

**公告本****發明專利說明書**

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96144063

※ 申請日期： 96.11.21

※IPC 分類： C07D401/04 (2006.01)

**一、發明名稱：**(中文/英文)

製備三級 N-烯丙基空間位阻胺之方法

Process for the preparation of tertiary N-allyl sterically hindered amines

**二、申請人：**(共 1 人)

**姓名或名稱：**(中文/英文)

汽巴特用化學品控股公司

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.

**代表人：**(中文/英文)

1. 漢斯-培特·威特林 / WITTLIN, HANS-PETER

2. 沛卓 庫菲爾 / QUERFELD, PETRA

**住居所或營業所地址：**(中文/英文)

瑞士，4057 巴賽爾城，克律貝街 141 號

Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, SWITZERLAND

**國 籍：**(中文/英文)

瑞士 / Switzerland

**三、發明人：**(共 1 人)

**姓 名：**(中文/英文)

瑪希米蘭諾 莎拉 / SALA, MASSIMILIANO

**國 籍：**(中文/英文)

義大利 / Italy

**四、聲明事項：**

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，  
其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

歐洲專利、2006.11.23、06124615.3

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

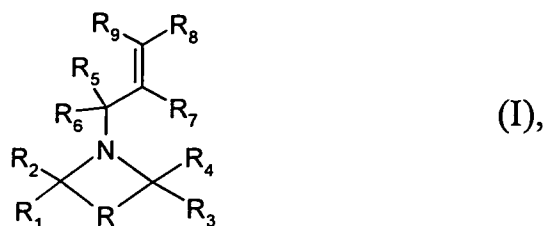
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 五、中文發明摘要：

本發明揭示一種用於製備式 I 化合物之方法



其中通用符號如申請專利範圍第 1 項所定義，該方法包含將式 II 之空間位阻胺與下式 III 化合物在催化劑的存在下反應：



其中通用符號如申請專利範圍第 1 項所定義，

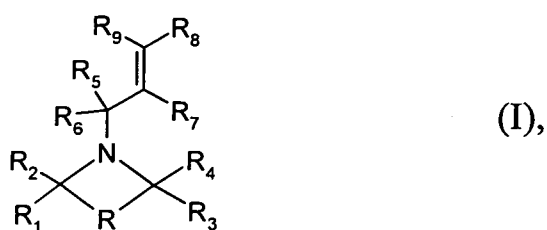


其中通用符號如申請專利範圍第 1 項所定義。

式 I 化合物適用作保護有機材料，特別為合成聚合物、複印材料或塗料對抗氧化、熱或光誘發之降解的穩定劑。

## 六、英文發明摘要：

The instant invention discloses a process for the preparation of compounds of the formula I



wherein the general symbols are as defined in claim 1, which process comprises reacting a sterically hindered amine of the formula II



wherein the general symbols are as defined in claim 1, with a compound of the formula III



wherein the general symbols are as defined in claim 1, in the presence of a catalyst.

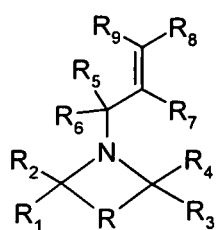
The compounds of the formula I are useful as stabilizers for protecting organic materials, in particular synthetic polymers, reprographic materials or coating materials against oxidative, thermal or light-induced degradation.

**七、指定代表圖：**

(一) 本案指定代表圖為：第 ( 無 ) 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

(I)

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種用於製備三級 N-烯丙基空間位阻胺之改進方法，該胺適合於穩定有機材料來對抗氧化、熱或光誘發之降解。

### 【先前技術】

經 N-烯丙基取代之空間位阻胺光穩定劑係從對應之空間位阻二級胺藉由在鹼的存在下於高溫下以烯丙基鹵化物予以烷基化而製備。

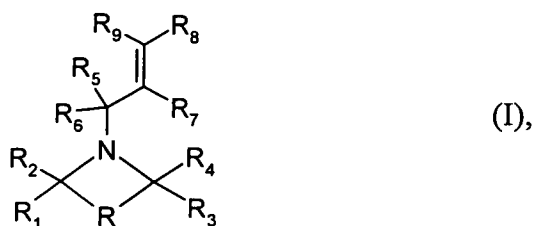
烯丙基鹵化物的成本持續地增加而對該等 N-烯丙基穩定劑的製造成本具有高衝擊性。使用烯丙基鹵化物的另一缺點為該合成途徑產生鹽類作為副產物，其具有環境上可挑剔性且必須移除。

用於從對應之空間位阻二級胺製備三級 N-烯丙基空間位阻胺的不含鹵化物之方法因此非常合乎需求。

目前頃發現空間位阻胺可與烯丙醇在催化劑及作為活化劑之二氧化碳的存在下反應，形成所欲之 N-烯丙基空間位阻胺。

### 【發明內容】

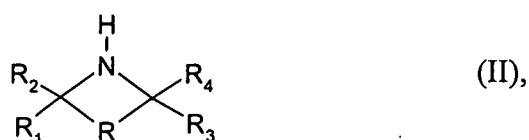
本發明因此關於一種用於製備式 I 化合物之改進方法



其中鍵聯基團 R 與其直接連接的碳原子及氮原子一起形成經取代之 5、6 或 7 員環狀環結構，

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  彼此獨立為  $C_1$ - $C_8$  烷基或  $C_1$ - $C_5$  羧烷基，或  $R_1$  及  $R_2$  與它們所附接的碳原子一起形成  $C_5$ - $C_{12}$  環烷基，或  $R_3$  及  $R_4$  與它們所附接的碳原子一起形成  $C_5$ - $C_{12}$  環烷基， $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  及  $R_9$  彼此獨立為氫、 $C_1$ - $C_8$  烷基、 $C_2$ - $C_8$  烯基、未經取代或經  $C_1$ - $C_4$  烷基、 $C_1$ - $C_4$  烷氧基或鹵素取代之  $C_5$ - $C_{12}$  芳基； $C_1$ - $C_4$  鹵烷基、氰基、硝基、鹵素或  $-\text{COOR}_{10}$ ，而  $R_7$  與  $R_8$  也可一起形成化學鍵，

$R_{10}$  為  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、 $C_5$ - $C_{12}$  環烷基、 $C_7$ - $C_9$  苯烷基或苯基，該方法包含將式 II 化合物與下式 III 化合物在催化劑的存在下反應：



其中 R、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  如上述所定義，



其中  $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  及  $R_9$  如上述所定義。

具有至多 12 個碳原子之烷基為支鏈或非支鏈基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、2-乙基丁基、正戊基、異戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、異庚基、1,1,3,3-

四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基或 1,1,3,3,5,5-六甲基己基。

具有至多 5 個碳原子之羥烷基為支鏈或非支鏈基，其較佳地包括 1 至 3 個羥基，特別為 1 或 2 個羥基，例如 1-羥甲基、1-羥乙基、1-羥丙基、1-羥丁基、2-羥乙基、2-羥丙基、2-羥丁基、3-羥丙基或 3-羥丁基。

$C_5-C_{12}$  環烷基為例如環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、環十一烷基或環十二烷基。

具有 2 至 8 個碳原子之烯基為支鏈或非支鏈基，例如乙烯基、丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、異丁烯基、正-2,4-戊二烯基、3-甲基-2-丁烯基或 2-辛烯基。

芳基代表遵守 Debye-Hueckel 規則之基團，較佳的是苯基及萘基作為  $C_5-C_{12}$  芳基。

鹵素為例如氟、氯、溴或碘。

$C_7-C_9$  苯烷基為例如苯甲基、 $\alpha$ -甲基苯甲基、 $\alpha, \alpha$ -二甲基苯甲基或 2-苯乙基。優先選擇為苯甲基或  $\alpha, \alpha$ -二甲基苯甲基。

具有至多 4 個碳原子之烷氧基為支鏈或非支鏈基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、正丁氧基或異丁氧基。

有興趣的是一種用於製備其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  為甲基之式 I 化合物的方法。

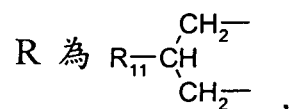


也有興趣的是一種用於製備其中  $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  及  $R_9$  為氫之式 I 化合物的方法。

有非常特殊興趣的是一種用於製備其中 R 為  $R_{11}-\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH}_2- \end{matrix}$  及

$R_{11}$  為附接於三吡環的氫之式 I 化合物的方法。

較佳的是一種用於製備其中



$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  為甲基，

$R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  及  $R_9$  為氫，及

$R_{11}$  為附接於三吡環的氫之式 I 化合物的方法。

也較佳的是一種用於製備其中式 I 化合物為單體、寡聚合或聚合空間位阻胺光穩定劑的一部分之式 I 化合物的方法。

較佳地，式 III 化合物係以關於每一單元式 II 之二級空間位阻胺等莫耳至 100 倍過量，例如 1 至 50 倍過量，較佳為 1 至 20 倍過量，典型為 1 至 4 倍過量使用。

較佳地，催化劑為金屬催化劑。有興趣的是選自由鈮、銻、鈦、鐵、銅、鎳、錳、鐵及鈷催化劑所組成群之金屬催化劑。

較佳地，在製備式 I 化合物的方法中，催化劑係以關於每一單元式 II 之二級空間位阻胺從 0.01 至 30 莫耳%，較佳為 0.01 至 20 莫耳%，典型為 0.1 至 10 莫耳%之量使用。

有興趣的還有一種用於製備式 I 化合物之方法，其中催化劑為含有磷配位基之金屬催化劑。

磷之實例為式 IV 化合物：



其中 Q 為相同或不同的，且為例如具有 1 至 10 個碳原子之烷基、具有 4 至 10 個碳原子之環烷基及 / 或具有 6 至 10 個碳原子之芳基，其實例為甲基、丁基、環己基、苯基、甲苯基。較佳地，至少一個為芳基，而最佳地，該配位基為三芳基。

具有上述結構之適合的配位基實例為下列者：三甲磷、三環己磷、參(間-磺苯基)磷 (TPPTS)、三苯磷、2,2'-雙(二苯磷基)-1,1'-聯萘 (BINAP)。較佳的配位基為三苯磷。

較佳地，配位基的量為每金屬原子從 1 至 10 莫耳。尤其較佳的配位基 / 金屬原子比為 2 至 6。

特別有興趣的是一種用於製備式 I 化合物之方法，其中催化劑為(肆三苯磷)鈀。

用於製備式 I 化合物之方法可另外包含溶劑及 / 或鹼。

有用於本發明的方法之溶劑為例如飽和及芳香族烴、酮、酯、水或醇或其混合物。較佳地，溶劑可為式 III 化合物(烯丙醇)。尤其較佳的有機溶劑的實例為甲苯、二甲苯、丙酮、甲醇或乙酸乙酯。

鹼本質上為無機或有機者。有特殊興趣的鹼為例如碳

酸鈉、碳酸鉀、氫氧化鈉、三乙胺或吡啶。

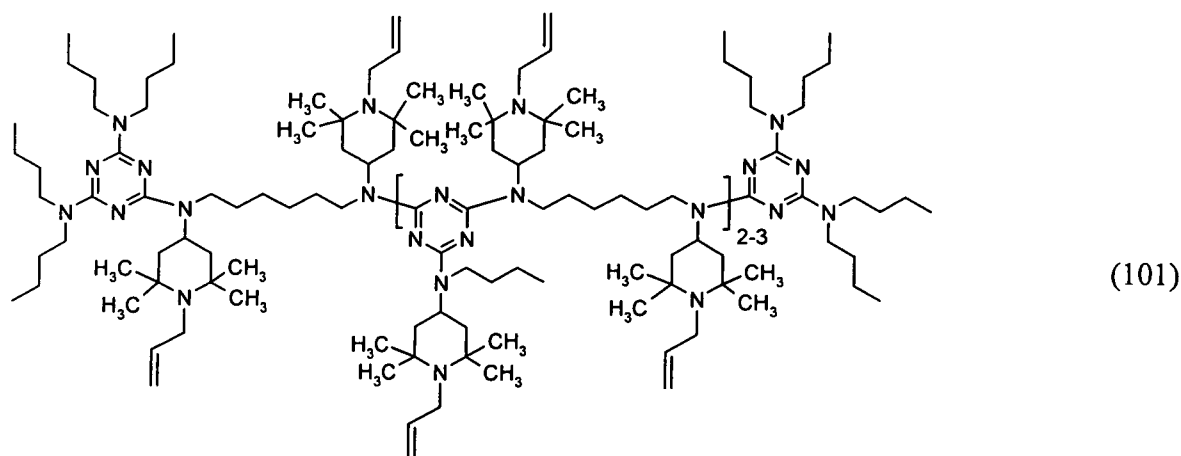
在本發明用於製備式 I 化合物的方法中的反應溫度為例如介於 10 與 180°C 之間，較佳為介於 20 與 140°C 之間，且壓力為 1 至 30 絕對大氣壓力，較佳為 1 至 15 絕對大氣壓力。

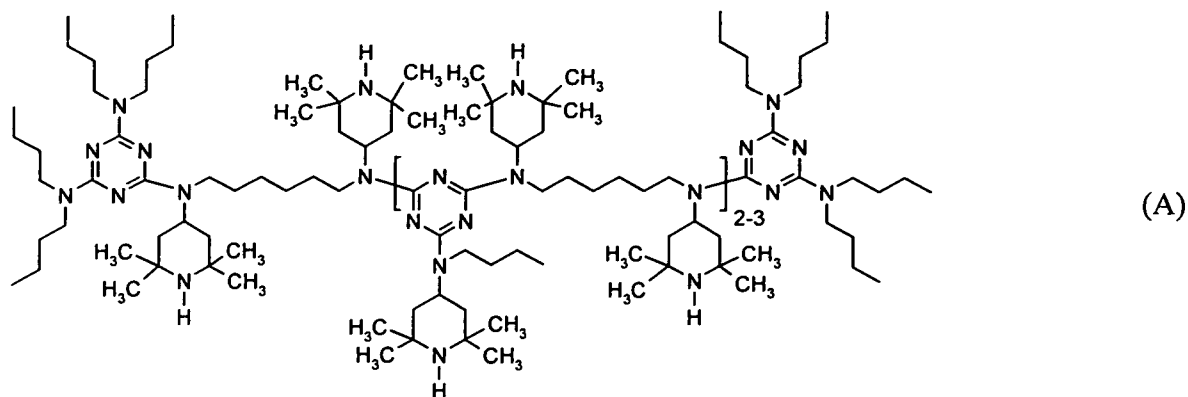
有非常特殊興趣的還有一種用於製備式 I 化合物之方法，其中另外有二氧化碳或另一惰性氣體或其混合物存在。惰性氣體的實例為例如氮氣或氫氣。較佳地，所使用之惰性氣體之混合物包含二氧化碳與氮氣。

### 【實施方式】

下列的實施例進一步說明本發明。份或百分比與重量有關。

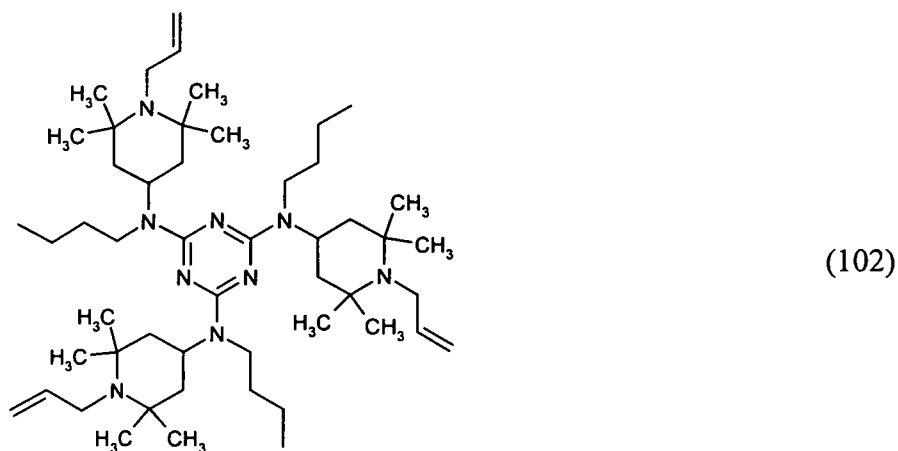
實施例 1：從化合物 A 開始的化合物 101 之製備





在配備機械攪拌器、冷凝器及含有  $\text{CO}_2$  之橡膠氣球的圓底燒瓶中，將 7.0 公克（分子量 3889，23.27 毫莫耳六氫吡啶單元）化合物 A [根據美國專利 6,117,995 中的實施例 1 所製備]、2.7 公克（46.9 毫莫耳）烯丙醇、0.46 公克（0.4 毫莫耳）（肆三苯膦）鈀 及 2.37 公克（22.8 毫莫耳）三乙胺加入 25 毫升甲苯中。將混合物在  $50^\circ\text{C}$  下攪拌 22 小時。接著，將粗反應以  $^1\text{H-NMR}$  分析，顯露出化合物 A 之 2,2,6,6-四甲基六氫吡啶單元之 N-H 基團有 47% 被轉化成對應之 N-烯丙基，因此也形成化合物 101。

實施例 2：化合物 102 之製備



在配備機械攪拌器的高壓釜中，將 7.12 公克（10.0 毫莫耳）2,4,6-參(N-正丁基-N-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-

基)-1,3,5-三吡啶、3.45 公克 (60 毫莫耳) 烯丙醇、0.57 公克 (0.5 毫莫耳) (肆三苯膦)鈀加入 30 毫升丙酮中。接著，將氣氛以 CO<sub>2</sub> 飽和及將反應混合物在 30°C 下於劇烈攪拌下維持 60 小時。接著，將粗反應以 <sup>1</sup>H-NMR 分析，顯露出 2,4,6-參(N-正丁基-N-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)-1,3,5-三吡啶之 2,2,6,6-四甲基六氫吡啶單元之 N-H 基團有 70% 被轉化成對應之 N-烯丙基，因此也形成化合物 102。

實施例 3：化合物 102 (參見實施例 2 之式) 之製備

在配備機械攪拌器的高壓釜中，將 5.00 公克 (7.0 毫莫耳) 2,4,6-參(N-正丁基-N-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)-1,3,5-三吡啶、4.89 公克 (84.2 毫莫耳) 烯丙醇加入 25 毫升甲苯中。接著將 0.16 公克 (0.7 毫莫耳) 乙酸鈀及 0.37 公克 (1.4 毫莫耳) 三苯膦連續加入維持在氮氣下的溶液中。將反應混合物留置 80°C 下於劇烈攪拌下反應 16 小時。接著，將粗反應以 <sup>1</sup>H-NMR 分析，顯露出 2,4,6-參(N-正丁基-N-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)-1,3,5-三吡啶之 2,2,6,6-四甲基六氫吡啶單元之 N-H 基團有 19% 被轉化成對應之 N-烯丙基，因此也形成化合物 102。

【圖式簡單說明】

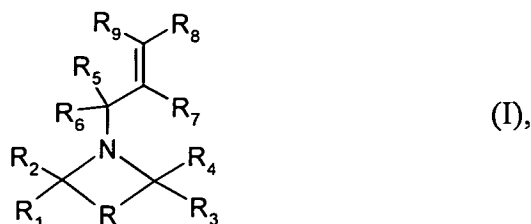
無

【主要元件符號說明】

無

## 十、申請專利範圍：

### 1. 一種製備式 I 空間位阻胺化合物之方法



其中鍵聯基團 R 為  $R_{11}-\begin{matrix} \text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2- \end{matrix}$

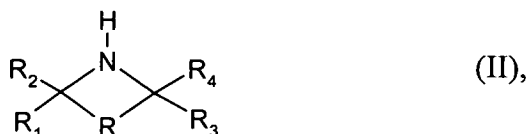
其中  $R_{11}$  為附接於三吡啶環的氮，

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  彼此獨立為  $C_1$ - $C_8$  烷基或  $C_1$ - $C_5$  羥烷基，或  $R_1$  及  $R_2$  與它們所附接的碳原子一起形成  $C_5$ - $C_{12}$  環烷基，或  $R_3$  及  $R_4$  與它們所附接的碳原子一起形成  $C_5$ - $C_{12}$  環烷基，

$R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  及  $R_9$  彼此獨立為氫、 $C_1$ - $C_8$  烷基、 $C_2$ - $C_8$  烯基、未經取代或經  $C_1$ - $C_4$  烷基、 $C_1$ - $C_4$  烷氧基或鹵素取代之  $C_5$ - $C_{12}$  芳基； $C_1$ - $C_4$  鹵烷基、氰基、硝基、鹵素或  $-\text{COOR}_{10}$ ，或  $R_7$  與  $R_8$  可一起形成化學鍵，其中

$R_{10}$  為  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、 $C_5$ - $C_{12}$  環烷基、 $C_7$ - $C_9$  苯烷基或苯基，

該方法包含將式 II 之二級空間位阻胺化合物與下式 III 化合物在(肆三苯膦)鈀催化劑的存在下反應：



其中 R、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  如上述所定義，



(III),

其中  $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  及  $R_9$  如上述所定義。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  為甲基。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中  $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  及  $R_9$  為氫。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及  $R_4$  為甲基，且

$R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  及  $R_9$  為氫。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該式 I 化合物為單體、寡聚合或聚合空間位阻胺光穩定劑。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該式 III 化合物係以關於每一單元式 II 之二級空間位阻胺等莫耳至 100 倍過量使用。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該催化劑係以關於每一單元式 II 之二級空間位阻胺 0.01 至 30 莫耳%之量使用。

8. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中另外有溶劑存在。

9. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中另外有鹼存在。

10. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中另外有二氧

化碳或另一惰性溶劑或其混合物存在。

十一、圖式：

無