

發明專利說明書

200530248

(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：P314157P

※ 申請日期：P3-12-31

※IPC 分類：C09B

一、發明名稱：(中文/英文)

備製酞菁之方法

C07D 487/22, C09/44,

C09B 47/073

PROCESS FOR THE PREPARATION OF PHTHALOCYANINES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商巴地斯顏料化工廠

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

代表人：(中文/英文)

1. 貝蕾爾

BIELLER

2. 寇斯特

KOESTER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國來恩河勞域沙芬市卡羅玻斯克街

CARL-BOSCH-STRASSE, 67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1.湯瑪斯 傑斯諾

GESSNER, THOMAS

2.蘇菲亞 艾伯特

EBERT, SOPHIA

國 籍：(中文/英文)

1.-2.均德國 GERMANY

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：

1. 德國；2004年01月08日；102004001457.4

2.

3.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 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】

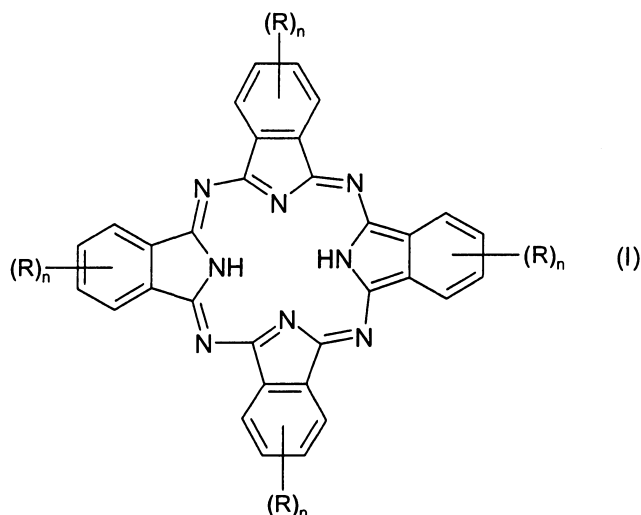
☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

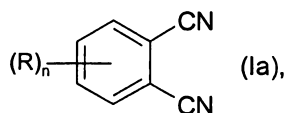
九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備式I之無金屬酞菁之方法，



其係在氨存在下於具有沸點為至少 120°C (在標準壓力下) 之惰性溶劑內轉化式 Ia 之鄰位酞二腈，



其中，在式 I 或 Ia 中，變數 n 可採用 1, 2, 3 或 4 之值而 R 基表示 5 或 6 員飽和含氮雜環，視需要經一或二個 C₁-C₈-烷基取代，其係藉由環氮原子鍵合至苯環且其仍可包含一或二個附加氮原子或附加氧或硫原子，其包括在鹼金屬氫氧化物或鹼金屬碳酸鹽存在下實施轉化。

【先前技術】

無金屬酞菁之製備通常在高沸點溶劑內實施，該溶劑來自異假吡啶二亞胺，例如，揭示於 US 3,509,146，或在鹼如

氮存在下來自鄰位酞二腈或異假吡啶二亞胺，例如揭示於 P. J. Brach, S. J. Grammatica, O. A. Ossanna and L. Weinberger, J. Heterocyclic Chem., 7 (1970), 1403-1405。

然而，使用上述文件所表示之製備方法之式I之無金屬酞菁之製備導致令人無法滿意之產率。因此，例如，根據 P.J.Brach 等人之指示可自 3-(3-甲基哌啶基)酞二腈獲得 1(4), 8(11), 15(18), 22(25)-四(3-甲基哌啶基)酞菁，其確實具有高純度但僅具有 37% 之低產率。

【發明內容】

因此，本發明之目的為提供一種可製備具有高純度及高產率之式I之無金屬酞菁之方法。此目的可由前述方法達成。

式I及 Ia 之 R 基為 5 或 6 員飽和含氮雜環，視需要經一或二個 C₁-C₈-烷基取代，其係藉由適當環氮原子鍵合至苯環且其仍可包含一或二個附加氮原子或附加氧或硫原子。

R 基較佳為 6 員飽和含氮雜環，視需要經一或二個 C₁-C₄-烷基取代，其係藉由環氮原子鍵合至苯環且其仍可包含一個附加氮原子。

該雜環之例為吡咯啉-1-基、2-或 3-甲基吡咯啉-1-基、2,4-二甲基-3-乙基吡咯啉-1-基、吡啶啉-1-基、2-,3-,4-或 5-甲基吡啶啉-1-基、咪啶啉-1-基、2-,3-,4-或 5-甲基咪啶啉-1-基、喹啶啉-3-基、2-,4-或 5-甲基喹啶啉-3-基、異喹啶啉-2-基、3-,4-或 5-甲基異喹啶啉-2-基、哌啶-1-基、(C₁-C₄-烷基)哌啶-1-基，例如，2-,3-,4-甲基-或乙基哌啶-1-基、2,6-二甲

基哌啶-1-基、哌啶-1-基、4-(C₁-C₄-烷基)哌啶-1-基，例如，4-甲基-或4-乙基哌啶-1-基、嗎啉-4-基、硫代嗎啉-4-基或S,S-二氧化硫代嗎啉-4-基。

R特佳為經一或二個C₁-C₄-烷基取代之哌啶-1-基或哌啶-1-基。

作為雜環之可能取代基之C₁-C₈或C₁-C₄-烷基之例為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、異戊基、辛戊基、第三戊基、己基、2-甲基戊基、庚基、庚-3-基、辛基、2-乙基己基及異辛基。

根據本發明方法之原理可使用式Ia之不同化合物之混合物，在各情況下，在n值及/或其R基之化學性質及/或其相對位置對酞二腈之腈基方面其互相不同。

然而，式Ia之化合物較佳為純化合物，其具有指定變數n之值，對n較佳相同之R基等於2,3或4。

特佳的是，在式I或Ia中，變數n採用值1。

在此方面，亦可述及，不僅對於化學上不同R基而且在相同R基之最後較佳情況下，所得式I之化合物可由定位異構物之混合物組成。此係由以下實例(參照"B)正丁二醇之轉化")舉例說明。

熟悉此技藝者已知供製備無金屬酞菁之所有溶劑可為惰性溶劑，但其具有沸點為至少120°C(在標準壓力下)。

根據本發明方法所用之溶劑係選自乙二醇、二乙二醇、丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、上述二醇類之單與二(C₁-C₄-烷基)醚、2-[二(C₁-C₄-烷基)胺

基]乙醇及3-[二(C₁-C₄-烷基)胺基]丙醇。上述二醇類之單與二(C₁-C₄-烷基)醚及2-[二(C₁-C₄-烷基)胺基]乙醇及3-[二(C₁-C₄-烷基)胺基]丙醇之適當C₁-C₄-烷基為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基或第三丁基。在單與二醚之情況下，烷基通常為甲基或正丁基，在胺基醇之情況下，通常為甲基。最好使用上述二醇與3-[二(C₁-C₄-烷基)胺基]丙醇之單醚。

此外，當自上述基選擇特定溶劑時，具有沸點為至少120°C之規定自然可看到。

特佳為提供正丁二醇及3-二甲基胺基丙醇。

較佳使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉及碳酸鉀，特佳為氫氧化鈉及碳酸鉀之鹼金屬氫氧化物或鹼金屬碳酸鹽。

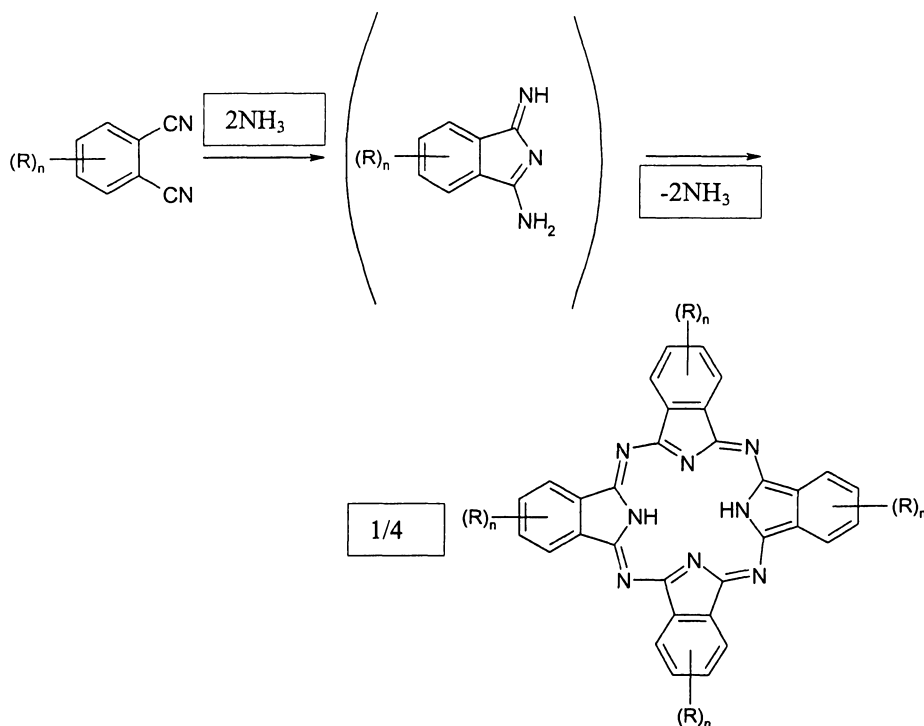
上述鹼之一通常根據本發明方法加入；然而，亦可使用二種以上鹼之混合物。

鹼或鹼混合物之比例，以式Ia之化合物之莫耳數計，通常為0.5至10莫耳%，較佳為1至6莫耳%。

根據本發明之轉化通常在具有對應攪拌裝置及視需要改良交互混合之內部配件如擋板之標準反應器內實施。

氮通常在恆定體積流速下導入在反應器底部之反應混合物內。在此方面，每單元時間計量之氮量可使用傳統方法，例如，藉收集於稀釋醋酸內及後續滴定校正。

氮量以式Ia之化合物之莫耳數計，較佳為至少二莫耳當量，因為假定氮根據以下化學等式以催化方式作用：



導入氨之時間通常為若干小時。在此方面，由申請人在實驗室規模上實施之試驗可作為資訊幫助。例如，在500毫升具有踏板式攪拌器之圓底燒瓶及在具有盤狀混合器與擋板之2升反應器內，在全部導入時間為9小時(在加熱相期間2小時及在最後溫度下7小時)後，可達成最低量二莫耳當量氨，氣體之導入係使用浸泡管在燒瓶或反應器之底部實施。

反應溫度通常為140與170°C之間，對特定惰性溶劑之最適合反應溫度可由熟悉此技藝者以簡單方式藉例行初步實驗決定。例如，在申請人用溶劑3-二甲基氨基丙醇及正丁二醇之實驗中，最高產率係分別在反應溫度為約150與160°C下測定。

式Ia之化合物(莫耳數)對惰性溶劑(體積)之比通常約二莫耳至1升；然而，在各個情況下，其可在此值以上及此值

以下。

【實施方式】

實例：

1(4),8(11),15(18),22(25)-四(3-甲基哌啶基)酞菁之製備：

A)3-二甲基胺基丙醇之轉化

225.3克(1.00莫耳)3-(3-甲基哌啶基)酞二腈在周圍溫度下以攪拌方式(150轉數/分鐘)導入500毫升3-二甲基胺基丙醇於2升法蘭燒瓶內。隨後加入4.85克(0.035莫耳；3.5莫耳%)碳酸鉀。全部34.1克(2.00莫耳)氮藉由具有體積流速為約83毫升/分鐘之浸泡管以氣體形式導入反應混合物內歷9小時(在加熱相期間2小時及在反應相期間7小時)，反應混合物加熱至最後溫度為150°C並保持在此溫度15小時。其後，黑色反應溶液冷卻至50°C而1000毫升甲醇在2小時內攪拌加入其中，以完全沉澱冷卻時所產生之固體。懸浮液在50°C下攪拌另外一小時，然後冷卻至周圍溫度並在吸力過濾器上過濾。濾餅首先用800毫升甲醇，然後用1000毫升水洗滌，最後拉住乾燥。

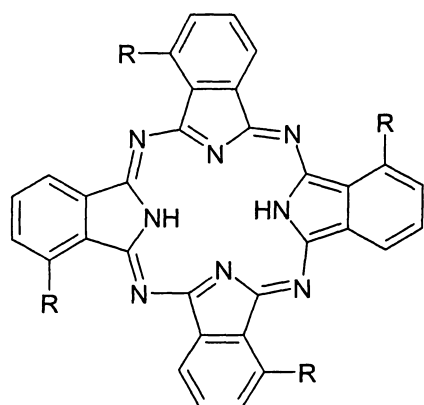
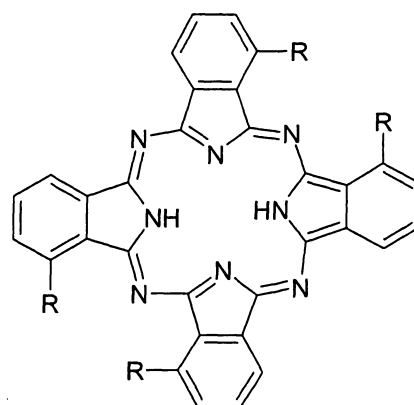
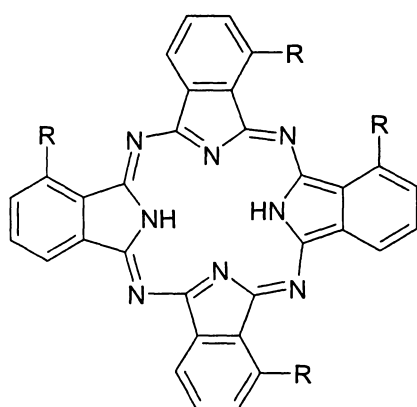
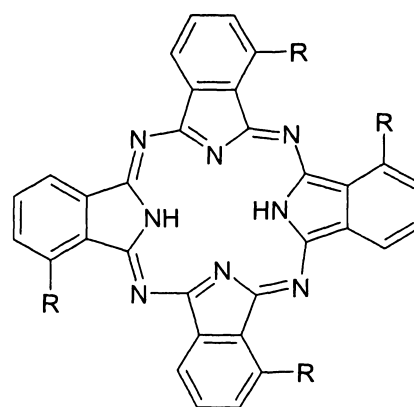
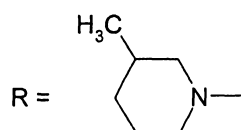
在60°C真空下乾燥後，可得產率為170.4克(以純物質計，理論上70%)之黑色粉末。

自3-二甲基胺基丙醇再結晶3次及自正丁二醇再結晶1次之樣品以分析方式實際上為純粹。元素分析產生：

C ₅₆ H ₆₂ N ₁₂	計算值	C 74.47%	H 6.93%	N 18.61%
(903.2克/莫耳)	實測值	C 74.8%	H 6.9%	N 18.2%

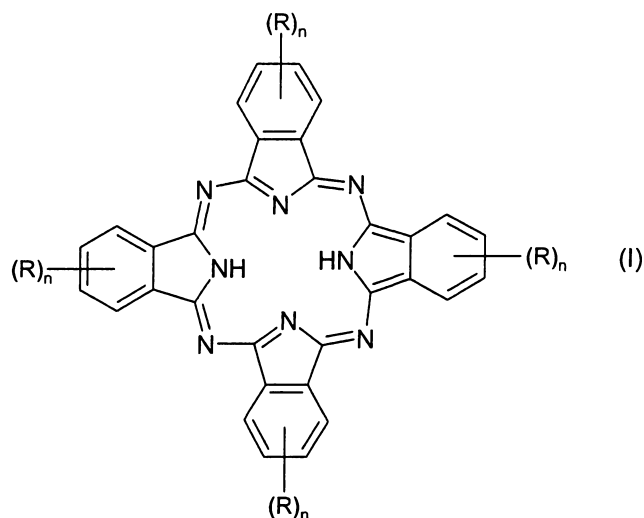
B)正丁二醇之轉化

使用正丁二醇代替3-二甲基氨基丙醇作為惰性溶劑供轉化及160℃用作最後溫度(比較於根據A之實驗程序具有未改變剩餘參數)並提供所欲產物之可比較產率及純度,其(亦根據A)作為具有以下結構之不同定位異構物之混合物存在:

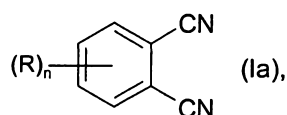
 C_{4h}  D_{2h}  C_{2v}  C_s

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備式I之無金屬酞菁之方法，



其係在氮存在下於具有沸點為至少 120°C (在標準壓力下) 之惰性溶劑內轉化式 Ia 之鄰位酞二腈，

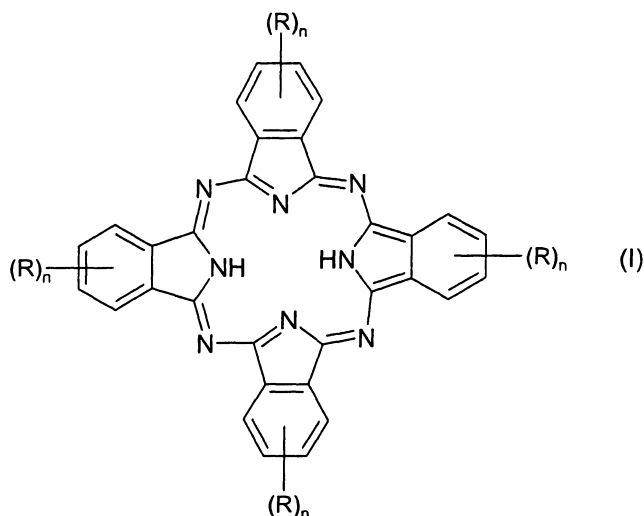


其中，在式 I 或 Ia 中，變數 n 可採用 1, 2, 3 或 4 之值而 R 基表示 5 或 6 員飽和含氮雜環，視需要經一或二個 C₁-C₈-烷基取代，其係藉由環氮原子鍵合至苯環且其仍可包含一或二個附加氮原子或附加氧或硫原子，其包括在鹼金屬氮氧化物或鹼金屬碳酸鹽存在下實施轉化。

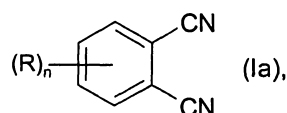
六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種製備式I之無金屬酞菁之方法，



其係在氨存在下於具有沸點為至少 120°C (在標準壓力下) 之惰性溶劑內轉化式 Ia 之鄰位酞二腈，



其中，在式 I 或 Ia 中，變數 n 可採用 1, 2, 3 或 4 之值而 R 基表示 5 或 6 員飽和含氮雜環，視需要經一或二個 C₁-C₈-烷基取代，其係藉由環氮原子鍵合至苯環且其仍可包含一或二個附加氮原子或附加氧或硫原子，其包括在鹼金屬氫氧化物或鹼金屬碳酸鹽存在下實施轉化。

2. 如請求項 1 之方法，其中惰性溶劑係選自乙二醇、二乙二醇、丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、上述二醇類之單與二(C₁-C₄-烷基)醚、2-[二(C₁-C₄-烷基)胺基]乙醇及 3-[二(C₁-C₄-烷基)胺基]丙醇所

組成之群。

3. 如請求項1或2之方法，其中3-二甲基胺基丙醇或正丁二醇用作惰性溶劑。
4. 如請求項1或2之方法，其中氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉或碳酸鉀用作鹼金屬氫氧化物或鹼金屬碳酸鹽。
5. 如請求項1或2之方法，其中式I及Ia中n採用值1。
6. 如請求項1或2之方法，其中R基表示6員飽和含氮雜環，經一或二個C₁-C₄-烷基取代，其係藉由環氮原子鍵合至苯環且其仍可包含一個附加氮原子。
7. 如請求項1或2之方法，其中R基表示哌啶或哌啶環，經一或二個C₁-C₄-烷基取代，其係藉由環氮原子或二個環氮原子之一鍵合至苯環。

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：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：