



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 29 588 T2** 2006.01.19

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 178 010 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 29 588.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 204 073.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **07.01.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.02.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **30.03.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.01.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C01C 1/20** (2006.01)
C01C 3/20 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

34727 P 10.01.1997 US

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US; Commonwealth Scientific and Industrial
Research Organisation, Clayton, Victoria, AU**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**Anderson, Albert Gordon, Wilmington, US;
Gridnev, Alexei, Wilmington, US**

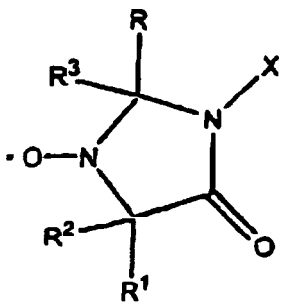
(54) Bezeichnung: **Farblose wässrige Ammoniumsulfidlösung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft die Herstellung von Imidazolinnitroxide (1), wie sie nachstehend weiter definiert sind:



Formel (1)

wobei:

R, R¹, R², R³ jeweils unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus C₁- bis C₁₈-Alkyl, substituiertem C₁- bis C₁₈-Alkyl, C₆-bis C₁₈-Aryl, substituiertem C₆- bis C₁₈-Aryl, ausgewählt sind; R-Gruppen, die in einer geminalen Position in bezug aufeinander sind, zusammen einen 4–8-gliedrigen Ring bilden können; R-Gruppen, die in einer cis-Position in bezug aufeinander sind, zusammen einen 4–8-gliedrigen Ring bilden können; und X aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, C₁- bis C₁₈-Alkyl, substituiertem C₁- bis C₁₈-Alkyl, C₆- bis C₁₈-Aryl, substituiertem C₆- bis C₁₈-Aryl; Acyl; ausgewählt ist; X und R einen 5–8-gliedrigen Ring bilden können; X und R³ einen 5–8-gliedrigen Ring bilden können.

[0002] Diese Erfindung betrifft weiter eine farblose wässrige Ammoniumsulfidlösung, die Natriumthiocyanat und im Wesentlichen keinen Ammoniumpolysulfid enthält.

[0003] Die Verwendung der Nitroxide der Formel 1 (oder der entsprechenden Alkoxyamine) bietet signifikante Vorteile gegenüber Nitroxiden, die früher in von Nitroxid vermittelter Polymerisation angewendet wurden: Homopolymere, statistische Copolymere und Blockcopolymere, die kontrolliertes Molekulargewicht, eine enge Molekulargewichtsverteilung und eine definierte Funktionalität der Endgruppen haben, können synthetisiert werden. Das Verfahren ist auch an die Herstellung von Multiblock- und Pfropf- und anderen Polymeren mit komplexerem Aufbau anpaßbar. Bei geeigneter Auswahl der Substituenten R, R¹, R², R³ und X (nachstehend definiert) bietet die Verwendung der Nitroxide (1) niedrigere Polydispersitäten und besseren lebenden Charakter als zum Beispiel TEMPO und Derivate.

[0004] Weitere Vorteile sind, daß (a) die Nitroxide (1) und die abgeleiteten Alkoxyamine aus leicht erhältlichen Vorprodukten durch einen einfachen experimentellen Weg synthetisiert werden; (b) sie weniger Nebenreaktionen unterworfen sind (z.B. Disproportionierung von sich fortpflanzendem Radikal mit Nitroxid oder Kettenübertragung zu Nitroxid); und (c) sie nicht flüchtig sind. Dies stellt einen Vorteil gegenüber vielen der am meisten gebräuchlich verwendeten Nitroxide, wie beispielsweise TEMPO und viele von dessen Derivaten sowie Di-t-butylnitroxid, welche riechend sind, bereit.

[0005] Das Verfahren kann kontinuierlich oder chargenweise durchgeführt werden und kann als Lösungs-, Emulsions-, Suspensions- oder Massepolymerisation unter Verwendung von auf dem Fachgebiet bekannten Verfahrensweisen durchgeführt werden.

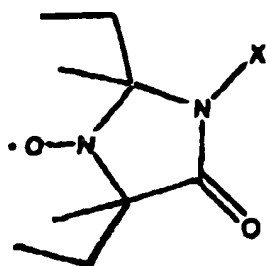
[0006] Diese Erfindung betrifft die Herstellung spezieller Nitroxide der Formel (1) die für einen Polymerisationsverfahren geeignet sind:

R, R¹, R², R³ jeweils unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus C₁- bis C₁₈-Alkyl, substituiertem C₁- bis C₁₈-Alkyl, C₆- bis C₁₈-Aryl, substituiertem C₆- bis C₁₈-Aryl, ausgewählt sind; R-Gruppen in einer geminalen Position in bezug aufeinander zusammen einen 4–8-gliedrigen Ring bilden können; und R-Gruppen in einer cis-Position in bezug aufeinander zusammen einen 4–8-gliedrigen Ring bilden können; und

X aus der Gruppe, bestehend aus C₁- bis C₁₈-Alkyl, substituiertem C₁- bis C₁₈-Alkyl, C₆- bis C₁₈-Aryl, substituiertem C₆- bis C₁₈-Aryl; Acyl, ausgewählt ist; X und R einen 5–8-gliedrigen Ring bilden können; und X und R³ einen 5–8-gliedrigen Ring bilden können; mit der Maßgabe, daß R, R¹, R², R³ und X nicht alle Methyl sind.

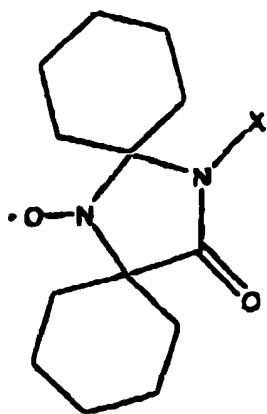
[0007] Bevorzugte Nitroxide, ausgewählt aus der vorstehenden Gruppe zur Verwendung in von Nitroxid ver-

mittelter Polymerisation, sind die folgenden:



Formel (4)

wobei X aus der Gruppe, bestehend aus Alkyl, gegebenenfalls substituiertem Alkyl, Benzyl, ausgewählt ist; und



Formel (5)

wobei X Alkyl von C₁ bis C₁₈ ist.

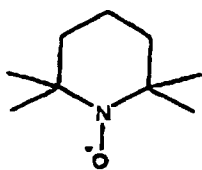
[0008] Diese Erfindung schließt auch ein Verfahren zur Herstellung der Nitroxide der Formel (1) ein. Das Verfahren umfasst das Umsetzen eines Aminonitrils und eines Ketons, um ein Cyanoimin zu erzeugen, und Umsetzen des Imins mit Schwefelwasserstoff, um ein lineares Thioamid zu erzeugen, und Cyclisieren des linearen Thioamids, um ein 2,2,5,5-tetrasubstituiertes Imidazolidin-4-thion zu erzeugen, und Umwandeln des cyclischen Thioamids in das entsprechende cyclische Amid und dann Umwandeln des endgültigen Imidazolidin-4-ons in das Nitroxid.

[0009] Insbesondere beinhaltet das Verfahren zur Herstellung von Nitroxiden der Formel (1): (i) Herstellen einer Natriumthiocyanat enthaltenden farblosen wässrigen Ammoniumsulfidlösung durch Titrieren einer Ammoniumpolysulfid enthaltenden wässrigen Ammoniumsulfidlösung mit Natriumcyanid unter Stickstoff; (ii) aufeinanderfolgend Hinzufügen eines Aminonitrils und eines Ketons zu der wässrigen Ammoniumsulfidlösung unter Stickstoff; (iii) Hinzufügen von Base und dann Neutralisieren; und (iv) Oxidieren des Reaktionsprodukts von Schritt (iii), um das Nitroxid zu erzeugen.

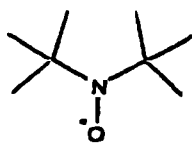
[0010] Alternativ kann in Verfahrensschritt (ii) Aminonitril durch ein Gemisch von Keton, Ammoniumchlorid und Natrium- oder Kaliumcyanid ersetzt werden. In einer anderen Ausführungsform dieses Verfahrens wird das Verfahren vor der Zugabe von Natriumwolframat gestoppt und wird das entsprechende cyclische Amin/Amid isoliert. Der Verfahrensschritt (ii) kann bei einer Temperatur zwischen 20° und 80°C, vorzugsweise zwischen 30° und 60°C und am meisten bevorzugt bei 54°C, durchgeführt werden. Die Base ist vorzugsweise Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid, am meisten bevorzugt Natriumhydroxid. Eine beliebige geeignete Säure kann für die Neutralisation verwendet werden, die bevorzugte Säure ist Schwefelsäure. In diesem Verfahren ist die Konzentration von Wasserstoffperoxid vorzugsweise 20 bis 50%, am meisten bevorzugt 30%. Die bevorzugten Oxidationsmittel für die Umwandlung von Amin in Nitroxid sind H₂O₂/Wolframat, Dimethyldioxiran, H₂O₂/Essigsäure.

[0011] Die am meisten gebräuchlich verwendeten Nitroxide in von Nitroxid vermittelten lebenden Radikalpolymerisationen sind 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl (TEMPO) und Derivate dieser Verbindung sowie

Di-t-butylnitroxid (diBuNO) gewesen.



TEMPO



diBuNO

[0012] Diese und andere Nitroxide/Alkoxyamine, die herkömmlicherweise in von Nitroxid vermittelten lebenden Radikalpolymerisationen verwendet werden, sind von Natur aus sehr kostspielig. Wesentliche Verbesserungen der Kosten für das Gesamtverfahren können daher durch die Verwendung von Nitroxid (1), einem auf einem einfachen experimentellen Weg aus preiswertem Vorprodukt erhältlichen Material, erreicht werden.

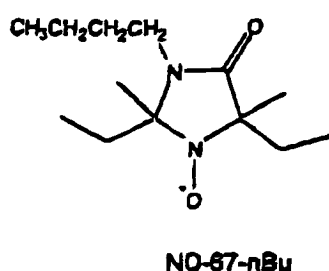
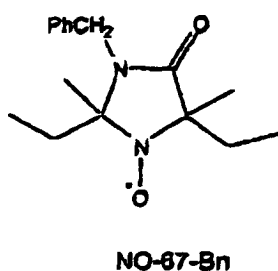
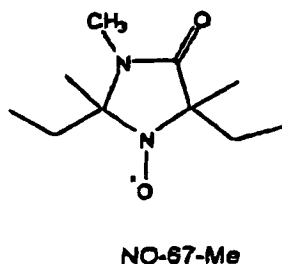
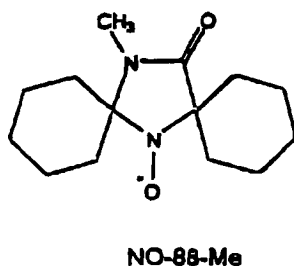
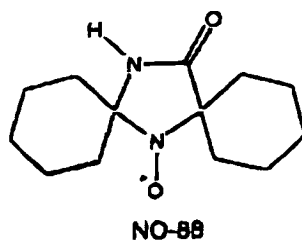
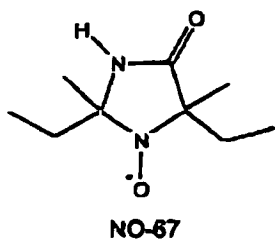
[0013] Es wurde gefunden, daß in verschiedenen Polymerisationen die Verwendung bestimmter 2,2,5,5-Tetraalkylimidazolin-4-on-1-oxyl-Derivate in von Nitroxid vermittelter Polymerisation niedrigere Polydispersitäten für Polymere bietet, als sie mit anderen Nitroxiden, die für diesen Zweck verwendet werden (z.B. TEMPO und Derivate oder diBuNO), erhalten werden.

[0014] In dem Zusammenhang der vorliegenden Erfindung sind Polymere mit niedriger Polydispersität diejenigen mit Polydispersitäten, die signifikant geringer sind als diejenigen, die durch herkömmliche Radikalpolymerisation hergestellt werden. In herkömmlicher Radikalpolymerisation liegen Polydispersitäten (die Polydispersität ist als das Verhältnis des gewichtsmittleren und zahlenmittleren Molekulargewichts definiert – M_w/M_n) des erzeugten Polymers typischerweise in dem Bereich 1,6–2,0 für niedrige Umwandlungen (<10%) und können wesentlich größer sein als die für höhere Umwandlungen. Polydispersitäten, die mit der vorliegenden Erfindung erhalten werden, sind gewöhnlich kleiner als 1,5, oft kleiner als 1,3, und können bei geeigneter Wahl der Nitroxide (1)/Alkoxyamine und der Reaktionsbedingungen kleiner als 1,1 sein. Die niedrige Polydispersität kann bei hohen Umwandlungen aufrechterhalten werden.

[0015] Es wird angenommen, daß Polydispersitäten in von Nitroxid vermittelter Polymerisation von einer Anzahl von Faktoren abhängen. Zu diesen gehören (i) für die Alkoxyamine, die entweder als Initiatorspezies beteiligt sind oder während der Polymerisation erzeugt werden, die Geschwindigkeit des Austausches zwischen aktiven und ruhenden Spezies, die weitgehend durch die Geschwindigkeit der Bindungshomolyse zwischen N-O und der angrenzenden Einheit bestimmt ist (für eine Diskussion zu diesem Gegenstand siehe Moad and Rizzardo, *Macromolecules* 1995, 28, 8722-8); und (ii) die Signifikanz verschiedener Nebenreaktionen.

[0016] Für Polymerisationen unter Beteiligung von Nitroxiden (1) hängen die Geschwindigkeit der Bindungshomolyse zwischen N-O und der angrenzenden Einheit und die erhaltenen Polydispersitäten von dem verwendeten speziellen Nitroxid oder Alkoxyamin und insbesondere von den Substituenten R, R¹, R², R³ und X ab. Eine bevorzugte Gruppe von Nitroxiden sind in diesem Zusammenhang die N-Alkyl-2,2,5,5-tetraalkylimidazolin-4-on-1-oxyl-Verbindungen (d.h. (1) X = Alkyl, zum Beispiel 2,5-Bis(spirocyclohexyl)-3-methylimidazolin-4-on-1-oxyl (NO-88-Me)), die ersichtlich die niedrigsten Polydispersitäten bei Styrolpolymerisationen oder -copolymerisationen bieten. Ebenfalls bevorzugt in jeder Klasse (X = Alkyl und X = H) sind diejenigen (1) mit sperrigerem R-R³.

[0017] Die folgenden sind Strukturen von hier beschriebenen Nitroxiden:



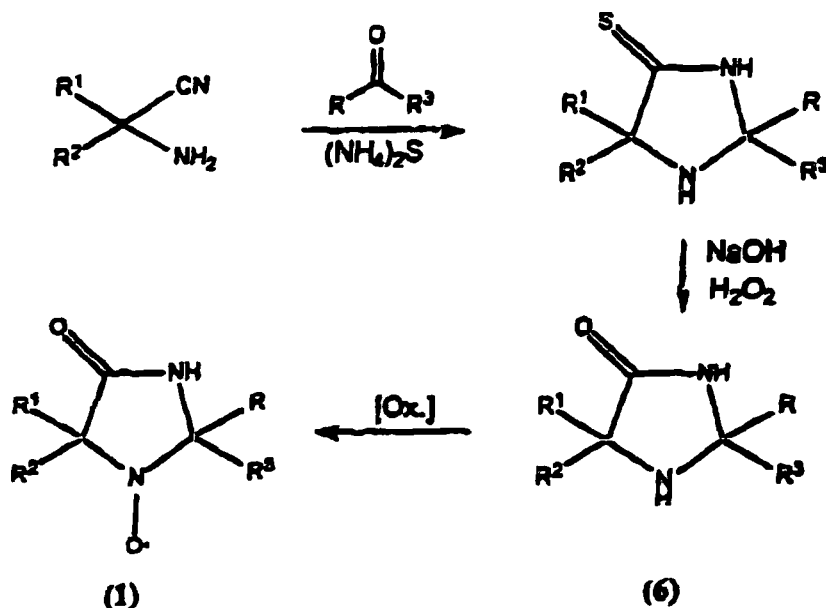
[0018] Es wird angenommen, daß eine wichtige Nebenreaktion bei von Nitroxid vermittelter Polymerisation die Disproportionierung zwischen dem Nitroxid und der sich fortpflanzenden Spezies ist. Es wurde gefunden, daß bei Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) die Verwendung von 2,2,5,5-Tetraalkylimidazolin-4-on-1-oxyl-Derivaten niedrige Polydispersitäten und guten lebendigen Charakter für Polymerisationen bietet.

[0019] In der Synthese von Nitroxiden der Formel (1) kann das Produkt-Nitroxid durch herkömmliche Mittel isoliert werden, vorzugsweise aus dem Reaktionsgemisch durch Filtration oder durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel, das im Wesentlichen in Wasser unlöslich ist.

[0020] Es ist gefunden worden, daß das Ammoniumpolysulfid mit entweder dem Aminonitril oder dem Cyanidion reagiert, wodurch die Menge von Cyanid unter die stöchiometrischen Anteile sinkt, wobei so die Gesamtausbeute verringert wird. Dies kann durch vorherige Zugabe von Cyanidion bis zu dem Punkt der Entfärbung des Polysulfids und der Erzeugung von harmlosem Thiocyanat verhindert werden.

[0021] Die hier offenbarte Verfahrensweise für die Synthese von Nitroxiden (1, X = H ist wie folgt:

SCHEMA 1



BEISPIELE

ALLGEMEINE EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN

[0022] Monomere wurden gereinigt (um Inhibitoren zu entfernen) und unmittelbar vor der Verwendung flash-distilliert. Entgasung wurde durch wiederholte Gefrieren-Evakuieren-Auftauen-Zyklen erreicht. Sobald die Entgasung vollständig war, wurden die Ampullen unter Vakuum mit der Flamme abgeschmolzen und bei der festgelegten Temperatur für die festgelegten Zeiten vollständig in ein Ölbad eingetaucht. Die prozentualen Umwandlungen wurden gravimetrisch berechnet.

[0023] NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-Spektrometer (200 MHz) erhalten, und $CDCl_3$ wurde als Lösungsmittel verwendet.

BEISPIELE 6–11

MMA-POLYMERISATIONEN

[0024] Der folgende Abschnitt berichtet über Ergebnisse von Methylmethacrylat-Polymerisationen in Anwesenheit des Azoinitiators 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) (Vazo[®]-52) und verschiedener Nitroxide. Die Ergebnisse für NO-67 (Beispiele 6–9) und NO-88 (Beispiele 10–12) sind in den Tabellen 2 bzw. 3 angegeben. Die Wirksamkeit dieser Nitroxide wird in Tabelle 4 mit der anderer Nitroxide verglichen. Weitere Probenahme nach einer Stunde Reaktionszeit zeigt wenig oder keine Zunahme in Molekulargewicht oder Umwandlung. Die Nitroxide mit fünfgliedrigem Ring (NO-67 und NO-88) ergaben die günstigsten Ergebnisse (engste Polydispersität). In allen Fällen wird angenommen, daß das Produkt ein MMA-Makromonomer ist, erzeugt durch Verlust eines Wasserstoffatoms von der sich fortpflanzenden Spezies an das Nitroxid (d.h. Reaktion durch Disproportionierung eher als durch Kombination).

VERFAHRENSWEISE:

[0025] Eine Vorratslösung wurde hergestellt, die MMA (10 ml, 9,36 g), Vazo[®]-52 (13,43 mg, 0,054 mmol) und NO-67 (14,2 mg, 0,077 mmol) enthielt. 3 ml der Vorratslösung wurden in jede von drei Ampullen überführt, welche dann durch 3 Gefrieren-Auftauen-Zyklen entgast, verschlossen und für die angezeigten Zeiten auf 90°C erhitzt wurden.

TABELLE 2: MMA-Massepolymerisation mit Vazo[®]-52 und NO-67, 90°C.

Beispiel	Zeit/h	\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	% Umwandlung ^a	ber. \overline{M}_n
6	0,5	31737	1,68	24,9	30305
7	1	38021	1,47	25,3	30730
8	6	35709	1,57	38,2	46411

^a % Umwandlung, bewertet aus der Masse von erhaltenem Polymer.

VERFAHRENSWEISE:

[0026] Eine Vorratslösung wurde hergestellt, die MMA (9 ml, 8,42 g), Vazo[®]-52 (12,08 mg, 0,049 mmol) und NO-88 (17,16 mg, 0,069 mmol) enthielt. 3 ml der Vorratslösung wurden in jede von drei Ampullen überführt, welche dann durch 3 Gefrieren-Auftauen-Zyklen entgast, verschlossen und für die angezeigten Zeiten auf 90°C erhitzt wurden.

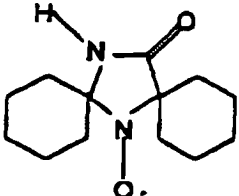
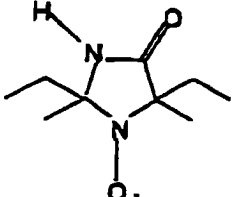
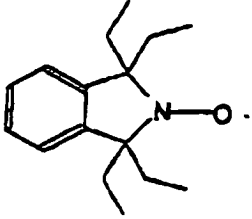
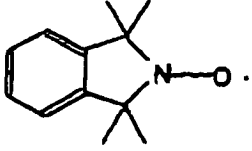
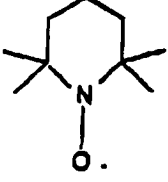
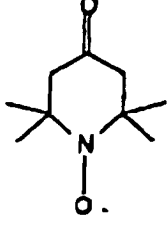
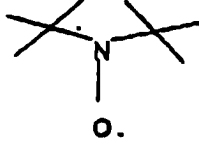
TABELLE 3: MMA-Massepolymerisation mit Vazo[®]-52 und NO-88, 90°C.

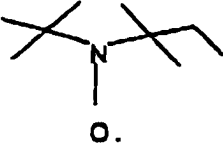
Beispiel	Zeit/h	\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	% Umwandlung ^a	ber. \overline{M}_n
9	0,5	308	1,03	0,7	866
10	1	6472	1,44	6,4	7822
11	6	7890	1,44	5,4	6590

^a % Umwandlung, ausgewertet aus der Masse von erhaltenem Polymer.

TABELLE 4

MMA-Polymerisation nach 1 Stunde bei 90°C mit VAZO®-52 und Nitroxidⁱ

Nitroxid	\overline{M}_n	% Umwandlung	Berechnet \overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
 NO-88	6472	66,4	7822	1,44
 NO-67	38021	24,9	30730	1,47
 TEISO	18294	18,4	21528	1,71
 	10515	11,2	13554	2,24
 TEMPO	22073	14,3	17322	3,11
 	16959	17,5	21181	3,30
 DiBuNO	41904	15,4	18696	3,15

Nitroxid	\overline{M}_n	% Umwandlung	Berechnet \overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
	19191	17,9	21735	4,10

ⁱ Die Reaktionsbedingungen sind ähnlich denjenigen, die für die in den Tabellen 2 und 3 beschriebenen Experimente verwendet wurden.

[0027] VAZO® ist ein registriertes Warenzeichen von E. I. du Pont de Nemours and Company. Die speziellen VAZO®-Zusammensetzungen, auf die hier Bezug genommen wird, umfassen die folgenden Verbindungen:

VAZO®52	2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril),
VAZO®64	2,2'-Azobisisobutyronitril,
VAZO®67	2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und
VAZO®88	1,1'-Azobis(cyanocyclohexan).

BEISPIELE 12 BIS 27

STYROLPOLYMERISATION

[0028] Eine Serie von Styrolpolymerisationen wurde in Anwesenheit von NO-67, NO-88 und den N-substituierten Imidazolidinonnitroxiden (NO-67-Me, NO-88-Me, NO-67-Bn und NO-67-nBu) und Benzoylperoxidinitiator durchgeführt. Die Polymerisation wurde bei 130°C für Zeiträume ausgeführt, die in der nachstehenden Tabelle 5 angezeigt sind. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

VERFAHRENSWEISE:

[0029] Die folgenden sechs Lösungen wurden hergestellt.

- (i) Styrol (5 ml), NO-88 (72,75 mg) und Benzoylperoxid (35,35 mg).
- (ii) Styrol (10 ml), NO-88-Me (154,00 mg) und Benzoylperoxid (70,70 mg).
- (iii) Styrol (5 ml), NO-67 (56,75 mg) und Benzoylperoxid (35,35 mg).
- (iv) Styrol (10 ml), NO-67-Me (122,00 mg) und Benzoylperoxid (70,70 mg).
- (v) Styrol (5 ml), NO-67-Bn (84,32 mg) und Benzoylperoxid (35,35 mg).
- (vi) Styrol (5 ml), NO-67-nBu (73,88 mg) und Benzoylperoxid (35,35 mg).

[0030] Aliquote (2 ml) dieser Lösungen wurden in Ampullen überführt und die Inhalte wurden durch drei Gefrieren-Auftauen-Zyklen entgast. Die Ampullen wurden dann verschlossen und für die in Tabelle 5 angezeigten Zeiten auf 130°C erhitzt. Die Ampullen wurden abgekühlt, geöffnet und das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum zu einem Rückstand verringert, der bis zum konstanten Gewicht getrocknet wurde und durch GPC analysiert wurde.

TABELLE 5:

GPC-Molekulargewichtswerte von Polystyrol, hergestellt durch Polymerisationen von Styrol mit Nitroxiden und Benzoylperoxid bei 130°C.

Beispiel	Nitroxide	Zeit/h	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	% Umwandlung
12	NO-88	23	16047	1,23	99,0
13	NO-88-Me	2	780	1,18	5,9
14	NO-88-Me	4	3115	1,13	20,9
15	NO-88-Me	8	8765	1,09	56,0
16	NO-88-Me	18	16271	1,09	96,0
17	NO-88-Me	23	16300	1,09	99,0
18	NO-67	23	16043	1,49	99,0
19	NO-67-Me	2	502	1,36	5,0
20	NO-67-Me	4	1380	1,29	9,9
21	NO-67-Me	8	2499	1,34	22,4
22	NO-67-Me	18	4693	1,29	49,4
23	NO-67-Me	23	8075	1,24	60,0
24	NO-67-Bn	4	1402	1,23	9,1
25	NO-67-Bn	18	5102	1,28	47,4
26	NO-67-nBu	4	1430	1,22	8,8
27	NO-67-nBu	18	6013	1,25	53,0

[0031] Das Protonen-NMR-Spektrum einer Polystyrolprobe (\bar{M}_n 3115) von Beispiel 14 hatte ein Signal bei δ 2,90 ppm, was offensichtlich die Anwesenheit des N-Methyl der 2,5-Bis(spirocyclohexyl)-3-methylimidazolidin-4-on-1-oxyl-(NO-88-Me)-Endgruppe anzeigt.

BEISPIELE 28–31

ACRYLATPOLYMERISATION

[0032] Die Polymerisation von tert-Butylacrylat wurde in verschlossenen Röhren bei 120°C durchgeführt, wobei das Alkoxyamin 1-(2-tert-Butoxy-1-phenylethoxy)-2,5-bis(spirocyclohexyl)-3-methylimidazolidin-4-on als Initiator-Terminator verwendet wurde. Dieses Beispiel demonstriert, daß die Acrylatpolymere mit niedriger Polydispersität (1,3–1,4) erhalten werden können.

[0033] Zwei Gruppen von Experimenten wurden durchgeführt:

- (i) Eine Vorratslösung von dem Alkoxyamin (71,3 mg), tert-Butylacrylat (1,0 ml) in Benzol (4,0 ml) wurde hergestellt. Aliquote (2,0 ml) wurden in Ampullen (×2) überführt, und die Inhalte wurden durch drei Gefrieren-Auftauen-Zyklen entgast. Die Ampullen wurde dann verschlossen und für 24 bzw. 49 Stunden auf 120°C erhitzt. Die Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle 6 angegeben.

TABELLE 6

Polymerisationen von tert-Butylacrylat in Anwesenheit von Alkoxyamin in Benzol bei 120°C

Beispiel	Zeit (h)	\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	% Umwandlung
28	24	1525	1,39	28,0
29	49	1830	1,32	34,4

[0034] Das Protonen-NMR-Spektrum einer Probe von Poly(tert-butylacrylat) von Beispiel 28 (\overline{M}_n ? 1525) hatte Signale bei δ 7,10 ppm, was die Anwesenheit der Phenylgruppe (vgl. δ 7,30 ppm für das ursprüngliche verwendete Alkoxyamin) anzeigt, und δ 2,90 ppm, was die Anwesenheit der N-Methylgruppe des NO-88-Me anzeigt.

(ii) Eine Vorratslösung von Alkoxyamin (71,3 mg), tert-Butylacrylat (5,0 ml) wurde hergestellt. Aliquote (2,0 ml) wurden in Ampullen ($\times 2$) überführt und die Inhalte wurden durch drei Gefrieren-Auftauen-Zyklen entgast. Die Ampullen wurden dann verschlossen und für 24 bzw. 49 Stunden auf 120°C erhitzt. Die Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle 7 angegeben.

TABELLE 7

Massenpolymerisationen von tert-Butylacrylat in Anwesenheit von Alkoxyamin bei 120°C

Beispiel	Zeit (h)	\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	% Umwandlung
30	24	8272	1,51	28,6
31	49	9005	1,41	39,8

BEISPIELE 32–33

BLOCKCOPOLYMERSYNTHESEN

[0035] Die folgenden zwei Beispiele [Polystyrol-Block-Poly(4-methylstyrol) und Polystyrol-Block-Poly(n-butylacrylat)] demonstrieren die Synthese von Blockcopolymeren. Die Proben wurden durch Erhitzen eines Polystyrols mit enger Polydispersität (abgeleitet von NO-88-Me) (\overline{M}_n 8765, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 1,09; siehe Tabelle 5, Beispiel 15) mit 4-Methylstyrol bzw. n-Butylacrylat hergestellt. Die Ergebnisse sind in beiden Fällen ausgezeichnet und ergeben Blockcopolymere mit niedriger Polydispersität.

BEISPIEL 32

POLYSTYROL-BLOCK-POLY(4-METHYLSTYROL)

[0036] In einer Ampulle wurde eine Probe von Polystyrol (250 mg) (\overline{M}_n 8765, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 1,09; Beispiel 15) in 1 ml 4-Methylstyrol (frisch destilliert) gelöst. Der Inhalt der Ampulle wurde unter Vakuum entgast und verschlossen. Anschließend wurde das Gemisch für 18 Stunden bei 130°C polymerisiert und ergab ein Polystyrol-Block-Poly(4-methylstyrol) mit enger Polydispersität (0,85 g, 95% Umwandlung), \overline{M}_n 36872, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 1,14.

BEISPIEL 33

POLYSTYROL-BLOCK-POLY(N-BUTYLACRYLAT)

[0037] In einer Ampulle wurde eine Probe von Polystyrol (250 mg) (\overline{M}_n 8765, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 1,09; Beispiel 15) in 1 ml n-Butylacrylat (frisch destilliert) gelöst. Der Inhalt der Ampulle wurde unter Vakuum entgast und verschlossen. Anschließend wurde das Gemisch für 18 Stunden bei 130°C polymerisiert und ergab ein Polystyrol-Block-Poly(n-butylacrylat) mit enger Polydispersität (0,608 g, 68% Umwandlung), \overline{M}_n 21526, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 1,29.

STATISTISCHE COPOLYMERSYNTHESEN

[0038] Eine Serie Copolymerisationen von Styrol/Acrylnitril (62:38-Molverhältnis; die azeotrope Zusammensetzung) in Anwesenheit der N-substituierten Imidazolidinonnitroxide NO-88-Me, NO-67-Me und NO-67-Bn. Die Experimente wurden thermisch bei 130°C für 18 Stunden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

VERFAHRENS WEISE:

[0039] Eine Vorratslösung (I) von frisch destilliertem Styrol (7,27 g) und Acrylnitril (2,27 g) wurde hergestellt. Jede Ampulle enthält Vorratslösung (2 g) und Nitroxid ($1,23 \times 10^{-4}$ mol). Der Inhalt wurde entgast, verschlossen und für 18 Stunden auf 130°C erhitzt.

BEISPIELE 1–6

SYNTHESE VON NITROXIDEN DER FORMEL (1)

[0040] Die folgenden Beispiele veranschaulichen das neue Verfahren zur Synthese von Nitroxiden (1, wobei X = H).

BEISPIEL 1

HERSTELLUNG VON 2,5-DIETHYL-2,5-DIMETHYLIMIDAZOLIDIN-4-ON-1-OXYL (NO-67)

HERSTELLUNG VON 2,5-DIETHYL-2,5-DIMETHYLIMIDAZOLIDIN-4-THION

[0041] Ein 1-Liter-Vierhalsrundkolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, Thermoelementthermometer, Stickstoffwaschflasche, mit Bleichmittel gefülltem Gaswäscher und Rückflußkühler, wurde mit 17,4 g Ammoniumchlorid (0,32 mol), 35,9 g AN-67 (0,3 mol, 87% 2-Amino-2-methylpropionitril in Wasser, $^1\text{H-NMR}$ (ppm) von frisch destilliertem AN-67 in D_2O : 1,03 (t, 3H), 2,45 (s, 3H), 1,75 (q, 2H)), 23,1 g 2-Butanon (0,32 mol) und 132,9 g 20 %iger Ammoniumsulfidlösung (0,39 mol) gefüllt. Wenn die Lösung auf 50°C erhitzt wurde, erfolgte eine leichte Exothermie, die die Temperatur auf 65°C erhöhte, und etwas Ammoniumhydrogensulfid sublimierte in den Kühler. Nach 20 Minuten fiel die Temperatur auf 55°C ab und wurde für 18 Stunden dort gehalten. Eine ölige Flüssigkeitsschicht bildet sich oben auf der wässrigen Lösung während der ersten 5 Minuten. Die gelbe Polysulfidfarbe wird in der ersten Minute beseitigt, dies wird durch Reaktion des Cyanidions mit Schwefel bewirkt, wobei sich farbloses Thiocyanation und eine Abnahme der Ausbeute ergibt. Am nächsten Tag wurde die Lösung auf –15°C abgekühlt, 25 g NaCl wurden hinzugefügt, um das Thion auszusalzen, und es wurde kalt filtriert, wobei sich 39 g Produkt ergaben. Die Mutterlauge wurde mit 10 g K_2CO_3 behandelt, um zusätzliche 5 g Produkt auszufällen. K_2CO_3 ist beim Aussalzen von Thionen, Amiden und Nitroxiden wirksamer als NaCl. Die Feststoffe wurden vereinigt, wobei sich nach 2 Tagen Trocknen an der Luft 44 g (80% Ausbeute) Thion ergaben, Smp. 58–64°C. IR (Nujol) 1540 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ ppm (D_2O) 0,96 (überlappendes t, 12H, CH_3 an 4 Ethylgruppen), 1,39, 1,40, 1,42, 1,43 (4 Singulette, insgesamt von 12H, CH_3 für vier Isomere, d.h. 2 cis-trans-Paare), 1,75 (m, 8H, 4 CH_2 -Gruppen).

Verbrennungsanalyse:	berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S} \cdot 0,1(\text{H}_2\text{O})$	beobachtet
C	57,46	57,90
H	9,75	9,24
N	14,89	14,94
S	17,05	16,68

[0042] Das Thion kann durch Säulenchromatographie auf Silicagel gereinigt werden, wobei Hexan verwendet wird, um eine riechende Fraktion vor dem Thiophen zu eluieren. Die Auswirkung der Änderung von Temperatur und Konzentration der Reaktanten auf Ausbeute und Reaktionsgeschwindigkeit wurde in einem verschlossenen NMR-Rohr unter Verwendung von D_2O als Lösungsmittel und Natriumtosylat als internem Standard untersucht. Was beobachtet wurde, war eine stetige Abnahme in der Konzentration der Ausgangsmaterialien und

eine stetige Zunahme in der Konzentration des Produkts. Die Reaktionszeit kann von 16 Stunden bei 50°C auf 6 Stunden bei 80°C verringert werden. Die Verbindung 2-Methyl-2-aminobutyrothioamid wurde nicht beobachtet, was anzeigt, daß diese alicyclische Zwischenverbindung in einem schnellen Schritt mit MEK reagiert, wobei sich das cyclische Produkt ergibt.

HERSTELLUNG VON 2,5-DIETHYL-2,5-DIMETHYLIMIDAZOLIDIN-4-ON

[0043] Ein 5-Liter-Vierhaltsrundkolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer und einem Thermoelementthermometer, wurde mit 250 ml Wasser und 43,3 g (0,232 mol) 2,5-Diethyl-2,5-dimethylimidazolidin-4-thion gefüllt. Um das Thion zur Auflösung zu bringen, wurden 1,8 g NaOH hinzugegeben. Die Lösung wurde mit einem Trockeneis-Aceton-Bad auf 0–2°C gekühlt. Der Kolben wurde mit zwei zusätzlichen Trichtern versehen. Gleichzeitig wurde eine Lösung von 16,7 g NaOH in 100 ml Wasser (insgesamt wurden 18,5 g oder 0,464 mol NaOH verwendet) durch einen der Trichter gegeben und wurden 105 ml (0,928 mol) 30 %iges H₂O₂ durch den anderen Trichter gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde schnell gerührt und erforderte ausgiebige Kühlung während der Zugabe. Der 5-Liter-Kolben wurde verwendet, um eine große Oberfläche für wirksame Kühlung der exothermen Reaktion bereitzustellen. Die Reaktionswärme betrug 269,2 kcal/mol; 124. Die Zugabe wurde in 2 Stunden abgeschlossen; das Gemisch wurde eine zusätzliche halbe Stunde gerührt. Am Ende dieser Zeit zeigte TLC an, daß kein Thion zurückblieb. Dann wurden 27,9 g NaHSO₃ (0,172 mol) hinzugegeben, um überschüssiges Peroxid abzuschrecken; diese Reaktion ist ebenfalls etwas exotherm (die Temperatur steigt von 26 auf 43°C). Das Reaktionsgemisch wurde in einen 2-Liter-Rundkolben überführt und das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer (Wasserstrahlpumpendruck) entfernt, wobei sich ein weißer Rückstand ergab. Der Rückstand wurde mit 850 ml siedendem Ethanol extrahiert. Dann wurden 50 ml Toluol zu der Lösung hinzugegeben und 130 ml Wasser/Ethanol/Toluol-Azeotrop abdestilliert, um alles verbliebene Wasser zu entfernen. Die Lösung wurde abgekühlt und filtriert, um eine kleine Menge (~1 g) von Na₂SO₄ zu entfernen, und dann wurde das Ethanol auf dem Rotationsverdampfer entfernt, wobei sich ein Sirup ergab, der beim Abkühlen auf Raumtemperatur auskristallisierte. Die Ausbeute betrug 37,5 g (95%), Smp. 58–64°C. IR (Nujol) 1705, 1659 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃ + D₂O) ppm (Kombination von gleichen Mengen von 2 Gruppen von cis-trans-Paaren) 0,95–0,98 (m, 12H, CH₃ an 4 Ethylgruppen), 1,27, 1,31, 1,34, 1,38 (4 s, insgesamt 12H, 4 CH₃), 1,50–1,70 (m, 8H, CH₂ an 4 Ethylgruppen). Die Singulets bei 1,34 und 1,38 fallen in D₂O zu einem Singulett zusammen, aber integrieren jetzt 6H.

Verbrennungsanalyse:	berechnet für C ₉ H ₁₈ N ₂ O	beobachtet
C	63,49	63,07
H	10,66	10,01
N	16,45	16,23
O	9,40	9,49

HERSTELLUNG VON 2,5-DIETHYL-2,5-DIMETHYLIMIDAZOLIDIN-4-ON-1-OXYL

[0044] Ein ein-Liter-Polymergefäß, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, mit Bleichmittel gefülltem Geruchsverschluß, Heizmantel, Rückflußkühler und Thermoelementthermometer, wurde mit 153,3 g (0,45 mol) 20 %iger Ammoniumsulfidlösung gefüllt. Zu dieser Lösung wurden 1,47 g (0,03 mol) NaCN gegeben, um mit der Ammoniumpolysulfid-Verunreinigung in der Ammoniumsulfidlösung zu reagieren. Dann wurden 35,9 g AN-67 (0,3 mol) und 21,7 g 2-Butanon (0,3 mol) hinzugegeben. Die Lösung wurde gerührt und unter Stickstoff für 18 Stunden auf 55°C erhitzt; es entwickelte sich etwas Ammoniak. Es bildeten sich zwei flüssige Schichten; die untere Schicht ist Thioamid. Das Volumen des Reaktionsgemisches beträgt nun 200 ml. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und eine Lösung von 36 g NaOH (0,9 mol) in 100 ml Wasser wurde hinzugegeben. Die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt, und 306 g (2,7 mol) 30 %iges H₂O₂ wurden tropfenweise unter Rühren und Kühlen auf 4–10°C hinzugegeben. Die Zugabe beanspruchte 65 Minuten. Nach einer Stunde Rühren wurde die Lösung durch die Zugabe einer Lösung von 58 g konzentrierter H₂SO₄ und 56 g Wasser bei 13°C auf pH = 7 gebracht. Dann wurden 68 g (0,6 mol) 30 %iges H₂O₂ hinzugegeben. Zu dieser Zeit wurde keine Exothermie beobachtet. Zu diesem wurden 5,0 g Na₂WO₄·2H₂O hinzugegeben. Das gesamte Reaktionsvolumen beträgt 763 ml. Eine anfängliche grünlich-gelbe Farbe (Perwolframation) wird durch eine tiefere gelbe Farbe (Nitroxid) ersetzt. Die Temperatur des Gemisches steigt über 3 ½ Stunden von 13 auf 31°C. Am nächsten Tag wurde die Lösung filtriert, wobei sich 27,5 g (40% Ausbeute) Nitroxid, Smp. 117–122°C, ergaben. Es wurde anschließend gefunden, daß 1/3 des AN-67 durch Hydrolyse und irreversible Reaktion mit Schwefel, wobei Thiocyanation erzeugt wird, zerstört wird. Wenn dies berücksichtigt wird, beträgt die Ausbeute 82%, in jedem

Schritt etwa 93%. Die Löslichkeit in NMP beträgt mindestens 1:1. IR (Nujol) 1720, 1675 cm^{-1} ; (Toluollösung) 1713,3 cm^{-1} . Das Nitroxid zeigt in der ESR ein Triplett. Aliquote des Reaktionsgemisches wurden zu ausgewählten Zeiten abgezogen und mit einer bekannten Menge von Xylol verdünnt. Die integrierte Intensität des ESR-Triplets wurde als Funktion der Zeit aufgetragen, wenn die Konzentration von Peroxid verdoppelt wurde oder die Konzentration von Wolframation auf das dreifache gestiegen war. Die Werte wurden an Parabeln angepaßt. Die anfänglichen Anstiege der Kurven werden durch Differenzieren der empirisch angepaßten Kurven erhalten, um den Anstieg der Kurve und die Lösung der so erhaltenen Gleichung bei $x = 0$ zu bestimmen; es wurde gefunden, daß das Geschwindigkeitsgesetz bei 24°C $K = k[\text{H}_2\text{O}_2]^{0,5+0,1}[\text{WO}_4]^{1,0+0,1}$ lautete.

Verbrennungsanalyse:	berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 0,03(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	beobachtet
C	57,75	57,71
H	9,16	8,82
N	14,92	15,21
O	17,04	17,28

BEISPIEL 2

HERSTELLUNG VON 2,5-BIS(SPIROCYCLOHEXYL)IMIDAZOLIDIN-4-ON-1-OXYL (NO-88)

HERSTELLUNG VON 2,5-BIS(SPIROCYCLOHEXYL)IMIDAZOLIDIN-4-THION

[0045] Ein 2-Liter-Vierhalsrundkolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, Heizmantel, Rückflußkühler, Thermoelementthermometer, Stickstoffwaschflasche und Ausgangsrohr, verbunden mit einem mit Bleichmittel gefüllten Geruchsverschluß, wurde mit 132,9 g (0,39 mol) 20 %iger Ammoniumsulfidlösung, nachfolgend 0,5 g NaCN, um die Polysulfid-Verunreinigung in der Ammoniumsulfidlösung zu entfärben, gefüllt. Unter einem positiven Stickstoffstrom wurden 16,1 g (0,3 mol) Ammoniumchlorid und 14,7 g (0,3 mol) NaCN hinzugegeben. Die Temperatur der Lösung fiel auf 8°C. Dann wurden 58,9 g (0,6 mol) Cyclohexanon, dem zuvor der Sauerstoff entzogen worden war, indem für 10 Minuten Stickstoff hindurchgeperlt war, tropfenweise während 25 Minuten unter Rühren hinzugegeben. Die Temperatur stieg auf 30°C. Die Temperatur der Lösung wurde auf 47°C erhöht, an welchem Punkt die äußere Erwärmung gestoppt wurde und der Reaktion erlaubt wurde, spontan exotherm auf 63°C zu kommen. Die Temperatur wurde dann bei 55°C gehalten. Nach 1 Stunde wurden 1,0 g NaCN hinzugegeben, und eine milde Exothermie auf 63°C, gefolgt von einer Rückkehr zu 55°C, wurde beobachtet. Zusätzliche 1,0 g NaCN wurden 30 Minuten später hinzugegeben; dies bewirkte nur eine milde Exothermie auf 58°C. Die Temperatur wurde über Nacht bei 55°C gehalten. Eine Probe der so erhaltenen Aufschlämmung wurde dann abgezogen und in zwei Teile geteilt. Ein Teil wurde in Aceton gelöst und durch TLC geprüft (9:1 CH_2Cl_2 :Aceton); zwei Spezies waren vorhanden. Der andere Teil wurde filtriert, wobei sich weiße Kristalle ergaben, Smp. 225–230°C. Der Niederschlag wurde am Ort mit einem Filterstab filtriert, um die Handhabung des riechenden Gemischs zu vermeiden. Der unlösliche Niederschlag war Thion; die andere Verunreinigung war Cyclohexanon, welches in dem Filtrat verblieb. Das Thion wurde durch Hinzufügen von 300 ml Wasser in den Kolben, Rühren und dann Entfernen des Wassers durch den Filterstab gewaschen. IR (Nujol) 1520 cm^{-1} .

HERSTELLUNG VON 2,5-BIS(SPIROCYCLOHEXYL)IMIDAZOLIDIN-4-ON

[0046] Zu dem vorstehend erhaltenen feuchten kristallinen Rückstand wurden in dem gleichen Kolben 24 g (0,6 mol) NaOH, gelöst in 300 ml Wasser, hinzugegeben. Die Kristalle lösten sich nicht auf; die Kristalle wurden schließlich durch die Zugabe von 485 ml Methanol gelöst. Die Lösung zeigt keine charakteristische Exothermie bei Zugabe von 30 %igem H_2O_2 bei 0–5°C. Die Temperatur der Lösung wurde auf 40°C erhöht; bei dieser Temperatur ist die Zugabe von Peroxid exotherm. Nach Hinzugeben von 147 g ($4 \times 0,32$ mol) 30 %igem Peroxid wurde die Lösungstemperatur für 30 Minuten bei 55°C gehalten, und es wurde dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt; nach TLC bestand das Gemisch aus Amid und Thion. Das Gemisch wurde filtriert, und der Niederschlag wurde mit 3×100 ml Wasser gewaschen. Zu dem Filtrat wurden 57 g Peroxid gegeben [gesamtes verwendetes Peroxid = 204 g (1,8 mol)], und die Lösung wurde auf 40°C erwärmt. Eine leichte Exothermie auf 46°C erfolgte. Um die Oxidation zu unterstützen, wurde 1 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hinzugegeben. Nach 15 Minuten begann sich ein weißer Niederschlag abzuscheiden. Das Gemisch wurde 18 Stunden bei Raumtemperatur rühren gelassen und dann filtriert. Nach IR waren beide Niederschläge identisch und wurden vereinigt und luftgetrocknet, Smp. 216–220°C, 58,5 g (88% Ausbeute, bezogen auf Cyclohexanon). IR (Nujol) 1690 cm^{-1} .

HERSTELLUNG VON 2,5-BIS(SPIROCYCLOHEXYL)IMIDAZOLIDIN-4-ON-1-OXYL

[0047] Eine Acetonlösung von 260 ml von 0,08 M Dimethyldioxiran (0,0208 mol), wie vorstehend hergestellt, wurde mit 2,3 g 2,5-Bis(spirocyclohexyl)imidazolidin-4-on, gelöst in 75 ml Chloroform (zuvor durch Waschen mit 2 × 20 ml Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat von Ethanol-Konservierungsmittel befreit), behandelt und über Nacht bei Raumtemperatur reagieren gelassen. Die Herstellung wurde unter Verwendung von 1,7 g Amid und 270 ml einer 0,0721 M Dimethyldioxiran-Lösung wiederholt. Die Entfernung des Ethanol-Konservierungsmittels ist notwendig, um zu verhindern, daß das Ethanol durch das Dimethyldioxiran/Nitroxid-System zu Acetaldehyd oxidiert wird. Das Lösungsmittel wurde auf dem Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand (4,2 g) in 400 ml heißem Benzol gelöst, filtriert, um Spuren von unlöslichem Material zu entfernen, das Filtrat auf 100 ml verringert, wieder erwärmt, um alle Kristalle in Lösung zu bringen, und über Nacht bei Raumtemperatur kristallisieren gelassen. Die gelben Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und 10 Stunden in einem Ofen bei 75°C etrocknet, wobei sich 2,4 g Nitroxid, Smp. 178–183°C, ergaben. IR (Nujol) 1707 cm⁻¹.

Verbrennungsanalyse:	berechnet für C ₁₃ H ₂₁ N ₂ O ₂	beobachtet
C	65,79	65,67
H	8,92	8,84
N	11,80	11,71
O	13,48	13,31

BEISPIELE 3–6

SYNTHESE VON N-SUBSTITUIERTEN IMIDAZOLIDINONNITROXIDEN

[0048] Die folgenden Beispiele veranschaulichen das Verfahren zur Synthese von neuen Nitroxiden (1, X = Alkyl).

[0049] Die neuen N-substituierten Imidazolidinonnitroxide wurden nach der folgenden allgemeinen Verfahrensweise hergestellt.

[0050] Eine Suspension von Imidazolidinonnitroxid (5,5 mmol NO-67 oder 1,69 mmol NO-88) und Natriumhydrid (1,33 Moläquivalente, 80 %ige Dispersion in Öl) wurde unter einer Stickstoffatmosphäre in Acetonitril-Lösungsmittel (20 ml für NO-67 oder 10 ml für NO-88) bei Raumtemperatur für 15 Minuten rühren gelassen, und dann wurde die erforderliche Menge eines Alkylhalogenids (1,20 Moläquivalente) hinzugegeben. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie wurde das entsprechende neue N-substituierte Imidazolidinonnitroxid im allgemeinen in guter bis ausgezeichneter Ausbeute (45–93%) erhalten.

BEISPIEL 3

HERSTELLUNG VON 2,5-BIS(SPIROCYCLOHEXYL)-3-METHYLIMIDAZOLIDIN-4-ON-1-OXYL (NO-88-ME)

[0051] Die Titelverbindung NO-88-Me wurde nach Säulenchromatographie (Kieselgel-60, 70–230 mesh, Ethylacetat/n-Hexan 1:4 als Eluierungsmittel) als gelber Feststoff (89,7% Ausbeute) isoliert. Schmelzpunkt 103–105°C. MS (CI): 252 (M+1, 100%), 251 (M⁺, 30,7), 237 (87,6), 236 (12,3), 235 (29,3), 222 (24,5), 221 (40,6), 196 (18,7), 193 (10,5), 142 (24,7), 140 (53,9), 112 (16,0) und 99 (23,5).

BEISPIEL 4

HERSTELLUNG VON 2,5-DIETHYL-2,3,5-TRIMETHYLIMIDAZOLIDIN-4-ON-1-OXYL (NO-67-ME)

[0052] Die Titelverbindung NO-67-Me wurde nach Säulenchromatographie (Kieselgel-60, 70–230 mesh, Ethylacetat/n-Hexan 1:3 als Eluierungsmittel) als gelbe Flüssigkeit (45,6% Ausbeute) isoliert. MS (CI): 200 (M+1, 43,0%), 199 (M⁺, 16,0), 186 (23,5), 185 (40,0), 171 (58,0), 170 (34,0), 155 (23,0), 149 (20,2), 141 (11,6), 140 (15,6), 128 (10,0), 126 (16,1), 116 (13,7), 112 (14,4), 111 (12,7), 100 (12,2), 73 (52,0).

BEISPIEL 5

HERSTELLUNG VON 2,5-DIETHYL-2,5-DIMETHYL-3-BENZYLIMIDAZOLIDIN-4-ON-1-OXYL (NO-67-BN)

[0053] Die Titelverbindung NO-67-Bn wurde nach Säulenchromatographie (Kieselgel-60, 70–230 mesh, Ethylacetat/n-Hexan 1:5 als Eluierungsmittel) als gelber Feststoff (93,0% Ausbeute) isoliert. Schmelzpunkt 64–65°C. MS (CI): 276 (M+1, 56,7%), 275 (M⁺, 22,0), 262 (22,0), 261 (100,0), 247 (62,6), 245 (M-NO, 26,0), 231 (86,0), 218 (5,3), 190 (12,3), 170 (15,0), 162 (24,6), 126 (20,1), 102 (4,0), 91 (21,5) und 72 (4,0).

BEISPIEL 6

HERSTELLUNG VON 2,5-DIETHYL-2,5-DIMETHYL-3-N-BUTYLIMIDAZOLIDIN-4-ON-1-OXYL (NO-67-NBU)

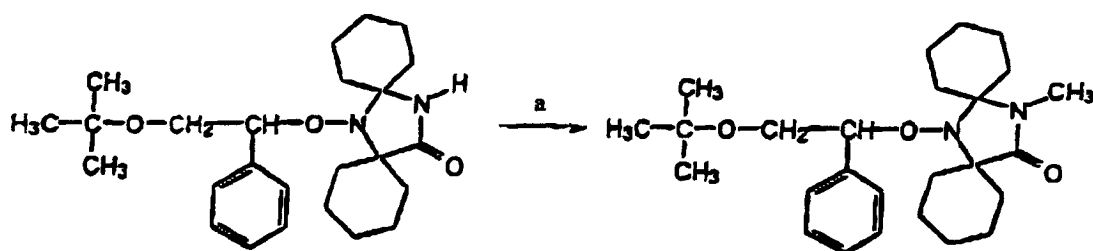
[0054] Die Titelverbindung NO-67-nBu wurde nach Säulenchromatographie (Kieselgel-60, 70–230 mesh, Ethylacetat/n-Hexan 1:9 als Eluierungsmittel) als gelbe Flüssigkeit (87,0% Ausbeute) isoliert. MS (CI): 242 (M+1, 74,0%), 241 (M⁺, 38,3), 227 (100,0), 213 (86,7), 211 (45,0), 198 (12,0), 197 (88,0), 184 (M = nBu, 7,6), 170 (27,0), 156 (16,3), 128 (27,0), 126 (30,0), 116 (4,3), 98 (8,0) und 72 (7,6).

BEISPIEL 7

HERSTELLUNG VON 1-(2-TERT-BUTOXY-1-PHENYLETHOXY)-2,5-BIS(SPIROCYCLOHEXYL)-3-METHYLIMIDAZOLIDIN-4-ON

[0055] Das Titel-Alkoxyamin, 1-(2-tert-Butoxy-1-phenylethoxy)-2,5-bis(spirocyclohexyl)-3-methylimidazolidin-4-on wurde durch Behandeln von 1-(2-tert-Butoxy-1-phenylethoxy)-2,5-bis(spirocyclohexyl)-imidazolidin-4-on-alkoxyamin (Smp. 244–247°C), erhalten aus der Reaktion von Di-tert-butylperoxyoxalat, Styrol und Nitroxid NO-88) mit überschüssigem Methyljodid in Anwesenheit von Natriumhydrid in Dimethylsulfoxid-Lösungsmittel (Schema 2) hergestellt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff mit 93% Ausbeute, Smp. 129–131°C (aq. MeOH), isoliert. Das Alkoxyamin-Produkt hat verbesserte Löslichkeit gegenüber seinem nicht methylierten Alkoxyamin und ist in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Ethylacetat, Chloroform, Aceton, heißes Methanol, leicht löslich. ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) 0,40–2,60 (m, 2OH, Cyclohexyl-CH₂), 1,10 (s, 9H, tert-Butyl-CH₃), 2,90 (s, 3H, N-CH₃), 3,30 (dd, 1H, (CH₃)₃COCH), 3,66 (dd, 1H, (CH₃)₃COCH), 4,69 (dd, 1H, CH(Ph)ON) und 7,25 (br s, 5H, Phenyl-H).

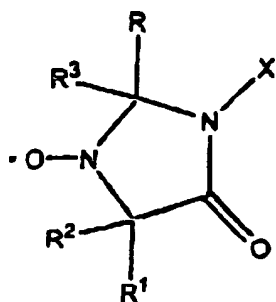
SCHEMA 2



a) NaH/DMSO, überschüssiges Methyljodid, bei Raumtemperatur.

Patentansprüche

1. Farblose wässrige Ammoniumsulfidlösung, enthaltend Natriumthiocyanat und im wesentlichen kein Ammoniumpolysulfid.
2. Verfahren zur Herstellung der Lösung nach Anspruch 1 durch Titrieren einer wässrigen Ammoniumsulfidlösung, enthaltend Ammoniumpolysulfid, mit Natriumcyanid unter Stickstoff
3. Verfahren zur Herstellung von Nitroxiden der Formel (1):



Formel (1)

wobei:

R, R¹, R², R³ jeweils unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus C₁- bis C₁₈-Alkyl, substituiertem C₁- bis C₁₈-Alkyl, C₆- bis C₁₈-Aryl, substituiertem C₆- bis C₁₈-Aryl, ausgewählt sind; R-Gruppen, die in einer geminalen Position in bezug zueinander sind, zusammen einen 4–8-gliedrigen Ring bilden können; R-Gruppen, die in einer cis-Position in bezug zueinander sind, zusammen einen 4–8-gliedrigen Ring bilden können; und X aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, C₁- bis C₁₈-Alkyl, substituiertem C₁- bis C₁₈-Alkyl, C₆- bis C₁₈-Aryl, substituiertem C₆- bis C₁₈-Aryl; Acyl, ausgewählt ist; X und R einen 5–8-gliedrigen Ring bilden können; X und R¹ einen 5–8-gliedrigen Ring bilden können, umfassend die Schritte

(i) Herstellen einer farblosen wässrigen Ammoniumsulfidlösung, enthaltend Natriumthiocyanat, durch Titrieren einer wässrigen Ammoniumsulfidlösung, enthaltend Ammoniumpolysulfid, mit Natriumcyanid unter Stickstoff; (ii) aufeinanderfolgend Hinzufügen eines Aminonitrils und eines Ketons zu der wässrigen Ammoniumsulfidlösung unter Stickstoff; (iii) Hinzufügen von Base und dann Neutralisieren; und (iv) Oxidieren des Reaktionsprodukts von Schritt (iii), um das Nitroxid zu erzeugen.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Verfahrensschritt (ii) Aminonitril durch ein Gemisch von Keton, Ammoniumchlorid und Natrium- oder Kaliumcyanid ersetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß Schritt (ii) bei einer Temperatur zwischen 20° und 80°C, vorzugsweise zwischen 30° und 60°C und am meisten bevorzugt bei 54°C, durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Base Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid, am meisten bevorzugt Natriumhydroxid, ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure Schwefelsäure ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Oxidationsmittel für Schritt (iv) H₂O₂/Wolframat, Dimethyldioxiran, H₂O₂/Essigsäure sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen