

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5649822号
(P5649822)

(45) 発行日 平成27年1月7日 (2015.1.7)

(24) 登録日 平成26年11月21日 (2014.11.21)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 401/14 (2006.01)

C O 7 D 401/14

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2009-537603 (P2009-537603)
 (86) (22) 出願日 平成19年11月14日 (2007.11.14)
 (65) 公表番号 特表2010-510280 (P2010-510280A)
 (43) 公表日 平成22年4月2日 (2010.4.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/062321
 (87) 国際公開番号 W02008/061923
 (87) 国際公開日 平成20年5月29日 (2008.5.29)
 審査請求日 平成22年11月12日 (2010.11.12)
 (31) 優先権主張番号 06124615.3
 (32) 優先日 平成18年11月23日 (2006.11.23)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテ
 ッド
 C i b a H o l d i n g I n c .
 スイス国, 4 0 5 7 バーゼル, クリベツ
 クシュトラーセ 1 4 1
 (74) 代理人 100068618
 弁理士 粁 経夫
 (74) 代理人 100104145
 弁理士 宮崎 嘉夫
 (74) 代理人 100104385
 弁理士 加藤 勉

最終頁に続く

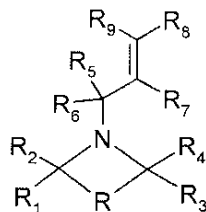
(54) 【発明の名称】 N-アリル立体障害性第三アミンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I

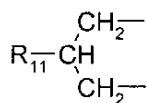
【化 1】



(I),

(式中、R が

【化 2】



を表し、

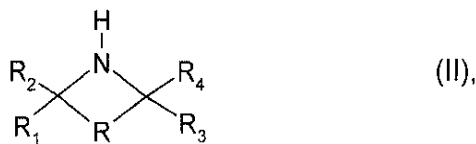
R₁、R₂、R₃ 及び R₄ がメチル基を表し、R₅、R₆、R₇、R₈ 及び R₉ が水素原子を表し、R₁₁ がトリアジン環に結合する窒素原子を表す。)

で表される化合物の製造方法であって、

該方法は、

式 I I

【化 3】



(式中、R、R₁、R₂、R₃ 及び R₄ は先に定義されたものを表す。) で表される化合物を、触媒であるパラジウム(テトラキストリフェニルホスフィン)、及び二酸化炭素の存在下で、式 I I I

【化 4】



(式中、R₅、R₆、R₇、R₈ 及び R₉ は先に定義されたものを表す。) で表される化合物と反応させることを含む、方法。

【請求項 2】

式 I で表される化合物が、モノマーの、オリゴマーの、ポリマーの立体障害性アミン光安定剤の一部である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

式 I I I で表される化合物が、式 I I で表される立体障害性第二アミンの各ユニットに対して等モル乃至 100 倍超過で使用される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

触媒であるパラジウム(テトラキストリフェニルホスフィン)が、式 I I で表される立体障害性第二アミンの各ユニットに対して 0.01 乃至 30 モル%の量で使用される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

さらに溶媒が存在している、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

さらに塩基が存在している、請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化、熱は光誘発分解に対して有機材料を安定化するために好適な、N-アリル立体障害性第三アミンの製造のための改善された方法に関する。

【背景技術】

【0002】

N-アリル置換された立体障害性アミン光安定剤は、対応する立体障害性第二アミンから、塩基の存在下で高温にて、ハロゲン化アリルを用いてアルキル化することによって製造される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

ハロゲン化アリルの価格は徐々に値上がりし、そしてこれら N-アリル安定剤の製造コストに大きな影響を与えている。ハロゲン化アリルの使用の更なる不利点は、この合成経路は、環境的に危険であり、除去が必要となる塩を副生成物として生成するという事実である。

【0004】

10

20

30

40

50

N - アリル立体障害性第三アミンを対応する立体障害性第二アミンから製造するためのハロゲン化物を使用しない方法は、従って高く望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

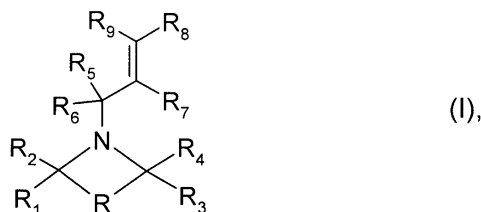
触媒及び活性化因子としての二酸化炭素の存在下で、立体障害性アミンはアリルアルコールと反応して、所望のN - アリル立体障害性アミンを形成し得ることをがいまや見出されている。

【0006】

本発明は、従って、

式 I

【化1】



(式中、

結合基 R は、それが直接結合する炭素原子及び窒素原子と一緒にあって、置換された 5 - 、 6 - 、又は 7 員の環式環構造を形成し、

R₁、R₂、R₃及び R₄は、夫々互いに独立して、炭素原子数 1 乃至 8 のアルキル基又は炭素原子数 1 乃至 5 のヒドロキシアルキル基を表し、

又は R₁と R₂はそれらが結合する炭素原子と一緒にあって炭素原子数 5 乃至 12 のシクロアルキル基を表し、

又は R₃と R₄はそれらが結合する炭素原子と一緒にあって炭素原子数 5 乃至 12 のシクロアルキル基を表し、

R₅、R₆、R₇、R₈及び R₉は、夫々互いに独立して、水素原子、炭素原子数 1 乃至 8 のアルキル基、炭素原子数 2 乃至 8 のアルケニル基、非置換の又は炭素原子数 1 乃至 4 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 4 のアルコキシ基又はハロゲン原子で置換された炭素原子数 5 乃至 12 のアリール基；炭素原子数 1 乃至 4 のハロアルキル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子又は - C O O R₁₀を表し；

そして R₇と R₈は一緒になって化学結合をも形成し得、

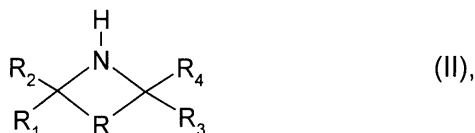
R₁₀は炭素原子数 1 乃至 12 のアルキル基、炭素原子数 5 乃至 12 のシクロアルキル基、炭素原子数 7 乃至 9 のフェニルアルキル基又はフェニル基を表す。)

で表される化合物の製造のための改善された方法であって、

該方法は、

式 I I

【化2】



(式中、R、R₁、R₂、R₃及び R₄は先に定義されたものを表す。) で表される化合物を、触媒の存在下で、式 I I I

【化3】



(式中、R₅、R₆、R₇、R₈及び R₉は先に定義されたものを表す。) で表される化合物

と反応させることを含む方法に関する。

【発明を実施するための形態】

【0007】

12以下の炭素原子を有するアルキル基は、枝分かれ又は非枝分かれの基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、第二ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基、2-エチルブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、1-メチルペンチル基、1,3-ジメチルブチル基、n-ヘキシル基、1-メチルヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基、1-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、1,1,3,3-トリメチルヘキシル基、1,1,3,3-テトラメチルペンチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、1-メチルウンデシル基、ドデシル基又は1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル基である。

10

【0008】

5以下の炭素原子数を有するヒドロキシアルキル基は、好ましくは1乃至3の、特に1又は2のヒドロキシ基を有する枝分かれ又は非枝分かれの基であり、例えば、1-ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、1-ヒドロキシペンチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシペンチル基又は3-ヒドロキシブチル基である。

【0009】

20

炭素原子数5乃至12のシクロアルキル基は、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基又はシクロドデシル基である。

【0010】

2乃至8の炭素原子を有するアルケニル基は、枝分かれ又は非枝分かれの基であり、例えば、ビニル基、プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、イソブテニル基、n-2,4-ペンタジエニル基、3-メチル-2-ブテニル基又はn-2-オクテニル基である。

【0011】

アリール基はデバイ-ヒュッケル理論に従う基を表し；炭素原子5乃至12のアリール基として好ましいものはフェニル基及びナフチル基である。

30

【0012】

ハロゲン原子は例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。

【0013】

炭素原子数7乃至9のフェニルアルキル基は、例えば、ベンジル基、1-メチルベンジル基、1,3-ジメチルベンジル基又は2-フェニルエチル基である。ベンジル基及び1,3-ジメチルベンジル基が優先される。

【0014】

4以下の炭素原子を有するアルコキシ基としては枝分かれ又は非枝分かれの基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基又はイソブトキシ基である。

40

【0015】

R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 がメチル基である式Iで表される化合物の製造方法は興味がある。

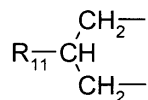
【0016】

R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び R_9 が水素原子である式Iで表される化合物の製造方法もまた興味がある。

【0017】

式中、Rが

【化 4】



であり、そして

R_{11} がトリアジン環に結合する窒素原子である、式 I で表される化合物の製造方法に特に興味がある。

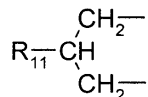
【0018】

式中、

R が

10

【化 5】



であり、

R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 がメチル基であり、

R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 及び R_9 が水素原子であり、そして、

R_{11} がトリアジン環に結合する窒素原子である、

式 I で表される化合物の製造方法が好ましい。

【0019】

20

式 I で表される化合物がモノマーの、オリゴマーの又はポリマーの立体障害性アミン光安定剤の一部である、式 I で表される化合物の製造方法もまた好ましい。

【0020】

好ましくは、式 III で表される化合物は、式 II で表される立体障害性第二アミンの各ユニットに対して、等モル乃至 100 倍過剰で、例えば 1 乃至 50 倍過剰で、好ましくは 1 乃至 20 倍過剰で、一般的には 1 乃至 4 倍過剰で使用する。

【0021】

好ましい触媒は金属触媒である。

パラジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、銅、ニッケル、マンガン、鉄及びコバルト触媒からなる群から選択される金属触媒は興味がある。

30

【0022】

好ましくは、式 I で表される化合物の製造方法において、触媒は、式 II で表される立体障害性第二アミンの各ユニットに対して、0.01 乃至 30 モル%、好ましくは 0.01 乃至 20 モル%、一般的には 0.1 乃至 10 モル%の量で使用する。

【0023】

触媒がホスフィン配位子を含む金属触媒である、式 I で表される化合物の製造方法もまた興味がある。

【0024】

ホスフィンの例は式 IV



40

(式中、Q は同じもの又は異なるものであって、例えば 1 乃至 10 の炭素原子を有するアルキル基、4 乃至 10 の炭素原子を有するシクロアルキル基、及び / 又は 6 乃至 10 の炭素原子を有するアリール基であり、例えばメチル基、ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基である。) で表される化合物である。好ましくは、少なくとも一つがアリール基であり、最も好ましくは、配位子がトリアリール基である。

【0025】

上記構造を有する適当な配位子の例は次の通りである：トリメチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリス(m-スルホナトフェニル)ホスフィン(TPPTS)、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフタレン(BINAP)。好ましい配位子はトリフェニルホスフィンである。

50

【 0 0 2 6 】

好ましくは、配位子の量は金属原子あたり 1 乃至 1 0 モルである。特に好ましい配位子 / 金属原子の比率は 2 乃至 6 である。

【 0 0 2 7 】

触媒がパラジウム（テトラキストリフェニルホスフィン）である式 I で表される化合物の製造方法は特に興味がある。

【 0 0 2 8 】

式 I で表される化合物の製造方法は、さらに溶媒及び / 又は塩基を含み得る。

【 0 0 2 9 】

本方法において有用な溶媒は、例えば飽和及び芳香族炭化水素、ケトン、エステル、水又はアルコール、又はそれらの混合物である。好ましくは、溶媒は式 I I I（アリルアルコール）で表される化合物であり得る。特に好ましい有機溶媒の例は、トルエン、キシレン、アセトン、メタノール又は酢酸エチルである。

10

【 0 0 3 0 】

塩基は天然の無機物又は有機物である。特に興味ある塩基は、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、トリエチルアミン又はピリジンである。

【 0 0 3 1 】

式 I で表される化合物を製造する本方法における反応温度は、例えば 1 0 乃至 1 8 0 であり、好ましくは 2 0 乃至 1 4 0 であり、そして圧力は 1 乃至 3 0 の絶対気圧であり、好ましくは 1 乃至 1 5 の絶対気圧である。

20

【 0 0 3 2 】

更なる二酸化炭素又は別の不活性ガス又はそれらの混合物が存在する、式 I で表される化合物の製造方法もまた非常に特に興味がある。不活性ガスの例は、例えば窒素又はアルゴンである。好ましくは、不活性ガスの混合物は、二酸化炭素及び窒素を含みて使用される。

【実施例】

【 0 0 3 3 】

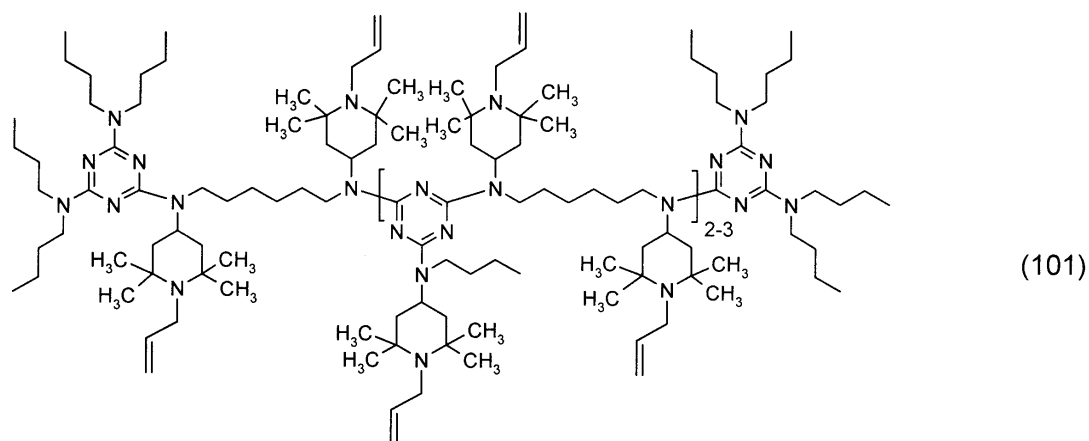
以下の実施例は本発明をさらに説明する。部又はパーセンテージは質量に関する。

【 0 0 3 4 】

例 1：化合物 A から出発する化合物 1 0 1 の製造

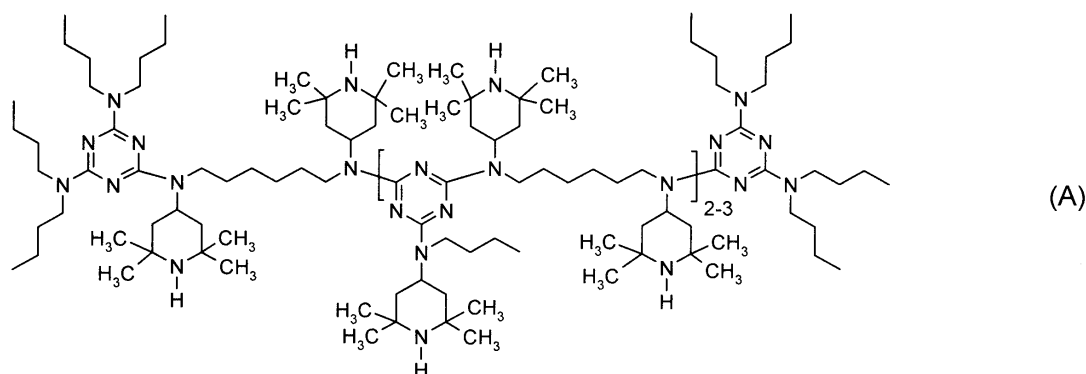
30

【化 6】



40

【化 7】



10

【 0 0 3 5】

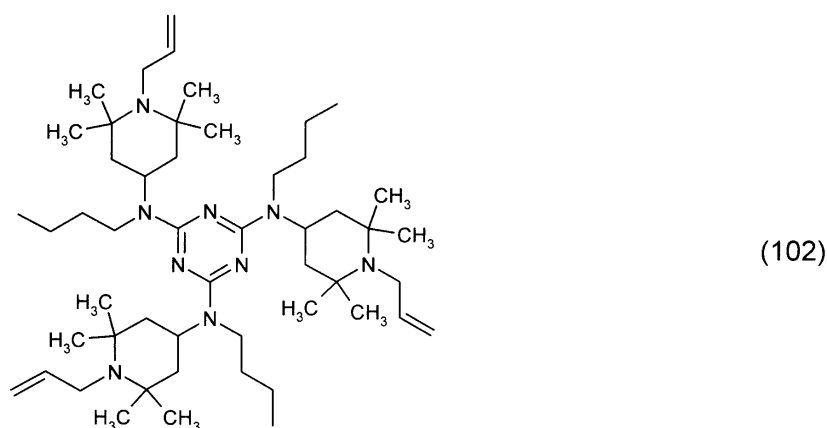
メカニカルスターラー、コンデンサー及び CO_2 を含むゴムバルーンが備え付けられた丸底フラスコにおいて、7.0 g (Mw 3889、ピペリジンユニット 23.27 mmol) の化合物 A [米国特許第 6,117,995 号明細書、実施例 1 に従って製造される]、2.7 g (46.9 mmol) のアリルアルコール、0.46 g (0.4 mmol) のパラジウム (テトラキストリフェニルホスフィン) 及び 2.37 g (22.8 mmol) のトリエチルアミンを、25 ml のトルエンに加えた。混合物を 50 で 22 時間攪拌した。そして、粗反応物を ^1H -NMR にて分析し、化合物 A の 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンユニットの N - H 基の 47% が対応する N - アリル基に変換され、したがって化合物 101 を形成したことも明らかにした。

20

【 0 0 3 6】

例 2 : 化合物 102 の製造

【化 8】



30

【 0 0 3 7】

メカニカルスターラーが備え付けられたオートクレーブにおいて、7.12 g (10.0 mmol) の 2, 4, 6 - トリス (N - n - ブチル - N - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) - 1, 3, 5 - トリアジン、3.45 g (60 mmol) のアリルアルコール、0.57 g (0.5 mmol) のパラジウム (テトラキストリフェニルホスフィン) を、30 ml のアセトンに加えた。そして、雰囲気気を CO_2 で飽和し、反応混合物を 30 で 60 時間、勢いよく攪拌する状態を維持した。そして、粗反応物を ^1H -NMR にて分析し、2, 4, 6 - トリス (N - n - ブチル - N - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) - 1, 3, 5 - トリアジンの 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンユニットの N - H 基の 70% が、対応する N - アリル基に変換され、したがって化合物 102 を形成したことも明らかにした。

40

【 0 0 3 8】

例 3 : 化合物 102 の製造 (実施例 2 の式参照)

メカニカルスターラーが備え付けられたオートクレーブにおいて、5.00 g (7.0 mmol) の 2, 4, 6 - トリス (N - n - ブチル - N - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル

50

ピペリジン - 4 - イル) - 1, 3, 5 - トリアジン、4.89 g (8.4 mmol) のアリルアルコールをトルエン 25 ml に加えた。そして 0.16 g (0.7 mmol) の酢酸パラジウム、及び 0.37 g (1.4 mmol) のトリフェニルホスフィンを窒素雰囲気下で維持された溶液に引き続いて加えた。反応混合物を 80 で 16 時間、勢いよい撹拌下で反応させた。そして、粗反応物を ^1H - NMR にて分析し、2, 4, 6 - トリス (N - n - ブチル - N - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) - 1, 3, 5 - トリアジンの 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンユニエットの N - H 基の 19% が、対応する N - アリル基に変換され、したがって化合物 102 を形成していることも明らかにした。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0039】

【特許文献 1】米国特許第 6, 117, 995 号明細書

フロントページの続き

(72)発明者 サラ, マッシミリアーノ

イタリア国, アイ - 4 1 0 5 1 カステルヌオーヴォ ランゴーネ (エムオー), 2 0, ヴィア
デッラ リバブリカ

審査官 深谷 良範

(56)参考文献 特開平 1 1 - 3 1 5 0 6 7 (J P , A)

特開昭 5 9 - 0 4 9 2 1 4 (J P , A)

特開平 0 1 - 1 6 5 5 5 5 (J P , A)

特開昭 5 0 - 0 0 5 4 3 4 (J P , A)

特開昭 5 1 - 1 3 9 8 4 1 (J P , A)

特表 2 0 0 0 - 5 0 1 0 6 2 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 0 7 5 7 2 8 (J P , A)

特開平 0 4 - 2 0 8 2 3 3 (J P , A)

特表 2 0 0 5 - 5 2 1 6 3 1 (J P , A)

K. E. Atkins 他, Palladium Catalyzed Transfer of Allylic Groups, Tetrahedron Letters
, 1 9 7 0 年, 43, 3821-3824

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C 0 7 D 4 0 1 /

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)