terc-butanol, se ha calentado a 80°C y se ha agitado 7 horas a dicha temperatura. Después de la comprobación mediante cromatografía de capa fina, para comprobar la compleción de la transformación, se ha adicionado la mezcla de reacción a 75°C en 20 minutos con una solución de 33,8 g de ácido acético glacial en 170 ml de agua (corresponde a un ácido acético de aproximadamente 17 % en peso), después se ha calentado a aproximadamente 90°C, y se ha agitado 4 horas adicionales a dicha temperatura. El producto de reacción se ha precipitado mediante la adición de 250 ml de agua, se ha filtrado a 50°C, se ha lavado en primer lugar con agua caliente y después repetidas veces con metanol, y se ha secado en vacío a 60°C. El producto bruto ha sido sometido a una cromatografía en columna en gel de sílice, en primer lugar, con tolueno, y después con acetona como eluyente.

Se han obtenido 1,92 g (40%) de Ia" en forma de una sustancia sólida verde, así como 1,26 g (31%) Ib" en forma de una sustancia sólida verde, que corresponde a un volumen de producto total del 70%.

Sin embargo, en el caso de un procedimiento análogo, ante una hidrólisis con 50 % en peso de ácido acético, se han obtenido 0,51 g (10%) de Ia", y 2,85 g (70%) de Ib", que corresponde a un volumen de producto total del 80%.

Datos analíticos de Ia":

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2, 25°C): δ = 9,0 (s, 2H); 8,75 (s, 2H); 8,12 (s, 2H); 7,7 (s, 3H); 7,45-7,43 (m, 13H); 7,1 (d, 6H); 6,7 (d, 4H); 2,70 (m, 2H); 1,76 (d, 8H); 1,40 (d, 24); 1,02 (d, 12 H); 0,75 (d, 36H) ppm;

UV-Vis ($CHCl_3$): λ_{max} = 784, 718, 384 nm;

MS (FD): m/z (rel. Int.) = 1617 (100%) [M^+].

Datos analíticos de Ib":

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2, 25°C): δ = 9,5 (s, 4H); 8,45 (s, 4H); 8,1 (s, 4H); 7,45 (d, 8H); 7,10 (d, 8H); 1,78 (d, 8H);

1,41 (s, 24H); 0,78 (s, 36H) ppm;

UV-Vis ($CHCl_3$): λ_{max} = 790, 720 nm;

MS (FD): m/z (rel. Int.) = 1457 (100%) [M^+].

Ejemplo 2

Imida de ácido N-(2,6-diisopropilfenil)-1,6,11,16-tetra[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxi]cuaterrileno-3,4-dicarboxílico Ic" y 1,6,11,16-tetra[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenoxi]cuaterrileno Id"

A una mezcla de 4,4 g agitada bajo nitrógeno, de una mezcla de reacción compuesta esencialmente por Ia" y Ib", obtenida de manera análoga al ejemplo 8, y 50 ml de quinolina, se ha adicionado 0,4 g (2,7 mmoles) de óxido de cobre (I). Después se ha calentado la mezcla a 210°C, y se ha agitado durante 1 hora a dicha temperatura. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, de la adición de 200 ml 1 m de ácido clorhídrico para la precipitación del producto de reacción, después de un nuevo calentamiento a 60°C y de una agitación de una hora a dicha temperatura, el producto de reacción se ha filtrado, se ha lavado con agua caliente, y después se ha diluido en cloruro de metileno. La solución obtenida se ha secado mediante sulfato de magnesio, ha sido separada de dicho componente, y ha sido concentrada. El producto bruto se ha diluido en tolueno, y se ha cromatografiado de manera fraccionada en gel de sílice. Las fracciones obtenidas se han concentrado en el evaporador rotativo, y se han secado en vacío a 70°C.

Se han obtenido 1,55 g (36% en relación con II" utilizado en el ejemplo 8) de Ic" en forma de una sustancia sólida verde, así como 1,25 g (34% en relación con II" utilizado en el ejemplo 8) de Id" en forma de una sustancia sólida azul, que corresponde a un volumen de producto total del 70%, en relación con II" utilizado en el ejemplo 8.

Datos analíticos de Ic":

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2, 25°C): δ = 9,35(d, 2H); 9,2 (d, 2H); 8,25 (d, 2H); 8,15 (s, 2H); 8,12 (d, 2H); 7,9 (s, 2H); 7,5 (m, 9H); 7,25 (d, 2H); 7,15 (dd, 8H); 2,70 (m, 2H); 1,76 (d, 8H); 1,40 (d, 24); 1,02 (d, 12 H); 0,75 (d, 36H) ppm;

UV-Vis ($CHCl_3$): λ_{max} = 738, 430, 352 nm;

MS (FD): m/z (rel. Int.) = 1545 (100%) [M^+].

Datos analíticos de Id":

UV-Vs ($CHCl_3$): λ_{max} = 660, 604, 558 nm;

MS (FD): m/z (rel. Int.) = 1317 (100%) [M^+].

Ejemplo 3

Imida de ácido N-(2,6-diisopropilfenil)-1,6,11,16-tetra[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxi]-13-clorocuaterrileno-3,4-dicarboxílico Ie"

A una mezcla agitada bajo nitrógeno, de 0,2 g (0,12 mmoles) de Ic" y 10 ml de dimetilformamida, se han adicionado 0,1 g (0,5 mmoles) de N-bromosuccinimida y 0,002 g (0,01 mmoles) de cloruro de hierro (III).Después se ha calentado la mezcla a 60°C, y se ha agitado durante 1 hora a dicha temperatura. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, se ha precipitado el producto de reacción en 100 ml 1 m de lejía de sosa, y se ha extraído del precipitado con metil-terc-butil éter. La fase orgánica se ha secado mediante sulfato de magnesio, ha sido separada de dicho componente, y ha sido concentrada. El producto se ha diluido en cloruro de metileno, y se ha liberado de impurezas mediante la filtración en gel de sílice.

Se han obtenido 0,08 g de Ie" en forma de una sustancia sólida verde, que corresponde a un volumen de producto del 42%.

Datos analíticos de Ie":

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2, 25°C): δ = 9,05(d, 2H); 8,75 (d, 1 H); 8,65 (d, 1 H); 8,19 (s, 1 H); 8,14 (s, 1 H); 7,9 (s, 2H);

7,5 (m, 9H); 7,25 (d, 2H); 7,15 (dd, 1 H); 2,70 (m, 2H); 1,76 (d, 8H); 1,40 (d, 24); 1,02 (d, 12 H); 0,75 (d, 36H) ppm;

UV-Vis ($CHCl_3$): λ_{max} = 676, 742 nm;

MS (FD): m/z (rel. Int.) = 1580 (100%) [M^+].

Ejemplo 4

Anhídrido de ácido 1,6,11,16-tetra[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxi]cuaterrileno-3,4-dicarboxílico Ig'

Una mezcla de 5,0 g (3,2 mmoles) de Ic", 7,2 g (112,5 mmoles) de hidróxido de potasio, y 250 ml de terc-butanol, se ha calentado a 80°C, y se ha agitado durante 7 horas a dicha temperatura. Después de la comprobación mediante cromatografía de capa fina, para comprobar la compleción de la transformación, se ha adicionado la mezcla de reacción a 75°C en 20 minutos con una solución de 33,8 g de ácido acético glacial en 170 ml de agua (corresponde a un ácido acético de aproximadamente 17 % en peso), después se ha calentado a aproximadamente 90°C, y se ha agitado 4 horas adicionales a dicha temperatura. El producto de reacción se ha precipitado mediante la adición de 250 ml de agua, se ha filtrado a 50°C, se ha lavado en primer lugar con agua caliente y después repetidas veces con metanol, y se ha secado en vacío a 60°C. El producto bruto ha sido sometido a una cromatografía en columna en gel de sílice con cloroformo como eluyente.

Se han obtenido 2,6 g de Ig" en forma de una sustancia sólida verde, que corresponde a un volumen de producto del 60%.

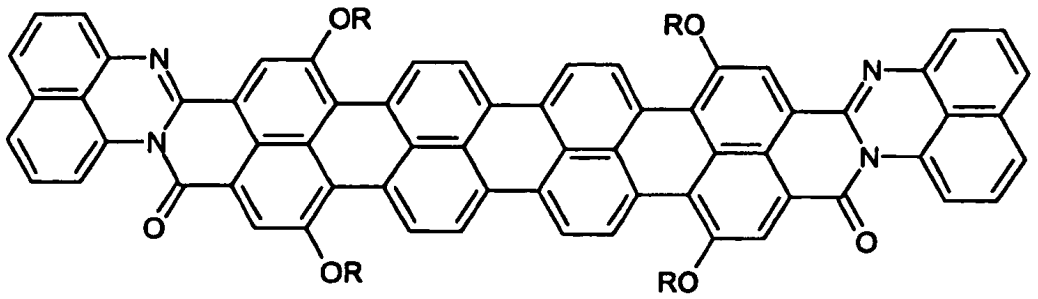
Datos analíticos de Ig":

UV-Vis ($CHCl_3$): λ_{max} = 628, 687 nm;

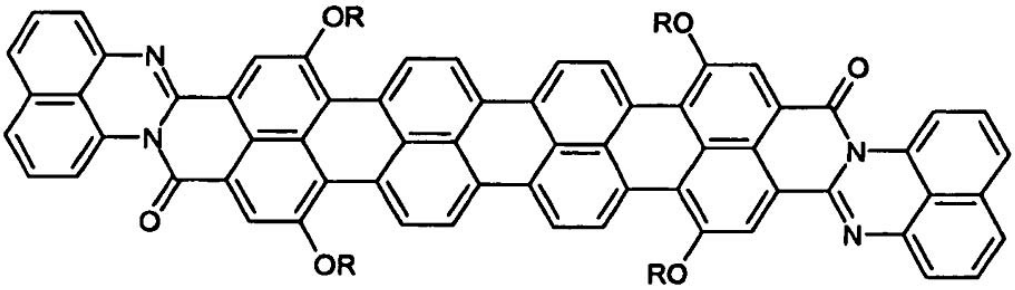
MS (FD): m/z (rel. Int.) = 1317 (100%) [M^+].

Ejemplo 5

[0173]



Im'_{cis}



Im'_{trans}

R = 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo

Una mezcla de 1,0 g (0,68 mmoles) de Ib", 0,4 g (2,4 mmoles) de 1,8-diaminonaftalina, 0,2 g (1,3 mmoles) de cinc acetato dihidrato, y 20 ml de quinolina, se ha agitado 10 minutos bajo nitrógeno, después se ha calentado a 220°C, y se ha agitado durante 4 horas a dicha temperatura. Después de la comprobación mediante cromatografía de capa

fina, para comprobar la compleción de la transformación, y después del enfriamiento a temperatura ambiente, se ha precipitado el producto de reacción mediante la adición de 200 ml de ácido clorhídrico de 5 % en peso, se ha filtrado, se ha lavado de manera neutral con agua, y se ha secado en vacío a 70°C.

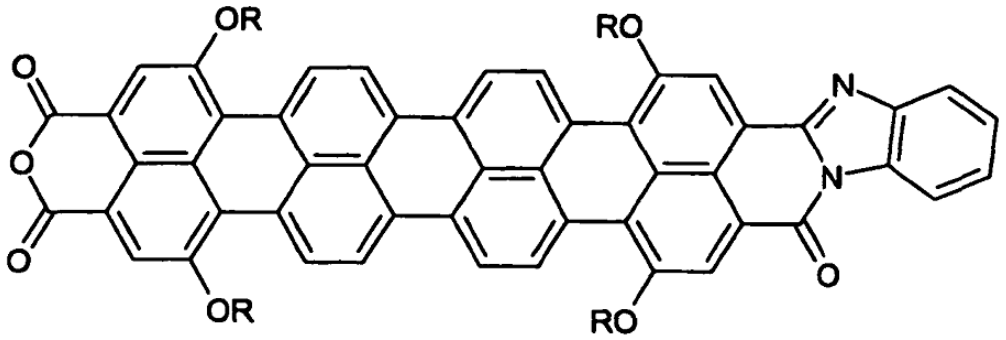
Se han obtenido 1,1 g de la mezcla de isómeros cis/trans Im'_{cis} y Im'_{trans}, que corresponde a un volumen de producto del 98%.

Datos analíticos:

UV-Vis (H_2SO_4): λ_{max} = 962 nm;

MS (FD): m/z (ret. Int.) = 1700 (100%) [M^+].

Ejemplo 6



In'

R = 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenilo

Una mezcla de 0,5 g (0,34 mmoles) de Ib", 0,04 g (0,37 mmoles) de o-fenilendiamina, 0,06 g (0,37 mmoles) de cinc acetato dihidrato, y 20 ml de quinolina, se ha agitado 10 minutos bajo nitrógeno, después se ha calentado a 215°C, y se ha agitado durante 2 horas a dicha temperatura. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, se ha precipitado el producto de reacción mediante la adición de 200 ml de ácido clorhídrico de 5 % en peso, se ha filtrado, se ha lavado de manera neutral con agua, y se ha secado en vacío a 70°C.

Se han obtenido 0,15 g de In', que corresponde a un volumen de producto del 30%.

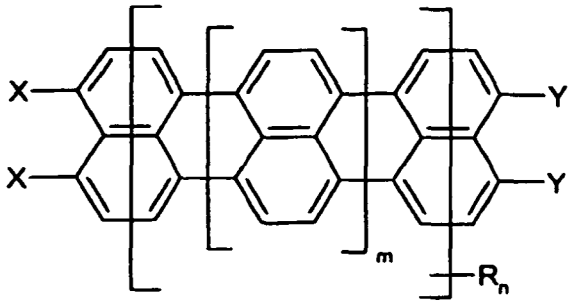
Datos analíticos:

UV-Vis (H_2SO_4): λ_{max} = 733, 791 nm;

MS (FD): m/z (rel. Int.) = 1528 (100%) [M^+].

REIVINDICACIONES

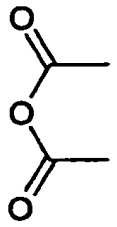
1. Derivados de rileno de la fórmula general I



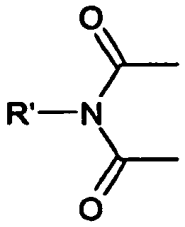
I

en la que las variables presentan el siguiente significado:

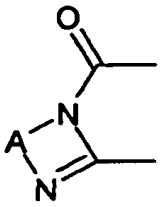
X unidos entre sí mediante la conformación de un anillo hexagonal, se obtiene un radical de la fórmula (a), (b) o (c)



(a)



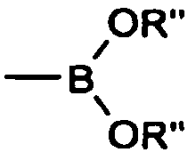
(b)



(c)

ambos son un radical –COOM;

ambos son hidrógenos o uno de ambos radicales es hidrógeno, y el otro radical es halógeno o un radical de la fórmula (d)



(d)

Y unidos entre sí mediante la conformación de un anillo hexagonal, se obtiene un radical de la fórmula (a), cuando uno de ambos radicales X es hidrógeno y el otro radical X es halógeno o un radical de la fórmula (d), o cuando ambos radicales X son hidrógeno o juntos conforman un radical de la fórmula (a), (b) o (c);

unidos entre sí mediante la conformación de un anillo hexagonal, se obtiene un radical de la fórmula (b), cuando uno de ambos radicales X es hidrógeno y el otro radical X es halógeno o un radical de la fórmula (d), o cuando ambos radicales X son hidrógeno o un radical -COOM, o juntos conforman un radical de la fórmula (c);

unidos entre sí mediante la conformación de un anillo hexagonal, se obtiene un radical de la fórmula (c), cuando uno de ambos radicales X es hidrógeno y el otro radical X es halógeno o un radical de la fórmula (d), o cuando ambos radicales X son hidrógeno o un radical -COOM, o juntos conforman un radical de la fórmula (c), que puede estar dispuesta en la posición cis o trans en relación con el otro radical (c); ambos son un radical -COOM, cuando uno de

ambos radicales X son hidrógeno y el otro radical X es halógeno o un radical de la fórmula (d), o cuando ambos radicales X son hidrógeno o un radical -COOM, en donde para el caso en que un radical X sea un radical de la fórmula (d), M sea diferente a hidrógeno;

ambos son hidrógeno, o uno de ambos radicales es hidrógeno y el otro radical es halógeno o un radical de la fórmula (d), cuando ambos radicales X son hidrógeno, o uno de ambos radicales X es hidrógeno y el otro radical X es halógeno, o un radical de la fórmula (d);

R es fenoxi, feniltio, piridiloxi, pirimidiloxi, piridiltio o pirimidiltio, que se puede monosustituir o polisustituir respectivamente mediante alquilo C_1-C_{12}, alcoxi C_1-C_{12} y/o arilo;

R' es hidrógeno;

alquilo C_1-C_{30}, cuya cadena de carbono se puede interrumpir mediante una o una pluralidad de agrupaciones -O- y/o -CO- y que puede ser monosustituido o polisustituido mediante: alcoxi C_1-C_6, ciano y/o arilo, que puede ser sustituido por alquilo C_1-C_{18} o alcoxi C_1-C_6;

fenilo, naftilo, piridilo o pirimidilo, que se pueden monosustituir o polisustituir respectivamente mediante: alquilo C_1-C_{18}, alcoxi C_1-C_6, halógeno, ciano, nitro, $-CONR^2R^3$, $-SO_2NR^2R^3$, fenilazo y/o naftilazo, que se pueden sustituir respectivamente mediante alquilo C_1-C_{10}, alcoxi C_1-C_6 y/o ciano;

cicloalquilo C_5-C_8, que puede ser monosustituido o polisustituido mediante alquilo C_1-C_6;

A es 1,2-fenileno o 1,8-naftileno;

M catión de metal alcalino;

R" es hidrógeno, alquilo C_1-C_5 o pinacolato;

R^2, R^3 son hidrógenos independientes uno de otro;

alquilo C_1-C_{18} que puede ser monosustituido o polisustituido mediante alcoxi C_1-C_6, hidroxilo, halógeno y/o ciano;

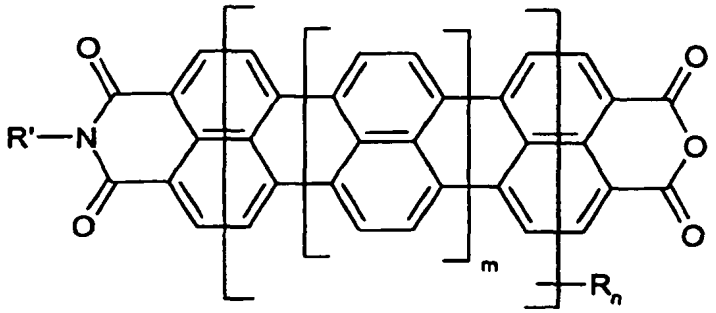
arilo o hetarilo, que se pueden monosustituir o polisustituir respectivamente mediante alquilo C_1-C_6 y/o mediante los radicales mencionados anteriormente como sustituyentes para alquilo;

m es 2;

n es 4 ó 6,

y sus mezclas.

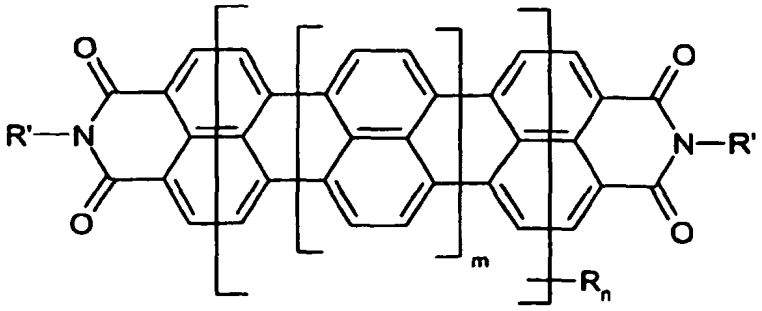
2. Método para la preparación de monoanhídridos de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico, de la fórmula general Ia



Ia

en la que las variables presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, **caracterizado porque**

a) una diimida de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general II

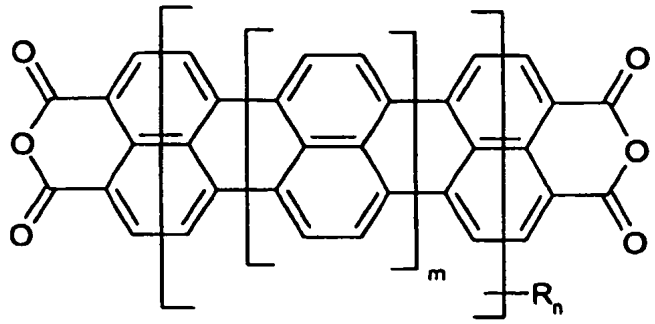


II

se somete a una saponificación bajo condiciones alcalinas en presencia de un disolvente orgánico polar, y el monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia, se separa del dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib que también se genera en este caso, o

b) la diimida de ácido rileno-tetracarboxílico II se saponifica directamente mediante la aplicación de condiciones de reacción leves, esencialmente de un lado, en relación con el monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia.

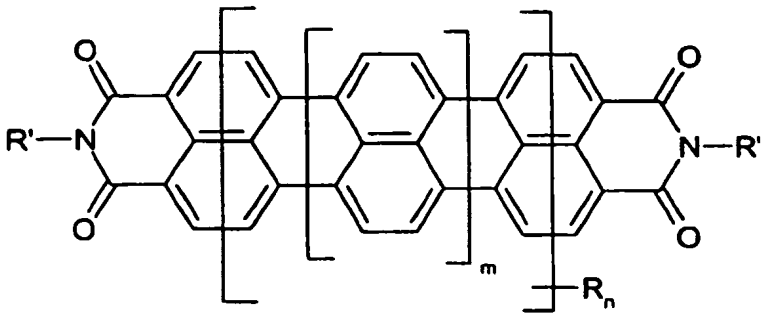
3. Método para la preparación de dianhídridos de ácido rileno-tetracarboxílico, de la fórmula general Ib



Ib

en la que las variables presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, **caracterizado porque**

a) una diimida de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general II

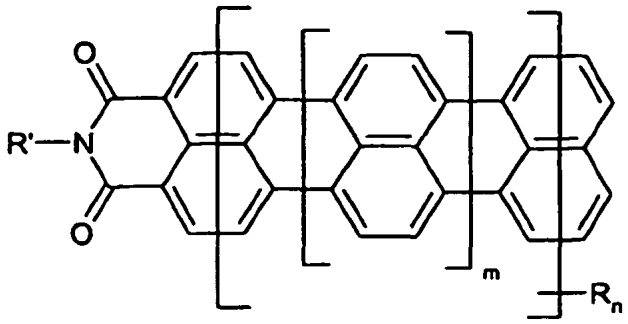


II

en la que los radicales R' presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, se somete a una saponificación bajo condiciones alcalinas en presencia de un disolvente orgánico polar, y el dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib se separa del monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia que también se genera en este caso, o

b) la diimida de ácido rileno-tetracarboxílico II se saponifica directamente mediante la aplicación de condiciones de reacción más severas, esencialmente a ambos lados, en relación con el dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib.

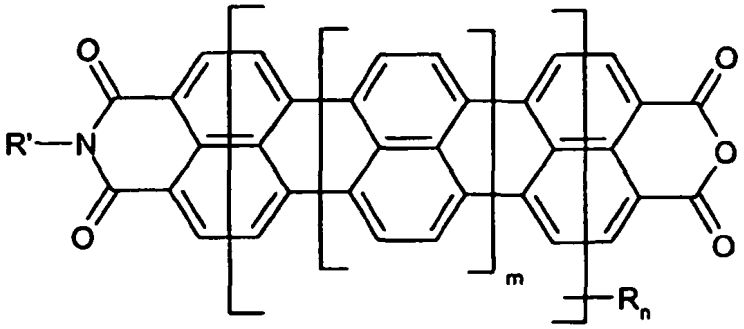
4. Método para la preparación de imidas de ácido rileno-dicarboxílico, de la fórmula general Ic



Ic

en la que las variables presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, **caracterizado porque**

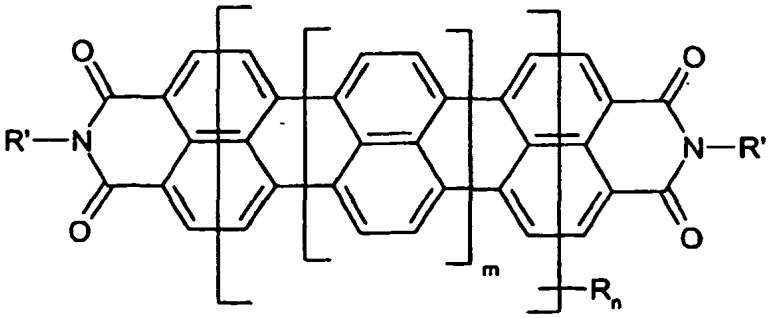
a) un monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general Ia



Ia

o

b) la mezcla que resulta de la saponificación alcalina de una diimida de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general II

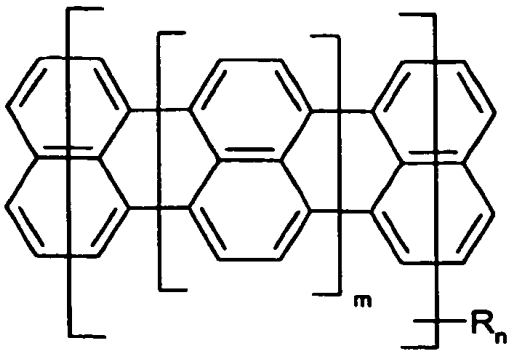


II

compuesta por monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia y dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib,

se somete a una descarboxilación en presencia de un compuesto terciario con base de nitrógeno, como disolvente, y a un catalizador de metal de transición, y en el caso b) se separa la imida de ácido rileno-dicarboxílico Ic del rileno Id completamente descarboxilado que también se genera.

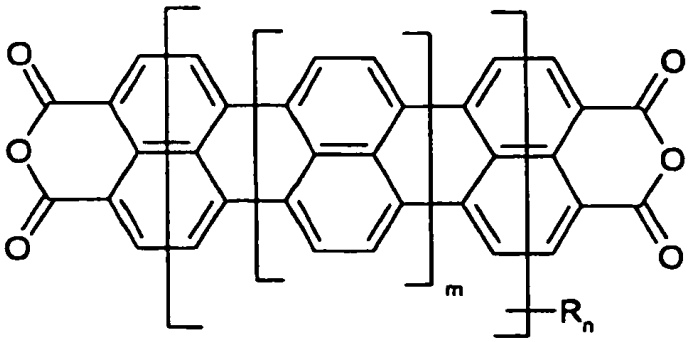
5. Método para la preparación de rilenos de la fórmula general Id



Id

en la que las variables presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, **caracterizado porque**

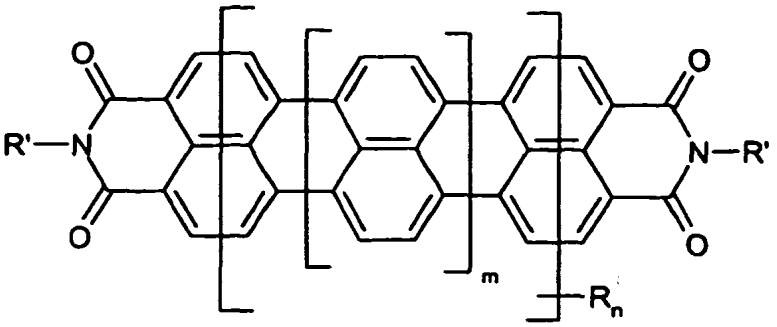
a) un dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general Ib



Ib

o

b) la mezcla que resulta de la saponificación alcalina de una diimida de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general II

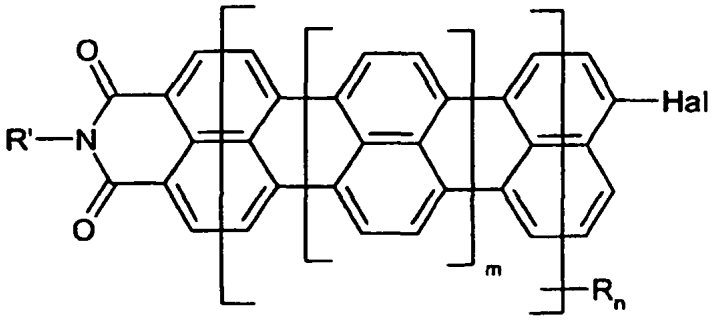


II

en la que los radicales R' presentan el significado mencionado en la reivindicación 1, compuesta por monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia y dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib,

se somete a una descarboxilación en presencia de un compuesto terciario con base de nitrógeno, como disolvente, y a un catalizador de metal de transición, y en el caso b) se separa el rileno Id de la imida de ácido rileno-dicarboxílico Ic que también se genera.

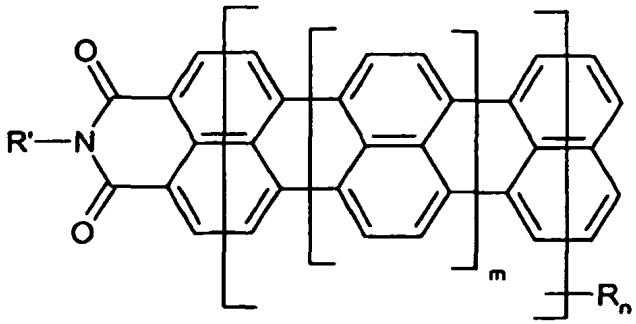
6. Método para la preparación de imidas de ácido rileno-dicarboxílico halogenadas en la posición peri, de la fórmula general Ie



Ie

en la que Hal significa halógeno, y las demás variables presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, **caracterizado porque**

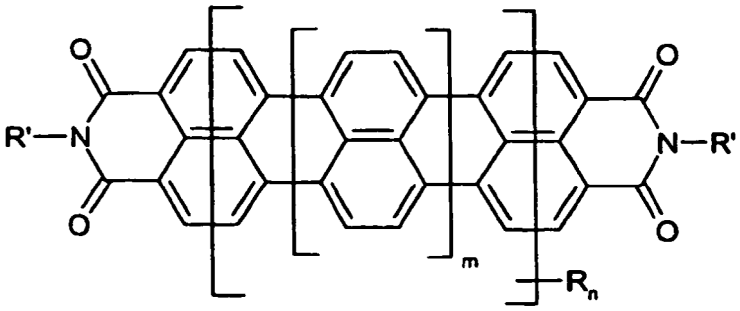
a) reacciona una imida de ácido rileno-dicarboxílico de la fórmula general Ic



Ic

o

b) la mezcla de imida de ácido rileno-dicarboxílico Ic y rileno Id, que se obtiene en la descarboxilación de la mezcla que resulta de la saponificación alcalina de la diimida de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general II

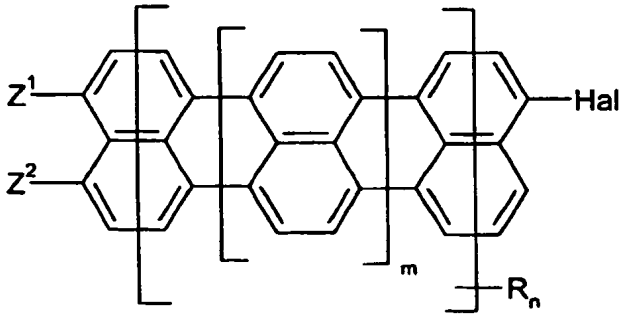


II

compuesta por monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia y dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib,

reacciona en presencia de un disolvente orgánico polar y, en el caso deseado, un ácido de Lewis como catalizador con 1 a 6 moles de N-halosuccinimida por átomo de halógeno a introducir, y en el caso b) la imida de ácido rileno-dicarboxílico halogenada en la posición peri le se separa del rileno If también halogenado.

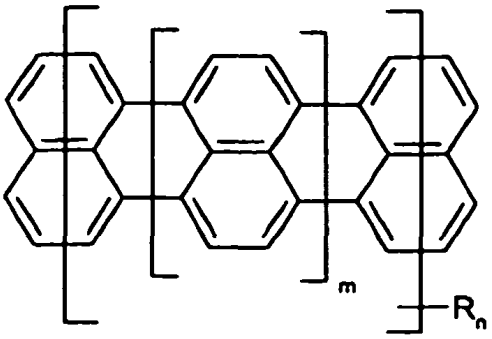
7. Método para la preparación de rilenos halogenados de la fórmula general If



If

en la que Hal significa halógeno, Z^1 y Z^2 significan hidrógeno, o uno de ambos radicales Z^1 y Z^2 es halógeno y el otro radical es hidrógeno, y las demás variables presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, **caracterizado porque**

a) reacciona un rileno de la fórmula general Id



Id

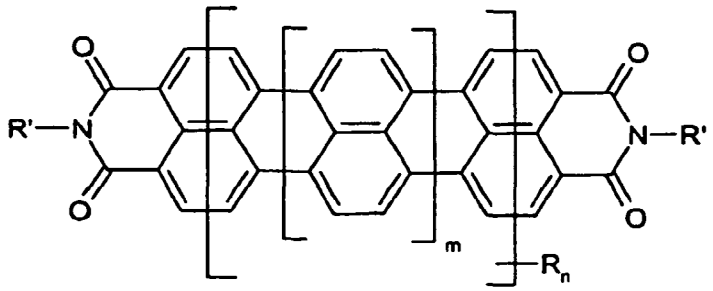
en presencia de un disolvente orgánico polar, y de un ácido de Lewis como catalizador

a1) directamente con la cantidad necesaria de átomos de halógeno para introducir el número total deseado, con 1 a 6 moles de N-halosuccinimida por átomo de halógeno a introducir, o

a2) en primer lugar, con 1 a 3 moles/mol de N-halosuccinimida para el rileno monohalogenado If (Z^1=Z^2=H), y después con 1 a 6 moles/mol de N-halosuccinimida adicionales para el rileno dihalogenado If (Z^1 o Z^2=halógeno),

o

b) la mezcla de imida de ácido rileno-dicarboxílico Ic y rileno Id, que se obtiene en la descarboxilación de la mezcla que resulta de la saponificación alcalina de la diimida de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general II



II

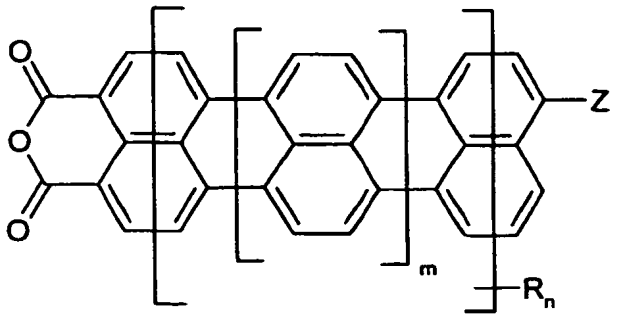
en la que los radicales R' presentan el significado mencionado en la reivindicación 1, compuesta por monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico Ia y dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico Ib,

reacciona en presencia de un disolvente orgánico polar, y de un ácido de Lewis como catalizador

b1) reacciona directamente con la cantidad necesaria de átomos de halógeno para introducir el número total deseado, con 1 a 6 moles de N-halosuccinimida por átomo de halógeno a introducir, o

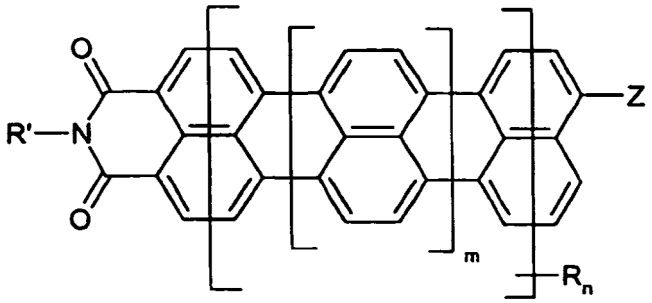
b2) reacciona, en primer lugar, con 1 a 3 moles de N-halosuccinimida por mol Id y Ic, y el rileno monohalogenado If (Z^1=Z^2=H) se separa de la imida de ácido rileno-dicarboxílico halogenada en la posición peri le también obtenida, y después reacciona con 1 a 6 moles/mol de N-halosuccinimida adicionales por mol, para el rileno dihalogenado If (Z^1 o Z^2=halógeno).

8. Método para la preparación de anhídridos de ácido rileno-dicarboxílico, de la fórmula general Igh



Igh

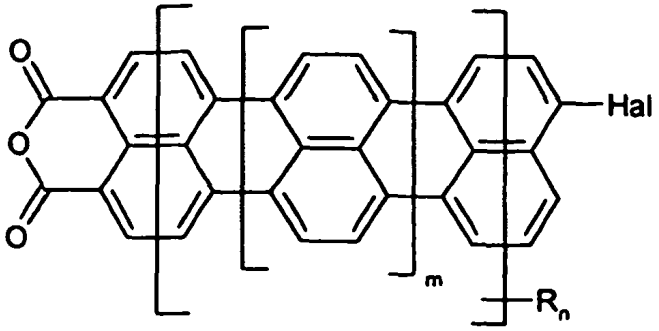
en la que Z significa hidrógeno o halógeno, y las demás variables presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, **caracterizado porque** una imida de ácido rileno-dicarboxílico de la fórmula general Ice



Ice

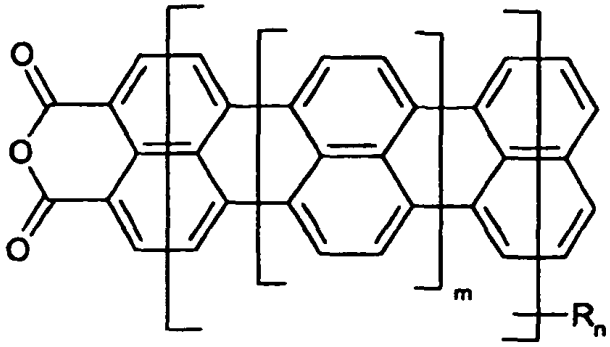
en la que R' presenta el significado mencionado en la reivindicación 1, se somete a una saponificación bajo condiciones alcalinas en presencia de un disolvente orgánico polar.

9. Método para la preparación de anhídridos de ácido rileno-dicarboxílico halogenados en la posición peri, de la fórmula general Ih



Ih

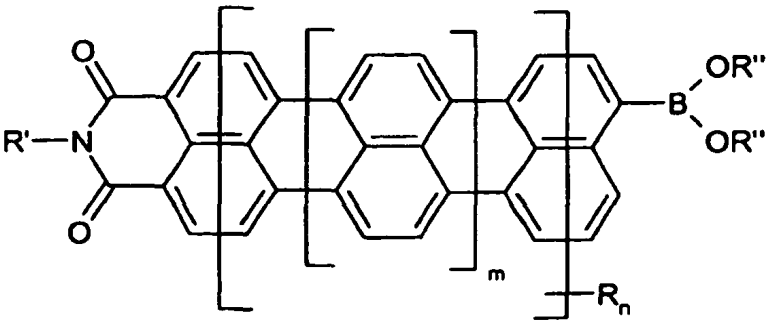
en la que Hal significa halógeno, y las demás variables presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, **caracterizado porque** un anhídrido de ácido rileno-dicarboxílico de la fórmula general Ig



Ig

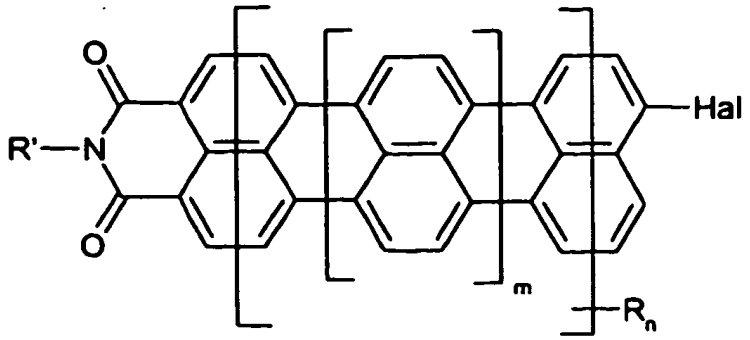
reacciona en presencia de un disolvente orgánico polar y de un ácido de Lewis con N-halosuccinimida.

10. Método para la preparación de imidas de ácido peri-(dioxaborolan-2-il)rileno-dicarboxílico de la fórmula general Ii



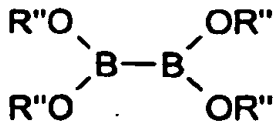
Ii

en la que las variables presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, **caracterizado porque** una imida de ácido rileno-dicarboxílico halogenada en la posición peri, de la fórmula general Ie



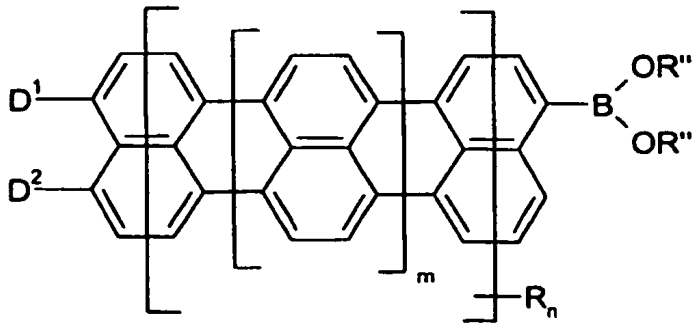
Ie

en la que Hal significa halógeno, reacciona en presencia de un disolvente orgánico aprótico, de un catalizador de metal de transición, y una base con un diborano de la fórmula general III



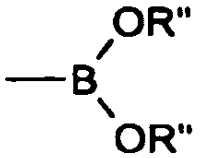
III

11. Método para la preparación de rilenos sustituidos, de la fórmula general Ij



Ij

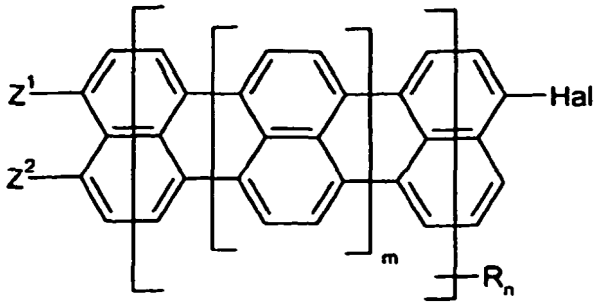
en la que D^1 y D^2 significan hidrógeno, o uno de ambos radicales D^1 o D^2 es halógeno, o un radical de la fórmula (d)



(d)

y el otro radical significa hidrógeno, y las demás variables presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, **caracterizado porque**

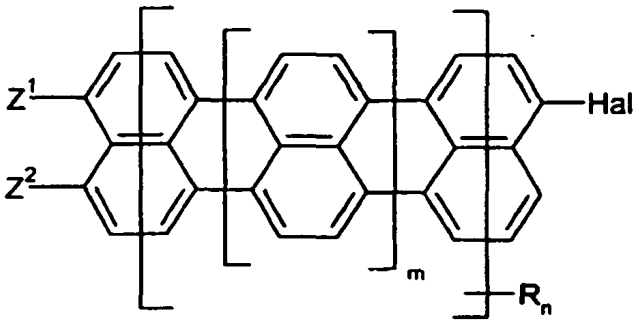
a) para la preparación de mono(dioxaborolan-2-il)rilenos Ij (D^1 = D^2 = H) un rileno de halógeno de la fórmula general If



If

en la que Z^1 y Z^2 significan hidrógeno, o

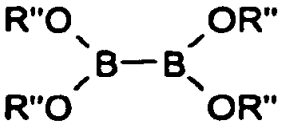
b) para la preparación de bis(dioxaborolan-2-il-)rilenos Ij (uno de ambos radicales D^1 o D^2 es un radical (d) y el otro radical es hidrógeno) o rilenos sustituidos de manera compuesta If (uno de ambos radicales D^1 o D^2 es halógeno, y el otro radical es hidrógeno) un rileno de halógeno de la fórmula If



If

en la que uno de ambos radicales Z^1 o Z^2 es halógeno, y el otro radical es hidrógeno,

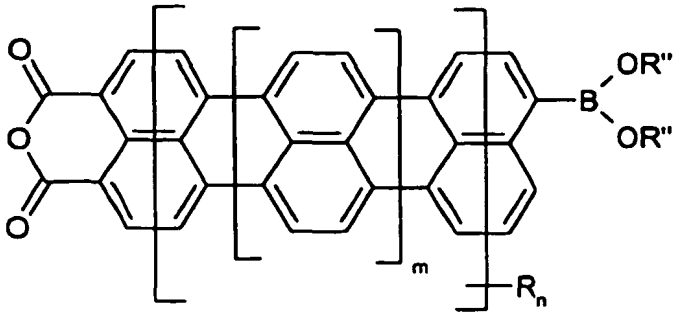
reacciona presencia de un disolvente orgánico aprótico, de un catalizador de metal de transición, y una base con la cantidad necesaria de radicales dioxaborolan-2-ilo para introducir el número total deseado, con 1 a 3 moles o bien, en el caso de los rilenos sustituidos de manera compuesta Ij, 1 a 1,5 moles de un diborano de la fórmula general III



III

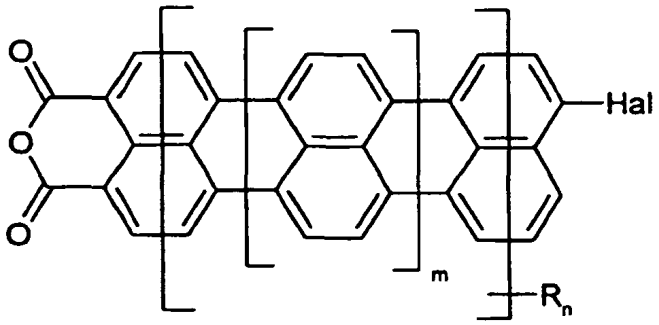
por mol de radical dioxaborolan-2-ilo a introducir.

12. Método para la preparación de anhídridos de ácido peri-(dioxaborolan-2-il)rileno-dicarboxílico de la fórmula general Ik



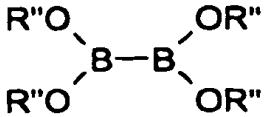
Ik

en la que las variables presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, **caracterizado porque** un anhídrido de ácido rileno-dicarboxílico halogenado en la posición peri, de la fórmula general Ih



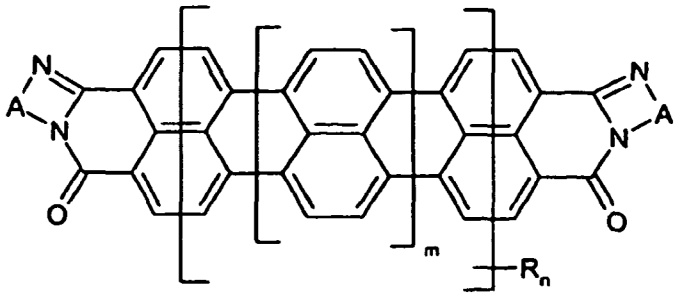
Ih

en la que Hal significa halógeno, reacciona en presencia de un disolvente orgánico aprótico, de un catalizador de metal de transición, y una base con un diborano de la fórmula general III

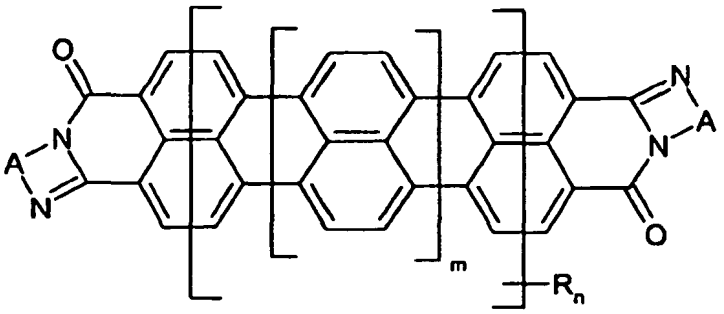


III

13. Método para la preparación de derivados simétricos de ácido rileno-tetracarboxílicos, de la fórmula general Im_{cis} o Im_{trans}

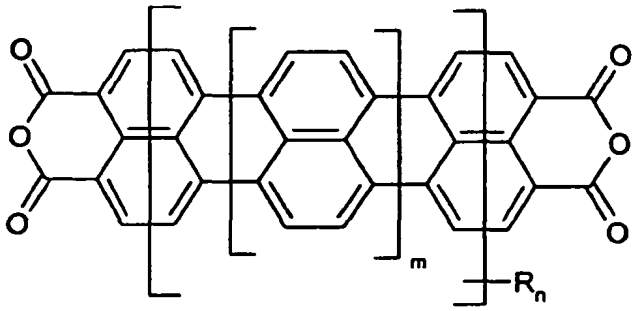


Im_{cis}



Im_{trans}

en la que las variables presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, en donde ambos radicales A son iguales, o una mezcla de ambos isómeros, **caracterizado porque** un dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico, de la fórmula general Ib

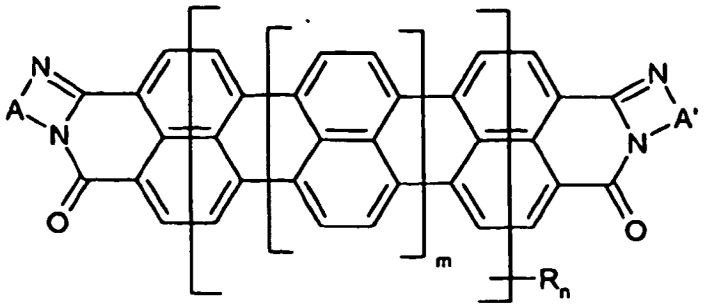


Ib

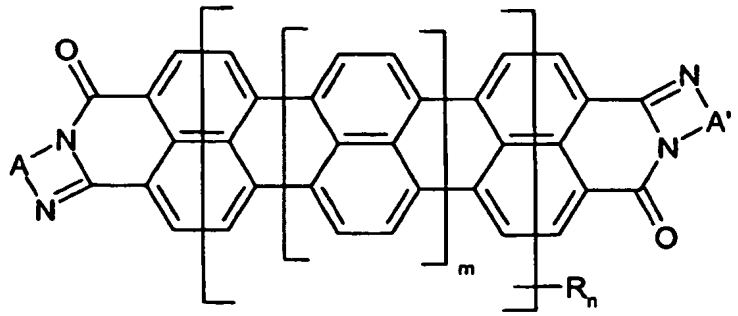
se condensa en presencia de un compuesto con base de nitrógeno, o de fenol como disolvente, y de un ácido de Lewis, o de piperacina como catalizador con 2 a 3 moles/mol de una diamina aromática, de la fórmula general IV

$H_2N\text{-}A\text{-}NH_2$ IV

14. Método para la preparación de derivados asimétricos de ácido rileno-tetracarboxílico, de la fórmula general Im'_{cis} o Im'_{trans}

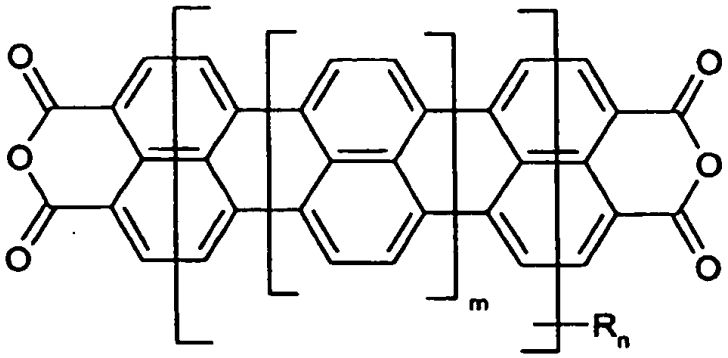


Im'_{cis}



Im'$_{trans}$

en la que las variables presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, en donde los radicales A y A' son diferentes, o una mezcla de ambos isómeros, **caracterizado porque** un dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico, de la fórmula general Ib



Ib

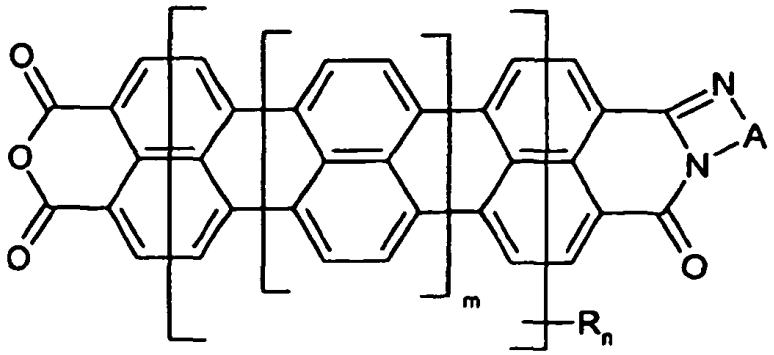
se condensa en presencia de un compuesto con base de nitrógeno, o de fenol como disolvente, y de un ácido de Lewis, o de piperacina como catalizador, en primer lugar, con 1 a 1,5 moles/mol de una diamina aromática, de la fórmula general IV

H_2N-A-NH_2 IV

y después con 1 a 1,5 moles/mol de una diamina aromática de la fórmula general IV

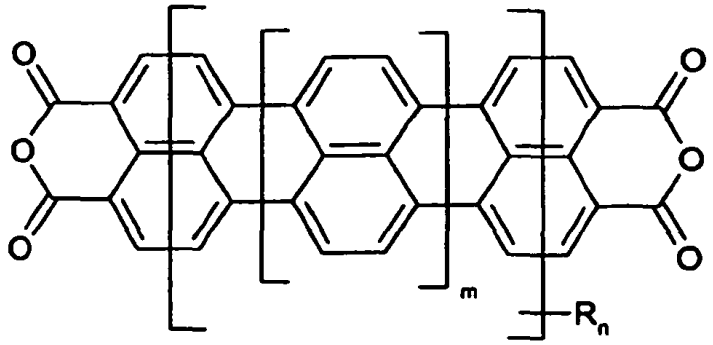
H_2N-A'-NH_2 IV'

15. Método para la preparación de derivados de ácido rileno-tetracarboxílico, de la fórmula general In



In

en la que las variables presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, **caracterizado porque** un dianhídrido de ácido rileno-tetracarboxílico, de la fórmula general Ib

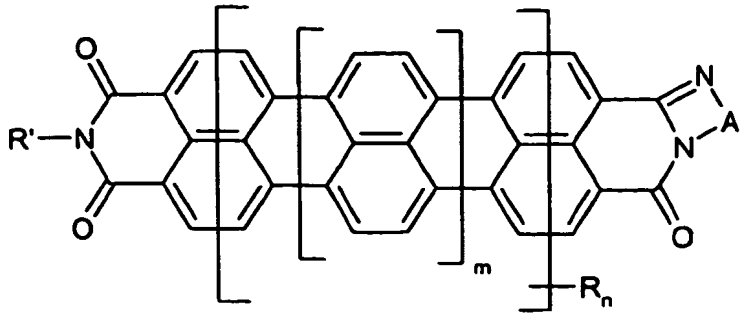


Ib

se condensa en presencia de un compuesto con base de nitrógeno, o de fenol como disolvente, y de un ácido de Lewis, o de piperacina como catalizador con 1 a 1,5 moles/mol de una diamina aromática, de la fórmula general IV

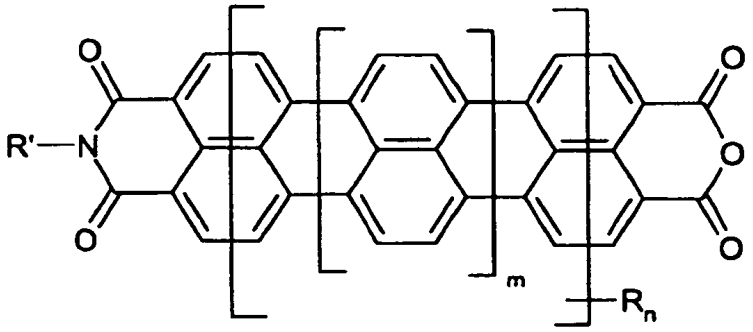
$H_2N\text{-}A\text{-}NH_2$ IV

16. Método para la preparación de derivados de ácido rileno-tetracarboxílico, de la fórmula general Io



Io

en la que las variables presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, **caracterizado porque** un monoanhídrido de monoimida de ácido rileno-tetracarboxílico, de la fórmula general Ia

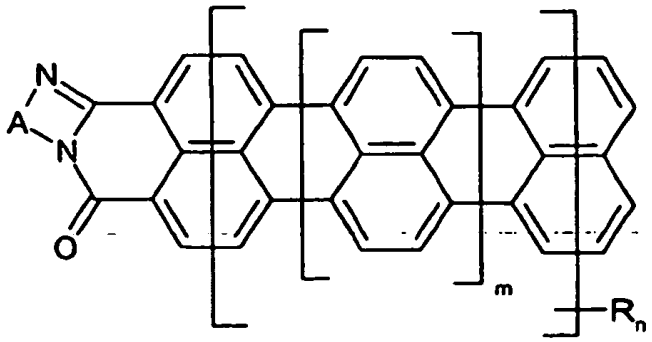


Ia

se condensa en presencia de un compuesto con base de nitrógeno, o de fenol como disolvente, y de un ácido de Lewis, o de piperacina como catalizador con 1 a 1,5 moles/mol de una diamina aromática, de la fórmula general IV

$H_2N\text{-}A\text{-}NH_2$ IV

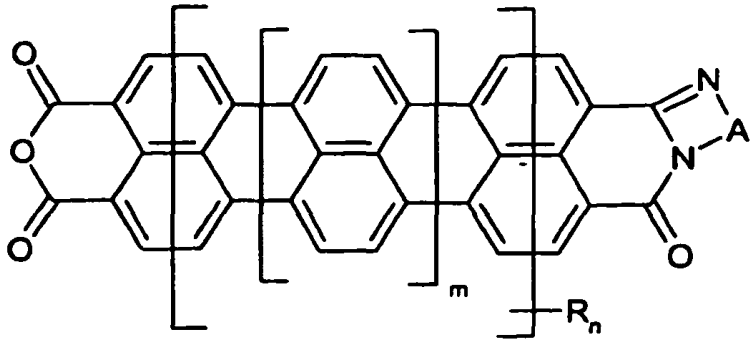
17. Método para la preparación de derivados de ácido rileno-dicarboxílico, de la fórmula general Ip



Ip

en la que las variables presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, **caracterizado porque**

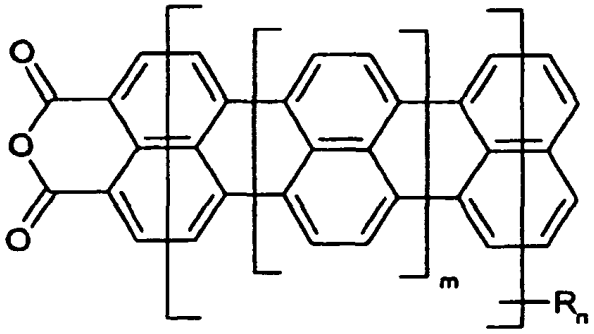
a) un derivado de ácido rileno-tetracarboxílico de la fórmula general In



In

se somete a una descarboxilación en presencia de un compuesto terciario con base de nitrógeno, y a un catalizador de metal de transición, o

b) un anhídrido de ácido rileno-dicarboxílico de la fórmula general Ig

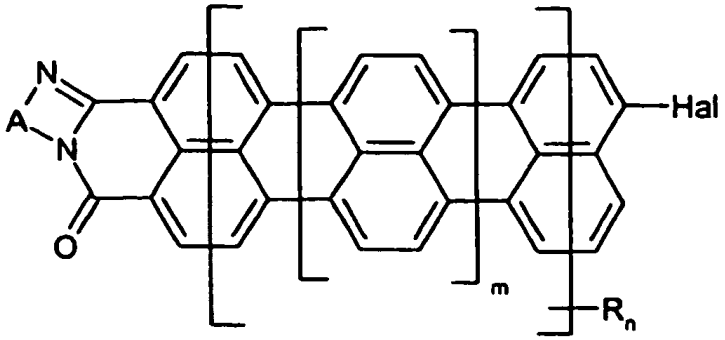


Ig

se condensa en presencia de un compuesto con base de nitrógeno, o de fenol como disolvente, y de un ácido de Lewis, o de piperacina como catalizador, con 1 a 1,5 moles/mol de una diamina aromática, de la fórmula general IV

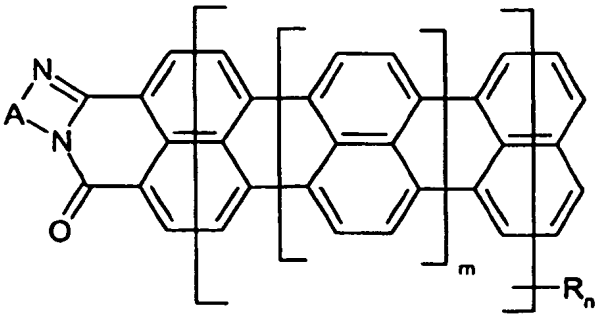
H_2N-A-NH_2 IV

18. Método para la preparación de derivados de ácido rileno-dicarboxílico halogenados en la posición peri, de la fórmula general Iq



Iq

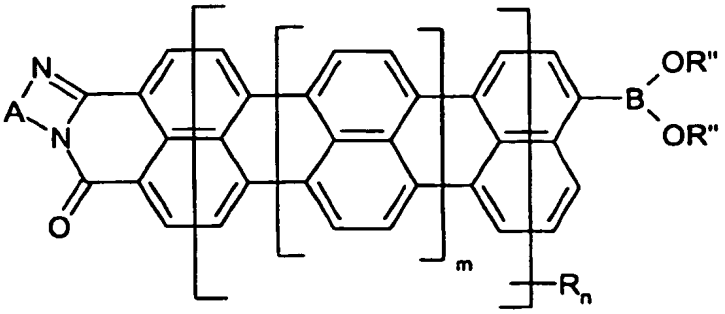
en la que las variables presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, **caracterizado porque** un derivado de ácido rileno-dicarboxílico, de la fórmula general Ip



Ip

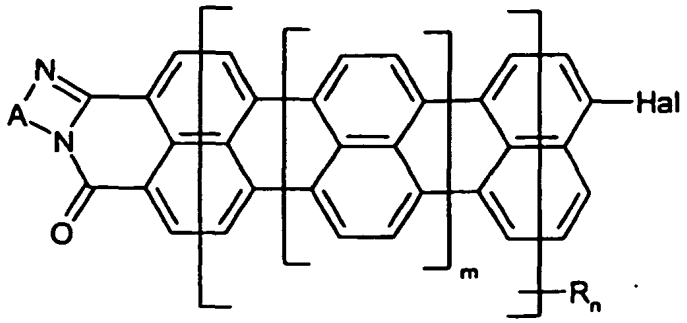
reacciona en presencia de un disolvente orgánico polar, y de un ácido de Lewis como catalizador, con N-halosuccinimida.

19. Método para la preparación de derivados de ácido peri-(dioxaborolan-2-il)rileno-dicarboxílico de la fórmula general Ir



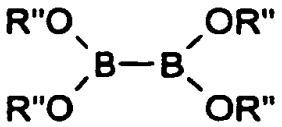
Ir

en la que las variables presentan los significados mencionados en la reivindicación 1, **caracterizado porque** un derivado de ácido rileno-dicarboxílico halogenado en la posición peri, de la fórmula general Iq



Iq

en la que Hal significa halógeno, reacciona en presencia de un disolvente orgánico aprótico, de un catalizador de metal de transición, y una base con un diborano de la fórmula general III



III

20. Utilización de derivados de rileno de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, para la coloración de materiales de alto peso molecular, orgánicos e inorgánicos.

21. Utilización de acuerdo con la reivindicación 20, **caracterizada porque** los materiales de alto peso molecular, son lacas, tintas de impresión o materiales plásticos.

22. Utilización de derivados de rileno de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, como agentes auxiliares de dispersión y aditivos de pigmentación para pigmentos orgánicos.

23. Utilización de derivados de rileno de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, para la preparación en el rango próximo al infrarrojo del espectro electromagnético de dispersiones acuosas de polímeros absorbentes.

24. Utilización de derivados de rileno de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, para la realización de marcaciones e inscripciones no visibles para el ojo humano, que absorben luz infrarroja.

25. Utilización de derivados de rileno de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, como absorbedor infrarrojo para el control del calor.

26. Utilización de derivados de rileno de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, como materiales que absorben rayos láser IR en el proceso de soldadura de piezas de material plástico.

27. Utilización de derivados de rileno de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, como semiconductores en la electrónica orgánica.

28. Utilización de derivados de rileno de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, como emisores en las aplicaciones de electroluminiscencia y quimiluminiscencia.

29. Utilización de derivados de rileno de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, como componentes activos en la tecnología fotovoltaica.