

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成19年3月1日(2007.3.1)

【公表番号】特表2002-534409(P2002-534409A)

【公表日】平成14年10月15日(2002.10.15)

【出願番号】特願2000-592259(P2000-592259)

【国際特許分類】

**C 0 7 C 291/04 (2006.01)**

**C 0 7 D 211/94 (2006.01)**

**C 0 7 F 9/40 (2006.01)**

**C 0 8 G 73/02 (2006.01)**

【F I】

C 0 7 C 291/04

C 0 7 D 211/94

C 0 7 F 9/40 C

C 0 8 G 73/02

【手続補正書】

【提出日】平成18年12月22日(2006.12.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記a)~c)の段階を実施することを特徴とする、対応する第二アミンから第二アミンN-オキシドラジカル(ニトロキシドラジカル)を製造する方法:

a) 第二アミンを水に不混和性の有機溶媒を用いて溶解した後、水を添加し、

b) 得られた二相媒体の水性相中に、過酸/第二アミンのモル比が約1.5~2.5となる量の脂肪族過酸と、pHを4~12の範囲にするのに十分な量の塩基性水溶液とを激しく攪拌しながら同時に添加して第二アミンを完全に変換させ、

c) 沈降分離によって有機相を回収し、有機溶媒を減圧蒸発させてニトロキシドを単離する。

【請求項2】

過酸/第二アミンのモル比を約1.5~2の範囲にする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

二相媒体の水性相のpHを5~9の範囲にする請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

温度を-5~+30にする請求項1~3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

有機溶媒を脂肪族または脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、塩素化炭化水素および脂肪酸エステルの中から選択する請求項1~4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

脂肪族炭化水素がペンタン、ヘキサンまたはヘプタンであり、塩素化炭化水素が塩化メチレンまたは1,2-ジクロロエタンであり、脂肪酸エステルがエチルアセテートまたはエチルプロピオネートである請求項5に記載の方法。

【請求項7】

脂肪族過酸が過酢酸、ペルプロピオン酸またはペルブタン酸である請求項1に記載の方

法。

【請求項 8】

塩基性水溶液がアルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩または炭酸水素塩の水溶液である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

アルカリ金属の炭酸塩または炭酸水素塩が  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{KHCO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  または  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  である請求項 8 に記載の方法。

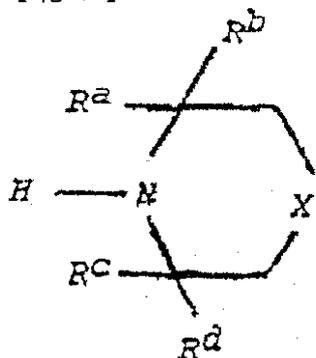
【請求項 10】

第二アミンが下記の化合物の中から選択される請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法：

(以下の式では  $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$  および  $R^d$  は 1 ~ 10 個の炭素原子を含む直鎖または分岐したアルキル基を表し、互いに同一でも異なってもよく、また、 $R^a$  と  $R^b$  に属する炭素原子または  $R^c$  と  $R^d$  に属する炭素原子が 3 ~ 10 個の炭素原子を有するシクロアルキル基またはスピラン基、コレスタン基またはアンドロスタン基を形成してもよい)

化学式 (I) の化合物：

【化 1】

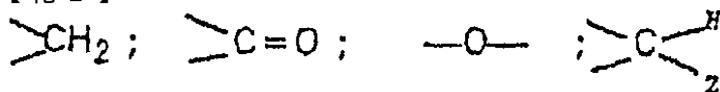


(I)

[ここで、

X は下記の基：

【化 2】



の中から選択される二価の基 (ここで、Z は  $-\text{CN}$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{N}=\text{C}(\text{R})_2$  から選択される一価基)、

R は水素原子、1 ~ 10 個の炭素原子を有する直鎖または分岐したアルキル基、ベンジル基、フェニル基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}^1$ ；

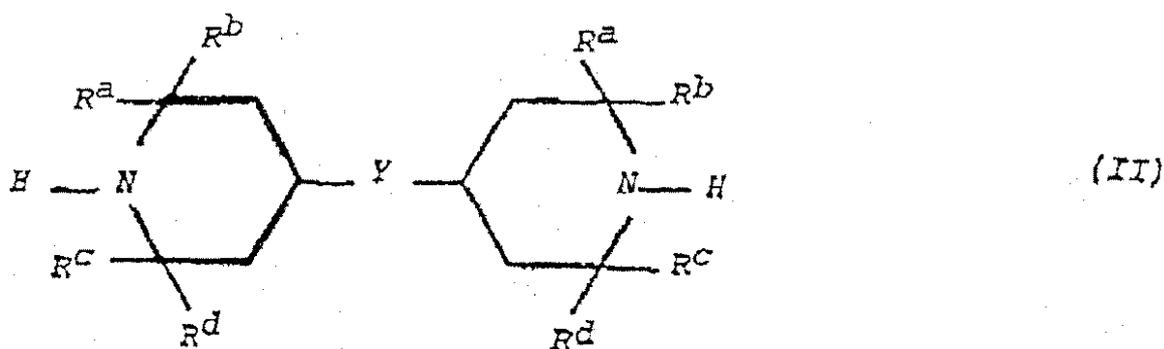
【化 3】



(ここで  $\text{R}^1$  は R と同じ意味を有する) を表す]：

化学式 (II) の化合物：

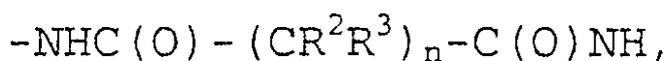
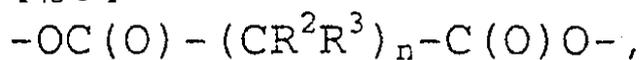
【化 4】



(ここで、

Yは下記の群：

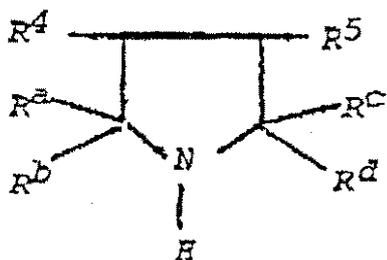
【化5】



の中から選択され、互いに同一でも異なってもよく、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は水素原子または1～10個の炭素原子を有する直鎖または分岐したアルキル基を表し、 $n$ は0～20の整数を表す)；

化学式(III)の化合物：

【化6】



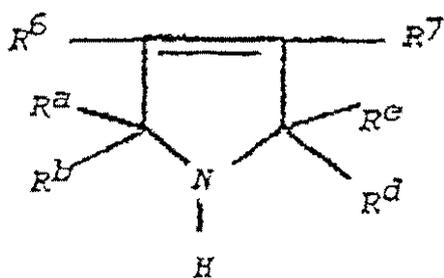
(ここで、

$\text{R}^4$ は水素原子または1～10個の炭素原子を含む直鎖または分岐したアルキル基を表し、

$\text{R}^5$ は水素原子、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ または $-\text{CHO}$ を表す)

化学式(IV)の化合物：

【化7】



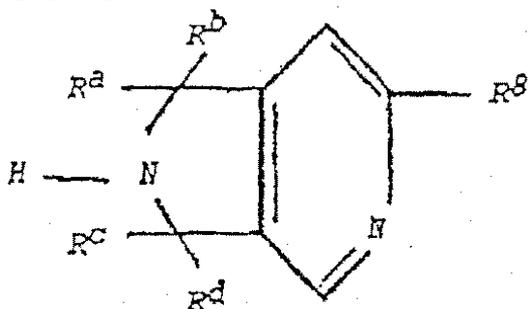
(IV)

(ここで、

R<sup>6</sup>はR<sup>4</sup>と同じ意味を有し、R<sup>7</sup>はR<sup>5</sup>と同じ意味を有す)

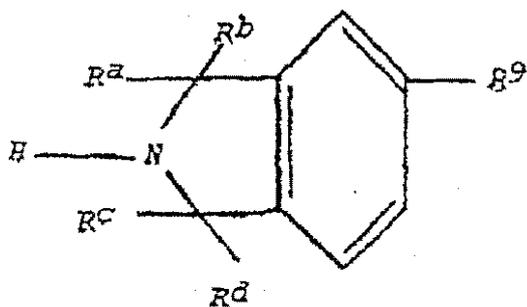
化学式(V)の1,1,3,3-テトラメチルピロロピリジンおよび化学式(VI)の1,1,3,3-テトラメチル-2,3-ジヒドロイソインドール:

【化8】



(V)

【化9】



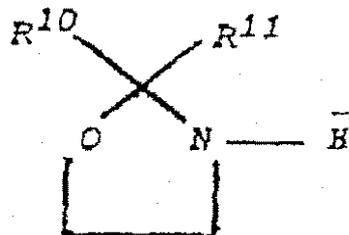
(VI)

(ここで、

R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は水素原子または1~10個の炭素原子を有する直鎖または分岐したアルキル基を表す)

化学式(VII)の化合物:

【化10】



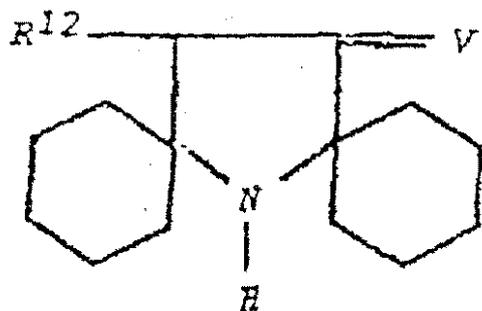
(VII)

(ここで、

R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>は1~20個の炭素原子を含む直鎖または分岐したアルキル基、またはカルボキシアルキル基-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CO<sub>2</sub>Hを表し(m=1~20)、互いに同一でも異なってもよい)

化学式(VIII)の化合物:

【化11】



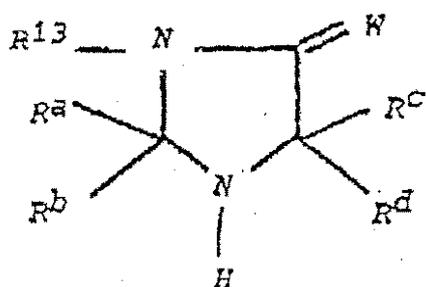
(VIII)

(ここで、

$R^{12}$ は水素原子、1~20個の炭素原子を有する直鎖または分岐したアルキル基または  
-C(O)NH<sub>2</sub>基を表し、V = 0 ; S、NHである)

化学式 (IX) の化合物:

【化12】



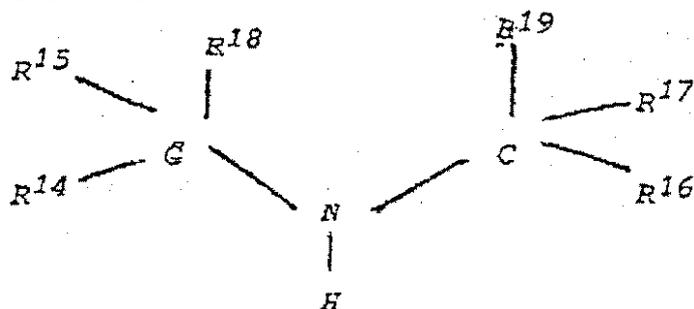
(IX)

(ここで、

$R^{13}$ は $R^{12}$ と同じ意味を有し、Wは式(VIII)のVと同じ意味を有する)

化学式 (X) の化合物:

【化13】



(X)

(ここで、

$R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ および $R^{19}$ は1~20個の炭素原子を含む直鎖または分岐したアルキル基、少なくとも3個の炭素原子を含むシクロアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表し、互いに同一でも異なってもよく、或いは $R^{14}$ と $R^{15}$ または $R^{16}$ と $R^{17}$ がこれらに属する炭素原子で3~10個の炭素原子を有するシクロアルキル基を形成することもできる)

1, 2, 3, 6 - テトラヒドロ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピリジン;

3, 3 - ジメチル - 1 - オキサ - 4 - アザスピロ[4.5]デカン;

2, 3, 3, 5, 5 - ペンタメチルモルフォリン;

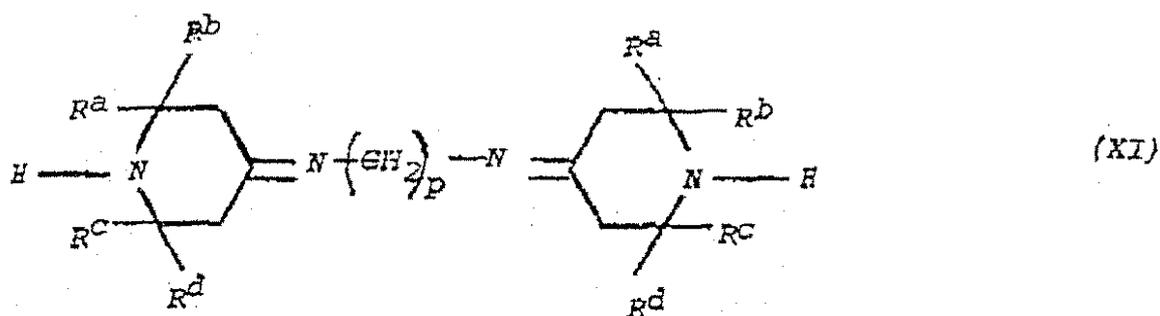
3, 3, 5, 5 - テトラメチル - 2 - メチレンモルフォリン;

N - (2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル - 4) - 蛭 - カプロラクタム;

4, 4' - ジメチルスピロ(5痾 - コレスタン - 3, 2' - オキサゾリジン);

化学式 (XI) の化合物:

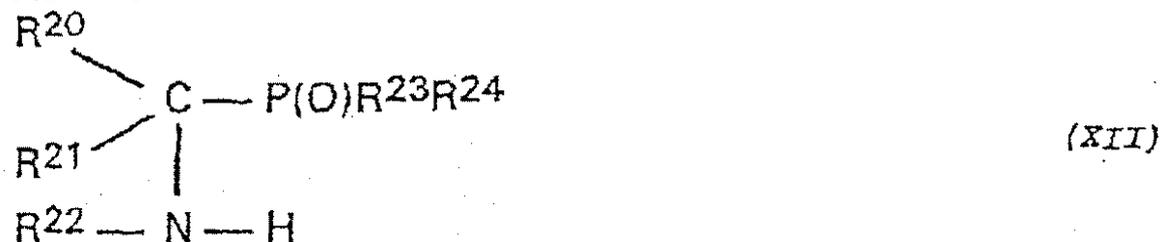
【化14】



(ここで、 $p = 0 \sim 20$ である)；

化学式 (XII) の化合物：

【化15】



(ここで、

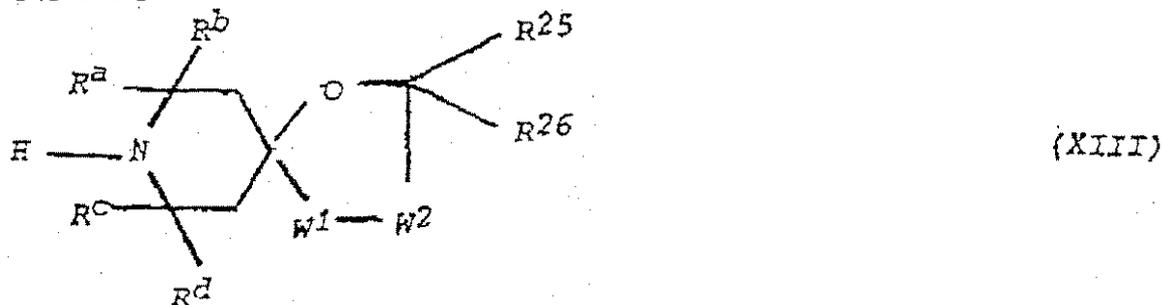
$R^{20}$  および  $R^{21}$  は水素原子、1 ~ 10 個の炭素原子を含む直鎖または分岐したアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表し、互いに同一でも異なってもよく、或いは、 $R^{20}$  と  $R^{21}$  が結合して基  $R^{20}$  と  $R^{21}$  に属する炭素原子を含めて 3 ~ 8 個の炭素原子を有する環を生成し、

$R^{22}$  は少なくとも 1 つの環を有していてもよい、1 ~ 30 個の炭素原子を有する直鎖または分岐した飽和または不飽和の炭化水素基を表し；

$R^{23}$  および  $R^{24}$  は水素原子、1 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖または分岐したアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、ペルフルオロアルキル基、アラルキル基、ジアルキル基またはジアリルアミノ基、アルキルアリールアミノ基またはチオアルキル基を表し、互いに同一でも異なってもよく、或いは、 $R^{23}$  および  $R^{24}$  が結合して燐原子を含む 2 ~ 4 個の炭素原子を有する環を生成してもよく、このヘテロ環は必要に応じて単数または複数の酸素、硫黄または窒素原子を含むことができる)、

化学式 (XIII) のオキサ - 1 - ジアザ - オキソ - スピロデカン：

【化16】



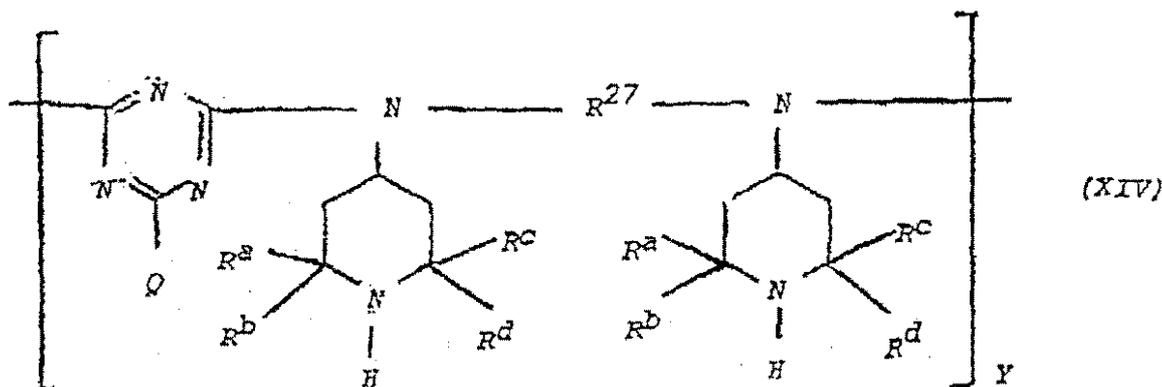
(ここで、

$W^1$  と  $W^2$  は互いに異なり、 $-C(O)-$  または  $-NH-$  を表し、

$R^{25}$  および  $R^{26}$  は水素原子、1 ~ 18 個の炭素原子を含む直鎖または分岐したアルキル基、フェニル基、ナフチル基、またはフェニルアルキル基を表し、互いに同一でも異なってもよく、また、 $R^{25}$  と  $R^{26}$  がこれらに属する炭素原子と共に 5 ~ 12 個の炭素原子を有するシクロアルキル基を形成するか、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル基を生成してもよい)；

一般式 (XIV) で表される第二ポリアミン:

【化 17】



[ここで、

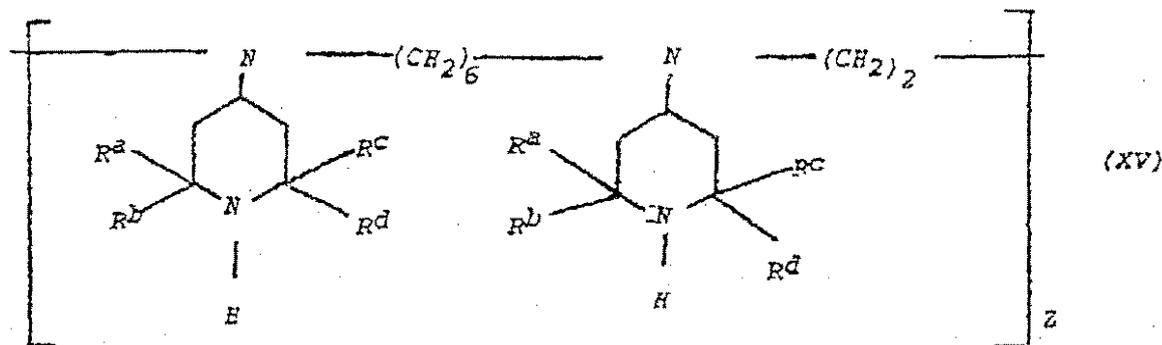
$y = 1 \sim 20$  であり、

$R^{27}$  は 2 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキレン基を表し、 $-O-$  または  $NR^{28}$  で中断されてもよく (ここで、 $R^{28}$  は水素原子、1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基を表す)、

$Q$  は基  $-OR^{29}$ 、 $-NHR^{30}$  または  $-NR^{30}R^{31}$  を表す (ここで、 $R^{29}$  は 1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキル基、 $C_3 - C_{12}$  アルコキシアルキル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基または 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジル基を表し、 $R^{30}$  と  $R^{31}$  は  $R^{29}$  と同じ意味を有し、また、 $R^{30}$  と  $R^{31}$  はこれらに属する窒素原子と共に 5 -、6 - または 7 - 員環のヘテロ環式基を形成してもよく、このヘテロ環式基は酸素原子を有していてもよい) ];

化学式 (XV) で表される第二ポリアミン:

【化 18】



(ここで、 $z = 1 \sim 200$  である)

【請求項 11】

第二アミンが下記の中から選択される請求項 10 に記載の方法:

- 1) 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン (化学式 (I) で  $X = -CH_2-$ 、 $R^a = R^b = R^c = R^d = -CH_3$ )、
- 2) 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン (化学式 (I) で  $X = >CHZ$ 、 $Z = OH$ 、 $R^a = R^b = R^c = R^d = -CH_3$ )、
- 3) 4 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン (化学式 (I) で  $X = -C(O)$ 、 $R^a = R^b = R^c = R^d = -CH_3$ )、
- 4) ビス - (2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン) セバケート (化学式 (II) で  $Y = -OC(O)(CH_2)_8C(O)O$ 、 $R^a = R^b = R^c = R^d = -CH_3$ )、
- 5) 2, 2, 3, 4, 5, 5 - ヘキサメチルピロリジン) セバケート (化学式 (III)  $R^4 = R^5 = -CH_3$ 、 $R^a = R^b = R^c = R^d = -CH_3$ )、
- 6) 2, 2, 4, 5, 5 - ペンタメチル - 3 - ピロリジニルカルボキサミド (化学式 (II

- 1) で  $R^4 = -CH_3$ 、 $R^5 = -C(O)NH_2$ 、 $R^a = R^b = R^c = R^d = -CH_3$  )、
- 7) 2, 2, 4, 5, 5 - ペンタメチル - 3 - ピロリニルカルボキサミド ( 化学式 ( I V ) ) で  $R^6 = -CH_3$ 、 $R^7 = -C(O)NH_2$ 、 $R^a = R^b = R^c = R^d = -CH_3$  )、
- 8) 化学式 ( X II ) のアミノホスフェートで、 $R^{20} = -H$ 、 $R^{21} = (CH_3)_3C -$ 、 $C_6H_{11} -$ 、 $(CH_3)_2CH -$ 、 $R^{22} = (CH_3)_3C -$ 、 $C_6H_{11} -$ 、 $R^{23} = R^{24} = C_2H_5O -$ 、イソプロポキシであるもの、特にジエチル 2, 2 - ジメチル - 1 - ( 1, 1 - ジメチルアミノ ) プロピルホスフェート (  $R^{20} = H$ 、 $R^{21} = R^{22} = (CH_3)_3C -$ 、 $R^{23} = R^{24} = C_2H_5O -$  )、
- 9) 2, 2, 7, 7, 9, 9 - ヘキサメチル - 1 - オキサ - 4, 8 - ジアザ - 3 - オキソスピロ - [ 4 . 5 ] デカン ( 化学式 ( X III ) ) で  $R^{25} = R^{26} = -CH_3$ 、 $W1 = -NH -$ 、 $W2 = -C(O) -$  )、
- 10) ヘキスト (Hoechst) 社によりホスタビン (Hostavin) N-20 (登録商標) の名称で市販の 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 3, 20 - ジアザ - 7 - オキサ - 21 - オキソ - ジスピロ [ 5 . 1 . 11 . 2 ] ヘンエイコサン ( 化学式 ( X III ) ) で  $R^{25}$  と  $R^{26}$  が  $-(CH_2)_{11}$  環を生成し、 $W1 = C(O) -$ 、 $W2 = -NH -$ 、 $R^a = R^b = R^c = R^d = -CH_3$  ) 。

## 【請求項 1 2】

請求項 1 1 に記載の方法を用いて対応する第二アミンから得られる第二アミン N - オキシドラジカル ( ニトロキシドラジカル ) 。

## 【請求項 1 3】

第二アミンがチバガイギー (Ciba-Geigy) 社によりチマソープ (Chimassorb) 944 (登録商標) の名称で市販の化学式 ( X I V ) のポリアミンで、 $R^{27} = -(CH_2)_6 -$ 、 $Q = NH - tC_8H_{17}$ 、 $R^a = R^b = R^c = R^d = -CH_3$  である請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載の方法を用いて得られる第二アミン N - オキシドラジカル ( ニトロキシドラジカル ) 。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0004】

そのため第二アミンをニトロキシドに酸化する他の方法が提案されている。

米国特許第 4, 665, 185 号に記載の環状第二アミンの酸化方法では、0 ~ 200 の温度で、不活性有機溶媒中で、周期表の基 I V B、V B、V I B、V I I B および V I I I の 1 つに属している金属の金属カルボニル ( $Mo(CO)_6$ )、金属オキシド ( $MoO_3$ )、金属アセチルアセトネートまたは金属アルコキシド ( $Ti(OiPr)_4$ ) の触媒量の存在下で、アミンを tert-ブチルヒドロペルオキシド等の有機ヒドロペルオキシドと反応させる。

この方法では反応時間が短くなるが、触媒回収の問題は依然として残る。生成物は精製しなければならず、排水処理もしなければならない。

米国特許第 5, 087, 752 号には触媒無しで第二アミンをジメチルジオキシラン ( D M D ) と反応させて第二アミンを酸化する他の方法が記載されている。

しかし、DMD は市販の物質ではなく、アセトンをオクソン (Oxone、登録商標) (これはモノペルオキシルスルフェートカリウムである) で酸化して得るか、カルー酸 ( $H_2SO_4$  /  $H_2SO_5$  混合物) で酸化して製造する必要がある。

この強力な酸化剤を用いることでニトロキシドが高収率で得られるが、この酸化剤は爆発性が高いため、製造が非常に不安定になり、工業的な使用には不向きである。

さらに、DMD を作るために塩基性媒体中でオクソン (Oxone、登録商標) を過剰に使用するため排水として大量の硫酸塩が生じる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

#### 実施例4

##### 本発明によるチマソープ(Chimassorb)944(登録商標)の酸化

実施例2に記載の装置で11.1gのチマソープ(Chimassorb)(登録商標)944を11.1gの $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ で溶解する。得られた溶液に50mlの水を添加し、二相媒体を攪拌し続ける。

23.4gの過酢酸(40重量%の酢酸溶液として)と、35重量%の $\text{K}_2\text{CO}_3$ 水溶液とを攪拌しながら室温で同時に20分に渡って導入する。この添加は水性相のpHが7~7.5に維持されるように行う。反応は $\text{CO}_2$ の発生にも関わらず発熱性である。

添加後、オレンジがかった赤色になった媒体を2次間攪拌下に放置する。攪拌を止め、15時間沈殿分離して相分離させる。有機相を回収し、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ を減圧蒸発させる。10.7gの常磁性の赤い固体が得られる。収率：91%。