



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101541787 B

(45) 授权公告日 2015.02.04

(21) 申请号 200780043150.9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007.11.14

C07D 401/14 (2006.01)

(30) 优先权数据

06124615.3 2006.11.23 EP

(56) 对比文件

US 4141883 A, 1979.02.27, 说明书第 33-34 栏制备例 7.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

US 4014887 A, 1977.03.29, 实施例 1-8.

2009.05.21

Yoshiro Masuyama et al..

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/EP2007/062321 2007.11.14

Palladium-catalyzed Allylic Amination of Allylic Alcohols with Tin(II) Chloride and Triethylamine. 《Chemistry Letters》.1995, 第 24 卷 1121-1122.

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02008/061923 EN 2008.05.29

G. Bitsi et al.. N-Alkylation d' amines en catalyse homogène. synthèse de mono- et de diamines cycliques. 《Journal of Organometallic Chemistry》.1989, 第 373 卷 343-352.

(73) 专利权人 西巴控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

审查员 李士坤

(72) 发明人 M·萨拉

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 马崇德 孙秀武

权利要求书 2 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

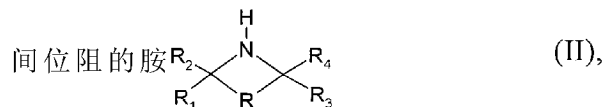
N-烯丙基空间位阻的叔胺的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了制备式 I 化合物的方法:



号如权利要求 1 所定义, 该方法包括: 式 II 的空

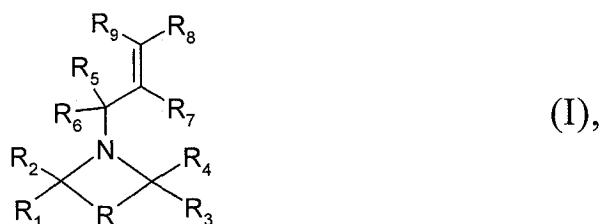


其中通用符号如权利要求 1 所定义, 与式 III 的化



用符号如权利要求 1 所定义, 在催化剂的存在下
进行反应。式 I 的化合物用作保护有机材料防止
氧化、热或光诱导的降解的稳定剂, 尤其是合成聚
合物、复印材料或涂层料。

1. 制备式 I 化合物的方法,



其中连接基团 R 与它直接连接的碳原子, 以及氮原子, 一起形成取代的 5-、6- 或 7- 元环状结构,

R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 彼此独立地是 C₁-C₈ 烷基或 C₁-C₅ 羟烷基, 或 R₁ 和 R₂ 与它们相连接的碳原子一起是 C₅-C₁₂ 环烷基, 或 R₃ 和 R₄ 与它们相连接的碳原子一起是 C₅-C₁₂ 环烷基,

R₅、R₆、R₇、R₈ 和 R₉ 彼此独立地是氢、C₁-C₈ 烷基、C₂-C₈ 烯基、未取代的或被 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基或卤素取代的 C₅-C₁₂ 芳基; C₁-C₄ 卤代烷基、氰基、硝基、卤素或 -COOR₁₀; 和 R₇ 和 R₈ 一起还可以形成化学键,

R₁₀ 是 C₁-C₁₂ 烷基、C₅-C₁₂ 环烷基、C₇-C₉ 苯基烷基或苯基,

该方法包括: 式 II 的化合物



其中 R、R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 如上所述, 与式 III 的化合物



其中 R₅、R₆、R₇、R₈ 和 R₉ 如上所述, 在含有膦配体的钯催化剂的存在下进行反应, 其中存在溶剂, 该溶剂是甲苯或丙酮。

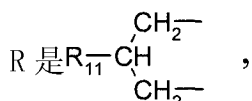
2. 按照权利要求 1 的方法, 其中 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 是甲基。

3. 按照权利要求 1 的方法, 其中 R₅、R₆、R₇、R₈ 和 R₉ 是氢。

4. 按照权利要求 1 的方法, 其中 R 是 $R_{11}-\text{CH}(\text{CH}_2-)_2$, 和

R₁₁ 是与三嗪环相连接的氮。

5. 按照权利要求 1 的方法, 其中



R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 是甲基,

R₅、R₆、R₇、R₈ 和 R₉ 是氢, 和

R₁₁ 是与三嗪环相连接的氮。

6. 按照权利要求 1 的方法, 其中相对于每单位式 II 的空间位阻的仲胺, 以等摩尔至 100 倍过量的数量使用式 III 的化合物。

7. 按照权利要求 1 的方法,其中催化剂是(四三苯基膦)钯。
8. 按照权利要求 1 的方法,其中相对于每单位式 II 的空间位阻的仲胺,以 0.01 至 30mol% 的数量使用催化剂。
9. 按照权利要求 1 的方法,其中还存在碱。
10. 按照权利要求 1 的方法,其中还存在二氧化碳或另一种惰性气体或其混合物。

N-烯丙基空间位阻的叔胺的制备方法

[0001] 本发明涉及制备 N-烯丙基空间位阻的叔胺的改进方法,该胺适合于使有机材料稳定,以防止氧化、热或光诱导的降解。

[0002] N-烯丙基取代的空间位阻的胺光稳定剂是如下制备的:在碱的存在下,在高温下,由相应的空间位阻的仲胺与烯丙基卤进行烷基化。

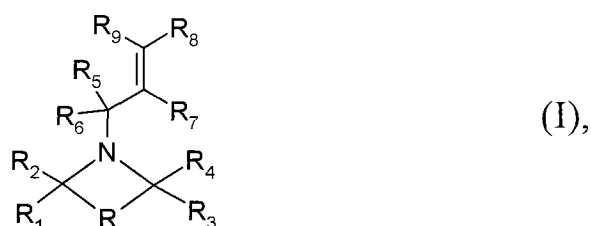
[0003] 烯丙基卤的成本不断地提高,并且对这些 N-烯丙基稳定剂的生产成本具有很大影响。使用烯丙基卤的进一步的缺点是这种合成路线形成盐副产物的事实,这种副产物对于环境是危险的,并且必须被除去。

[0004] 因此,高度合乎需要的是,由相应空间位阻的仲胺制备 N-烯丙基空间位阻叔胺的不含卤化物的方法。

[0005] 现在已经发现,在催化剂的存在下,用二氧化碳作为活化剂,可以使空间位阻的胺与丙烯醇反应,形成所需要的 N-烯丙基空间位阻的胺。

[0006] 本发明因此涉及制备式 I 化合物的改进方法:

[0007]



[0008] 其中连接基团 R 与它直接连接的碳原子,以及氮原子,一起形成取代的 5-、6- 或 7-元环状结构,

[0009] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地是 C_1 - C_8 烷基或 C_1 - C_5 羟烷基,或 R_1 和 R_2 与它们相连接的碳原子一起是 C_5 - C_{12} 环烷基,或 R_3 和 R_4 与它们相连接的碳原子一起是 C_5 - C_{12} 环烷基,

[0010] R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 彼此独立地是氢、 C_1 - C_8 烷基、 C_2 - C_8 烯基、未取代的或被 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基或卤素取代的 C_5 - C_{12} 芳基; C_1 - C_4 卤代烷基、氰基、硝基、卤素或 $-COOR_{10}$; R_7 和 R_8 一起还可以形成化学键,

[0011] R_{10} 是 C_1 - C_{12} 烷基、 C_5 - C_{12} 环烷基、 C_7 - C_9 苯基烷基或苯基,

[0012] 该方法包括:式 II 的化合物

[0013]



[0014] 其中 R、 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 如上所述,与式 III 的化合物

[0015]



[0016] 其中 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 如上所述,在催化剂的存在下进行反应。

[0017] 具有至多 12 个碳原子的烷基是支链或直链的原子团,例如甲基,乙基,丙基,异丙基,正丁基,仲丁基,异丁基,叔丁基,2-乙基丁基,正戊基,异戊基,1-甲基戊基,1,3-二甲基丁基,正己基,1-甲基己基,正庚基,异庚基,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。

[0018] 具有至多 5 个碳原子的羟烷基是支链或直链的原子团,优选其含有 1 至 3 个、尤其是 1 或 2 个羟基,例如,1-羟甲基,1-羟乙基,1-羟基丙基,1-羟基丁基,1-羟基丁基,2-羟乙基,2-羟基丙基,2-羟基丁基,2-羟基丁基,2-羟基丙基或 3-羟基丁基。

[0019] C_5 - C_{12} 环烷基例如是环戊基,环己基,环庚基,环辛基,环壬基,环癸基,环十一烷基或环十二烷基。

[0020] 具有 2 至 8 个碳原子的烯基是支链或直链的原子团,例如,乙烯基,丙烯基,2-丁烯基,3-丁烯基,异丁烯基,正 2,4-戊二烯基,3-甲基-2-丁烯基或正 2-辛烯基。

[0021] 芳基代表遵从 Debye-Hueckel 规则的基团;优选 C_5 - C_{12} 芳基是苯基和萘基。

[0022] 卤素是例如氟、氯、溴或碘。

[0023] C_7 - C_9 苯基烷基例如是苄基, α -甲基苄基, α , α -二甲苄基或 2-苯乙基。优选苄基和 α , α -二甲苄基。

[0024] 具有至多 4 个碳原子的烷氧基是支链或直链的原子团,例如甲氧基,乙氧基,丙氧基,异丙氧基,正丁氧基或异丁氧基。

[0025] 所考虑的是制备式 I 化合物的方法,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是甲基。

[0026] 还考虑的是制备式 I 化合物的方法,其中 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 是氢。

[0027] 特别感兴趣的是制备式 I 化合物的方法,其中 R 是 $R_{11}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2- \\ \text{CH}_2- \end{smallmatrix}$,和

[0028] R_{11} 是与三嗪环相连接的氮。

[0029] 优选的是制备式 I 化合物的方法,其中

[0030] R 是 $R_{11}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2- \\ \text{CH}_2- \end{smallmatrix}$, ,

[0031] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是甲基,

[0032] R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 是氢,和

[0033] R_{11} 是与三嗪环相连接的氮。

[0034] 还优选的是制备式 I 化合物的方法,其中式 I 的化合物是单体、低聚或聚合的空间位阻的胺光稳定剂的一部分。

[0035] 优选,相对于每单位的式 II 的空间位阻的仲胺,以等摩尔至 100 倍过量来使用式 III 化合物,例如 1 至 50 倍过量,优选 1 至 20 倍过量,典型地 1 至 4 倍过量。

[0036] 优选,催化剂是金属催化剂。使人感兴趣的是选自钨、铈、钨、钨、铜、镍、锰、铁和钴催化剂的金属催化剂。

[0037] 优选,在制备式 I 化合物的方法中,相对于每单位的式 II 的空间位阻的仲胺,以 0.01 至 30mol% 的数量使用催化剂,优选 0.01 至 20mol%,典型地 0.1 至 10mol%。

[0038] 还使人感兴趣的是制备式 I 化合物的方法,其中催化剂是含有膦配体的金属催化剂。

[0039] 膦的实例是式 IV 的化合物

[0040] $P(Q)_3$ (IV)

[0041] 其中 Q 可以相同或不同,并且是例如具有 1 至 10 个碳的烷基、具有 4 至 10 个碳的环烷基和 / 或具有 6 至 10 个碳的芳基,其例子是甲基、丁基、环己基、苯基、甲苯基。优选,至少一个是芳基,和最优选,配体是三芳基。

[0042] 具有上述结构的合适配体的例子是下列:三甲基膦,三环己基膦,三(间磺基(sulfonato)苯基)膦(TPPTS),三苯基膦,2,2'-二(二苯基膦基)-1,1'-联二萘(BINAP)。优选的配体是三苯基膦。

[0043] 优选,配体的数量是每个金属原子 1 至 10 摩尔。尤其优选的配体 / 原子金属比是 2 至 6。

[0044] 特别感兴趣的是制备式 I 化合物的方法,其中催化剂是(四三苯基膦)钯。

[0045] 制备式 I 化合物的方法可以另外包括溶剂和 / 或碱。

[0046] 本发明方法的有用溶剂是例如饱和和芳香烃、酮、酯、水或醇或其混合物。优选,溶剂可以是式 III 的化合物(烯丙醇)。尤其优选的有机溶剂的例子是甲苯、二甲苯、丙酮、甲醇或乙酸乙酯。

[0047] 在性质上,碱是无机或有机碱。特别感兴趣的碱是例如碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、三乙胺或吡啶。

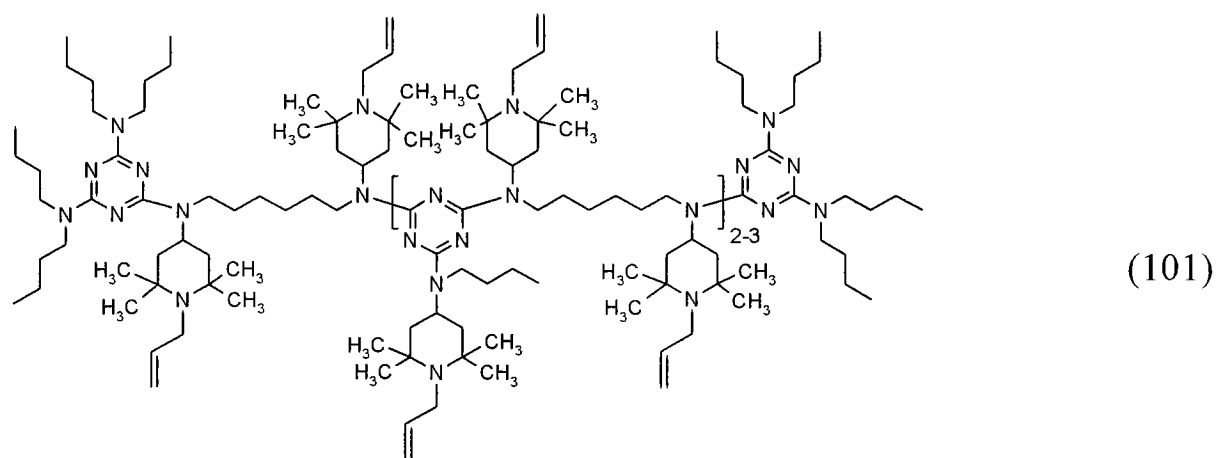
[0048] 在制备式 I 化合物的本发明方法中,反应温度是例如 10 和 180℃之间,优选在 20 和 140℃之间,和 1 至 30 个绝对大气压,优选 1 至 15 个绝对大气压的压力下。

[0049] 还特别感兴趣的是制备式 I 化合物的方法,其中还存在二氧化碳或另一种惰性气体或其混合物。惰性气体的例子是例如氮气或氩气。优选,使用包括二氧化碳和氮气的惰性气体混合物。

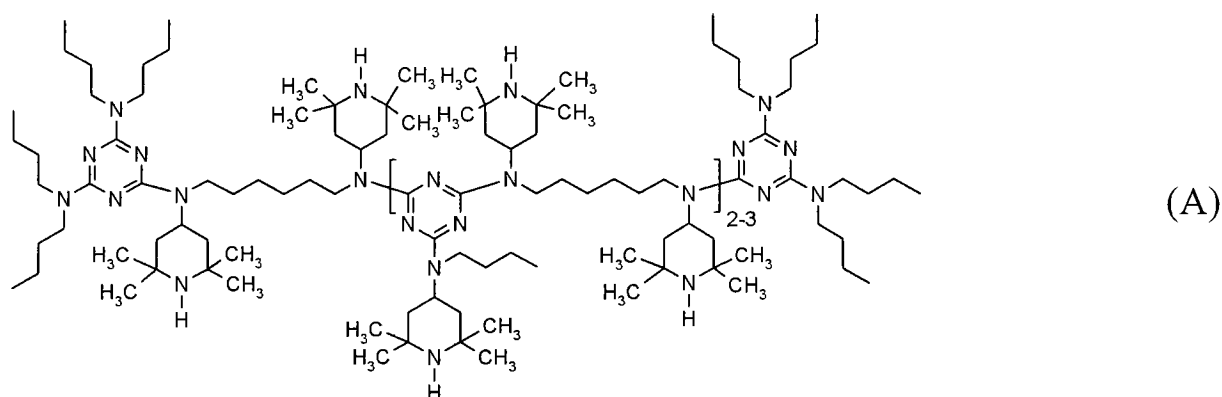
[0050] 下列实施例进一步举例说明本发明。份数或百分数是指重量。

[0051] 实施例 1:由化合物 A 起始,制备化合物 101。

[0052]



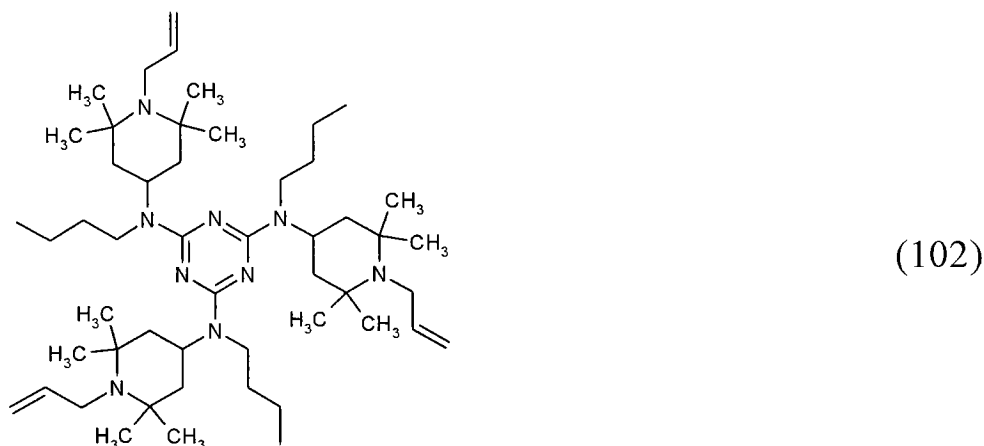
[0053]



[0054] 在配备机械搅拌器、冷凝器和含有 CO₂ 的橡皮气囊的圆底烧瓶中,将 7.0g (Mw 3889, 23.27mmol 哌啶单元) 化合物 A [按照 U.S. 6,117,995 的实施例 1 制备]、2.7g (46.9mmol) 烯丙醇、0.46g (0.4mmol) (四三苯基膦) 钯和 2.37g (22.8mmol) 三乙胺加入到 25mL 甲苯中。将混合物在 50℃ 搅拌 22 小时。然后,用 ¹H-NMR 分析粗品反应物,显示: 化合物 A 的 2,2,6,6-四甲基哌啶单元的 47% N-H 基团转变为相应的 N-烯丙基,由此形成化合物 101。

[0055] 实施例 2: 化合物 102 的制备。

[0056]



[0057] 在配备机械搅拌器的高压釜中,将 7.12g (10.0mmol) 2,4,6-三 (N-正丁基-N-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,3,5-三嗪、3.45g (60mmol) 烯丙醇、0.57g (0.5mmol) (四三苯基膦) 钯加入到 30mL 丙酮中。然后,用 CO₂ 将氛围饱和,并将反应混合物在强烈搅拌下、在 30℃ 保持 60 小时。然后,用 ¹H-NMR 分析粗品反应物,显示: 2,4,6-三 (N-正丁基-N-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,3,5-三嗪的 2,2,6,6-四甲基哌啶单元的 70% N-H 基团转变为相应的 N-烯丙基,由此形成化合物 102。

[0058] 实施例 3: 化合物 102 (参见实施例 2 中的化学式) 的制备。

[0059] 在配备机械搅拌器的高压釜中,将 5.00g (7.0mmol) 2,4,6-三 (N-正丁基-N-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,3,5-三嗪、4.89g (84.2mmol) 烯丙醇加入到 25mL 甲苯中。然后,将 0.16g (0.7mmol) 乙酸钯和 0.37g (1.4mmol) 三苯基膦连续地加入到该溶液 (保持在氮气氛围中) 中。在强烈搅拌下,在 80℃,使反应混合物反应 16 小时。然后,用 ¹H-NMR 分析粗品反应物,显示: 2,4,6-三 (N-正丁基-N-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,3,5-三嗪的 2,2,6,6-四甲基哌啶单元的 19% N-H 基团转变为相应的 N-烯丙基,由此形成化合物 102。