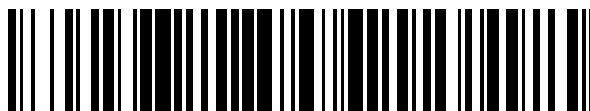


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 886**

51 Int. Cl.:
C07D 401/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07857213 .8**
- 96 Fecha de presentación: **14.11.2007**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2084150**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.08.2009**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de N-alilaminas terciarias estéricamente impedidas**

30 Prioridad:
23.11.2006 EP 06124615

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.10.2012

73 Titular/es:
**BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:
SALA, Massimiliano

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 388 886 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Procedimiento para la preparación de N-alilaminas terciarias estéricamente impedidas

5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de N-alilaminas terciarias estéricamente impedidas que son adecuadas para estabilizar materiales orgánicos frente a la degradación oxidativa, térmica o inducida por la luz.

Los foto-estabilizantes a base de aminas estéricamente impedidas que están N-alil-sustituídas se preparan a partir de las correspondientes aminas secundarias estéricamente impedidas por alquilación con haluros de alilo en presencia de bases a elevada temperatura.

10 B. Walchuk et al. describen en Polymer Preprints, American Chemical Society, US, Vol. 39, no. 1, Marzo 1998 (1998-03; XP001128750) en las páginas 296-297 iniciadores para polimerizaciones por radicales libres "vivos" mediadas por nitróxido, preparados por Transposiciones de Meisenheimer de N-óxidos de alil 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

Y. Masuyama et al. describen en Chemistry Letters, 1995 (XP009084454), en las páginas 1121-1122, la aminación alílica catalizada con paladio de alcoholes alílicos con cloruro de estaño(II) y trietilamina.

15 G. Bitsi et al. describen en Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 373 (1989; XP002435423), en las páginas 343-352, la síntesis de aminas cíclicas N-alquiladas a partir de una amina cíclica y un alcohol o por vía de la condensación entre un diol y una amina primaria.

La US-A-4.014.887 describen piperidin-4-oles sustituidos.

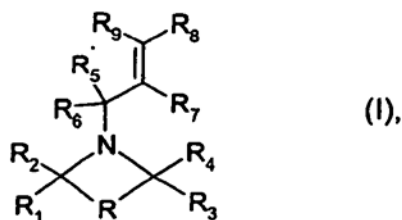
La US-A-4.141.883 describe la estabilización de polímeros sintéticos mediante derivados de 4-piperidinol penta- o hexa-sustituidos.

20 El coste de los haluros de alilo está incrementando de manera constante y tiene un alto impacto sobre el coste de producción de estos estabilizantes N-alílicos. Otro inconveniente de utilizar haluros de alilo es el hecho de que está vía de síntesis genera sales como productos secundarios que son críticos medioambientalmente y que han de ser eliminados.

25 Por tanto, es altamente deseable un procedimiento libre de haluro para la preparación de N-alilaminas terciarias estéricamente impedidas a partir de las correspondientes aminas secundarias estéricamente impedidas.

Se ha comprobado ahora que se pueden hacer reaccionar aminas estéricamente impedidas con alcoholes alílicos en presencia de un catalizador y dióxido de carbono como activador para formar las N-alilaminas estéricamente impedidas deseadas.

30 Por tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de compuestos de fórmula I

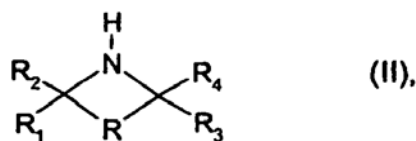


en donde el grupo de enlace R forma, junto con los átomos de carbono a los que está directamente conectado y el átomo de nitrógeno, una estructura de anillo cíclica de 5, 6 o 7 miembros,

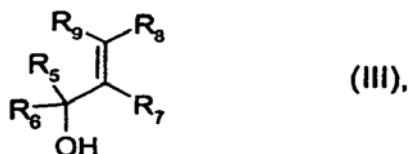
35 R₁, R₂, R₃ y R₄, independientemente entre sí, son alquilo C₁-C₈ o hidroxialquilo C₁-C₅, o bien R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están enlazados son cicloalquilo C₅-C₁₂, o bien R₃ y R₄ junto con el átomo de carbono al que están enlazados son cicloalquilo C₅-C₁₂,

R₅, R₆, R₇, R₈ y R₉, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, arilo C₅-C₁₂ insustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o halógeno; haloalquilo C₁-C₄, ciano, nitro, halógeno o -COOR₁₀; y R₇ y R₈ juntos pueden también formar un enlace químico,

40 R₁₀ es alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₁₂, fenilalquilo C₇-C₈ o fenilo, cuyo procedimiento comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula II



en donde R, R₁, R₂, R₃ y R₄ se definen como anteriormente, con un compuesto de fórmula III



5 en donde R₄, R₆, R₇, R₈ y R₉ se definen como anteriormente, en presencia de un catalizador de paladio que contiene ligandos fosfina.

Alquilo que tiene hasta 12 átomos de carbono es un radical ramificado o sin ramificar, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-etilbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 1,1,3-trimetilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo, dodecilo o 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo.

10 Hidroxialquilo que tiene hasta 5 átomos de carbono es un radical ramificado o sin ramificar que contiene preferentemente de 1 a 3, en particular 1 o 2 grupos hidroxilo, tales como, por ejemplo, 1-hidroximetilo, 1-hidroxietilo, 1-hidroxipropilo, 1-hidroxibutilo, 1-hidroxibutilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 2-hidroxibutilo, 2-hidroxibutilo, 2-hidroxipropilo o 3-hidroxibutilo.

15 Cicloalquilo C₅-C₁₂ es, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo, ciclodecilo, cicloundecilo o ciclododecilo.

Alquenilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono es un radical ramificado o sin ramificar tal como, por ejemplo, vinilo, propenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-2,4-pentadienilo, 3-metil-2-butenilo o n-2-octenilo.

Arilo representa un grupo que obedece a la norma Debye-Hueckel; preferidos como arilo C₅-C₁₂ son fenilo y naftilo.

20 Halógeno es, por ejemplo, flúor, cloro, bromo o yodo.

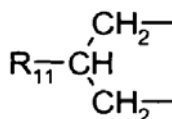
Fenilalquilo C₇-C₉, por ejemplo, bencilo, α-metilbencilo, α,α-dimetilbencilo o 2-feniletilo. Tienen preferencia bencilo y α,α-dimetilbencilo.

Alcoxi que tiene hasta 4 átomos de carbono es un radical ramificado o sin ramificar, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butoxi o isobutoxi.

25 De interés es un procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula I en donde R₁, R₂, R₃ y R₄ son metilo.

También es de interés un procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula I en donde R₅, R₆, R₇, R₈ y R₉ son hidrógeno.

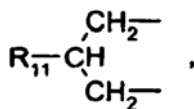
De muy especial interés es un procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula I en donde R es



30 y

R₁₁ es nitrógeno que está unido al anillo triazina.

Preferido es un procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula I, en donde R es



R₁, R₂, R₃ y R₄ son metilo,
R₅, R₆, R₇, R₈ y R₉ son hidrógeno, y
R₁₁ es nitrógeno que está unido al anillo triazina.

- 5 También es preferido un procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula I, en donde los compuestos de fórmula I son parte de foto-estabilizantes a base de aminas monoméricas, oligoméricas o poliméricas estéricamente impedidas.

10 Con preferencia, el compuesto de fórmula III se emplea en una cantidad que va desde equimolar a un exceso de 100 veces la equimolar, por ejemplo un exceso de 1 a 50 veces, preferentemente, un exceso de 1 a 20 veces, habitualmente un exceso de 1 a 4 veces, con respecto a cada unidad de la amina secundaria estéricamente impedida de fórmula II.

Con preferencia, el catalizador se emplea en el procedimiento para la preparación de los compuestos de fórmula I en una cantidad de 0,01 a 30 moles%, preferentemente de 0,01 a 20 moles%, habitualmente de 0,1 a 10 moles%, con respecto a cada unidad de la amina secundaria estéricamente impedida de fórmula II.

- 15 Ejemplos de fosfinas son los compuestos de fórmula IV



20 en donde Q es el mismo o diferente y es, por ejemplo, alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y/o arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, siendo ejemplos de los mismos los grupos metilo, butilo, ciclohexilo, fenilo, toliilo. Con preferencia, al menos uno de ellos es arilo y con suma preferencia el ligando es triarilo.

Ejemplos de ligandos adecuados que tienen la estructura antes mencionada son los siguientes: trimetilfosfina, triciclohexilfosfina, tris(m-sulfonatofenil)fosfina (TPPTS), trifenilfosfina, 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftaleno (BINAP). El ligando preferido es trifenilfosfina.

- 25 Con preferencia, la cantidad del ligando es de 1 a 10 moles por átomo del metal. Una relación ligando/átomo de metal especialmente preferida es de 2 a 6.

De especial interés es un procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula I en donde el catalizador es paladio (tetraquitrifenilfosfina).

El procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula I puede comprender adicionalmente un disolvente y/o una base.

- 30 Disolventes útiles para el presente procedimiento son, por ejemplo, hidrocarburos saturados y aromáticos, cetonas, ésteres, agua o alcoholes o mezclas de los anteriores. Con preferencia, el disolvente puede ser el compuesto de fórmula III (alcohol alílico). Ejemplos de disolventes orgánicos especialmente preferidos son tolueno, xileno, acetona, metanol o acetato de etilo.

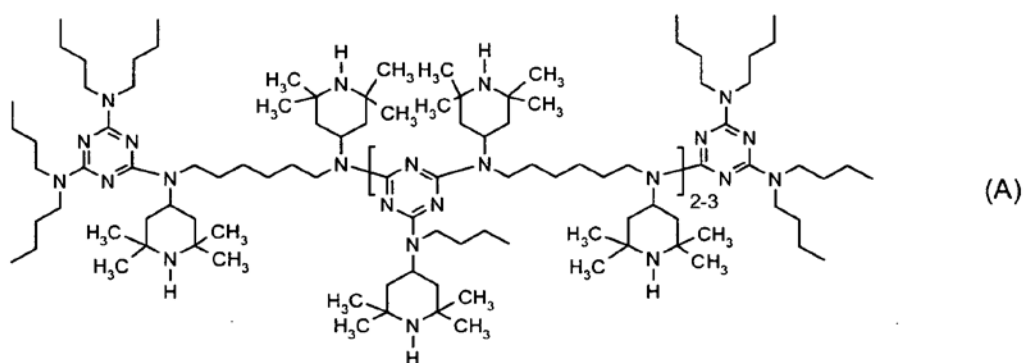
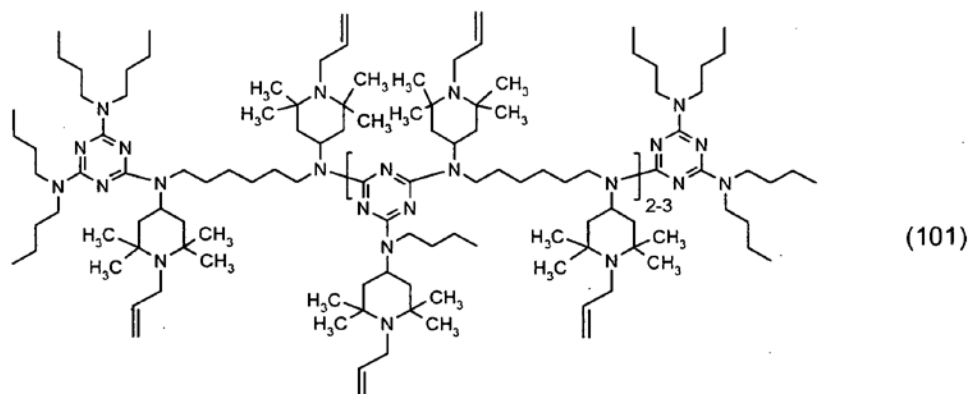
- 35 Las bases son de naturaleza inorgánica u orgánica. Bases de especial interés son, por ejemplo, carbonato sódico, carbonato potásico, hidróxido sódico, trietilamina o piridina.

La temperatura de reacción en el presente procedimiento para la preparación de los compuestos de fórmula I está comprendida, por ejemplo, entre 10 y 180° C, con preferencia entre 20 y 140° C, y las presiones son de 1 a 30 atmósferas absolutas, con preferencia de 1 a 15 atmósferas absolutas.

- 40 De muy especial interés es también un procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula I en donde está presente adicionalmente dióxido de carbono u otro gas inerte o una mezcla de los mismos. Ejemplos de gases inertes son, por ejemplo, nitrógeno o argón. Con preferencia, se emplean mezclas de gases inertes que comprenden dióxido de carbono y nitrógeno.

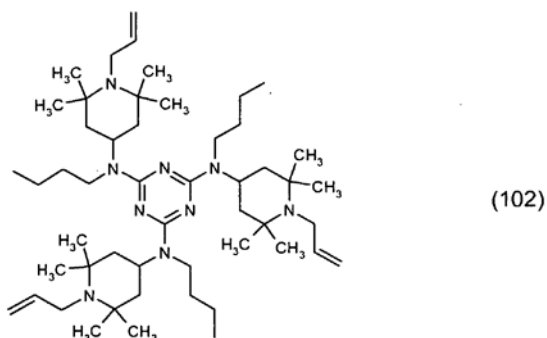
Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención. Las partes o porcentajes son en peso.

Ejemplo 1: Preparación del compuesto 101 a partir del Compuesto A.



- 5 En un matraz de fondo redondo equipado con agitador mecánico, condensador y balón de caucho que contiene CO₂, se añaden 7,0 g (Mw 3889, 23,27 mmol de unidades piperidina) del compuesto A [preparado de acuerdo con el ejemplo 1 de US 6.117.995], 2,7 g (46,9 mmol) de alcohol alílico, 0,46 g (0,4 mmol) de paladio (tetraquistrifenilfosfina) y 2,37 g (22,8 mmol) de trietilamina a 25 ml de tolueno. La mezcla se agita durante 22 horas a 50° C. Entonces, la mezcla de reacción en bruto se analiza mediante ¹H-NMR para revelar que el 47% de los grupos N-H de unidades 2,2,6,6-tetrametilpiperidínicas del compuesto A se convierten al correspondiente N-alilo formando así también el compuesto 101.
- 10

Ejemplo 2: Preparación del compuesto 102



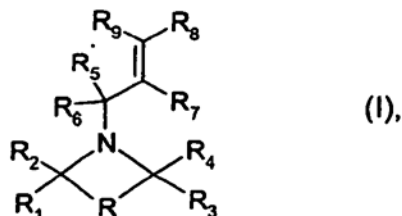
- 15 En un autoclave equipado con agitador mecánico se añaden 7,12 g (10,0 mmol) de 2,4,6-tris(N-n-butil-N-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-1,3,5-triazina, 3,45 g (60 mmol) de alcohol alílico, 0,57 g (0,5 mmol) de paladio (tetraquistrifenilfosfina) a 30 ml de acetona. Entonces, la atmósfera se satura con CO₂ y la mezcla de reacción se mantiene bajo vigorosa agitación durante 60 horas a 30° C. Entonces, la mezcla de reacción en bruto se analiza mediante ¹H-NMR para revelar que el 70% de los grupos N-H de la unidad 2,2,6,6-tetrametilpiperidínicas de 2,4,6-tris(N-n-butil-N-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-1,3,5-triazina se convierten al correspondiente N-alilo formando así también el compuesto 102.

- 20 Ejemplo 3: Preparación del compuesto 102 (véase la fórmula en el ejemplo 2)

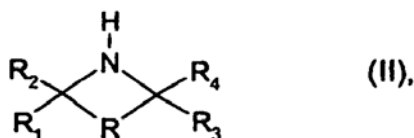
5 En un autoclave equipado con agitador mecánico se añade 5,00 g (7,0 mmol) de 2,4,6-tris(N-n-butil-N-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-1,3,5-triazina y 4,89 g (84,2 mmol) de alcohol alílico a 25 ml de tolueno. A la solución mantenida bajo una atmósfera de nitrógeno se añaden sucesivamente 0,16 g (0,7 mmol) de acetato de paladio y 0,37 g (1,4 mmol) de trifenilfosfina. La mezcla de reacción se deja reaccionar bajo agitación vigorosa durante 16 horas a 80° C. Entonces, la mezcla de reacción en bruto se analiza mediante ¹H-NMR para revelar que el 19% de los grupos N-H de la unidad 2,2,6,6-tetrametilpiperidínica de 2,4,6-tris(N-n-butil-N-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-1,3,5-triazina se convierten al correspondiente N-alilo formando así también el compuesto 102.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula I

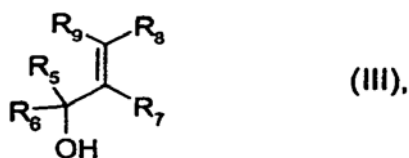


- 5 en donde el grupo de enlace R forma, junto con los átomos de carbono a los que está directamente conectado y el átomo de nitrógeno, una estructura de anillo cíclica de 5, 6 o 7 miembros,
 R₁, R₂, R₃ y R₄, independientemente entre sí, son alquilo C₁-C₈ o hidroxialquilo C₁-C₅, o bien R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al que están enlazados son cicloalquilo C₅-C₁₂, o bien R₃ y R₄ junto con el átomo de carbono al que están enlazados son cicloalquilo C₅-C₁₂,
 10 R₅, R₆, R₇, R₈ y R₉, independientemente entre sí, son hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, arilo C₅-C₁₂ insustituido o sustituido con alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o halógeno; haloalquilo C₁-C₄, ciano, nitro, halógeno o -COOR₁₀; y R₇ y R₈ juntos pueden también formar un enlace químico,
 R₁₀ es alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₁₂, fenilalquilo C₇-C₈ o fenilo,
 cuyo procedimiento comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula II



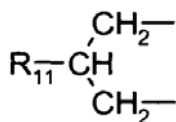
15

en donde R, R₁, R₂, R₃ y R₄ se definen como anteriormente, con un compuesto de fórmula III



en donde R₄, R₆, R₇, R₈ y R₉ se definen como anteriormente, en presencia de un catalizador de paladio que contiene ligandos fosfina.

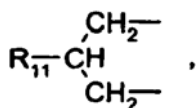
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde R₁, R₂, R₃ y R₄ son metilo.
 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde R₅, R₆, R₇, R₈ y R₉ son hidrógeno.
 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde R es



y

- 25 R₁₁ es nitrógeno que está unido al anillo triazina.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde R es



R₁, R₂, R₃ y R₄ son metilo,
R₅, R₆, R₇, R₈ y R₉ son hidrógeno, y
R₁₁ es nitrógeno que está unido al anillo triazina.

- 5 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde los compuestos de fórmula I son parte de foto-estabilizantes a base de aminas monoméricas, oligoméricas o poliméricas estéricamente impedidas.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el compuesto de fórmula III se emplea en una cantidad que va desde equimolar hasta un exceso de 100 veces con respecto a cada unidad de amina secundaria estéricamente impedida de fórmula II.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el catalizador es paladio (tetraquistrifenilfosfina).
- 10 9. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el catalizador se emplea en una cantidad de 0,01 a 30 moles% con respecto a cada unidad de amina secundaria estéricamente impedida de fórmula II.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde está presente además un disolvente.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde está presente además una base.
- 15 12. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde está presente además dióxido de carbono u otro gas inerte o una mezcla de los mismos.