



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월27일

(11) 등록번호 10-1454702

(24) 등록일자 2014년10월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 251/70 (2006.01) *C07D 403/14* (2006.01)
C07D 401/14 (2006.01) *C07D 211/94* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2008-7031543
- (22) 출원일자(국제) 2007년06월25일
 심사청구일자 2012년06월13일
- (85) 번역문제출일자 2008년12월26일
- (65) 공개번호 10-2009-0031523
- (43) 공개일자 2009년03월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/056301
- (87) 국제공개번호 WO 2008/003605
 국제공개일자 2008년01월10일
- (30) 우선권주장
 06116619.5 2006년07월05일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 07106899.3 2007년04월25일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
 DE000010008367 A
 EP0569334 A
 WO2001092228 A1
 WO2005005388 A1

- (73) 특허권자
 시바 홀딩 인코포레이티드
 스위스연방 4057 바슬 클리벡스트라세 141
- (72) 발명자
 바스바스 압델-이라
 스위스 체하-4055 바젤 헤징거슈트라세 30
 알비시 데이비드
 이탈리아 아이-44012 본데노(에프이) 29 비알레
 마테오티
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 백덕열

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 성선영

(54) 발명의 명칭 입체장애 니트록실 에테르의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 입체 장애 니트록실 라디칼을 카르보닐 화합물 및 히드로퍼옥사이드와 반응시키는 것에 의해 상응하는 입체장애 니트록실 라디칼로부터 입체장애 니트록실 에테르를 제조하는 신규 방법에 관한 것이다. 이 니트록실 에테르 형성은 상이한 출발 니트록실 라디칼로부터 실시할 수 있으며, 이것을 더 반응시켜 소망하는 화합물을 생성한다. 이 방법으로 제조한 화합물은 광, 산소 및/또는 열의 유해 효과로부터 중합체에 대한 안정화제로서 유용하다.

(72) 발명자

코르도바 로버트

미국 위스콘신 53705 매디슨 아파트먼트 416 사우
쓰 옐로우스톤 드라이브 301

디파지오 미카엘 피터

미국 앨러바마 36527 스페니시 포트 파인 런 8300

피셔 발터

스위스 체하-4153 라인아흐 포게젠슈트라세 77

코트롤라 죠셉 에이.

미국 앨러바마 36619 모빌 메도우 우드 드라이브
7490

노센티니 티지아노

이탈리아 아이-51100 피스토이아(피티) 비아 볼로
그네제 165/에이

로빈스 제임스

미국 앨러바마 36572 사츠마 차알스 브이. 스트리
트 609

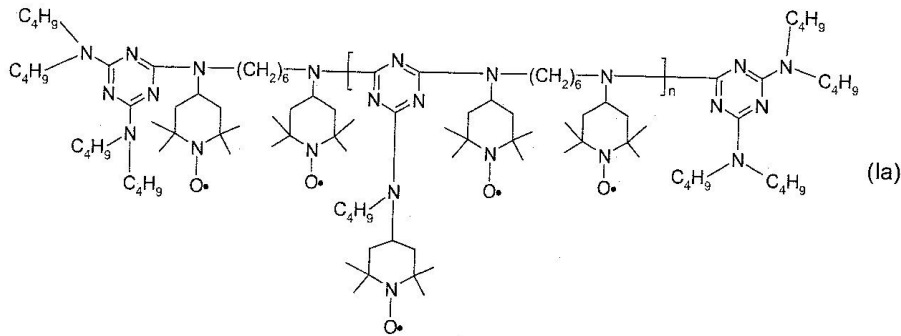
웨닝 카이-우베

스위스 체하-4104 오베르빌 비에넨슈트라세 6

특허청구의 범위

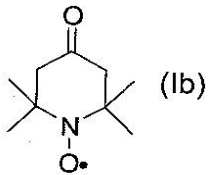
청구항 1

a) 화학식(Ia)

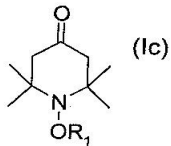


의 화합물을 금속 촉매 존재하에서 n-헥실알데히드, n-펜틸알데히드, n-부티르알데히드, n-프로필알데히드 또는 아세트알데히드 및 히드로퍼옥사이드와 반응시키는 단계; 또는

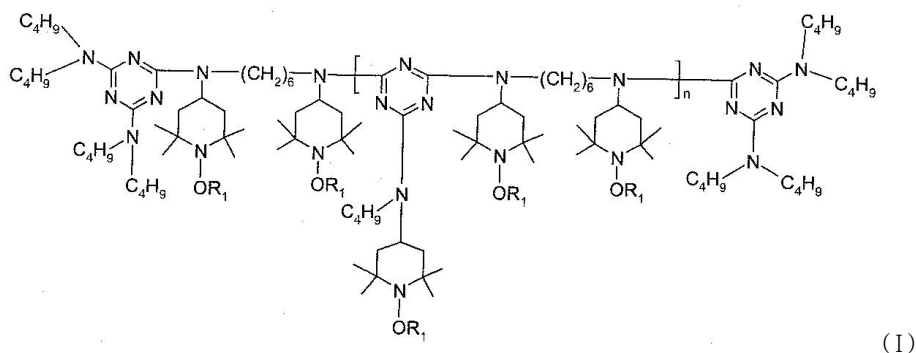
b1) 화학식(Ib)



의 화합물을 금속 촉매 존재하에서 n-헥실알데히드, n-펜틸알데히드, n-부티르알데히드, n-프로필알데히드 또는 아세트알데히드 또는 상술한 알데히드와 이들의 각 알코올의 혼합물 및 히드로퍼옥사이드와 반응시켜 화학식(Ic)



의 화합물을 얻으며, 이것을 다시 반응시켜 화학식(I)의 화합물을 형성하는 단계를 포함하는, 하기 화학식(I)의 입체장애 니트로실 에테르의 제조 방법:



(I)

식 중에서,

n은 1 내지 10의 수이고 또

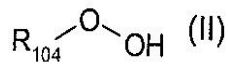
R₁은 C₁-C₅알킬임.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식(I) 중에서 R₁은 n-프로필이고 또 알데히드는 부티르알데히드인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 히드로퍼옥사이드는 화학식(III)



이고, 이때 R_{104} 는 수소, C_5 - C_{12} 시클로알킬, C_1 - C_{24} 알킬, 페닐 또는 1-4 알킬 C_1 - C_4 알킬 기에 의해 치환된 페닐인 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서, 히드로퍼옥사이드는 tert-부틸 히드로퍼옥사이드, 큐밀 히드로퍼옥사이드 또는 H_2O_2 인 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 금속 촉매는 산화 상태의 Ag, Mn, Fe, Cu, Zr, Na, Mg, Ca, Al, Pd, In 또는 Ce의 염 또는 착물인 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 금속 촉매는 Fe^{2+} 또는 Fe^{3+} , Cu^+ 또는 Cu^{2+} , Na^+ 또는 Ca^{2+} 염인 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 금속 촉매는 입체 장애 니트로실 라디칼의 몰 당량을 기준으로 하여 0.0005 내지 10.0 몰 당량으로 존재하는 방법.

청구항 8

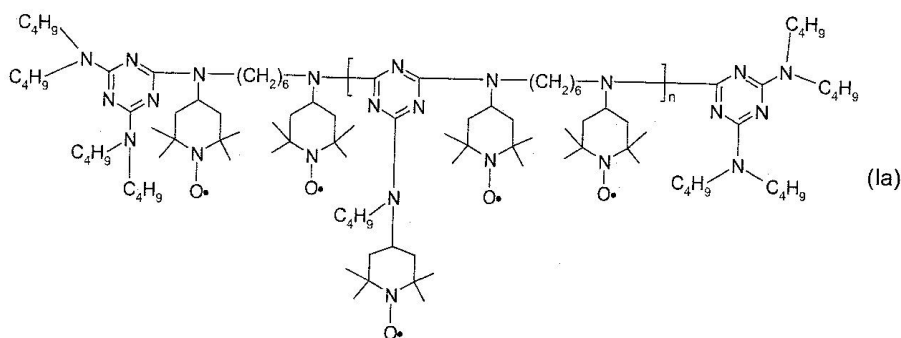
제 1항에 있어서, 상기 반응은 0 내지 $100^{\circ}C$ 의 온도에서 실시되는 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, pH 값은 1 내지 10인 방법.

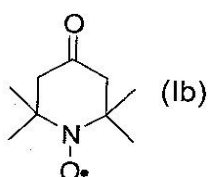
청구항 10

a) 화학식(Ia)



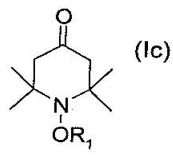
의 화합물을 금속 촉매 존재하에서 n-헥실알데히드, n-펜틸알데히드, n-부티르알데히드, n-프로필알데히드 또는 아세트알데히드 및 히드로퍼옥사이드와 반응시키는 단계; 또는

b1) 화학식(Ib)



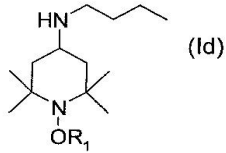
의 화합물을 금속 촉매 존재하에서 n-헥실알데히드, n-펜틸알데히드, n-부티르알데히드, n-

프로필알데히드 또는 아세트알데히드 또는 상술한 알데히드와 이들의 각 알코올의 혼합물 및 히드로퍼옥사이드와 반응시켜 화학식(Ic)

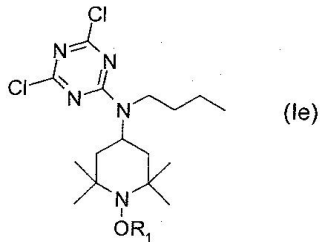


의 화합물을 얻는 단계 및

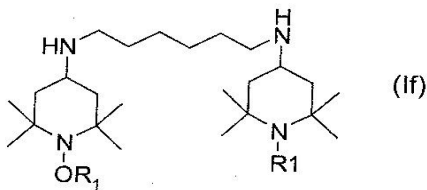
b2) 상기 화학식(Ic)의 화합물을 부틸아민과 더 반응시키고 이어 수소화시켜 화학식(Id)



의 화합물을 얻으며, 이것을 염화시아누르와 반응시켜 화학식(Ie)

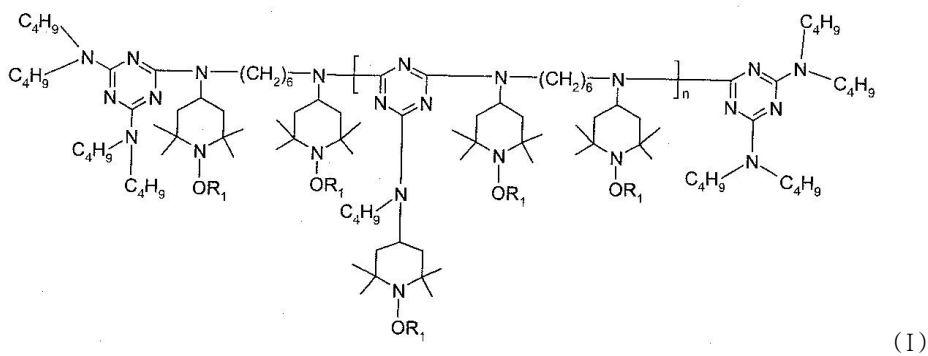


의 화합물을 얻고; 또 화학식(Ic)의 화합물을 1,6-디아미노헥산과 반응시킨 다음 수소화시켜 화학식(If)



의 화합물을 얻는 단계; 및

b3) 상기 화학식(Ie) 및 (If)의 화합물을 반응시켜 하기 화학식(I)의 화합물을 얻는 단계를 포함하는 하기 화학식(I)의 입체장애 니트록실 에테르의 제조 방법:



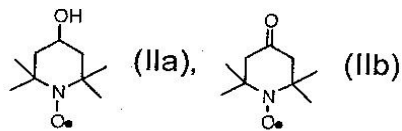
식 중에서,

n은 1 내지 10의 수이며, 또

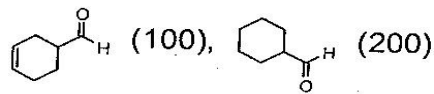
R1은 프로필임.

청구항 11

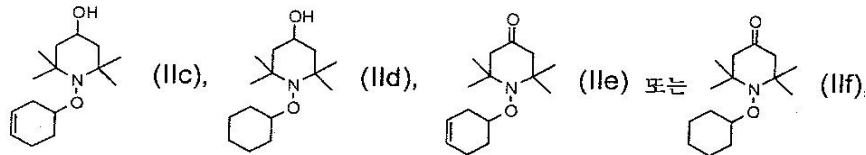
a) 화학식(IIa) 또는 (IIb)



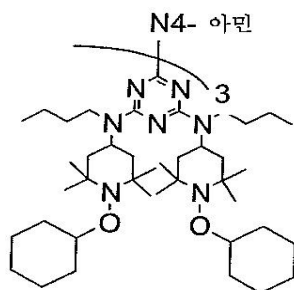
의 화합물을 금속 촉매 존재하에서 화학식(100) 또는 (200)



의 화합물 및 히드로퍼옥사이드와 반응시켜 하기 화학식(IIc), (IIId), (IIe) 또는 (IIIf)

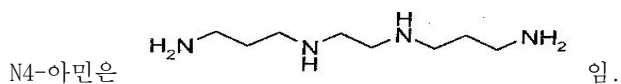


의 화합물을 얻으며, 이것을 다시 반응시켜 화학식(II)의 화합물을 형성하는 단계를 포함하는, 하기 화학식(II)의 입체장애 니트로실 에테르의 제조 방법:



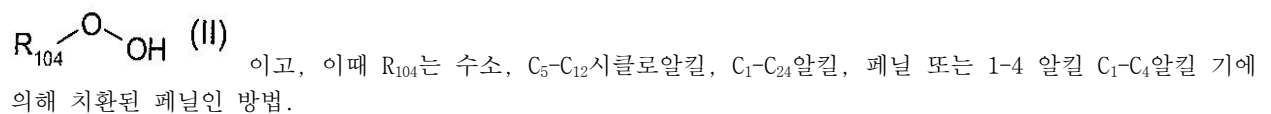
(II)

식 중에서,



청구항 12

제11항에 있어서, 히드로퍼옥사이드는 화학식(III)



청구항 13

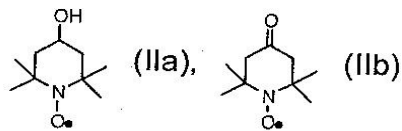
제 11항에 있어서, 금속 촉매는 산화 상태의 Ag, Mn, Fe, Cu, Zr, Na, Mg, Ca, Al, Pd, In 또는 Ce의 염 또는 착물인 방법.

청구항 14

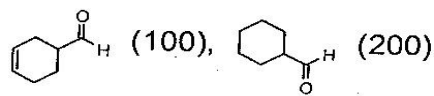
제 11항에 있어서, 금속 촉매는 입체 장애 니트로실 라디칼의 몰 당량을 기준으로 하여 0.0005 내지 10.0 몰 당량으로 존재하는 방법.

청구항 15

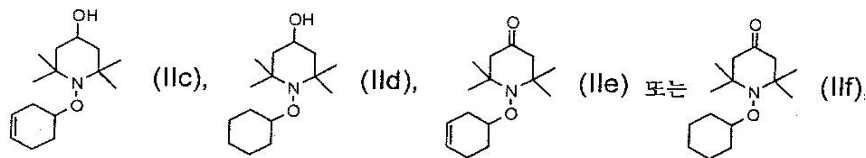
a) 화학식(IIa) 또는 (IIb)



의 화합물을 금속 촉매 존재하에서 화학식(100) 또는 (200)



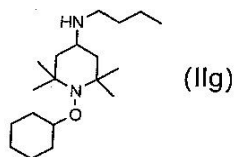
의 화합물 및 히드로퍼옥사이드와 반응시켜 하기 화학식(IIc), (IIId), (IIe) 또는 (IIIf)



의 화합물을 얻는 단계;

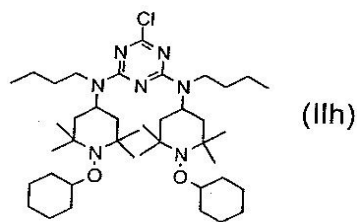
b1) 상기 화학식(IIe) 또는 (IIIf)의 화합물을 n-부틸아민과 직접적으로 반응시킨 다음 수소화시키고 또

화학식(IIc) 또는 (IIId)의 화합물을 알코올기를 보호성 기로 보호한 후 n-부틸아민과 반응시킨 다음 수소화시켜 화학식(IIg)

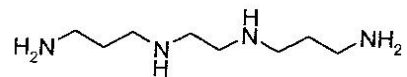


의 화합물을 얻는 단계;

b2) 상기 화학식(IIg)의 화합물을 염화 시아누르와 반응시켜 화학식(IIh)



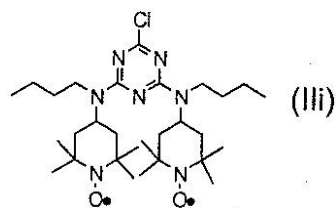
의 화합물을 얻으며, 이것을



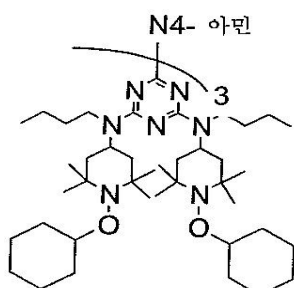
N4-아민과

반응시켜 화학식(II)의 화합물을 얻는 단계; 또는 다르게는

b3) 화학식(IIi)

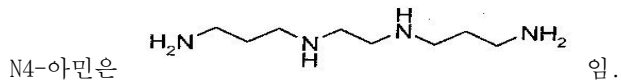


의 화합물을 금속 촉매 존재하에서 상기 화합물(100) 또는 (200)과 반응시킨 다음 수소화시켜 화학식(IIh)의 화합물을 얻으며, 이것을 N4-아민과 반응시켜 화학식(II)의 화합물을 얻는 단계를 포함하는, 하기 화학식(II)의 입체장애 니트로실 에테르의 제조 방법:



(II)

식 중에서,



명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 입체 장애 니트록실 라디칼을 카르보닐 화합물 및 히드로퍼옥사이드와 반응시키는 것에 의해 상응하는 입체장애 니트록실 라디칼로부터 입체장애 니트록실 에테르를 제조하는 신규 방법에 관한 것이다. 이 니트록실 에테르 형성은 상이한 출발 니트록실 라디칼로부터 실시할 수 있으며, 이것을 더 반응시켜 소망하는 화합물을 생성한다. 이 방법으로 제조한 화합물은 광, 산소 및/또는 열의 유해 효과로부터 중합체에 대한 안정화제, 중합체에 대한 난연제, 유동 조절제 및 중합 조절제로서 유용하다.

배경기술

[0002] 본 발명에 사용된 용어 입체 장애 니트록실 라디칼은 용어 입체 장애 니트록사이드의 동의어로서, 문헌에 흔히 사용되고 있다. 본 발명에 사용되는 흔히 용어 입체 장애 니트록실 에테르는 입체 장애 니트록사이드 에테르 또는 입체 장애 알콕시아민의 동의어로서 사용된다.

[0003] 입체 장애 니트록실 에테르는 산업적으로 아주 중요하기 때문에, 이들을 제조하기 위해 공업적으로 적용가능한 방법을 개발하기 위하여 많은 시도가 실시되었다.

[0004] 예컨대 WO 01/92228호는 상응하는 N-옥실 중간체를 유기 히드로퍼옥사이드 및 구리 촉매 존재하에서 탄화수소와 반응시키는 것에 의해 니트록실 에테르, 예컨대 N-히드로카르빌옥시 치환된 입체장애 아민 화합물을 제조하는 방법을 개시한다.

[0005] WO 03/045919호는 상응하는 N-옥실 중간체를 유기 히드로퍼옥사이드 및 요오다이드 촉매 존재하에서 탄화수소와 반응시키는 것에 의해 니트록실 에테르, 예컨대 N-히드로카르빌옥시 치환된 입체장애 아민화합물을 제조하는 방법을 기재한다.

[0006] 2,2,6,6-테트라메틸-1-옥소피페리디디늄 클로라이드와 α-H 원자를 갖는 케톤과의 반응은 예컨대 T. Ren et al.에 의해 Bull. Chem. Soc. Jpn., 69, 2935-2941 (1996) 및 Y.-C. Liu et al. in Chinese Journal of Chemistry, 14(3), 252-258 (1996)에 기재되어 있다.

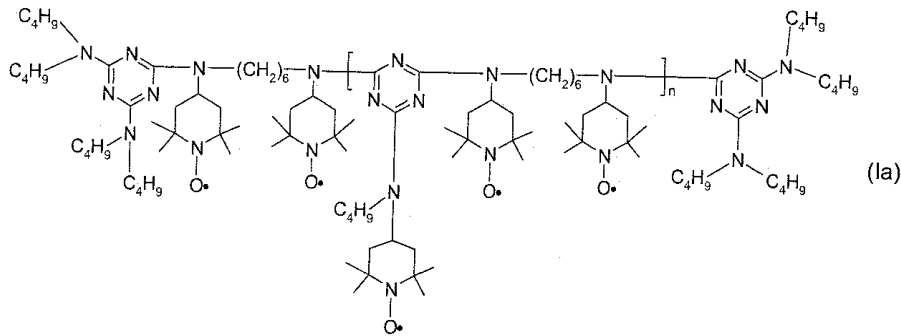
발명의 상세한 설명

[0007] 놀랍게도 입체 장애 니트록실 에테르는 입체 장애 니트록실 화합물을 히드로퍼옥사이드 및 금속 촉매 존재하에서 카르보닐 기를 함유하는 화합물, 예컨대 케톤 또는 알데히드와 반응시키는 것에 의해 제조될 수 있음이 밝혀졌다.

[0008] 많은 경우, 짧은 시간 내에 매우 높은 수율을 달성할 수 있다. 부가적으로, 출발물질 농도는 매우 높게 선택할 수 있으므로, 탁월한 부피 시간 수율을 초래한다. 반응 조건은 종래 기술의 방법에 비하여 온화하며 또 이 반응은 이합체성, 삼합체성 또는 올리고머성 부생성물의 동시 형성이 없으므로 매우 선택적이다.

[0009] 본 발명의 제 1 요지는, 화학식(I)의 입체장애 니트록실 에테르의 경우에,

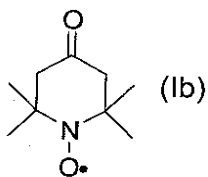
[0010] a) 화학식(Ia)



[0011]

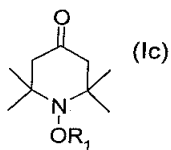
[0012] 의 화합물을 금속 촉매 존재하에서 n-헥살알데히드, n-펜틸알데히드, n-부티르알데히드, n-프로필알데히드 또는 아세트알데히드 및 히드로퍼옥사이드와 반응시키는 단계; 또는

[0013] b1) 화학식(Ib)



[0014]

의 화합물을 금속 촉매 존재하에서 n-헥살알데히드, n-펜틸알데히드, n-부티르알데히드, n-프로필알데히드 또는 아세트알데히드 또는 상술한 알데히드와 이들의 각 알코올의 혼합물 및 히드로퍼옥사이드와 반응시켜 화학식(Ic)



[0015]

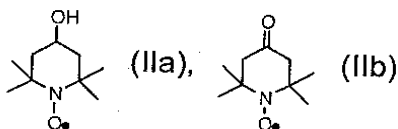
의 화합물을 얻으며, 이것을 다시 반응시켜 화학식(I)의 화합물을 형성하는 단계를 포함하고;

[0016]

화학식(II)의 입체장애 니트로실 에테르의 경우에는,

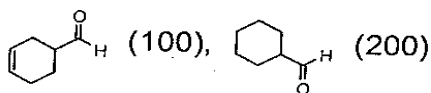
[0017]

a) 화학식(IIa) 또는 (IIb)



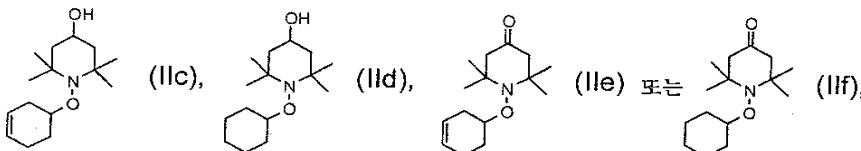
[0018]

의 화합물을 금속 촉매 존재하에서 화학식(100) 또는 (200)



[0019]

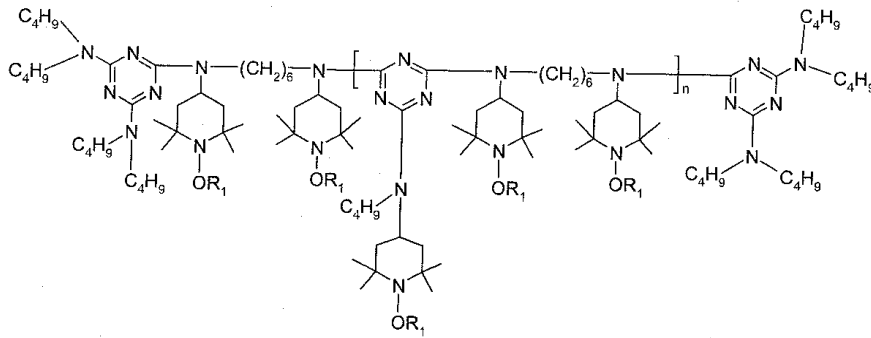
의 화합물 및 히드로퍼옥사이드와 반응시켜 하기 화학식(IIc), (IIId), (IIe) 또는 (IIIf)



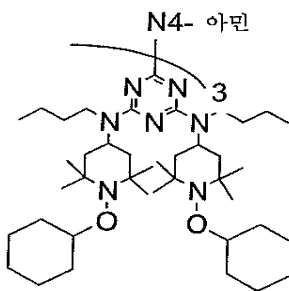
[0020]

의 화합물을 얻으며, 이것을 다시 반응시켜 화학식(II)의 화합물을 형성하는 단계를 포함하는, 하기 화학식(I) 또는 (II)의 입체장애 니트로실 에테르의 제조 방법이다:

화학식 I



화학식 II



식 중에서,

N4-아민은 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 이며,

n은 1 내지 10의 수이고 또

R₁은 C₁-C₅알킬임.

화학식(I) 중의 R₁ 은 n-프로필이고 또 알데히드는 부티르알데히드이다.

바람직하게는 화학식(I) 및 (Ia)의 화합물에서, n은 1, 3, 5 및 7의 수의 혼합물이다.

예컨대, 히드로퍼옥사이드는 화학식(II)

$\text{R}_{104}-\text{O}-\text{OH}$ (II) 이고, 이때 R₁₀₄는 수소, C₅-C₁₂시클로알킬, C₁-C₂₄알킬, 페닐 또는 1-4 알킬 C₁-C₄알킬 기에 의해 치환된 페닐이다.

바람직하게는 히드로퍼옥사이드는 tert-부틸 히드로퍼옥사이드, 큐밀 히드로퍼옥사이드 또는 H₂O₂ 이다.

특히 바람직한 것은 H₂O₂ 이다.

히드로퍼옥사이드 및 특히 H₂O₂는 전형적으로 물에 용해되며 전체 용액의 중량을 기준으로 1% 내지 90 중량% 농도로 사용될 수 있다. 바람직하게는 상기 농도는 20% 내지 70 중량% 이다.

히드로퍼옥사이드 및 특히 H₂O₂는 또한 그 자리에서, 예컨대 전기분해에 의해 제조될 수 있다.

금속 촉매는 전이금속 촉매 군으로부터 또는 루이스 산 특징을 갖는 금속 촉매 군으로부터 또는 수용성 이온성 화합물 군으로부터 선택될 수 있고 또 바람직하게는 스칸듐, 티탄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 게르마늄, 이트륨, 지르콘, 니오븀, 몰리브덴, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 카드뮴, 인듐, 주석, 안티몬, 란탄, 세륨, 하프늄, 탄탈륨, 텅스텐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금, 수은, 탈륨, 납, 비스무

트, 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 리튬, 바륨, 붕소, 나트륨, 칼륨, 세슘, 스트론튬 또는 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택다.

[0036] 금속 촉매는 유기 또는 무기 중합체에 결합되어 동질 또는 이질 촉매 촉매 계를 제공할 수 있다.

[0037] 상술한 금속 촉매는 무기산 또는 유기산으로부터 유도된 음이온과 같은 전이 금속의 착물 화학에 공지된 음이온성 리간드를 함유할 수 있고, 그 예는 F^- , Cl^- , Br^- 또는 I^- 와 같은 할라이드, BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- 또는 AsF_6^- 유형의 플루오로 착물, 산소 산의 음이온, 알코올레이트 또는 시클로펜타디엔의 음이온 또는 산화물이다.

[0038] 다른 예는 다음과 같다: 설페이트, 포스페이트, 퍼클로레이트, 퍼브로메이트, 펄로오데이트, 안티모네이트, 아르세네이트, 니트레이트, 카보네이트, 예컨대 포르메이트, 아세테이트, 트리플루오로아세테이트, 트리클로로아세테이트, 프로피오네이트, 부티레이트, 벤조에이트, 스테아레이트, 페닐아세테이트, 모노-, 디-또는 트리클로로- 또는 -플루오로아세테이트와 같은 C_1 - C_{30} 카복시산의 음이온, 설포네이트, 예컨대 메틸설포네이트, 에틸설포네이트, 프로필설포네이트, 부틸설포네이트, 트리플루오로메틸설포네이트 (트리플레이트), 비치환 또는 C_1 - C_4 알킬-, C_1 - C_4 알콕시- 또는 할로-, 특히 플루오로-, 클로로- 또는 브로모-치환된 페닐설포네이트 또는 벤질설포네이트, 카복실레이트, 예컨대 토실레이트, 메실레이트, 브로실레이트, p-메톡시- 또는 p-에톡시페닐설포네이트, 펜타플루오로페닐설포네이트 또는 2,4,6-트리이소프로필설포네이트, 포스포네이트, 예컨대 메틸포스포네이트, 에틸포스포네이트, 프로필포스포네이트, 부틸포스포네이트, 페닐포스포네이트, p-메틸-페닐포스포네이트 또는 벤질포스포네이트, 및 C_1 - C_{12} -알코올레이트, 예컨대 직쇄 또는 분기된 C_1 - C_{12} -알코올레이트, 예컨대 메탄올레이트 또는 에탄올레이트.

[0039] 음이온성 및 중성 리간드는 금속 촉매의 착물 양이온의 바람직한 배위 수까지, 특히 4, 5 또는 6으로 존재할 수 있다. 부가적인 음전하는 양이온, 특히 Na^+ , K^+ , NH_4^+ 또는 $(C_1-C_4 \text{ 알킬})_4N^+$ 과 같은 일가 양이온에 의해 상쇄될 수 있다. 이들 음이온 및 중성 리간드는 상응하는 전이금속의 반응성을 조절하기 위하여, 예컨대 촉매 활성을 감소시키기 위하여 적용될 수 있다.

[0040] 중성 리간드는 전이금속의 착물 화학에 일반적으로 공지되어 있다. 적합한 무기 리간드는 물(H_2O), 아미노, 질소, 일산화탄소 및 니트로실로 구성된 군으로부터 선택된다. 적합한 유기 리간드는 포스핀, 예컨대 $(C_6H_5)_3P$, $(i-C_3H_7)_3P$, $(C_6H_9)_3P$ 또는 $(C_6H_{11})_3P$, 디-, 트리-, 테트라- 및 히드록시아민, 예컨대 에틸렌디아민, 에틸렌디아미노테트라아세테이트 (EDTA), N,N-디메틸-N',N'-비스(2-디메틸아미노에틸)-에틸렌디아민 (Me₆TREN), 카테콜, N,N'-디메틸-1,2-벤젠디아민, 2-(메틸아미노)페놀, 3-(메틸아미노)-2-부탄올 또는 N,N'-비스(1,1-디메틸에틸)-1,2-에탄디아민, N,N,N',N''-펜타메틸렌디에틸트리아민 (PMDETA), C_1 - C_8 -글리콜 또는 글리세리드, 예컨대 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜 또는 그의 유도체, 예컨대 디-, 트리- 또는 테트라글리콜, 및 모노덴테이트 (monodentate) 또는 바이덴테이트(bidentate) 헤테로시클릭 e^- 공여 리간드로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0041] 금속 촉매, 특히 전이금속 촉매는 푸란, 티오펜, 피롤, 피리딘, 비스-피리딘, 피콜릴이민, 페난트롤린, 피리미딘, 비스-피리미딘, 피라진, 인돌, 살렌, 쿠마론, 티오나프텐, 카르바졸, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 피라졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 옥사졸, 티아졸, 비스-티아졸, 이소옥사졸, 이소티아졸, 퀴놀린, 비스-퀴놀린, 이소퀴놀린, 비스-이소퀴놀린, 아크리딘, 크로멘, 페나진, 폐녹사진, 페노티아진, 트리아진, 티안트렌, 퓨린, 비스-이미다졸 및 비스-옥사졸로 구성된 군으로부터 선택된 예컨대 비치환 또는 치환된 헤테로아렌으로부터 유도된 헤테로시클릭 e^- 공여 리간드를 더 함유할 수 있다.

[0042] 예컨대 금속 촉매는 산화 상태의 Ag, Mn, Fe, Cu, Zr, Na, Mg, Ca, Al, Pd, In 또는 Ce의 염 또는 착물이다.

[0043] 예컨대 금속 촉매는 산화 상태의 Fe, Cu, Mn, Na, Mg, Pd, In, Zr 또는 Bi의 염 또는 착물이다.

[0044] 바람직하게는 금속 촉매는 Fe^{2+} 또는 Fe^{3+} , Cu^+ 또는 Cu^{2+} , Na^+ 또는 Ca^{2+} 염이다.

[0045] 상술한 금속 이온에 대한 전형적인 대이온은 무기 또는 유기 산으로부터 유도된다. 대이온의 예는 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , SO_3^{2-} 또는 $CF_3SO_3^-$ 이다.

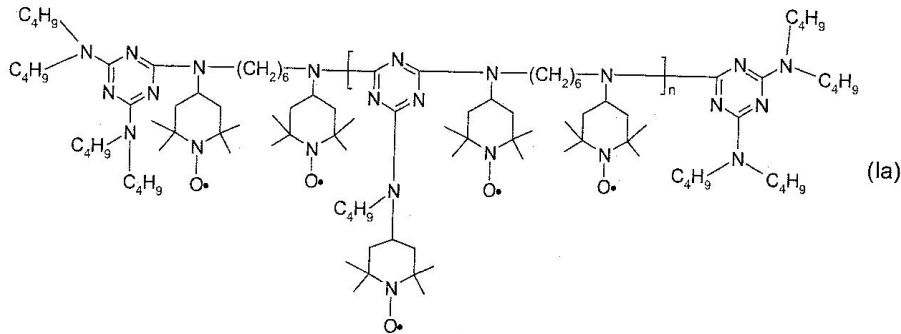
- [0046] 금속 촉매는 금속에 따라서 0.0005 내지 10.0 몰 당량의 양으로 존재한다. Cu^+ 또는 Cu^{2+} 는 전형적으로 입체 장애 니트로실 라디칼의 몰 당량을 기준으로 하여 0.0005 내지 0.2 몰 당량, 더욱 바람직하게는 0.005 내지 0.05 몰 당량의 양으로 사용된다. 예컨대 Na^+ 는 바람직하게는 입체 장애 니트로실 라디칼의 몰 당량을 기준으로 하여 0.005 내지 3.0 몰 당량, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 2.0 몰 당량의 양으로 사용된다.
- [0047] 상기 방법은 전형적으로 정상 대기압에서 실시된다. 아주 낮은 비점을 갖는 알데히드 또는 케톤의 경우, 반응 동안 압력을 인가하는 것이 유리할 수 있다.
- [0048] 상기 반응 시간은 사용된 입체 장애 니트로실 라디칼에 따라서 흔히 짧다. 예컨대 반응 시간은 0.5 내지 20 시간으로 다양하며, 예컨대 1 내지 7시간이다.
- [0049] 반응은 전형적으로 사용된 촉매에 따라서 0 내지 100℃의 온도에서 실시된다.
- [0050] 예컨대 Cu^+ 또는 Cu^{2+} 가 사용되면, 반응 온도는 바람직하게는 10 내지 60℃, 바람직하게는 25 내지 50℃이다. Na^+ 가 사용되면, 반응 온도는 25 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 60 내지 100℃이다.
- [0051] pH 값은 1 내지 10으로 다양할 수 있다. 바람직하게는 중성 내지 약산성, 예컨대 pH 4 내지 6이다.
- [0052] pH값을 바람직한 범위로 유지하기 위하여 다양한 무기 및 유기 산을 사용할 수 있으며, 무기 및 유기 산의 예는 이미 앞에서 말한 바 있다. 전형적인 예는 HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 또는 예컨대 H_3PO_4 또는 CH_3COOH 를 기본으로 한 완충액 계이다.
- [0053] 상기 반응은 용매 없이 또는 부가적인 용매를 사용하여 실시할 수 있다. 일부 경우에서 반응은 예컨대 1개 상이 물인 2상 계로 실시되는 것이 유리할 수 있다. 2상 계는 알데히드 또는 케톤이 수성 상에 완전히 용해되지 않는 경우에 우세할 수 있다. 입체 장애 니트로실 라디칼은 수상 또는 유기 상으로 존재할 수 있고 또 각각의 다른 상에 케톤 또는 알데히드가 존재할 수 있다. 잘 섞이지 않는 상들의 경우, 상 전이 촉매, 전형적으로 양쪽성 분자 또는 적합한 불활성 공용매를 적용하는 것이 유리할 수 있다. 전형적인 상 전이 촉매는 할라이드, 히드록사이드, 수소설페이트, 테트라알킬암모늄의 포스페이트 및 알킬 아릴포스포늄 화합물과 같은 음이온 함유 염이다. 상 전이 방법의 현재의 예는 예컨대 Chemical Industry Digest (2005), 18(7), 49-62, Topics in Catalysis (2004), 29(3-4), 145-161 또는 Interfacial Catalysis (2003), 159-201에서 찾아 볼 수 있다.
- [0054] 전형적인 불활성 용매는 예컨대 물, 알칸, 톨루엔, 크실렌, 니트로벤젠, 아세트산, 에스테르 예컨대 에틸 아세테이트, 알코올 예컨대 에탄올 또는 tert-부탄올, 할로겐화된 용매 예컨대 메틸렌 클로라이드 또는 클로로벤젠, 이온성 액체, 에테르 예컨대 테트라히드로푸란 또는 tert-부틸메틸에테르, NMP 또는 초임계적 이산화탄소이다. 기본적으로, 모든 히드로퍼옥사이드-안정성 (예컨대 수소 퍼옥사이드 안정한) 용매가 이 방법에 사용될 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이 알코올은 본 방법에서, 특히 산화시 적용된 알데히드 또는 케톤을 형성하는 알코올은 공용매로서 사용될 수 있다. 예컨대, 에탄올은 상기 방법에 사용될 수 있고, 이때 라디칼 형성 종은 아세트알데히드이다.
- [0055] 알데히드 또는 케톤 및 히드로퍼옥사이드는 다양한 농도 범위로 사용될 수 있다. 이들은 전형적으로 입체 장애 니트로실 라디칼에 비하여 과량으로 사용된다. 알데히드 또는 케톤에 대한 전형적인 것은 입체장애 니트로실 라디칼의 몰량을 기준으로 하여 1.05 내지 20 몰 당량, 예컨대 1.25 내지 5 몰 당량의 과량으로 사용된다. 히드로퍼옥사이드는 전형적으로 입체장애 니트로실 라디칼을 기준으로 하여 1 내지 10 몰 당량, 예컨대 1.5 내지 3 몰 당량의 과량으로 사용된다.
- [0056] 상기 반응은 몇 가지 방식으로 실시될 수 있다. 예를들어 입체장애 니트로실 라디칼은 알데히드 또는 케톤에 용해된다. 필요에 따라 불활성 공용매가 부가된다. 이 용액에 히드로퍼옥사이드의 수용액을 부가하고 잠시 교반한 후 물 또는 적절한 용매에 용해된 형태의 금속 촉매를 부가하거나 또는 예컨대 분말 형태로 직접 부가한다. 이 혼합물을 교반하고 적절한 시간 동안 반응시킨다. 이 방법의 다른 양태로서, 적절한 용매 중에 알데히드 또는 케톤을 용해시키고 히드로퍼옥사이드를 부가할 수 있다. 특정 시간 후 적절한 용매에 용해되거나 용해되지 않은 입체장애 니트로사이드 라디칼을 부가한 다음 촉매를 부가한다. 입체 장애 니트로실 라디칼을 적절한 용매에 용해시킨 다음 촉매를 부가하고 이어 알데히드 또는 케톤 및 히드로퍼옥사이드를 전체 시간에 걸쳐 동시에 또는 1 개씩 부가할 수 있다. 바람직하게는, 상기 진행 시간 동안 산화제를 입체장애 니트로실 라디칼 및 알데히드 또는 케톤 및 금속 촉매가 적절한 용매에 용해된 용액에 부가할 수 있거나 또는 산화제 및 알데히드 또는 케톤을 상기 반응 시간 동안 입체장애 니트로실 라디칼 및 금속 촉매의 용액에 부가할 수 있다.

[0057] 반응 초기에 전체 양의 알데히드/케톤을 적용하거나 또는 일부분씩 적용할 수 있다. 잔류하는 양은 소망하는 시간에 걸쳐 반응 혼합물에 투여될 수 있다. 히드로퍼옥사이드 및 금속 촉매는 특정 시간에 걸쳐 반응 혼합물에 완전히 부가되거나 또는 일부분씩 부가될 수 있다.

[0058] 본 발명의 특정 양태는,

[0059] 화학식(I)의 입체장애 니트로실 에테르의 경우에는는,

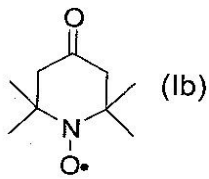
[0060] a) 화학식(Ia)



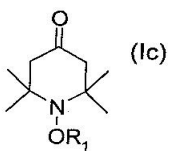
[0061]

[0062] 의 화합물을 금속 촉매 존재하에서 n-헥실알데히드, n-펜틸알데히드, n-부티르알데히드, n-프로필알데히드 또는 아세트알데히드 및 히드로퍼옥사이드와 반응시키는 단계; 또는

[0063] b1) 화학식(Ib)

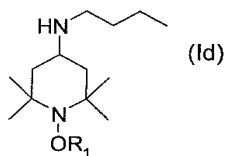


[0064] 의 화합물을 금속 촉매 존재하에서 n-헥실알데히드, n-펜틸알데히드, n-부티르알데히드, n-프로필알데히드 또는 아세트알데히드 또는 상술한 알데히드와 이들의 각 알코올의 혼합물 및 히드로퍼옥사이드와 반응시켜 화학식(Ic)

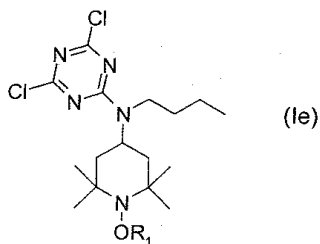


[0065] 의 화합물을 얻는 단계 및

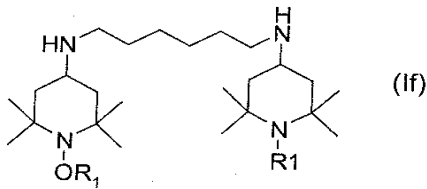
[0066] b2) 상기 화학식(Ic)의 화합물을 부틸아민과 더 반응시키고 이어 수소화시켜 화학식(Id)



[0067] 의 화합물을 얻으며, 이것을 염화시아누르와 반응시켜 화학식(Ie)



[0068] 의 화합물을 얻고; 또 화학식(Ic)의 화합물을 1,6-디아미노헥산과 반응시킨 다음 수소화시켜 화학식(If)

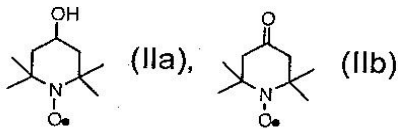


[0069] 의 화합물을 얻는 단계; 및

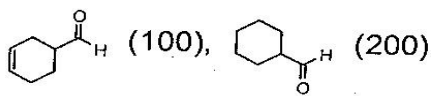
[0070] b3) 상기 화학식(Ie) 및 (If)의 화합물을 반응시켜 하기 화학식(I)의 화합물을 얻는 단계를 포함하며;

[0071] 화학식(II)의 입체장애 니트로실 에테르의 경우에는,

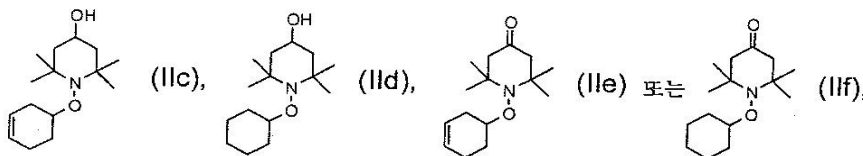
[0072] a) 화학식(IIa) 또는 (IIb)



[0073] 의 화합물을 금속 촉매 존재하에서 화학식(100) 또는 (200)



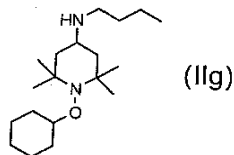
[0074] 의 화합물 및 히드로퍼옥사이드와 반응시켜 하기 화학식(IIc), (IId), (IIe) 또는 (IIf)



[0075] 의 화합물을 얻는 단계;

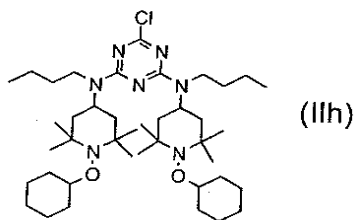
[0076] b1) 상기 화학식(IIe) 또는 (IIf)의 화합물을 n-부틸아민과 직접적으로 반응시킨 다음 수소화시키고 또

[0077] 화학식(IIc) 또는 (IId)의 화합물을 알코올기를 보호성 기로 보호한 후 n-부틸아민과 반응시킨 다음 수소화시켜 화학식(IIg)



[0078] 의 화합물을 얻는 단계;

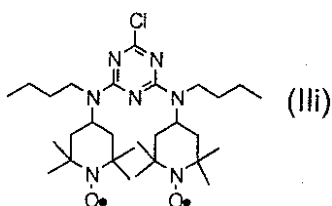
[0079] b2) 상기 화학식(IIg)의 화합물을 염화 시아누르와 반응시켜 화학식(IIh)



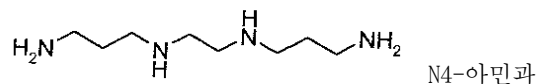
[0080] 의 화합물을 얻으며, 이것을

반응시켜 화학식(II)의 화합물을 얻는 단계; 또는 다르게는

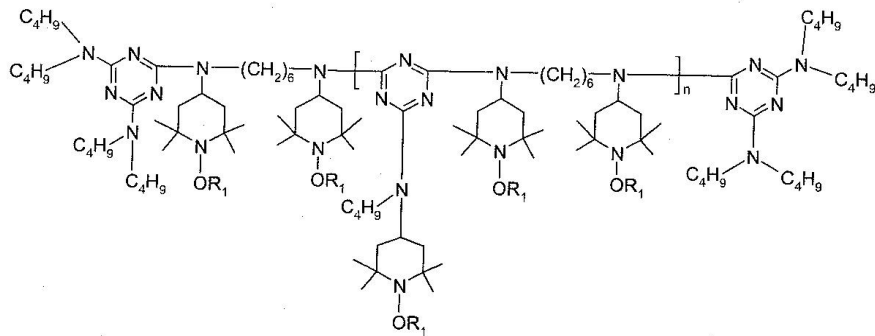
[0081] b3) 화학식(IIi)



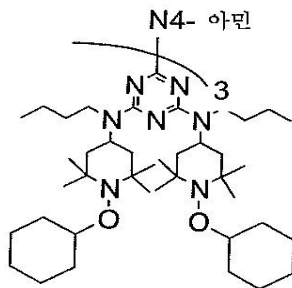
[0082] 의 화합물을 금속 촉매 존재하에서 상기 화합물(100) 또는 (200)과 반응시킨 다음



수소화시켜 화학식(IIh)의 화합물을 얻으며, 이것을 N4-아민과 반응시켜 화학식(II)의 화합물을 얻는 단계를 포함하는, 하기 화학식(I) 또는 (II)의 입체장애 니트록실 에테르의 제조 방법이다:

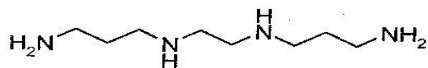


(I)



(II)

식 중에서,



N4-아민은 이고,

n은 1 내지 10의 수이고 또

R₁은 프로필임.

중간체 니트록실 에테르의 다른 반응은 공지된 반응이고 유기 화학의 표준 과정이다.

화학식(I) 중의 R₁이 프로필이면, 생성한 화학식(I)의 화합물은 Tinuvin NOR 371 (RTM), 시바 스페셜티 케미컬스의 광 안정화제이다.

화학식(II)의 화합물은 Flamestab 116 (RTM), 시바 스페셜티 케미컬스의 난연제이다.

입체 장애 니트록실 라디칼 출발물질은 기술분야에 널리 공지되어 있다; 이들은 상응하는 N-H 입체장애 아민을 적합한 산소 공여체에 의해 산화시켜, 예컨대 E.G. Rozntsev et al.에 의해 Synthesis, 1971, 192에 기재된 바와 같이 상응하는 N-H 입체장애 아민을 과산화수소 및 나트륨 텅스테네이트와 반응시키는 것에 의해; 또는 미국 특허 4,691,015호에 시사된 바와 같이 또는 유사한 방식으로 얻을 수 있는 tert-부틸 히드로퍼옥사이드와 몰리브덴(VI)과 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다.

입체장애 니트록실 라디칼(입체 장애 NH 화합물)의 전구체 화합물은 공지되어 있고 또 부분적으로 시중에서 구입할 수 있다. 이들 모두는 공지 방법으로 제조할 수 있다. 이들의 제조는 예컨대 다음 문헌에 개시되어 있다: US-A-5,679,733호, US-A-3,640,928호, US-A-4,198,334호, US-A-5,204,473호, US-A-4,619,958호, US-A-4,110,306호, US-A-4,110,334호, US-A-4,689,416호, US-A-4,408,051호, SU-A768,175호 (Derwent 88-138,751/20), US-A-5,049,604호, US-A-4,769,457호, US-A-4,356,307호, US-A-4,619,956호, US-A-5,182,390호, GB-A-2,269,819호, US-A-4,292,240호, US-A-5,026,849호, US-A-5,071,981호, US-A-4,547,538호, US-A-4,976,889호, US-A-4,086,204호, US-A-6,046,304호, US-A-4,331,586호, US-A-4,108,829호, US-A-5,051,458호, WO-A-94/12,544호 (Derwent 94-177,274/22), DD-A-262,439호 (Derwent 89-122,983/17), US-A-4,857,595호, US-A-4,529,760호, US-A-4,477,615호, CAS 136,504-96-6, US-A-4,233,412호, US-A-4,340,534호, WO-A-98/51,690호 및 EP-A-1,803호, 특히 US 4 442 250호 또는 US-A-6,046,304호.

[0094] 산화는 미국특허 5,654,434호에 기재된 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과 과산화수소의 산화와 유사하게 실시할 수 있다. 또한 적합한 산화 방법은 과아세트산을 사용하는 WO 00/40550호에 기재되어 있다. 니트록사이드(니트록실 라디칼) 화학의 자세한 기재는 예컨대 L.B. Volodarsky, V.A. Reznikov, V.I. Ovcharenko.: "Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides" CRC Press, 1994에서 찾아 볼 수 있다.

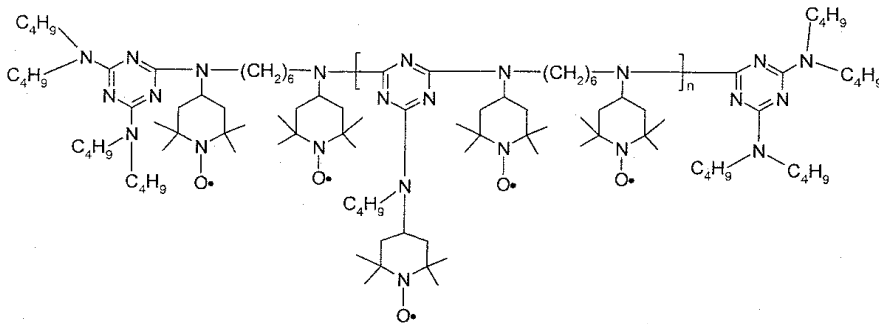
실시예

[0095] 이하의 실시예는 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0096] 제조 실시예

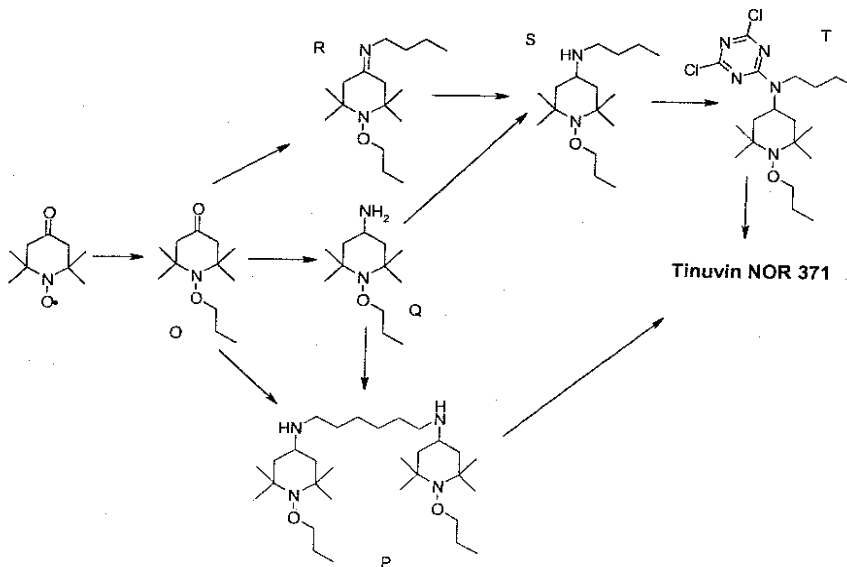
[0097] 화학식(I)의 화합물의 제조

[0098] 화학식(I)의 화합물은 1-옥실 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-옥소로부터 출발하여 하기 반응식에 따라서 또는 Chimassorb 2020 (RTM)의 산화생성물인 화학식



[0099]

[0100] 의 화합물로부터 출발하여 제조할 수 있다:

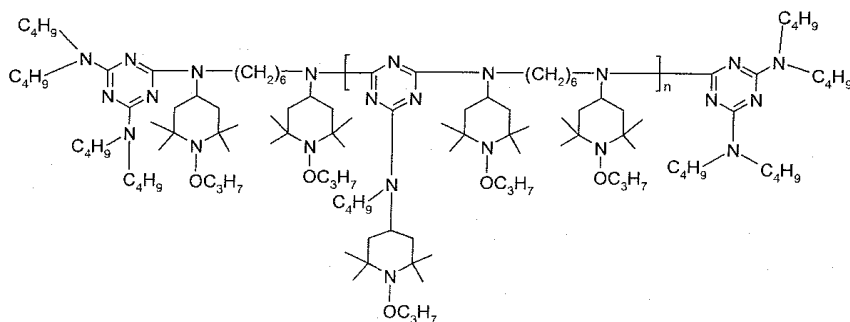


[0101]

[0102] Chimassorb 2020은 EP 782 994호에 기재되어 있고, n은 1 내지 10의 숫자의 혼합물이며, M_n (GPC에 의함)은 약 3000 이며 또 M_w/M_n 은 전형적으로 1.2 이다.

[0103] 1리터 재킷 반응기에서, 100 g의 Chimassorb 2020 (시바 스페셜티 케미컬스 인코포레이티드 사의 시판 제품)을 400g의 톨루엔에 부가하였다. 생성물이 용해되면, 150g의 무수 Na_2CO_3 을 부가하였다. 혼합물의 온도는 25℃로 설정하였고, 또 230g의 35% 과아세트산 용액을 5시간 내에 부가하고, 온도를 20℃ 내지 30℃로 유지시켰다. 부가를 완료한 후, 혼합물을 25℃에서 1.5 시간 동안 교반한 다음 35℃로 가열하고 또 500 g의 물을 부가하였다. 이 혼합물을 70℃로 가열하고 이 온도에서 55분간 교반하였다. 이 혼합물을 2상으로 나누고 수상은 분리하였다. 유기 상으로부터 공비 증류에 의해 물을 제거하여 490 g의 적색 용액을 얻었다.

[0104] 하기 화학식의 화합물의 제조



(Tinuvin NOR 371 (RTM), CAS 565450-39-7)

[0105]

[0106] 상기 생성한 용액을 15℃로 냉각하고 83% 아세트산 수용액 126 g, 30% H₂O₂ 수용액 80 g 및 부탄알 67 g을 부가하였다. 2.4 g의 CuCl을 15℃에서 부가하였다. 생성한 혼합물을 15℃에서 10시간 동안 교반한 후 38℃에서 2시간 동안 교반하였다. 교반을 중지하고 2상을 분리하였다. 15% 수성 EDTA 용액을 부가하고 생성한 혼합물을 30-35℃에서 15분간 교반하였다. 낮은 층의 청록색 수상을 분리하고 유기 상은 수성 탄산나트륨 용액으로 세척하였다. 이 혼합물을 15분간 교반하고, 상 분리한 후, 물을 공비증류에 의해 유기 상으로부터 제거하였다. 용매를 진공하에서 증류에 의해 제거하여 116 g의 담황색 포움을 얻었다.

[0107] Tinuvin NOR 371(RTM)의 다른 합성 - 실시예 A

[0108] t-부탄올 중의 100g의 Chimassorb 2020 (RTM) (시바 스페셜티 케미컬스 인코포레이티드 사의 시판 제품)를 3 g의 탄산나트륨 존재하에서 50% 과산화수소 120 g과 반응시켜 75℃에서 약 7-9 시간 후 Chimassorb 2020-니트록실을 얻었다. 이 배치를 아황산나트륨 용액과 처리하여 미반응 과옥사이드를 파괴한 다음 수성층은 분리제거하였다. 배치 pH는 미량의 빙초산을 사용하여 7로 만들었다. 140 g의 t-부탄올을 부가한 다음 100 g의 부티르알데히드 및 0.2 g Cu(I)Cl을 부가하였다. 과산화수소(120 g)을 부가하고 반응 온도는 35℃로 유지시켰다. 반응이 완료될 때까지 배치를 35℃에서 유지시켰다. 아황산나트륨 및 수산화나트륨 용액의 조합물을 부가하였다. t-부탄올/물을 부분적 진공(15-20 mmHg)하에서 증류제거하고 t-부탄올은 헥산으로 치환하였다. 60℃에서 30분간 교반한 후, 수성층을 분리하였다. 배치 pH는 소량의 산을 사용하여 7로 조정하였다. EDTA 세척을 실시하고 생성물을 뜨거운 물 분리로 분리하고 80℃ 진공에서 일정한 중량으로 건조시켰다. 수율: 117 g; 황색 분말.

[0109] Tinuvin NOR 371(RTM)의 다른 합성 - 실시예 B

[0110] 스테인레스 강 오토클레이브에서, t-부탄올 중의 50 g의 Chimassorb 2020 (RTM) (시바 스페셜티 케미컬스 인코포레이티드 사의 시판 제품)에 70 g의 50% 과산화수소를 부가하였다. 오토클레이브를 2 바아의 이산화탄소와 함께 가압시키고 또 서서히 58℃로 가열하였다. 반응 혼합물을 12시간 동안 교반하여 Chimassorb 2020-니트록실을 얻었다. 이 반응 혼합물을 100 g의 t-부탄올에 부가하고, 또 55 g의 부티르알데히드 및 0.2 g의 Cu(I)Cl을 부가하였다. 반응 온도를 35℃로 유지하면서 과산화수소(65 g)를 부가하였다. 이 배치를 반응이 완료될 때까지 35℃에서 유지시켰다. 250 ml의 10% 탄산나트륨 수용액을 서서히 부가하고 그 혼합물을 70℃에서 2.5 시간 동안 교반하였다. 수상을 분리하였다. t-부탄올/물을 부분적 진공(15-20 mmHg)에서 증류시키고 또 t-부탄올을 톨루엔으로 교체하였다. 배치 pH는 소량의 산을 사용하여 7로 조정하였다. EDTA 세척을 실시하고 또 생성물을 열수 증류에 의해 분리하고 또 80℃ 오븐에서 건조시켜 일정한 중량으로 만들었다. 수율: 51 g; 탠 포움.

[0111] Chimassorb 2020-니트록실로부터 TINUVIN 371을 제조하는 다른 방법 - 실시예 C

[0112] Chimassorb 2020-니트록실 (5 g)을 60℃에서 부탄올(20 ml)에 용해시켰다. 염화나트륨(1.36 g)이 물(25 ml)에 용해된 용액을 부가한 다음 부탄알(9 ml)을 부가하였다. 이 에멀전을 60℃에서 교반하고, 또 30% 과산화수소 (7 ml)를 30분 동안 적가하였다. 이 혼합물을 90℃로 서서히 가열하고 또 90℃에서 4-8시간 동안 교반하였다.

[0113] 과정. 수상을 분리하고 제거하였다. 유기 상은 물(50 ml)을 사용하여 추출한 다음 메탄올(300 ml)에 적가하였다. 교반하면서 물(50 ml)을 부가하고, 또 탄산나트륨 수용액을 부가함으로써 pH 값을 8-9로 조정하였다. 석출물을 여과하고 물을 사용하여 수회 세척한 다음 60℃ 진공에서 철야로 건조시켰다. 수율: 4.64 g (77%). 백색을 띄는 분말.

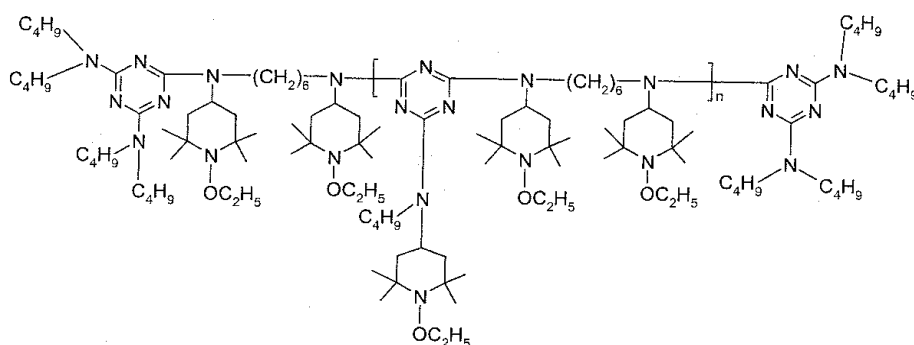
[0114] TINUVIN 371을 제조하는 다른 방법 - 실시예 D

[0115] Chimassorb 2020 (시바 스페셜티 케미컬스 인코포레이티드 사의 시판 제품) (10 g)을 78℃에서 t-부탄올에 용해시켰다(13.2 ml). 45℃로 냉각시킨 후, 물(2 ml)에 34 mg의 텅스텐산나트륨이 용해된 용액을 부가하였다. 물(16.8 ml)중의 50% 과산화수소를 45℃에서 적가하였다. 이 혼합물을 45℃에서 18시간 동안 교반하였다.

[0116] 염화나트륨(2.72 g)을 물(13.2 ml)에 용해시키고 또 상기 혼합물에 부가한 다음 부탄알(18.2 ml)에 부가하였다. 물(14.3 ml) 중의 30% 과산화수소를 53℃에서 적가하였다. 이 혼합물을 78-82℃에서 5시간 동안 교반하였다.

[0117] 과정: 수상을 분리 제거하였다. 잔류하는 유기 상은 메탄올(200 ml)에 적가하였다. 탄산나트륨 수용액을 사용하여 pH를 8-9로 조정하였다. 이 혼합물을 25℃에서 1시간 동안 교반하고, 석출물을 여과하고, 물로 여러번 세척한 다음 60℃ 진공하에서 건조시켰다. 수율: 11.43 g(95%). 백색을 띄는 분말.

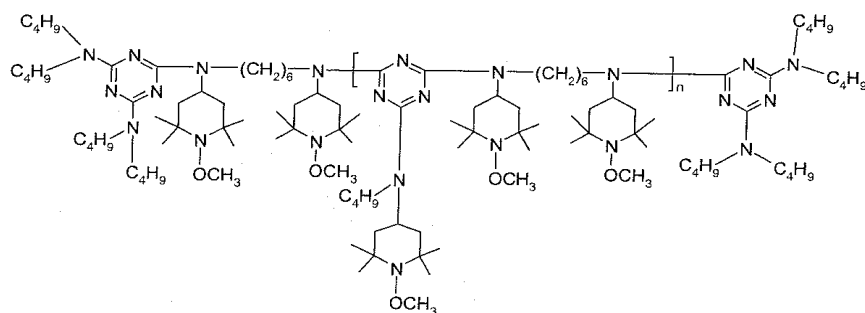
[0118] 하기 화학식의 화합물의 제조 방법:



[0119]

[0120] 48.3g의 Chimassorb 2020-니트록실이 150 ml의 톨루엔에 용해된 용액에 10 g의 아세트산, 8 g의 30% 수성 H₂O₂ 용액 및 6.8 g의 프로피온알데히드를 부가하였다. 0.2 g의 CuCl을 실온에서 적가하였다. 생성한 혼합물을 35℃에서 10시간 동안 교반하였다; 다른 4 g의 30% H₂O₂를 부가하고 48℃에서 4시간 동안 교반을 계속하였다. 교반을 중지하고 2개 상을 분리하였다. 15% EDTA 수용액을 부가하고 생성한 혼합물을 30-35℃에서 15분간 교반하였다. 약한 터키색 수상을 분리하고 또 유기 상은 탄산나트륨 수용액으로 세척하였다. 이 혼합물을 15분간 교반하고, 상 분리한 후, 물을 유기 상으로부터 공비중류적으로 제거하였다. 용매를 진공하에서 증류에 의해 제거하여 9.8 g의 담황색 포움을 얻었다. 예폭시 기의 존재는 NMR에 의해 증명되었다.

[0121] 하기 화학식의 화합물의 제조방법:



[0122]

[0123] Chimassorb 2020-니트록실(5 g)을 60℃에서 부탄올(20 ml)에 용해시켰다. 물(25 ml)에 염화나트륨(1.36 g)이 용해된 용액을 부가한 다음 아세트알데히드(10 ml)를 부가하였다. 이 에멀전을 60℃에서 교반하고, 30% 과산화수소(7 ml)를 30분간 적가하였다. 이 혼합물을 90℃로 서서히 가열하고 또 90℃에서 7시간 동안 교반하였다.

[0124] 과정: 수상을 분리 제거하였다. 유기 상은 물(50 ml)로 추출한 다음 메탄올(300 ml)에 적가하였다. 물(50 ml)을 교반하면서 부가하고, 또 탄산나트륨 수용액을 부가함으로써 pH 값을 8-9로 조정하였다. 석출물을 여과하고 물로 수회 세척한 다음 60℃ 진공하에서 철야로 건조시켰다. 수율: 4.35 g (69%). 백색을 띄는 분말.

[0125] 1-옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-온으로부터 출발

[0126] 1-프로폭시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-온, 화합물 0 (후자는 상기 반응식을 지칭한다)

- [0127] 76.5 g (446 밀리몰)의 트리아세톤아민-N-옥실을 350 ml의 에탄올 및 20 ml의 물에 용해시켰다. 43g의 부탄알, 1.5g의 아세트산 및 0.65g의 CuCl을 실온에서 부가하였다. 57 ml의 30 % 과산화수소 수용액을 2시간에 걸쳐 투여하고, 반응 온도를 25-30℃로 유지하였다. 6시간 후 15 ml의 과산화수소 용액을 부가하였다. 24시간 후, 녹색 용액을 300 ml의 t-부틸메틸 에테르를 사용하여 희석시키고 또 2개 상을 분리하였다. 유기 상을 10% 아스코르브산 용액, 물, 희석 탄산나트륨 용액, 희석 염화 나트륨 용액 및 포화 염화 나트륨 용액으로 세척하였다. 유기 상을 황산 나트륨 상에서 건조시키고 또 마지막으로 진공하에서 완전히 건조될 때까지 증발시켜 91 g의 청색 오일을 얻었다. 생성물을 증류(비점 75-80℃, 0.1 밀리바)에 의해 정제하여 78.1 g(82%)의 생성물을 얻었다.
- NMR-데이터: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 0.95 (t, 3H), 1.14 (s, 6H), 1.28 (s, 6H), 1.55 (m, 2H), 2.33 (d, 2H), 2.54 (d, 2H), 3.81 (t, 2H).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 10.9, 21.8, 22.5, 32.5, 53.3, 62.9, 78.4.
- [0128]
- [0129] 부틸-[1-(프로폭시)-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일리덴]-아민, 화합물 R
- [0130] 18.7 g (81.5 밀리몰)의 화합물 O를 100 ml의 메탄올에 용해시키고 또 7.0 g의 n-부틸아민 및 10 g의 황산나트륨을 부가하였다. 이 혼합물을 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼이 출발물질의 사라짐을 나타낼 때까지 실온에서 교반하였다. 반응 혼합물의 여과 및 유기 용매의 증발에 의해 21.4 g의 순수 생성물(98%)을 얻었다; 오일.
- NMR 데이터: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 0.93 (2t, 6H), 1.04 (s, 3H), 1.09 (s, 3H), 1.25 (s, 3H), 1.28 (s, 3H), 1.35(m, 2H), 1.49-1.61 (m, 4H), 2.0 (d, 1H), 2.20 (m, 1H), 2.41 (d, 1H), 2.58 (m, 1H), 3.37 (m, 2H), 3.75 (m, 2H).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 10.9, 14.0, 20.7, 21.9, 32.4, 33.1, 40.9, 50.5, 51.1, 61.8, 62.2, 78.4, 167.8.
- [0131]
- [0132] 부틸-(1-프로폭시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)-아민, 화합물 S
- [0133] 스테인레스강 오토클레이브에서 0.5g 10% 팔라듐/탄소를 100 ml 메탄올 중에 21.4 g(79.7 밀리몰) 화합물 R이 용해된 용액에 부가하였다. 오토클레이브를 5 바아의 수소를 이용하여 가압하고 60-75℃에서 20시간 동안 교반하였다. 이 반응 혼합물을 셀라이트 상에서 여과하고 메탄올을 진공에서 제거하여 21.1 g(96%)의 황색 고체를 얻었다.
- NMR 데이터: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 0.93 (m, 6H), 1.17 (s, 6H), 1.19 (s, 6H), 1.2-1.31 (m, 2H), 1.32-1.37 (m, 2H), 1.41-1.47 (m, 2H), 1.51-1.56 (m, 2H), 1.71-1.74 (m, 2H), 2.59 (t, 2H), 2.73-2.78 (m, 1H), 3.69 (t, 2H).
- $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 11.0, 14.0, 20.6, 21.0, 21.8, 32.8, 33.3, 46.8, 48.2, 59.8, 78.4.
- [0134]
- [0135] 유사하게, 1-프로폭시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일-아민, 화합물 Q는 메탄올 중에 암모니아의 7M 용액을 사용하고 수소화에 의해 제조할 수 있다.
- NMR 데이터: $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 10.9, 20.9, 21.9, 33.1, 33.2, 42.1, 49.8, 59.7, 59.8, 78.3.
- [0136]
- [0137] 상기 화합물은 공지 방법(예컨대 환원성 아미노화 또는 부틸 브로마이드/클로라이드를 사용한 알킬화)에 의해 부틸-(1-프로폭시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)-아민, 화합물 S, 또는 N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸-1-프로폭시-피페리딘-4-일)-헥산-1,6-디아민, 화합물 P로 전환될 수 있다.
- [0138] N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸-1-프로폭시-피페리딘-4-일)-헥산-1,6-디아민, 화합물 P
- [0139] 32.5g (0.15 mol)의 화합물 O, 9.3g (0.55 eq.)의 1,6-디아미노헥산, 220ml의 메탄올 및 0.75g의 10% Pd/C를 70℃ 및 25 바아에서 철야로 수소화시켰다. 이 반응 혼합물을 여과하고 휘발물질을 증발시켜 약간 갈색을 띠는 점성 오일 38.8 g(100%)을 얻었다.

NMR 데이터: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 0.95 (t, 6H), 1.15 (s, 12H), 1.18 (s, 12H), 1.20-1.26 (m, 4H), 1.34-1.36 (br m, 4H), 1.46-1.49 (m, 4H), 1.51-1.58 (m, 4H), 1.72-1.75 (m, 4H), 2.60 (t, 4H), 2.75-2.80 (m, 2H), 3.71 (t, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 11.0, 21.0, 22.0, 27.4, 30.6, 33.2, 46.6, 47.0, 48.1, 59.7, 78.5.

[0140]

[0141]

부틸-(4,6-디클로로-1,3,5-트리아진-2-일)-(2,2,6,6-테트라메틸-1-프로폭시-피페리딘-4-일)-아민, 화합물 S

[0142]

125 ml의 크실렌에 24 g(0.13 몰)의 염화시아누르가 현탁된 현탁액에 5-10℃에서 35.2 g(0.13 몰)의 화합물 R을 서서히 부가하였다. 이 혼합물을 40℃로 서서히 가온시킨 다음 29 g(0.145 몰)의 NaOH (수성 20%)를 부가하였다. 40℃에서 2.5 시간 동안 교반한 후, 샘플을 취하고 분석하였다. GLC는 >98% 전환율을 나타낸다. 구조는 NMR에 의해 확인하였다.

[0143]

화합물 S 및 P를 사용한 Tinuvin NOR 371 (RTM)의 제조

[0144]

앞의 실시예의 계속: 수상을 분리하고 유기 상은 70℃로 가열한 다음 33.2 g(0.065 몰)의 화합물 P 및 33 g의 물을 서서히 부가하였다. 20 g(0.15 몰)의 30% 수산화나트륨 수용액을 부가한 후, 그 혼합물을 80℃에서 2시간 동안 교반하였다. 이 구조는 NMR로 확인하였다. 뜨거운 수상을 분리하였다. 유기 상은 25℃로 냉각시키고 또 오토클레이브로 옮겼다. 66.4 g(0.13 몰)의 화합물 P 및 28.6 g(0.143 몰)의 NaOH (수성 20%)를 부가한 후 오토클레이브를 밀봉하고 175℃로 가열하며 이것을 4시간 동안 방치하였다. 25℃로 냉각시킨 후 오토클레이브에서 빼내고 수상을 제거하였다(80℃에서). 구조는 NMR로 확인하였다. Mn/Mw (GPC) 1700 / 3300 - 1900 / 3800. 잔류하는 화합물 P의 양은 약 6% (면적%)이었다.

[0145]

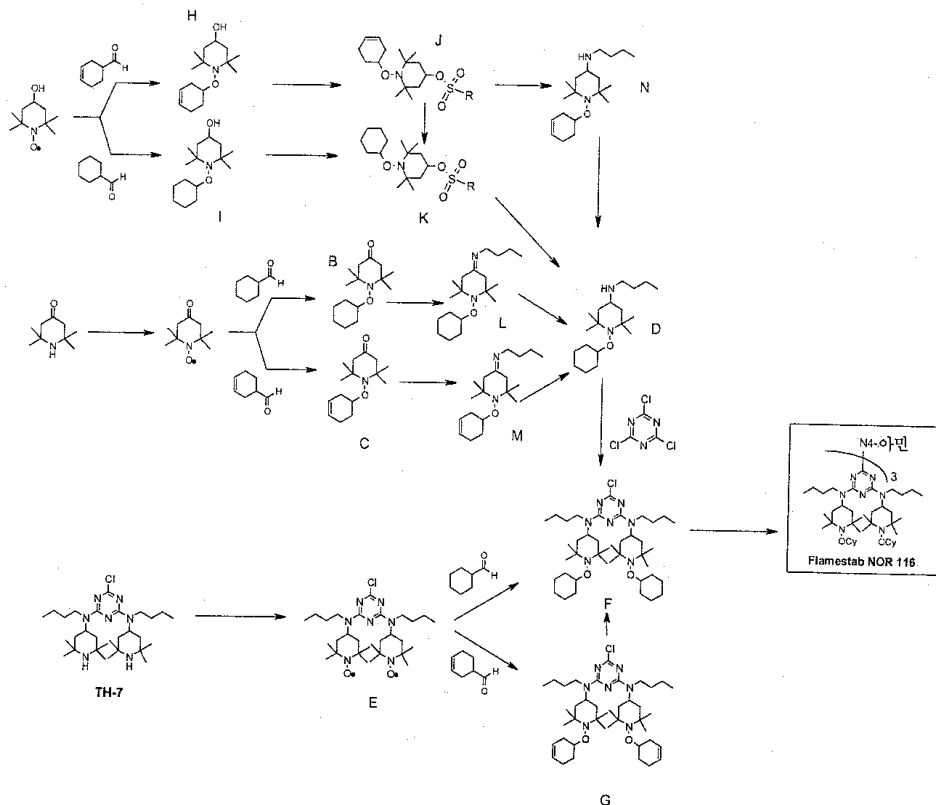
2-클로로-4,6-비스(디부틸아미노)-s-트리아진과의 반응으로 Tinuvin NOR 371 (RTM)을 얻었다.

[0146]

화학식(II)의 화합물의 제조

[0147]

화학식(II)의 화합물은 트리아세톤아민 및 상응하는 4-히드록시-2,2',6,6'-테트라메틸피페리딘-1-옥실로부터 시작해서 하기 반응도식에 따라 제조한다. 다른 예는 이하에 개략적으로 나타낸 바와 같이 화합물 TH-7을 출발 물질로 사용하는 것이다.



[0148]

[0149]

트리아세톤아민-N-옥실

- [0150] 50.0 g (0.322 몰)의 트리아세톤아민의 교반되는 혼합물에 3.94 g(0.01 몰)의 텅스텐산나트륨 이수화물 및 250 ml의 물을 5℃에서 부가하고 1시간 이내에 71.4 g(0.63 몰)의 수성 30% 과산화수소를 부가하였다. 오렌지색 혼합물을 25℃로 가열하고 21시간 동안 계속 교반하였다. 탄산칼륨을 상 분리가 생길 때까지 부가하고 트리아세톤아민-N-옥실을 총 150 ml의 tert-부틸메틸 에테르를 사용하여 3회 추출하였다. 유기 용매를 진공에서 완전히 제거하여 51.5 g(94%)의 생성물을 얻었다.
- [0151] 1-시클로헥스-3-에닐옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-온, 화합물 C (후자는 상기 반응식을 지칭함)
- [0152] 6.8 g(39.9 밀리몰)의 트리아세톤아민-N-옥실을 에탄올 및 물의 2:1 혼합물에 용해시켰다. 4.5 g의 1,2,3,6-테트라히드로벤즈알데히드를 부가한 다음 5.7 g의 수성 30% 과산화수소 및 54 mg의 염화구리(II)를 부가하였다. 이 혼합물을 25-35℃에서 24시간 동안 교반하였다. 12시간 후 3.8 g의 H₂O₂를 부가하였다. 녹색의 반응 혼합물을 80 ml의 tert-부틸메틸 에테르를 사용하여 회색시킨 다음 20 ml의 0.1N NaOH를 사용하여 세척하고, 물 및 포화 염화나트륨 용액으로 2회 세척하였다. 유기 상을 황산 나트륨 상에서 건조시키고 또 마지막으로 진공하에서 완전히 건조될 때까지 증발시켜 7.22 g의 생성물(72%)을 얻었다; 고체; GC 순도 > 95%.
- NMR데이터: ¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 1.21 (s, 3H), 1.30 (s, 3H), 1.55 (m, 1H), 2.03-2.31 (m, 6H), 2.41 (m, 2H), 2.60 (m, 2H), 4.03 (m, 1H), 5.60 (m, 2H).
¹³C-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 23.0 (2C), 25.0, 28.6, 31.5, 34.1 (2C), 53.5, 79.1, 124.5, 126.8, 208.6.
- [0153]
- [0154] 1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-온, 화합물 B는 시클로헥사논카르복스알데히드를 사용하여 유사하게 제조할 수 있다.
- [0155] 수율: 64%; 고체
- NMR데이터: ¹³C-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 22.9, 23.3, 25.0, 25.8, 32.4, 32.7, 34.0, 53.4, 62.9, 82.5, 208.8.
- [0156]
- [0157] 부틸-(1-(시클로헥스-3-에닐옥시)-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일리덴)-아민, 화합물 M
- [0158] 2.5 g (9.9 밀리몰)의 화합물 C를 15 ml의 메탄올에 용해시키고 또 0.78 g의 n-부틸아민 및 2 g의 황산나트륨을 부가하였다. ¹³C-NMR 분광계가 출발물질이 사라짐을 나타낼 때까지 실온에서 상기 혼합물을 교반하였다. 반응 혼합물을 여과하고 육 용매를 증발시켜 3.0 g의 순수한 생성물(99%)을 얻었다; 오일.
- NMR 데이터: ¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 0.94 (t, 3H), 1.03-1.71 (m, 16H), 2.01-2.29 (m, 6H), 2.41 (m, 2H), 2.60 (m, 2H), 3.30 (m, 2H), 4.00 (m, 1H), 5.59 (m, 2H).
¹³C-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 14.0, 20.7, 20.8, 21.3, 25.0, 26.2, 27.1, 28.7, 31.7, 41.3, 50.7, 51.8, 61.8, 62.3, 78.8, 125.0, 126.8, 167.4.
- [0159]
- [0160] 유사하게, 부틸-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일리덴)-아민, 화합물 L은 화합물 B로부터 출발하여 제조할 수 있다:
- ¹³C-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 14.0, 20.7, 23.8, 25.8, 29.7, 33.1, 41.4, 50.5, 51.4, 61.8, 62.2, 82.0, 168.3.
- [0161]
- [0162] 부틸-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)-아민, 화합물 D
- [0163] 400 ml 스테인레스 강 오토클레이브에서 200 ml의 메탄올 중에 화합물 M 30 g(98 밀리몰)이 용해된 용액에 2.0 g의 10% 팔라듐/탄소를 부가하였다. 이 오토클레이브를 5 바아의 수소와 함께 가압하고 60℃에서 2.5 시간 동안 교반하였다. 이 반응 혼합물을 셀라이트 상에서 여과하고 메탄올을 진공에서 제거하였다. 수득한 오일상 물질을 칼럼 크로마토그래피(헥산/아세톤 4:1, 0.5% 트리에틸아민)에 처리하여 28.1 g(94%)의 순수한 생성물을 얻었다; 백색 고체.

NMR 데이터: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 0.91 (t, 3H), 1.10-1.28 (m, 20H), 1.34 (m, 2H), 1.47 (m, 2H), 1.53 (m, 1H), 1.73 (m, 4H), 2.06 (s, 1H), 2.61 (m, 2H), 2.75 (m, 1H), 3.59 (m, 1H).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 14.0, 20.5, 20.8, 21.3, 25.0, 26.1, 32.8, 33.7, 35.0, 46.7, 47.2, 48.2, 59.8, 81.9.

[0164]

[0165] 동일한 생성물은 부틸-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일리덴)-아민, 화합물 L로부터 출발하여 유사하게 제조할 수 있다. 수율: 98%; 백색 고체.

[0166]

2,4-비스-[(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)부틸아미노]-6-클로로-s-트리아진, 화합물 F

[0167]

5.0 g(16.1 밀리몰)의 부틸-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)-아민을 40℃에서 1.49 g의 염화시아누르 및 35 ml의 크실렌의 혼합물에 추가하였다. 수산화나트륨을 추가하고 그 혼합물을 70℃에서 반응이 완료될 때까지 교반하였다. 이 혼합물을 냉각하고 물을 추가하였다. 유기 상을 1N HCl 및 물을 사용하여 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시키고 또 유기 상을 진공에서 제거하였다. 수율: 5.9 g(정량); 백색 포움.

NMR 데이터: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 0.94 (m, 6H), 1.15-1.40 (m, 39H), 1.49-1.61 (m, 10H), 1.62-1.82 (m, 8H), 2.05 (m, 4H), 3.32 (m, 4H), 3.61 (m, 2H), 5.00 (m, 2H).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 13.9, 14.0, 20.3, 20.5, 20.6, 20.8, 25.1, 25.9, 31.8, 31.9, 32.9, 34.6, 42.3, 42.5, 43.0, 43.5, 46.0, 46.1, 46.3, 60.2, 60.3, 81.9, 82.0, 164.6, 164.8, 168.9.

[0168]

[0169] 2,4-비스-[(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)부틸아미노]-6-클로로-s-트리아진, 화합물 E

[0170]

25 g의 N,N'-디부틸-6-클로로-N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)-[1,3,5]트리아진-2,4-디아민을 70 ml의 톨루엔에 용해시켰다. 이 혼합물을 10℃로 냉각시키고 또 24.8 g(2.8 당량)의 40% 과아세트산을 3시간에 걸쳐 추가하였다. 이 혼합물을 30℃에서 철야로 교반하였다. 이 혼합물을 100 ml 톨루엔으로 희석시키고 또 포화 탄산나트륨 용액, 물 및 포화 염화 나트륨 용액으로 세척하였다. 황산나트륨 상에서 건조시킨 후, 유기 용매를 진공에서 제거하여 적색 오일상 잔류물을 얻으며, 이것을 방치하여 두면 적색 용액으로 변한다. 수율: 12.6 g (48%).

[0171]

2,4-비스-[(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)부틸아미노]-6-클로로-s-트리아진, 화합물 F

[0172]

6.0 g(10.6 밀리몰)의 2,4-비스-[(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)-부틸아미노]-6-클로로-s-트리아진을 30 ml의 톨루엔, 30 ml t-BuOH 및 2 ml의 아세트산에 용해시켰다. 2.4 g의 시클로헥산카르복스알데히드 (2 당량) 및 37 mg의 CuCl을 추가하였다. 5.0 g(4 당량)의 30% 수성 H₂O₂를 1.5 시간에 걸쳐 추가하였다. 이 혼합물을 40℃에서 철야로 교반하였다. 이 혼합물을 100 ml의 TBME로 희석시키고 또 20% 아황산나트륨 용액, 포화 탄산나트륨 용액, 물 및 포화 염화 나트륨 용액으로 세척하였다. 황산 나트륨 상에서 건조시킨 후, 유기 용매를 진공에서 제거하였다. 잔류물을 칼럼 크로마토그래피(헥산/에틸 아세테이트 99:1)시켜 3.3 g(42%)의 생성물을 얻었다; 백색 포움.

NMR 데이터: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 0.94 (m, 6H), 1.15-1.40 (m, 39H), 1.49-1.61 (m, 10H), 1.62-1.82 (m, 8H), 2.05 (m, 4H), 3.32 (m, 4H), 3.61 (m, 2H), 5.00 (m, 2H).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 13.9, 14.0, 20.3, 20.5, 20.6, 20.8, 25.1, 25.9, 31.8, 31.9, 32.9, 34.6, 42.3, 42.5, 43.0, 43.5, 46.0, 46.1, 46.3, 60.2, 60.3, 81.9, 82.0, 164.6, 164.8, 168.9.

[0173]

[0174] 유사하게, 2,4-비스-[(1-시클로헥스-3-에닐옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)부틸아미노]-6-클로로-s-트리아진, 화합물 G는 1,2,3,6-테트라히드로벤즈알데히드를 사용하여 제조할 수 있다. 수율: 30%; 백색, 왁스상 고체.

NMR 데이터: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 0.8-1.0 (m, 6H), 1.11-1.34 (m, 32H), 1.42-1.80 (m, 10H), 1.96-2.23 (m, 8H), 2.43 (m, 2H), 3.32 (m, 4H), 3.60 (m, 1H), 3.92 (m, 2H), 4.99 (m, 2H), 5.58 (m, 4H).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 13.9, 14.0, 14.1, 20.0 (div.), 20.9, 21.0, 25.0, 29.0, 32.0 (div.), 33.1, 33.2, 34.6, 42.0, 42.5, 43.0, 46.0, 46.1, 46.3, 60.0, 65.4, 78.8, 78.9, 125.0, 126.7, 164.1, 164.5, 168.4.

[0175]

- [0176] 2,4-비스-[(1-시클로헥스-3-에닐옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)부틸아미노]-6-클로로-s-트리아진, 화합물 G를 톨루엔에서 수소화(10% Pd/C, 5바아 H₂, 60℃)하여 2,4-비스-[(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)부틸아미노]-6-클로로-s-트리아진, 화합물 F를 얻었다. 수율: 97%; 백색粉末.
- [0177] 1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-올, 화합물 I
- [0178] 1.0 g(5.8 밀리몰)의 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-올 (Prostab 5198, 시바 스페셜티 케미컬스 인코포레이티드의 시판 제품)을 5 에탄올/물(1:1)에 용해시키고 또 2 ml의 시클로헥산-카르복스알데히드, 이어 5 ml의 30% 과산화수소 수용액을 추가하였다. 실온에서 25 mg의 CuCl을 추가하였다. 이 반응 혼합물을 실온에서 철야로 교반하여 녹색을 띠는 용액을 얻었다. 30 ml의 tert-부틸메틸 에테르를 추가하고 2상을 분리하였다. 유기상을 10% 아스코르브산 용액, 물, 희석 탄산나트륨 용액, 희석 염화 나트륨 용액, 및 포화 염화 나트륨 용액으로 세척하였다. 황산 나트륨 상에서 건조시키고 마지막으로 진공하에서 완전히 건조될 때까지 증발시켰다. 생성물은 칼럼 크로마토그래피(헥산/아세톤 13:1)에 의해 정제하여 1.05 g(70%)의 생성물을 얻었다; 백색 고체.
- NMR: ¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 1.13 (s, 3H), 1.20 (s, 3H), 1.1-1.3 (m, 8H), 1.50 (m, 6H), 1.70 (m, 4H), 2.05 (m, 2H), 3.61 (m, 1H), 3.96 (m, 1H).
- ¹³C-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 21.2, 25.0, 25.9, 32.8, 34.5, 48.8, 60.0, 63.4, 81.9.
- [0179]
- [0180] 유사하게, 1-시클로헥스-3-에닐옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-올, 화합물 H는 1,2,3,6-테트라히드로벤즈알데히드를 사용하여 제조할 수 있다.
- [0181] 수율: 78%; 백색 고체.
- NMR 데이터: ¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 1.16 (s, 6H), 1.22 (s, 6H), 1.49 (m, 2H), 1.83 (m, 2H), 2.04-2.28 (m, 4H), 2.41 (d, 1H), 2.58 (m, 1H), 3.98 (m, 2H), 5.91 (m, 2H).
- ¹³C-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 21.3, 25.1, 28.8, 32.0, 34.5, 48.2, 60.2, 63.4, 78.8, 125.0, 126.7.
- [0182]
- [0183] 1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일-톨루엔-4-설폰산 에스테르, 화합물 K
- [0184] 3 g (11.8 밀리몰)의 화합물 I을 15 ml의 염화 메틸렌에 용해시키고, 또 0℃에서 1.45 g의 트리ethyl아민 및 2.3 g의 p-톨루엔설폰일 클로라이드를 추가하였다. 이 혼합물을 실온에서 4시간 교반하고, 또 1.2 g의 p-톨루엔설폰일 클로라이드를 추가한 후 40℃에서 24시간 동안 더 교반하였다. 이 반응 혼합물을 50 ml의 염화 메틸렌으로 희석시키고, 또 유기 상을 물, 1N HCl, NaHCO₃-용액 및 염수로 연속적으로 세척하였다. Na₂SO₄ 상에서 건조시킨 후, 혼합물을 여과하고 용매를 감압하에서 증발시켰다. 갈색 잔류물을 칼럼 크로마토그래피(헥산/아세톤 49:1 → 9:1)에 의해 정제하여 3.3 g(69%)의 생성물을 얻었다; 백색 고체.
- ¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 1.04 (s, 3H), 1.1-1.25 (m, 14H), 1.51 (m, 1H), 1.60-1.80 (m, 6H), 1.94 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 3.55 (m, 1H), 4.71 (m, 1H), 7.31 (d, 2H), 7.78 (d, 2H).
- ¹³C-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 20.9, 21.6, 25.2, 25.9, 33.1, 34.3, 45.4, 60.0, 75.7, 82.0, 127.6, 129.6, 134.2, 144.5.
- [0185]
- [0186] 유사하게, 1-시클로헥스-3-에닐옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일-톨루엔-4-설폰산 에스테르, 화합물 J는 1-시클로헥스-3-에닐옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-올을 사용하여 제조할 수 있다. 수율: 63%; 백색 고체.
- ¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 1.05 (s, 3H), 1.13-1.25 (m, 12H), 1.53 (m, 1H), 1.69 (m, 6H), 2.09 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 3.59 (m, 1H), 5.37 (m, 2H), 7.35 (d, 2H), 7.76 (d, 2H).
- ¹³C-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 21.3, 23.8, 25.0, 25.9, 32.4, 32.8, 32.9, 32.9, 33.0, 58.2, 60.7, 76.0, 82.3, 119.9, 127.6, 129.2, 134.1, 136.5, 144.9.
- [0187]
- [0188] 이 단계에서 수소화(MeOH, 5% Pd/C, 5 바아의 H₂, 40℃)에 의해 1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일-톨루엔-4-설폰산 에스테르, 화합물 K를 얻는다. 수율: 94%; 백색 고체.
- [0189] 부틸-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)-아민, 화합물 D

[0190] 0.5 g(1.22밀리몰)의 1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일-톨루엔-4-설폰산 에스테르를 3 ml의 DMSO에 용해시킨다. 1.1 당량의 N-부틸아민을 추가하고 그 혼합물을 70℃에서 TLC 분석이 출발물질의 완전한 사라짐을 나타낼 때까지 교반하였다. 이 혼합물을 15 ml의 물로 희석하고 또 염화 메틸렌을 사용하여 추출하였다. 유기 상을 희석 탄산 나트륨 용액, 희석 염화 나트륨 용액 및 포화 염화 나트륨 용액으로 세척한 다음 황산 나트륨 상에서 건조시켰다. 유기 용매를 진공에서 제거하고 또 잔류하는 오일상 잔류물을 칼럼 크로마토그래피(헥산/에틸 아세테이트 5:1, 0.1% 트리에틸아민) 처리하였다. 2개의 주요 분획을 분리하였다.

[0191] 수율: 49 mg (13%) 화합물 D.

[0192] 78 mg (27%)의 1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-1,2,3,6-테트라히드로-피리딘

¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 1.1 (m, 3H), 1.21 (m, 2H), 1.23 (s, 12H), 1.55 (m, 1H), 1.74 (m, 2H), 1.85 (m, 1H), 2.09 (m, 2H), 2.22 (m, 1H), 3.62 (m, 1H), 5.39 (m, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 21.3, 23.8, 25.0, 25.9, 32.4, 32.8, 32.9, 32.9, 33.0, 58.2, 60.7, 119.9, 136.6.

[0193]

[0194] 유사하게, 부틸-(1-시클로헥스-3-에닐옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)-아민, 화합물 N은 1-시클로헥스-3-에닐옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일-톨루엔-4-설폰산으로부터 출발하여 제조할 수 있다. 수율: 9%; 백색 고체.

[0195] 이 단계에서 수소화(MeOH, 5% Pd/C, 5 바아의 H₂, 40℃)에 의해 부틸-(1-시클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)-아민, 화합물 D를 얻었다.

[0196] Flamestab NOR 116

[0197] 6 g (8.2 밀리몰)의 화합물 F, 0.47 g (2.7 밀리몰)의 N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌디아민 및 1.7 g(8.5 밀리몰)의 수성 20% NaOH 용액의 혼합물을 125℃의 오토클레이브에서 18시간 동안 가열하였다. 이 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 헥산으로 희석시킨 다음 수상을 제거하였다. 유기 상을 물 및 포화 NaCl 용액으로 세척한 다음 황산 나트륨 상에서 건조시키고, 여과하며 또 회전 증발기 상에서 농축시켰다. 조 오일을 서서히 비등하는 메탄올에 추가하여 백색 침전물을 얻었다. 현탁액을 초음파 처리하고, 여과하며, 여과 케이크를 건조시켜 백색 분말의 생성물을 얻었다.

[0198] 이 생성물은 투과율 및 잔류 구리 함량 면에서 종래 기술의 물질과 비교하여 더 높은 품질을 나타낸다:

	투과율 [%]		
	425nm	450nm	500nm
종래 기술 (Flamestab® NOR 116; CAS-no. 191680-81-6)	68	75	84
화합물 C, D, F를 통하여 제조한 Flamestab NOR 116	79	86	93

[0199]

[0200] 잔류 구리의 양은 원자 흡수 분광계에 의해 측정된 바와 같이 0.1 ppm 미만이었다.