

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

C07D 487/22 (2006.01)

C07D 259/00 (2006.01)

C07D 209/00 (2006.01)

专利号 ZL 200480039962.2

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100425610C

[22] 申请日 2004. 12. 30

[21] 申请号 200480039962. 2

[30] 优先权

[32] 2004. 1. 8 [33] DE [31] 102004001457. 4

[86] 国际申请 PCT/EP2004/014825 2004. 12. 30

[87] 国际公布 WO2005/066179 德 2005. 7. 21

[85] 进入国家阶段日期 2006. 7. 6

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 T·格斯纳 S·艾伯特

[56] 参考文献

EP0663427A 1995. 7. 19

US3509146A 1970. 4. 28

improved synthesis of metal - free phthalocyanines. p. j. brach et al. Journal of heterocyclic chemistry, Vol. 7 . 1970

审查员 孙 燕

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

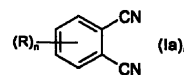
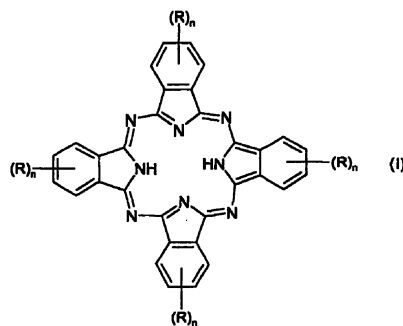
权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

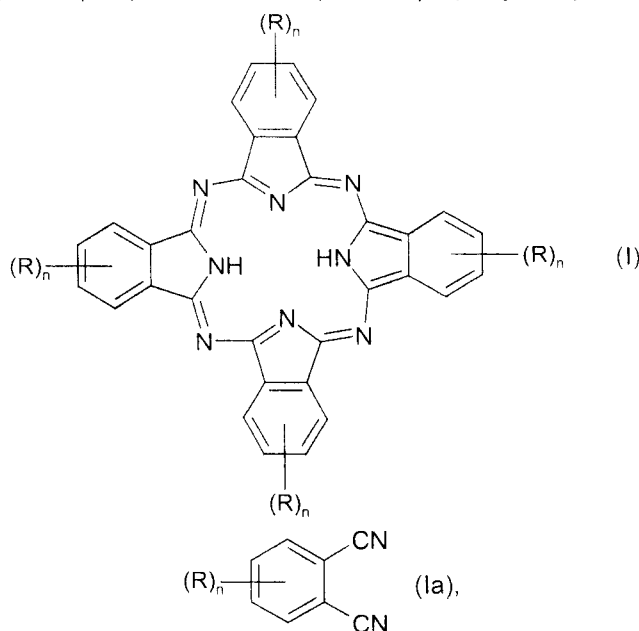
制备酞菁的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种通过在沸点至少为 120°C (在标准压力下) 的惰性溶剂中在氨存在下使式 (Ia) 的邻苯二甲腈反应而制备不含金属的具有式 (I) 的酞菁的方法。在式 I 或 Ia 中, 变量 n 可取 1、2、3 或 4 的值且基团 R 表示任选由 1 或 2 个 C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> 烷基取代的 5 或 6 元饱和含氮杂环, 该杂环经由环氮原子连接于苯环上; 该杂环可以进一步含有 1 或 2 个额外的氮原子或额外的氧或硫原子。该方法的特征在于在碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐存在下进行反应。



1. 一种通过在沸点在标准压力下至少为 120°C 的惰性溶剂中在氨存在下转化式 Ia 的邻苯二甲腈而制备不含金属的式 I 的酞菁的方法:



其中在式 I 或 Ia 中, 变量 n 可取 1、2、3 或 4 的值且基团 R 表示任选由 1 或 2 个 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基取代的 5 或 6 元饱和含氮杂环, 该杂环经由环氮原子连接于苯环上且可以进一步包含 1 或 2 个额外的氮原子或额外的氧或硫原子, 该方法包括在碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐存在下进行该转化。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述惰性溶剂选自乙二醇、二甘醇、丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、上述二醇的单一和二(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基)醚、2-[二(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基)氨基]乙醇和 3-[二(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基)氨基]丙醇。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中将 3-二甲氨基丙醇或正丁基乙二醇用作惰性溶剂。

4. 根据权利要求 2 的方法, 其中将 3-二甲氨基丙醇或正丁基乙二醇用作惰性溶剂。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中将氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠或碳酸钾用作碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中式 I 和 Ia 中的 n 取值为 1。

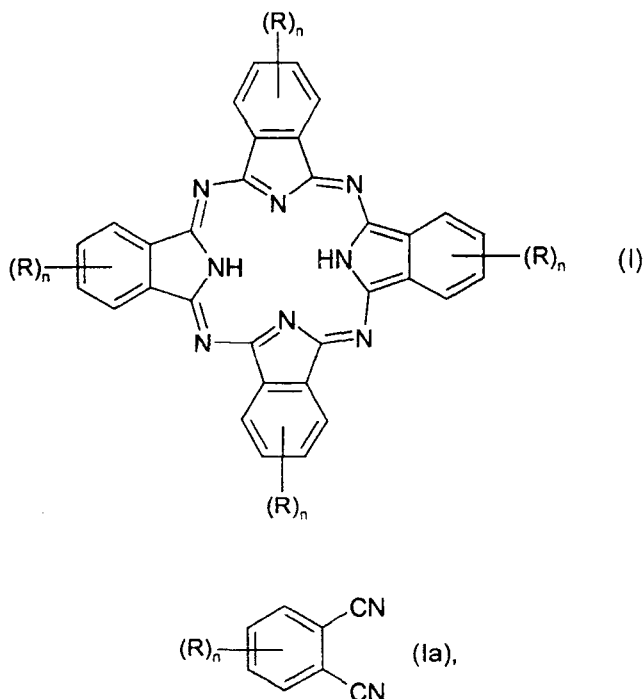
7. 根据权利要求 5 的方法，其中式 I 和 Ia 中的 n 取值为 1。

8. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法，其中基团 R 表示由 1 或 2 个 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基取代的 6 元饱和含氮杂环，该杂环经由环氮原子键合于苯环上且还可以包含额外的氮原子。

9. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法，其中基团 R 表示由 1 或 2 个 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基取代的哌啶或哌嗪环，该环经由环氮原子或两个环氮原子之一键合于苯环上。

## 制备酞菁的方法

本发明涉及一种通过在沸点至少为 120°C(在标准压力下)的惰性溶剂中在氨存在下转化式 Ia 的邻苯二甲腈而制备不含金属的式 I 的酞菁的方法:



其中在式 I 或 Ia 中, 变量 n 可取 1、2、3 或 4 的值且基团 R 表示任选由 1 或 2 个 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基取代的 5 或 6 元饱和含氮杂环, 该杂环经由环氮原子连接于苯环上且可以进一步包含 1 或 2 个额外的氮原子或额外的氧或硫原子, 该方法包括在碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐存在下进行该转化。

不含金属的酞菁的制备通常在高沸点溶剂中从异假吲哚二亚胺 (isoindoleninediimine) 开始进行, 例如如文献 US 3,509,146 所公开的那样, 或由邻苯二甲腈或异假吲哚二亚胺开始在碱如氨存在下进行, 例如如 P. J. Brach, S. J. Grammatica, O. A. Ossanna 和 L. Weinberger, *J. Heterocyclic Chem.*, 7 (1970), 1403-1405 所解释的那样。

然而, 使用如上述文献所代表的制备方法制备不含金属的式 I 的酞菁具有不令人满意的产率。因此, 例如 1(4),8(11),15(18),22(25)-四(3-甲基哌

啉子基)酞菁可以根据 P. J. Brach 等的说明由 3-(3-甲基哌啉子基)邻苯二甲腈开始确实以高纯度但仅以 37%的低产率得到。

因此,本发明的目的是提供一种可以以高纯度和高产率制备不含金属的式 I 的酞菁的方法。该目的由开头所述的方法实现。

式 I 和 Ia 中的基团 R 为任选由 1 或 2 个 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基取代的 5 或 6 元饱和含氮杂环,该杂环经由合适的环氮原子键合于苯环上且可以进一步包含 1 或 2 个额外的氮原子或额外的氧或硫原子。

基团 R 优选为任选由 1 或 2 个 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基取代的 6 元饱和含氮杂环,该杂环经由环氮原子键合于苯环上且可以进一步包含额外的氮原子。

该类杂环的实例是吡咯烷-1-基, 2-或 3-甲基吡咯烷-1-基, 2,4-二甲基-3-乙基吡咯烷-1-基, 吡唑烷-1-基, 2-、3-、4-或 5-甲基吡唑烷-1-基、咪唑烷-1-基, 2-、3-、4-或 5-甲基咪唑烷-1-基, 噁唑烷-3-基、2-、4-或 5-甲基噁唑烷-3-基, 异噁唑烷-2-基, 3-、4-或 5-甲基异噁唑烷-2-基, 哌啶-1-基, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基)哌啶-1-基, 如 2-、3-、4-甲基哌啶-1-基或 2-、3-、4-乙基哌啶-1-基, 2,6-二甲基哌啶-1-基, 哌嗪-1-基, 4-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基)哌嗪-1-基, 如 4-甲基-或 4-乙基哌嗪-1-基, 吗啉-4-基, 硫代吗啉-4-基或 S,S-二氧化硫代吗啉-4-基。

R 特别优选为由 1 或 2 个 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基取代的哌啶-1-基或哌嗪-1-基。

作为杂环的可能取代基的 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 或 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基的实例是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、己基、2-甲基戊基、庚基、庚-3-基、辛基、2-乙基己基和异辛基。

根据本发明方法,原则上可以使用不同式 Ia 化合物的混合物,这些化合物在每种情况下在 n 的值和/或其基团 R 的化学性质和/或其相对于邻苯二甲腈的腈基的相对位置上相互不同。

然而,式 Ia 化合物优选为变量 n 具有给定值的纯化合物,当 n 等于 2、3 或 4 时,基团 R 优选相同。

特别优选在式 I 或 Ia 中,变量 n 取值为 1。

就此而言还可以提到不仅对于化学上不同的基团 R,而且在基团 R 相同的后一优选情况下,所得式 I 化合物可以由位置异构体的混合物构成。这例如在下列实施例中解释(参见“B)在正丁基乙二醇中转化”)。

所有本领域熟练技术人员由现有技术状态已知用于制备不含金属的酞菁的溶剂可以作为惰性溶剂，条件是它们的沸点至少为 120°C(在标准压力下)。

在本发明方法中优选使用选自如下化合物的溶剂：乙二醇、二甘醇、丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、上述二醇的单-和二(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基)醚、2-[二(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基)氨基]乙醇和 3-[二(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基)氨基]丙醇。上述二醇的单-和二(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基)醚以及 2-[二(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基)氨基]乙醇和 3-[二(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基)氨基]丙醇的合适 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。烷基在单-和二醚情况下通常为甲基或正丁基，且在氨基醇情况下为甲基。有利的是使用上述二醇的单醚和 3-[二(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基)氨基]丙醇。

此外，当从上述组中选择具体的溶剂时，自然遵守必须具有至少 120°C 的沸点这一规定。

特别优选正丁基乙二醇和 3-二甲氨基丙醇。

作为碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐，优选使用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠和碳酸钾，特别优选氢氧化钠和碳酸钾。

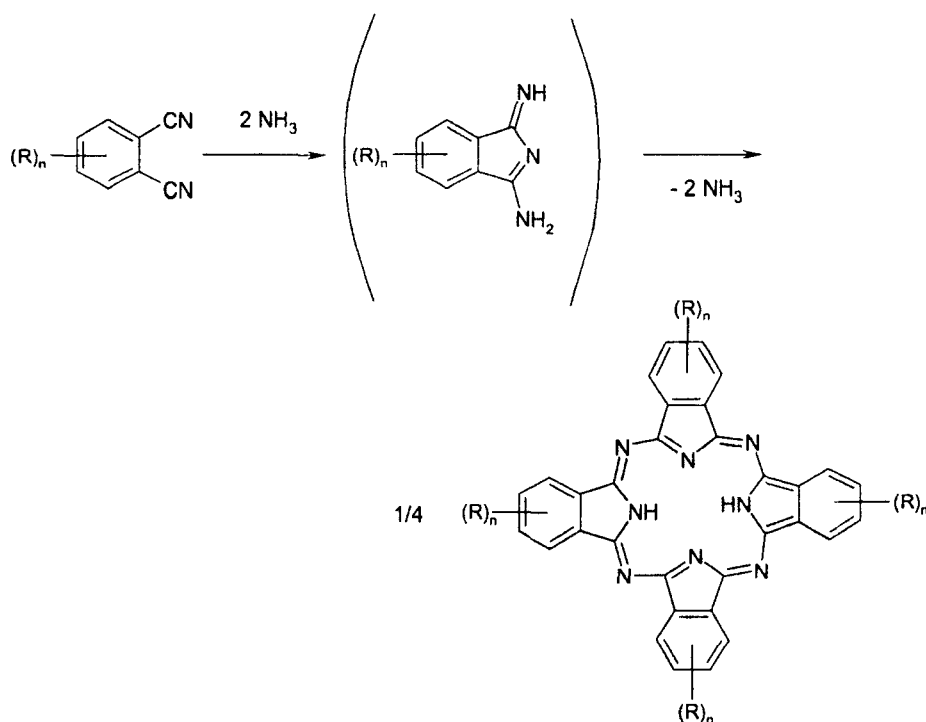
通常根据本方法加入上述碱之一；然而也可以使用两种或更多种碱的混合物。

碱或碱混合物的比例基于式 Ia 化合物的摩尔数通常为 0.5-10mol%，优选 1-6mol%。

本发明的转化通常在带有对应的搅拌装置和任选的改进混合的内件如挡板的标准反应器中进行。

氨通常在反应器底部以恒定的体积流速引入反应混合物中。就此而言，可以使用常规方法，例如通过在稀乙酸中收集并随后滴定而校正每单位时间计量加入的氨量。

氨的量优选基于式 Ia 化合物的摩尔数为至少 2 摩尔当量，因为假定氨按照下列化学方程式起催化作用：



氨的引入时间通常为几小时。就此而言，可以将申请人公司以实验室规模进行的试验用作辅助信息。例如在具有桨式搅拌器的 500ml 圆底烧瓶和具有盘式混合器和挡板的 2L 反应器中，在总共 9 小时的引入时间(加热阶段 2 小时和最终温度下 7 小时)后获得最小量为 2 摩尔当量的氨，其中在烧瓶或反应器底部使用浸渍管引入气体。

反应温度通常为 140-170°C，但对于特定惰性溶剂而言最合适的反应温度可以由本领域熟练技术人员以简单方式通过常规的初步试验确定。例如，在申请人公司用溶剂 3-二甲氨基丙醇和正丁基乙二醇进行的试验中，分别在约 150°C 和 160°C 的反应温度下测定出最高产率。

式 Ia 化合物(摩尔数)与惰性溶剂(体积数)之比通常大约为 2 摩尔:1 升；然而，在各种情况下可以高于和低于该值。

实施例：

制备 1(4),8(11),15(18),22(25)-四(3-甲基哌啶子基)酞菁：

A) 在 3-二甲氨基丙醇中转化：

在 2 升法兰烧瓶中在环境温度下将 225.3g(1.00mol) 3-(3-甲基哌啶子基)邻苯二甲腈搅拌(150 转/分钟)引入 500ml 3-二甲氨基丙醇中。随后加入 4.85g(0.035mol; 3.5mol%)碳酸钾。在 9 小时(加热阶段 2 小时和反应阶段 7 小时)内经由体积流速为约 83ml/min 的浸渍管将总共 34.1g(2.00mol)氨以

气相形式引入反应混合物中，其中将反应混合物加热到 150°C 的最终温度并在该温度下维持 15 小时。之后将黑色反应溶液冷却至 50°C 并在 2 小时内向其中搅拌加入 1000ml 甲醇，以完全沉淀在冷却时产生的固体。将悬浮液在 50°C 下进一步搅拌 1 小时，然后冷却至室温并在吸滤器上过滤。滤饼首先用 800ml 甲醇洗涤，然后用 1000ml 水洗涤并最后抽干。

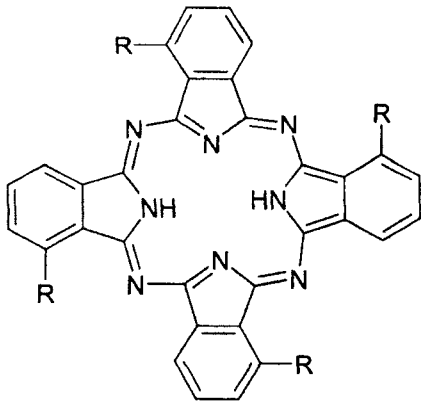
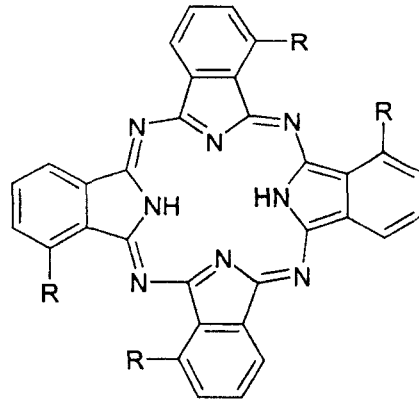
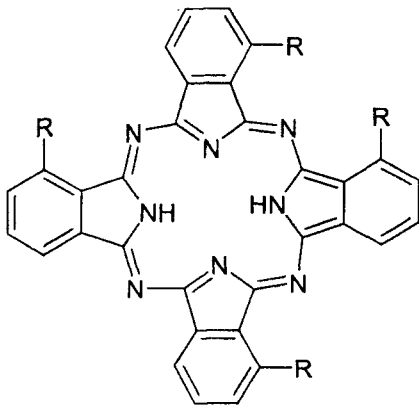
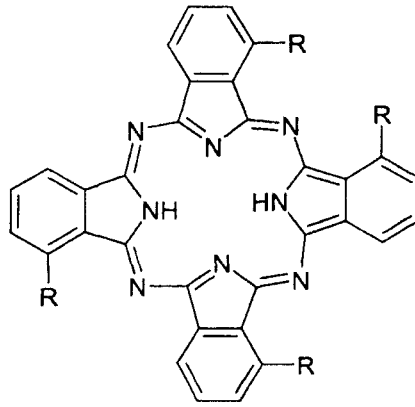
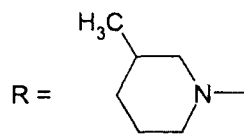
在 60°C 下真空干燥之后，以 170.4g(理论值的 70%，基于纯物质)的产量得到黑色粉末。

在 3-二甲氨基丙醇中再结晶 3 次并在正丁基乙二醇中再结晶一次的样品基本呈分析纯。元素分析结果如下：

$C_{56}H_{62}N_{12}$ :	计算值 C 74.47%	H 6.92%	N 18.61%
(903.2g/mol)	实测值 C 74.8%	H 6.9%	N 18.2%

B) 在正丁基乙二醇中转化：

使用正丁基乙二醇代替 3-二甲氨基丙醇作为转化用惰性溶剂且将 160°C 用作最终温度(其他参数保持不变，以与根据 A)的试验程序比较)，所需产物具有相当的产率和纯度，该产物(正如也根据 A)那样)以具有下列结构的不同位置异构体的混合物存在：

 $C_{4h}$  $D_{2h}$  $C_{2v}$  $C_s$