



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

C07D 211/94 (2006.01)

C07D 405/12 (2006.01)

C07D 401/12 (2006.01)

C07D 217/26 (2006.01)

C07D 209/44 (2006.01)

C07D 241/08 (2006.01)

C08K 5/3435 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2002133210/04, 17.05.2001

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.05.2001

(30) Приоритет: 26.05.2000 EP 00810461.4

(43) Дата публикации заявки: 20.09.2004

(45) Опубликовано: 10.04.2006 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 4921962 A, 01.05.1990. DE 10907945
A, 26.08.1999. RU 2066682 C1, 20.09.1996. RU
2086540 C1, 10.08.1997.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 26.12.2002(86) Заявка РСТ:
EP 01/05668 (17.05.2001)(87) Публикация РСТ:
WO 01/92228 (06.12.2001)Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10,
кв.15, ЕВРОМАРКПАТ, пат.пов. И.А.Веселицкой,
рег. № 11

(72) Автор(ы):

ХАФНЕР Андреас (CH),
КИРНЕР Ханс Йюрг (CH),
ШВАРЦЕНБАХ Франц (CH),
ВАН-ДЕР-САФ Паул Андриан (CH),
НЕСВАДБА Петер (CH)

(73) Патентообладатель(и):

ЦИБА СПЕШИАЛТИ КЕМИКЭЛЗ ХОЛДИНГ
ИНК. (CH)

(54) СПОСОБ СИНТЕЗА ПРОСТЫХ ЭФИРОВ АМИНОКСИЛОВ ИЗ ВТОРИЧНЫХ АМИНООКСИДОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения простых эфиров аминоксидов, например, N-гидрокарбилоксипроизводных пространственно затрудненных аминов, которые могут быть использованы в качестве свето- и/или термостабилизаторов органических материалов и/или регулятора полимеризации. Описывается способ получения простых эфиров аминоксидов взаимодействием соответствующего N-оксилового производного с углеводородным органическим

растворителем в присутствии органического гидропероксида и катализатора - меди или соединения меди, предпочтительно, неорганического соединения Cu(I) или Cu(II), в виде раствора в подходящем растворителе, взятого в каталитически эффективном количестве. Способ позволяет получить целевой продукт с высоким выходом по упрощенной технологической схеме без использования высоких температур. 4 н. и 11 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C07D 211/94 (2006.01)

C07D 405/12 (2006.01)

C07D 401/12 (2006.01)

C07D 217/26 (2006.01)

C07D 209/44 (2006.01)

C07D 241/08 (2006.01)

C08K 5/3435 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2002133210/04, 17.05.2001

(24) Effective date for property rights: 17.05.2001

(30) Priority: 26.05.2000 EP 00810461.4

(43) Application published: 20.09.2004

(45) Date of publication: 10.04.2006 Bull. 10

(85) Commencement of national phase: 26.12.2002

(86) PCT application:
EP 01/05668 (17.05.2001)(87) PCT publication:
WO 01/92228 (06.12.2001)

Mail address:
101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10,
kv.15, EVROMARKPAT, pat.pov.
I.A.Veselitskoj, reg. № 11

(72) Inventor(s):

KhAFNER Andreas (CH),
KIRNER Khans Jjurg (CH),
ShVARTsENBAKh Frants (CH),
VAN-DER-SAF Paul Andrian (CH),
NESVADBA Peter (CH)

(73) Proprietor(s):

TsIBA SPESHIALTI KEMIKEhLZ KhOLDING INK.
(CH)

(54) METHOD FOR SYNTHESIS OF AMINOXYL ETHERS FROM SECONDARY AMINE OXIDES

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology.

SUBSTANCE: invention relates to a method for preparing aminoxyl ethers, for example, N-hydrocarbyloxy-derivatives of steric hindranced amines that can be used as light- and/or thermostabilizing organic materials and/or a regulator in the polymerization reaction. Invention describes a method for preparing aminoxyl ethers by interaction of the corresponding N-oxyl derivative with hydrocarbon

organic solvent in the presence of organic peroxide and a catalyst representing copper or copper compound, preferably, inorganic compound Cu (I) or Cu (II) as a solution in suitable solvent chosen in the catalytically effective amount. Method provides preparing the end product with the high yield by simplified technological schedule and without using high temperatures.

EFFECT: improved method of synthesis.

15 cl, 2 tbl, 27 ex

Настоящее изобретение относится к способу получения простых эфиров аминоксидов, например N-гидрокарбилоксизамещенных затрудненных аминовых соединений, реакцией соответствующего N-оксилового промежуточного продукта с углеводородом в присутствии органического гидропероксида и медного катализатора, а также к некоторым новым соединениям, которые могут быть получены по этому способу. Соединения, получаемые по предлагаемому способу, особенно эффективны при стабилизации полимерных композиций против вредных воздействий света, кислорода и/или тепла; они могут быть также использованы в качестве инициаторов или регуляторов процессов свободнорадикальной полимеризации, при проведении которых получают гомополимеры, статистические сополимеры, блок-сополимеры, полиблок-сополимеры, привитые сополимеры и т.п., при повышенных скоростях полимеризации и улучшенном превращении мономера в полимер.

4-гидрокси-1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин и 4-оксо-1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин описаны как акцепторы некоторых радикалов, присоединенных посредством центральных углеродных атомов (carbon centered radicals?) [см работы S.Nigam и др., J. Chem. Soc., Trans. Faraday Soc., 1976, (72), 2324 и K.-D.Asmus и др., Int. J. Radiat. Biol., 1976, (29), 211].

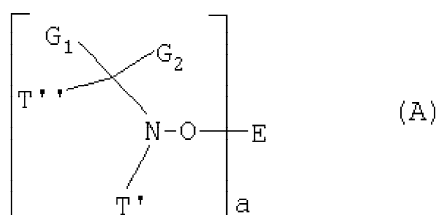
D.H.R.Barton и др., Tetrahedron, 1996, (52), 10301 описывают получение некоторых N-алкокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидиновых производных в реакции углеводородов с соединениями железа(II) и железа(III), пероксидом водорода и различными совместно вводимыми добавками в присутствии N-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидина (ТЕМПО).

В US № 5374729 описан способ получения N-метоксипроизводных затрудненных аминов реакцией соответствующего N-оксилового соединения с метиловыми радикалами, полученными из диметилсульфоксида деструкцией водного пероксида водорода в присутствии металлической соли или термической деструкцией дитрет-бутилпероксида.

В US № 4921962 описан способ получения N-гидрокарбилоксипроизводных пространственно затрудненных аминов, в котором проводят реакцию затрудненного амина или N-оксилзамещенного затрудненного амина с углеводородным растворителем в присутствии гидропероксида и молибденового катализатора.

Было установлено, что N-гидрокарбилоксизамещенные пространственно затрудненные амины можно наиболее эффективно получать из N-оксилового промежуточного продукта и углеводорода в присутствии органического гидропероксида и медного катализатора. При осуществлении способа по изобретению используют только каталитически эффективные количества меди, и при этом не требуются высокие температуры.

Таким образом, объектом настоящего изобретения является способ получения простого эфира аминоксила формулы А

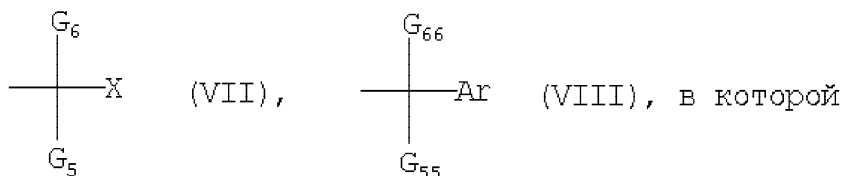


в которой

а обозначает 1 или 2;

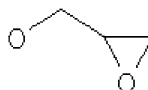
когда а обозначает 1, Е обозначает Е', когда а обозначает 2, Е обозначает L;

Е' обозначает C₁-C₃₆алкил; C₃-C₁₈алкенил; C₂-C₁₈алкинил; C₅-C₁₈циклоалкил; C₅-C₁₈циклоалкенил; радикал насыщенного или ненасыщенного алифатического бициклического или трициклического углеводорода, содержащего от 7 до 12 углеродных атомов; C₂-C₇алкил или C₃-C₇алкенил, замещенный атомом галогена, C₁-C₈алкокси или фенокси; C₄-C₁₂гетероциклоалкил; C₄-C₁₂гетероциклоалкенил; C₇-C₁₅аралкил или C₄-C₁₂гетероаралкил, каждый из которых не замещен или замещен C₁-C₄алкилом или фенилом; или Е' обозначает радикал формулы (VII) или (VIII)



Ar обозначает C₆-C₁₀арил или C₅-C₉гетероарил;

X обозначает фенил, нафтил или дифенил, который замещен 1, 2, 3 или 4D и необязательно дополнительно замещен NO₂, атомом галогена, аминогруппой, гидроксилом, цианогруппой, карбокси, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄алкилтио, C₁-C₄алкиламино- или ди(C₁-C₄алкил)аминогруппой; D обозначает группу



группу, C(O)-G₁₃ или

группу C(O)-G₉-C(O)-G₁₃;

G₁ и G₂ каждый независимо друг от друга обозначает атом водорода, галогена, NO₂, цианогруппу, -CONR₅R₆, -(R₉)COOR₄, -C(O)-R₇, -OR₈, -SR₈, -NHR₈, -N(R₁₈)₂, карбамоил, ди(C₁-C₁₈алкил)карбамоил, -C(=NR₅)(NHR₆), C₁-C₁₈алкил; C₃-C₁₈алкенил;

C₃-C₁₈алкинил, C₇-C₉фенилалкил, C₃-C₁₂циклоалкил или C₂-C₁₂гетероциклоалкил;

C₁-C₁₈алкил или C₃-C₁₈алкенил, или C₃-C₁₈алкинил,

или C₇-C₉фенилалкил, C₃-C₁₂циклоалкил или C₂-C₁₂гетероциклоалкил, замещенные OH, атомом галогена, NO₂, амино-, цианогруппой, карбокси, COOR₂₁,

C(O)-R₂₂, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄алкилтио, C₁-C₄алкиламино- или ди(C₁-C₄алкил)аминогруппой или группой -O-C(O)-R₇; C₂-C₁₈алкил, который прерывается по меньшей мере одним

атомом O и/или группой NR₅; или обозначает C₆-C₁₀арил; фенил или нафтил, каждый из которых замещен C₁-C₄алкилом, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄алкилтио, атомом галогена,

цианогруппой, гидроксилом, карбокси, COOR₂₁, C(O)-R₂₂, C₁-C₄алкиламино- или

ди(C₁-C₄алкил)аминогруппой; или G₁ и G₂ совместно с соединительным углеродным атомом образуют C₃-C₁₂циклоалкильный радикал; G₅ и G₆ каждый независимо друг от друга обозначает H или CH₃;

G₉ обозначает C₁-C₁₂алкилен или прямую связь;

G₁₃ обозначает C₁-C₁₈алкил;

G₁₄ обозначает C₁-C₁₈алкил, C₅-C₁₂циклоалкил, ацильный радикал алифатической или ненасыщенной алифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 2 до 18 углеродных атомов, ацильный радикал циклоалифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 7 до 12 углеродных атомов, или ацильный радикал ароматической кислоты, содержащей от 7 до 15 углеродных атомов;

G₅₅ обозначает H, CH₃ или фенил;

G₆₆ обозначает -CN или группу формулы -COOR₄, -CONR₅R₆ или -CH₂-O-G₁₄;

L обозначает алкилен, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, циклоалкилен, содержащий от 5 до 8 углеродных атомов, циклоалкенилен, содержащий от 5 до 8

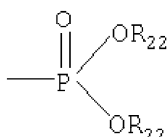
углеродных атомов, алкенилен, содержащий от 3 до 18 углеродных атомов, алкилен, содержащий от 1 до 12 углеродных атомов, замещенный фенилом или фенилом,

замещенным алкилом, содержащим от 1 до 4 углеродных атомов; или обозначает алкилен, содержащий от 4 до 18 углеродных атомов, который прерывается COO и/или фениленом;

T' обозначает третичный C₄-C₁₈алкил или фенил, каждый из которых не замещен или замещен атомом галогена, OH, COOR₂₁ или C(O)-R₂₂; или T' обозначает C₅-C₁₂циклоалкил;

C₅-C₁₂циклоалкил, который прерывается по меньшей мере одним O или -NR₁₈-;

полициклический алкильный радикал, содержащий от 7 до 18 углеродных атомов, или этот же радикал, который прерывается по меньшей мере одним O или -NR₁₈-; или T' обозначает -C(G₁)(G₂)-T''; или C₁-C₁₈алкил, или C₅-C₁₂циклоалкил, замещенный группой



T'' обозначает атом водорода или галогена, NO₂, цианогруппу или обозначает одновалентный органический радикал, содержащий от 1 до 50 углеродных атомов;

или T'' и T' совместно составляют двухвалентную органическую связывающую группу, завершающую вместе с азотным атомом затрудненного амина и четвертичным углеродным атомом, замещенным G₁ и G₂, образование необязательно замещенной пяти- или шестичленной кольцевой структуры;

и

R₄ обозначает атом водорода, C₁-C₁₈алкил, фенил, щелочнометаллический катион или тетраалкиламмониевый катион; R₅ и R₆ каждый обозначает атом

водорода, C₁-C₁₈алкил, C₂-C₁₈алкил, который замещен гидроксиллом, или взятые вместе они образуют C₂-C₁₂алкиленовый мостик или C₂-C₁₂алкиленовый мостик, который прерывается O или/и NR₁₈;

R₇ обозначает атом водорода, C₁-C₁₈алкил или C₆-C₁₀арил;

R₈ обозначает атом водорода, C₁-C₁₈алкил или C₂-C₁₈гидроксиалкил;

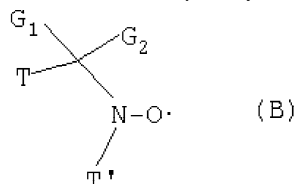
R₉ обозначает C₁-C₁₂алкилен или прямую связь;

R₁₈ обозначает C₁-C₁₈алкил или фенил, который не замещен или замещен атомом галогена, OH, COOR₂₁ или C(O)-R₂₂;

R₂₁ обозначает атом водорода или щелочного металла или C₁-C₁₈алкил; а

R₂₂ обозначает C₁-C₁₈алкил;

включающий при осуществлении реакции N-оксиламина формулы B



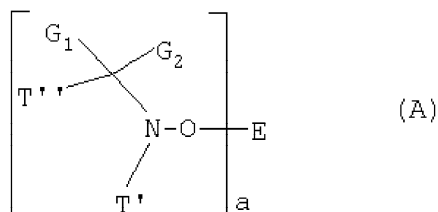
с соединением формулы IV или V

E'-H (IV)

H-L-H (V)

в присутствии органического гидропероксида и каталитически эффективного количества меди или соединения меди.

Предпочтителен способ синтеза аминового простого эфира формулы A



в которой a

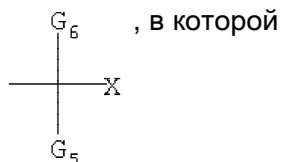
обозначает 1 или 2;

когда a обозначает 1, E обозначает E'

когда a обозначает 2, E обозначает L;

E' обозначает C₁-C₃₆алкил; C₃-C₁₈алкенил; C₂-C₁₈алкинил; C₅-C₁₈циклоалкил;

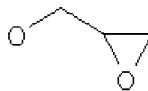
C₅-C₁₈циклоалкенил; радикал насыщенного или ненасыщенного алифатического бициклического или трициклического углеводорода, содержащего от 7 до 12 углеродных атомов; C₂-C₇алкил или C₃-C₇алкенил, замещенный атомом галогена; C₇-C₁₅аралкил или C₇-C₁₅аралкил, замещенный C₁-C₄алкилом или фенилом; или E' обозначает радикал формулы (VII)



5

X обозначает фенил, нафтил или дифенил, каждый из которых замещен 1, 2, 3 или 4D и необязательно дополнительно замещен NO₂, атомом галогена, аминогруппой, гидроксилом, цианогруппой, карбокси, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄алкилтио, C₁-C₄алкиламино- или ди(C₁-C₄алкил)аминогруппой; D обозначает группу

10



группу C(O)-G₉-C(O)-G₁₃;

G₁ и G₂ каждый независимо друг от друга обозначают атом водорода, галогена, NO₂, цианогруппу, -CONR₅R₆, -(R₉)COOR₄, -C(O)-R₇, -OR₈, -SR₈, -NHR₈, -N(R₁₈)₂, карбамоил, ди(C₁-C₁₈алкил)карбамоил, -C(=NR₅)(NHR₆), C₁-C₁₈алкил; C₃-C₁₈алкенил; C₃-C₁₈алкинил, C₇-C₉фенилалкил, C₃-C₁₂циклоалкил или C₂-C₁₂гетероциклоалкил; C₁-C₁₈алкил, C₃-C₁₈алкенил, C₃-C₁₈алкинил или C₇-C₉фенилалкил, C₃-C₁₂циклоалкил или C₂-C₁₂гетероциклоалкил, замещенные OH, атомом галогена, NO₂, амина-, цианогруппой, карбокси, COOR₂₁, C(O)-R₂₂, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄алкилтио, C₁-C₄алкиламино- или ди(C₁-C₄алкил)аминогруппой, или группой -O-C(O)-R₇; C₂-C₁₈алкил, который прерывается по меньшей мере одним атомом O и/или группой NR₅; или обозначает C₆-C₁₀арил; или фенил или нафтил, каждый из которых замещен C₁-C₄алкилом, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄алкилтио, атомом галогена, цианогруппой, гидроксилом, карбокси, COOR₂₁, C(O)-R₂₂, C₁-C₄алкиламино- или ди(C₁-C₄алкил)аминогруппой; или G₁ и G₂ совместно с соединительным углеродным атомом образуют C₃-C₁₂циклоалкильный радикал;

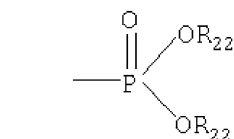
G₅ и G₆ каждый независимо друг от друга обозначает H или CH₃;

G₉ обозначает C₁-C₁₂алкилен или прямую связь;

G₁₃ обозначает C₁-C₁₈алкил;

L обозначает алкилен, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, циклоалкилен, содержащий от 5 до 8 углеродных атомов, циклоалкенилен, содержащий от 5 до 8 углеродных атомов, алкенилен, содержащий от 3 до 18 углеродных атомов, алкилен, содержащий от 1 до 12 углеродных атомов, замещенный фенилом или фенилом, замещенным алкилом, содержащим от 1 до 4 углеродных атомов;

T' обозначает третичный C₄-C₁₈алкил или фенил, каждый из которых не замещен или замещен атомом галогена, OH, COOR₂₁ или C(O)-R₂₂; или T' обозначает C₅-C₁₂циклоалкил; C₅-C₁₂циклоалкил, который прерывается по меньшей мере одним O или -NR₁₈-; полициклический алкильный радикал, содержащий от 7 до 18 углеродных атомов, или тот же радикал, который прерывается по меньшей мере одним O или -NR₁₈-; или T' обозначает -C(G₁)(G₂)-T''; C₁-C₁₈алкил или C₅-C₁₂циклоалкил, замещенный группой



T'' обозначает атом водорода или галогена, NO₂, цианогруппу или обозначает одновалентный органический радикал, содержащий от 1 до 50 углеродных атомов; или T'' и T' совместно составляют двухвалентную органическую связывающую группу, завершающую вместе с азотным атомом затрудненного амина и четвертичным углеродным атомом, замещенным G₁ и G₂, образование необязательно замещенной пяти- или шестичленной кольцевой структуры;

и

R₄ обозначает атом водорода, C₁-C₁₈алкил, фенил, щелочнометаллический катион или тетраалкиламмониевый катион;

R_5 и R_6 каждый обозначает атом водорода, C_1 - C_{18} алкил, C_2 - C_{18} алкил, который замещен гидроксильной группой, или взятые совместно они образуют C_2 - C_{12} алкиленовый мостик или C_2 - C_{12} алкиленовый мостик, который прерывается O или/и NR_{18} ;

R_7 обозначает атом водорода, C_1 - C_{18} алкил или C_6 - C_{10} арил;

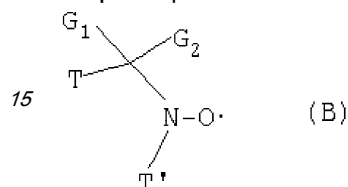
5 R_8 обозначает атом водорода, C_1 - C_{18} алкил или C_2 - C_{18} гидроксиалкил;

R_9 обозначает C_1 - C_{12} алкилен или прямую связь;

R_{18} обозначает C_1 - C_{18} алкил или фенил, который не замещен или замещен атомом галогена, OH, $COOR_{21}$ или $C(O)-R_{22}$;

R_{21} обозначает атом водорода или щелочного металла или C_1 - C_{18} алкил; а

10 R_{22} обозначает C_1 - C_{18} алкил; включающий при осуществлении реакцию N-оксиламина формулы B

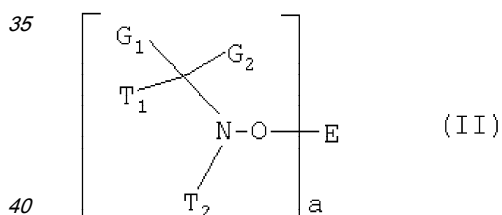
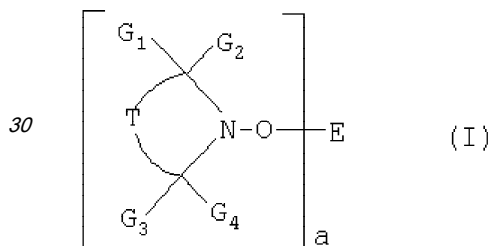


с углеводородом формулы IV или V

20 $E'-H$ (IV)
 $H-L-H$ (V)

в присутствии органического гидропероксида и каталитически эффективного количества меди или соединения меди.

25 Объектом настоящего изобретения является, в частности, способ синтеза затрудненного амина формулы I или II



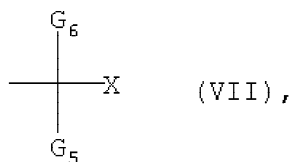
в которой

G_1 , G_2 , G_3 и G_4 каждый независимо друг от друга обозначает C_1 - C_{18} алкил; C_3 - C_{18} алкенил; C_3 - C_{18} алкинил; C_1 - C_{18} алкил, C_3 - C_{18} алкенил или C_3 - C_{18} алкинил, замещенные OH, атомом галогена или группой $-O-C(O)-R_5$; C_2 - C_{18} алкил, который прерывается по меньшей мере одним атомом O и/или группой NR_5 ; или обозначает C_3 - C_{12} циклоалкил или C_6 - C_{10} арил; или G_1 и G_2 и/или G_3 и G_4 совместно с соединительным углеродным атомом образуют C_3 - C_{12} циклоалкильный радикал; а обозначает 1 или 2;

50 когда а обозначает 1, E обозначает E', где E' обозначает C_1 - C_{36} алкил; C_2 - C_{18} алкенил; C_2 - C_{18} алкинил; C_5 - C_{18} циклоалкил; C_5 - C_{18} циклоалкенил; радикал насыщенного или ненасыщенного алифатического бициклического или трициклического углеводорода, содержащего от 7 до 12 углеродных атомов; C_2 - C_7 алкил или C_3 - C_7 алкенил, замещенные атомом галогена; C_7 - C_{15} аралкил или C_7 - C_{15} аралкил, замещенный C_1 - C_4 алкилом или

фенилом; или E' обозначает радикал формулы (VII)

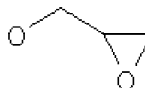
в которой



5

X обозначает фенил, нафтил или дифенил, каждый из которых замещен 1, 2, 3 или 4D и необязательно дополнительно замещен NO₂, атомом галогена, аминогруппой, гидроксилом, цианогруппой, карбокси, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄алкилтио, C₁-C₄алкиламино- или

10



группу C(O)-G₉-C(O)-G₁₃; когда a обозначает 2, E обозначает L;

G₅ и G₆ каждый независимо друг от друга обозначает H или CH₃;

15

G₉ обозначает C₁-C₁₂алкилен или прямую связь;

G₁₃ обозначает C₁-C₁₈алкил;

L обозначает алкилен, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, циклоалкилен, содержащий от 5 до 8 углеродных атомов, циклоалкенилен, содержащий от 5 до 8 углеродных атомов, алкенилен, содержащий от 3 до 18 углеродных атомов, алкилен, содержащий от 1 до 12 углеродных атомов, замещенный фенилом или фенилом, замещенным алкилом, содержащим от 1 до 4 углеродных атомов;

20

T обозначает двухвалентный органический радикал, необходимый для дополнения формулы I с образованием совместно с азотным атомом затрудненного амина и двумя четвертичными углеродными атомами, замещенными G₁ и G₂ или G₃ и G₄, пяти- или

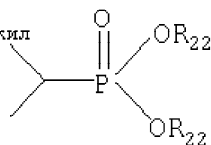
25

шестичленной кольцевой структуры; T₁ обозначает атом водорода или галогена, NO₂, цианогруппу, -(R₉)COOR₄, -(R₉)C(O)-R₇, -OR₈, незамещенный C₁-C₁₈алкил, C₂-C₁₈алкенил, C₂-C₁₈алкинил, C₇-C₉фенилалкил, C₃-C₁₂циклоалкил или C₂-C₁₂гетероциклоалкил; или T₁ обозначает C₁-C₁₈алкил, C₂-C₁₈алкенил, C₂-C₁₈алкинил, C₇-C₉фенилалкил, C₃-C₁₂циклоалкил или C₂-C₁₂гетероциклоалкил, которые замещены NO₂, атомом галогена, гидроксилом, цианогруппой, карбокси, C₁-C₆алканоилом или C₁-C₁₂алкокси; или фенил, нафтил, каждый из которых не замещен или замещен C₁-C₄алкилом, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄алкилтио, атомом галогена, цианогруппой, гидроксилом или карбокси; или T₁ обозначает остаток -CH₂-O-R₁₀, -CH₂-NR₁₈-R₁₀, -C(=CH₂)-R₁₁ или -C(=O)-R₁₂;

35

T₂ обозначает третичный C₄-C₁₈алкил или фенил, который не замещен или замещен атомом галогена, OH, COOR₂₁ или C(O)-R₂₂; или T₂ обозначает C₅-C₁₂циклоалкил; C₅-C₁₂циклоалкил, который прерывается по меньшей мере одним O; полициклический алкильный радикал, содержащий от 7 до 18 углеродных атомов, или тот же радикал, который прерывается по меньшей мере одним атомом O; или T₂ обозначает -C(G₁)(G₂)-T₁; или группу C₁-C₈алкил

40



45

R₄ обозначает атом водорода, C₁-C₁₈алкил, фенил, щелочнометаллический катион или тетраалкиламмониевый катион;

R₅ обозначает атом водорода, C₁-C₁₈алкил или C₆-C₁₀арил;

R₇ обозначает атом водорода, C₁-C₁₈алкил или фенил;

R₈ обозначает атом водорода, C₁-C₁₈алкил или C₂-C₁₈гидроксиалкил;

50

R₉ обозначает C₁-C₁₂алкилен или прямую связь;

R₁₀ обозначает атом водорода, формил, C₂-C₁₈алкилкарбонил, бензоил, C₁-C₁₈алкил, C₅-C₁₂циклоалкил, C₅-C₁₂циклоалкил, который прерывается O или NR₁₈, или обозначает бензил или фенил, который не замещен или замещен атомом

галогена, OH, COOR₂₁ или C(O)-R₂₂;

R₁₁ обозначает OH, C₁-C₁₈алкокси, бензилокси, O-C(O)-(C₁-C₁₈)алкил, N(R₁₈)₂ или группу C(O)R₂₅;

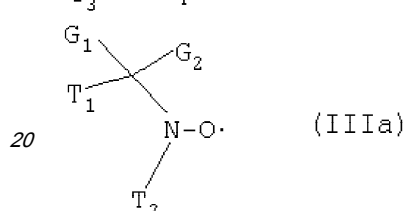
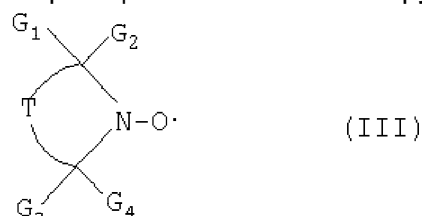
R₁₂ обозначает OH, O(щелочной металл), C₁-C₁₈алкокси, бензилокси или N(R₁₈)₂;

5 R₁₈ обозначает C₁-C₁₈алкил или C₂-C₁₈гидроксиалкил; R₂₁ обозначает атом водорода или щелочного металла или C₁-C₁₈алкил; а

R₂₂ обозначает C₁-C₁₈алкил;

R₂₅ обозначает OH, C₁-C₁₈алкокси, бензилокси или N(R₁₈)₂; включающий при осуществлении

10 реакцию N-окислового затрудненного амина формулы III или IIIa



с углеводородом формулы IV или V

E'-H (IV)

H-L-H (V)

в присутствии органического гидропероксида и каталитически эффективного количества меди или соединения меди.

В контексте описания настоящего изобретения понятие "алкил" охватывает, например, метил, этил и изомеры пропила, бутила, пентила, гексила, гептила, октила, нонила, децила, ундецила и додецила. Примерами арилзамещенного алкила (аралкила) являются бензил, α-метилбензил и кумил. Примерами алкоксигрупп являются метокси, этокси, пропокси, бутокси, октилокси и т.д. Примерами алкенила являются винил, а преимущественно аллил. Примерами алкилена, включая алкилиден, являются этилен, н-пропилен или 1,2-пропилен.

Некоторыми примерами циклоалкила являются циклобутил, цикlopентил, циклогексил, метилциклопентил, диметилциклопентил и метилциклогексил.

Примерами арила являются фенил и нафтил. Примерами замещенного арила являются метил-, диметил-, триметил-, метокси- и фенилзамещенный фенилы.

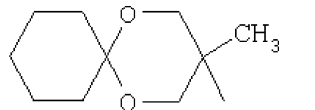
Некоторыми примерами алифатической карбоновой кислоты являются уксусная, пропионовая, масляная, стеариновая кислоты. Примером циклоалифатической карбоновой кислоты является циклогексановая кислота. Примером ароматической карбоновой кислоты является бензойная кислота. Примером фосфорсодержащей кислоты является метилфосфоновая кислота. Примером алифатической дикарбоновой кислоты является малоновая, малеиновая, янтарная и себациновая кислоты. Примером остатка ароматической дикарбоновой кислоты является фталоил.

Гетероциклоалкильная или гетероциклоалкенильная группа включает один или два гетероатома, а гетероарильная группа - от одного до четырех гетероатомов, причем эти гетероатомы в предпочтительном варианте выбирают из группы, включающей атомы азота, серы и кислорода. Некоторыми примерами гетероциклоалкила являются тетрагидрофурил, пирролидинил, пиперазинил и тетрагидротиенил. Некоторыми примерами гетероарила являются фурил, тиенил, пирролил, пиридил и пиримидинил. C₂-C₁₂гетероциклоалкилом как правило служит оксиран, 1,4-диоксан,

тетрагидрофуран, γ -бутиролактон, ϵ -капролактон, азиридин, диазиридин, пиррол, пирролидин, тиофен, фуран, пиразол, имидазол, оксазол, оксазолидин, тиазол, пиран, тиопиран, пиперидин или морфолин.

Примером одновалентного силильного радикала является триметилсилил.

- 5 Полициклические алкильные радикалы, которые могут также прерываться по меньшей одним кислородным или азотным атомом, представляют собой, например, адамантан, кубан, твистан, норборнан, бицикло[2.2.2]октан, бицикло[3.2.1]октан, гексаметилентетрамин (уротропин) или группу



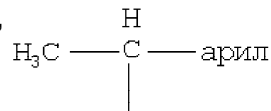
10

Ацильными радикалами монокарбоновых кислот в рамках этих определений являются остатки формулы $-\text{CO}-\text{R}''$, в которой R'' может обозначать, помимо прочего, алкильный, алкенильный, циклоалкильный или арильный радикал, как указано выше.

- 15 Предпочтительные ацильные радикалы включают ацетил, бензоил, акрилоил, метакрилоил, пропионил, бутирил, валероил, гексаноил, гептаноил, октаноил, нонаноил, деканоил, ундеканоил, додеканоил, пентадеканоил, стеароил. Полиацильные радикалы поливалентных кислот отвечают формуле $(-\text{CO})_n-\text{R}''$, в которой n обозначает валентность, например 2, 3, 4, 5 или 6. Некоторые предпочтительные примеры таких остатков приведены в другом месте.

20

У предпочтительных продуктов осуществления предлагаемого способа значения E' выбирают из ряда, включающего $-\text{CH}_2$ -арил,

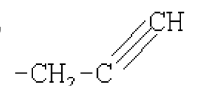


25

, $(\text{C}_5\text{-C}_6\text{циклоалкил})_2\text{CCN}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{алкил})_2\text{CCN}$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$,

30

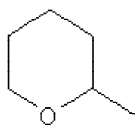
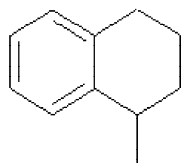
$(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{алкил}-\text{CR}_{30}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{алкил}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{алкил}-\text{CR}_{30}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_6\text{-C}_{10})\text{арил}$,
 $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{алкил}-\text{CR}_{30}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{алкокси}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{алкил}-\text{CR}_{30}-\text{C}(\text{O})\text{-фенокси}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{алкил}-\text{CR}_{30}-\text{C}(\text{O})\text{-N-ди}(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{алкил}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{алкил}-\text{CR}_{30}-\text{CO-NH}(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{алкил}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{алкил}-\text{CR}_{30}-\text{CO-NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}\text{-фенил}$,



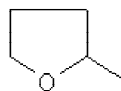
35

$(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{алкил}-\text{CR}_{30}-\text{CN}$,

, в которых



ИЛИ



40

R_{30} обозначает водородный атом или $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ алкил; арильные группы представляют собой фенил и нафтил, каждый из которых не замещен или замещен $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ алкилом, атомом галогена, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ алкокси, формилом, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ алкилкарбонилем, глицидилокси, OH , $-\text{COOH}$ или $-\text{COOC}_1\text{-C}_{12}$ алкилом.

45

Более предпочтительные значения E' выбирают из ряда, включающего $-\text{CH}_2\text{-фенил}$, $\text{CH}_3\text{CH-фенил}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C-фенил}$, $(\text{C}_5\text{-C}_6\text{циклоалкил})_2\text{CCN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH-CH}=\text{CH}_2$, $(\text{C}_1\text{-C}_8\text{алкил})\text{CR}_{30}-\text{C}(\text{O})\text{-фенил}$, $(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{алкил}-\text{CR}_{30}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{алкокси}$, $(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{алкил}-\text{CR}_{30}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{алкил}$, $(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{алкил}-\text{CR}_{30}-\text{C}(\text{O})\text{-N-ди}(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{алкил}$, $(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{алкил}-\text{CR}_{30}-\text{C}(\text{O})\text{-NH}(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{алкил}$, $(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{алкил}-\text{CR}_{30}-\text{C}(\text{O})\text{-NH}_2$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{алкил}-\text{CR}_{30}-\text{CN}$, в которых R_{30} обозначает водородный атом или $(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{алкил}$.

50

G_1 и G_2 и/или G_3 и G_4 , образующие совместно с соединительным углеродным атомом $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ циклоалкильный радикал, в предпочтительном варианте образуют $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ циклоалкильный радикал, преимущественно цикlopентилен,

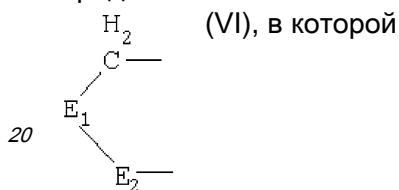
циклогексилен или циклогептилен.

G_1 , G_2 , G_3 и G_4 в предпочтительном варианте каждый независимо обозначает алкил, содержащий от 1 до 4 углеродных атомов, или смежные

радикалы G_1 и G_2 и/или G_3 и G_4 совместно обозначают пентаметилен. В более

5 предпочтительном варианте каждый из G_1 , G_2 , G_3 и G_4 независимо обозначает метил, этил или пропил, преимущественно метил или этил. У наиболее предпочтительных продуктов каждый из G_1 и G_3 обозначает метил, тогда как каждый из G_2 и G_4 независимо обозначает метил, этил или пропил.

Т обычно обозначает органическую связывающую группу, содержащую от 2 до 500
10 углеродных атомов и образующую совместно с углеродными атомами, с которыми она непосредственно связана, и с азотным атомом замещенную, 5-, 6- или 7-членную циклическую кольцевую структуру; в предпочтительном варианте Т обозначает C_2 - C_{500} углеводород, необязательно содержащий от 1 до 200 гетероатомов, выбранных из атомов азота, кислорода, фосфора, серы, кремния и галогена; при этом Т
15 может составлять часть 6-членной циклической кольцевой структуры. Более предпочтительным значением Т является органическая связывающая группа формулы

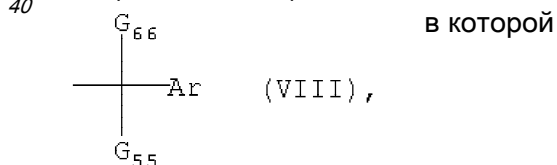


E_2 обозначает $-CO-$ или $-(CH_2)_b-$, тогда как b обозначает 0, 1 или 2;

E_1 обозначает углеродный атом, несущий два остатка R_{24} и R_{25} , или
25 обозначает $>N-R_{25}$, или обозначает атом кислорода, а каждый из R_{24} и R_{25} обозначает водородный атом или органический остаток, характеризующаяся тем, что эта связывающая группа Т в общей сложности содержит от 2 до 500 углеродных атомов и образует совместно с углеродными атомами, с которыми она непосредственно связана, и с азотным атомом замещенную 5-, 6- или 7-членную циклическую кольцевую структуру, или в которой
30 R_{24} и R_{25} совместно обозначают $=O$, или в которой R_{24} обозначает водородный атом, а R_{25} обозначает водородный атом или гидроксил. В наиболее предпочтительном варианте Т обозначает 2-гидрокси-1,3-пропандиол или 2-оксо-1,3-пропандиол.

Предпочтительными продуктами формулы (I) являются те, у которых каждый из G_1 , G_2 , G_3 и G_4 независимо друг от друга обозначает метил, этил, фенил или $COOR_4$;

35 Е обозначает радикал, присоединенный посредством центрального углеродного атома, образованный из C_7 - C_{11} фенилалкана или C_6 - C_{10} пиридилалкана; или C_5 - C_{12} циклоалкан; или C_5 - C_{12} циклоалкен; или оксациклогексан, или оксациклогексен; или C_3 - C_8 алкен; или C_3 - C_8 алкен, замещенный фенокси; или бензольный радикал, который замещен C_1 - C_4 алкилом и дополнительным заместителем, выбранным из C_1 - C_4 алкокси, глицидила и глицидилокси; или Е обозначает радикал формулы (VIII)



Ar обозначает C_6 - C_{10} арил или C_5 - C_9 гетероарил;

G_{14} обозначает C_1 - C_4 алкил или ацильный радикал алифатической карбоновой кислоты, содержащей от 2 до 4 углеродных атомов, или бензоил;

G_{55} обозначает H, CH_3 или фенил;

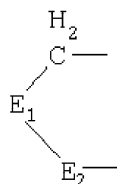
50 G_{66} обозначает $-CN$ или группу формулы $-COOR_4$ или $-CH_2-O-G_{14}$;

R_4 обозначает водородный атом или C_1 - C_8 алкил;

L обозначает радикал, присоединенный посредством центрального углеродного атома, образованный из пропана, бутана, пентана, 2,2-диметилпропана, ксилола; а

Т обозначает фенилен или органическую связывающую группу

формулы (VI), в которой

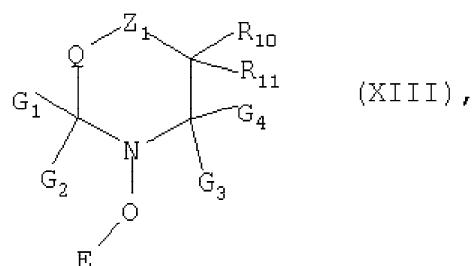
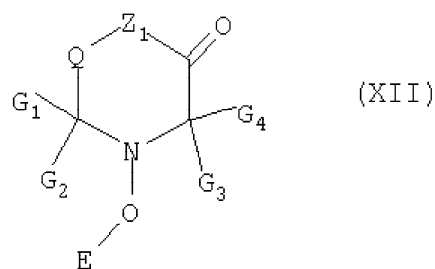
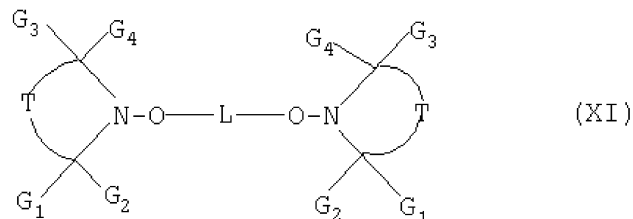
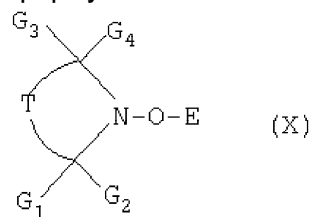


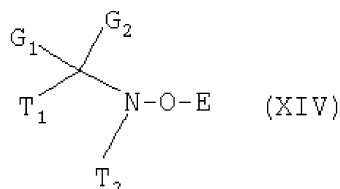
E_2 обозначает $-\text{CO}-$ или $-(\text{CH}_2)_b-$, тогда как b обозначает 0, 1 или 2;

E_1 обозначает углеродный атом, несущий два остатка R_{24} и R_{25} , или обозначает $>\text{N}-\text{R}_{25}$, или обозначает атом кислорода, а каждый из R_{24} и R_{25} обозначает водородный атом или органический остаток, характеризующуюся тем, что эта связывающая группа Т в общей сложности содержит от 2 до 500 углеродных атомов и образует совместно с углеродными атомами, с которыми она непосредственно связана, и с азотным атомом замещенную 5-, 6- или 7-членную циклическую кольцевую структуру, или в которой R_{24} и R_{25} совместно обозначают $=\text{O}$, или в которой R_{24} обозначает водородный атом, а R_{25} обозначает водородный атом или гидроксил;

или E_1 и E_2 совместно обозначают 1,2-фенилен.

В наиболее предпочтительном варианте продукт формулы А соответствует одной из формул





в которой

G_1 , G_2 , G_3 и G_4 каждый независимо друг от друга обозначает C_1 - C_{18} алкил; C_3 - C_{18} алкенил; C_3 - C_{18} алкинил; C_1 - C_{18} алкил, C_3 - C_{18} алкенил или C_3 - C_{18} алкинил, замещенные OH, атомом галогена или группой $-O-C(O)-R_5$; C_2 - C_{18} алкил, который прерывается O; C_5 - C_{12} циклоалкил или фенил; или G_1 и G_2 и/или G_3 и G_4 совместно с соединительным углеродным атомом образуют C_5 - C_{12} циклоалкильный радикал;

Z_1 обозначает O или NR_8 ;

R_8 обозначает атом водорода,

OH, C_1 - C_{18} алкил, C_3 - C_{18} алкенил, C_3 - C_{18} алкинил, C_1 - C_{18} алкил, C_3 - C_{18} алкенил или C_3 - C_{18} алкинил, которые замещены одним или несколькими OH, атомом галогена или группой $-O-C(O)-R_5$, C_2 - C_{18} алкил, который прерывается по меньшей мере одним атомом O и/или группой NR_5 , C_3 - C_{12} циклоалкилом или C_6 - C_{10} арилом, C_7 - C_9 фенилалкил, C_5 - C_{10} гетероарил, $-C(O)-C_1$ - C_{18} алкил, $-O-C_1$ - C_{18} алкил или $-COOC_1$ - C_{18} алкил;

Q обозначает прямую связь или двухвалентный радикал CR_9R_{10} , $CR_9R_{10}CR_{11}R_{12}$, $CR_9R_{10}CR_{11}R_{12}CR_{13}R_{14}$, $C(O)$ или $CR_9R_{10}C(O)$; R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} и R_{14} каждый независимо обозначает атом водорода, фенил или C_1 - C_{18} алкил;

T обозначает группу $CH_2-C(R_{24})(R_{25})-CH_2$, в которой R_{24} и R_{25} совместно обозначают =O или каждый из них независимо обозначает H, OH или органический остаток, характеризующуюся тем, что эта соединительная группа T в общей сложности содержит от 2 до 500 углеродных атомов и необязательно от 1 до 200 гетероатомов, выбранных из атомов кислорода, фосфора, серы, кремния, галогена и третичного атома азота. N-оксидовые эдукты формулы B, III или IIIa являются по большей части известными в данной области техники; их можно получать, например, реакцией соответствующего затрудненного N-H-амин с пероксидом водорода и вольфрамом натрия, как это описано в работе E.G.Rozantsev и др. в Synthesis, 1971, 192; или с трет-бутилгидропероксидом и соединением молибдена(VI), как это изложено в US № 4691015, или получать аналогичным путем.

Предпочтительное количество углеводорода для осуществления предлагаемого способа в определенной степени зависит от относительного числа реакционноспособных водородных атомов у углеводородного реагента и затрудненного аминного нитроксилового соединения. Реакцию как правило проводят при соотношении от 1 до 100 молей углеводорода на моль нитроксилового остатка, причем предпочтительное соотношение составляет от 1 до 50 молей на моль нитроксилового остатка, а наиболее предпочтительное соотношение равно от 1 до 30 молей углеводорода на моль нитроксилового остатка.

Предпочтительное количество органического гидропероксида составляет от 1 до 20 молей на моль нитроксилового остатка, причем более предпочтительное количество равно от 1 до 5 молей пероксида на моль нитроксилового остатка, а наиболее предпочтительное количество составляет от 1 до 3 молей пероксида на моль нитроксилового остатка.

Органический гидропероксид, используемый в способе по настоящему изобретению, может отвечать формуле $R-OOH$, в которой R обычно обозначает углеводород, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов. Предпочтительный органический гидропероксид представляет собой пероксиспирт, содержащий от 3 до 18 углеродных атомов. R часто обозначает алифатический радикал, предпочтительно C_1 - C_{12} алкил. Наиболее предпочтительным органическим гидропероксидом является трет-бутилгидропероксид.

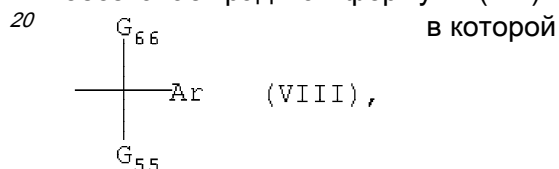
Предпочтительное количество медного катализатора составляет от примерно 0,0001 до

0,5, преимущественно от 0,0005 до 0,1 молярных экв. на моль нитроксильного остатка, причем наиболее предпочтительно соотношение от 0,001 до 0,05 моля комплекса металла или металлического лиганда на моль нитроксильного остатка.

В предпочтительном варианте реакцию проводят при температуре от 0 до 100°C, более предпочтительно при температуре от 20 до 100°C, преимущественно в интервале от 20 до 80°C.

Более конкретно предлагаемый способ включает реакцию смеси, содержащей от 1 до 100 молей углеводорода формулы IV или V, от 1 до 20 молей органического гидропероксида и от 0,001 ммоль до 0,5 молей медного катализатора на моль N-оксильного соединения формулы В (1 ммоль равен 0,001 моля). Предпочтительное молярное количество медного катализатора на моль N-оксилового соединения формулы В находится в интервале от 1:100 до 1:100000, преимущественно от 1:300 до 1:100000.

Е в предпочтительном варианте обозначает радикал, присоединенный посредством центрального углеродного атома, образованный из C₇-C₁₁фенилалкана или C₆-C₁₀пиридилалкана; или C₅-C₁₂циклоалкан; или C₅-C₁₂циклоалкен; или оксациклогексан или оксациклогексен; или C₃-C₈алкен; или C₃-C₈алкен, замещенный фенокси; или бензольный радикал, который замещен C₁-C₄алкилом и дополнительным заместителем, выбранным из C₁-C₄алкокси, глицидила или глицидилокси; или Е обозначает радикал формулы (VIII)



25 Ar обозначает C₆-C₁₀арил или C₅-C₉гетероарил;

G₁₄ обозначает C₁-C₄алкил или ацильный радикал алифатической карбоновой кислоты, содержащей от 2 до 4 углеродных атомов, или бензоил;

G₅₅ обозначает H, CH₃ или фенил;

G₆₆ обозначает -CN или группу формулы -COOR₄ или -CH₂-O-G₁₄;

30 R₄ обозначает водородный атом или C₁-C₈алкил;

L обозначает радикал, присоединенный посредством центрального углеродного атома, образованный из пропана, бутана, пентана, 2,2-диметилпропана, ксилола.

Важное значение имеют продукты формулы IV или V, которые являются чистыми углеводородами.

35 Продукт формулы IV или V может выполнять две функции: как реагент и как растворитель для проведения реакции. Реакцию можно также проводить с использованием инертного органического или неорганического растворителя. Если углеводород содержит неэквивалентные углерод-водородные связи, которые в предлагаемом способе проявляют реакционную способность, может образоваться смесь продуктов. Так, например, циклогексан может образовывать только один продукт, в то время как изопентан может образовывать три разных реакционных продукта.

Обычно соединение формулы IV или V взаимодействует посредством его самой активной алифатической углерод-водородной связи.

45 Можно использовать растворитель, в особенности если углеводород формулы IV или V при реакционной температуре находится в твердом состоянии или если катализатор не очень растворим в углеводороде. Инертные растворители должны обладать менее активными углерод-водородными связями; типичными инертными растворителями являются ацетонитрил, ароматические углеводороды, подобные бензолу, хлорбензолу, CCl₄, спиртам (например, метанолу, этанолу, этиленгликолю, этиленгликольмонометиловому эфиру) или, в особенности для реакций с активированными углеводородами, подобными алкилированным ароматическим продуктам или алкенам, а также алканы, подобные гексану, декану и т.д., или их смеси. Возможно также применение неорганических растворителей, таких, как вода. Реакцию можно проводить в

одной жидкой фазе или в отдельных фазах.

Хороших результатов можно добиться, когда, в дополнение к медному катализатору, используют межфазные катализаторы, такие, как четвертичные аммониевые или фосфониевые соли. В предпочтительном варианте для этой цели применяют четвертичные аммониевые или фосфониевые галогениды, такие, как хлориды или бромиды. Структура аммониевого или фосфониевого катиона важна в меньшей степени; обычно четвертичные аммониевые или фосфониевые катионы содержат по 4 связанных с центральным атомом азота или фосфора углеводородных остатков, которыми могут быть, например, алкильные, фенилалкильные или фенильные группы. Некоторыми легко доступными материалами являются тетра- C_1 - C_{12} алкилированные продукты. В предпочтительном варианте межфазный катализатор добавляют в количестве от 0,0001 до 0,5, преимущественно от 0,001 до 0,1, молярных экв. на моль нитроксильного остатка.

Медный катализатор, используемый в способе по изобретению, содержится главным образом в растворенном состоянии. Часто он представляет собой способный окисляться комплексный ион в пониженном состоянии окисления окислительно-восстановительной системы Cu^+/Cu^{2+} или Cu^0/Cu^+ .

Ионные заряды уравниваются анионными лигандами, которые общеизвестны в химии комплексов переходных металлов, такими, как гидридные ионы (H^-) или анионы, дериватизированные из неорганических или органических кислот, причем их примерами являются галогениды, в частности F^- , Cl^- , Br^- или I^- , фторсодержащие комплексы типа BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- или AsF_6^- , анионы кислородсодержащих кислот, алколютов или ацетилидов, или анионы циклопентадиена.

Анионами кислородсодержащих кислот являются например, сульфат, фосфат, перхлорат, пербромат, периодат, антимонат, арсенат, нитрат, карбонат, анионы C_1 - C_8 карбоновых кислот, такие, как формиат, ацетат, пропионат, бутират, бензоат, фенилацетат, моно-, ди-, трихлор- и -фторацетаты, сульфонаты, например метилсульфонат, этилсульфонат, пропилсульфонат, бутилсульфонат, трифторметилсульфонат (трифлат), незамещенные или C_1 - C_4 алкил-, C_1 - C_4 алкокси- и гало-, преимущественно фтор-, хлор- и бромзамещенные фенилсульфонаты и бензилсульфонаты, например тозилат, мезилат, брозилат, п-метокси-или п-этоксифенилсульфонат, пентафторфенилсульфонат или 2,4,6-триизопропилсульфонат, фосфонаты, например метилфосфонат, этилфосфонат, пропилфосфонат, бутилфосфонат, фенилфосфонат, п-метилфенилфосфонат или бензилфосфонат, карбоксилаты, дериватизированные из C_1 - C_8 карбоновых кислот, например формиат, ацетат, пропионат, бутират, бензоат, фенилацетат, моно-, ди- или трихлор- или -фторацетат, а также C_1 - C_{12} алколюты, такие, как прямоцепочечные и разветвленные C_1 - C_{12} алколюты, например метанолат или этанолат. Возможно также применение оксидов.

Анионные и нейтральные лиганды могут также содержаться в количестве, необходимом для соответствия предпочтительному координационному числу комплексного катиона, в частности четырем, пяти или шести. Дополнительные отрицательные заряды уравниваются катионами, в частности одновалентными катионами, такими, как Na^+ , K^+ , NH_4^+ и $(C_1-C_4\text{алкил})_4N^+$.

Подходящими нейтральными лигандами являются неорганические или органические нейтральные лиганды, которые общеизвестны в химии комплексов переходных металлов. Они координированы с металлическим ионом с помощью связей σ -, π -, μ -, η -типа или любых их сочетаний до соответствия предпочтительному координационному числу комплексного катиона.

Приемлемые неорганические лиганды выбирают из ряда, включающего аква- (H_2O) , аминоион, атом азота, монооксид углерода и нитрозил. Приемлемые органические лиганды выбирают из ряда, включающего фосфины, например $(C_6H_5)_3P$, (изо- C_3H_7) $_3P$, $(C_5H_9)_3P$ или $(C_6H_{11})_3P$, ди-, три-, тетра- и гидроксимины, такие, как этилендиамин, этилендиаминотетраацетат (ЭДТА), N,N-диметил-N',N'-бис(2-

диметиламиноэтил)этилендиамин ($\text{Me}_6\text{TPЭН}$), катехин, N,N'-диметил-1,2-бензолдиамин, 2-(метиламино)фенол, 3-(метиламино)-2-бутанол и N,N'-бис(1,1-диметилэтил)-1,2-этандиамин, N,N,N',N'',N'''-пентаметилдиэтилтриамин (ПМДЭТА), C_1 - C_8 гликоли и глицериды, например этилен- или пропиленгликоль или их производные, например ди-,
 5 три- или тетраглим, и монодентатные или бидентатные гетероциклические лиганды, являющиеся донорами электронов.

Гетероциклические лиганды, являющиеся донорами электронов, дериватизируют, например, из незамещенных или замещенных гетероаренов из группы, включающей фуран, тиофен, пиррол, пиридин, биспиридин, пиколилимин, гамма-пиран, гамма-тиопиран,
 10 фенантролин, пиримидин, биспиримидин, пиразин, индол, кумарон, тионафтен, карбазол, дибензофуран, дибензотиофен, пиразол, имидазол, бензимидазол, оксазол, тиазол, бистиазол, изоксазол, изотиазол, хинолин, бисхинолин, изохинолин, бисизохинолин, акридин, хромен, феназин, феноксазин, фенотиазин, триазин, тиантрен, пурин, бисимидазол и бисоксазол.

Катализатор можно получать на отдельной предварительной реакционной стадии из его лигандов или в предпочтительном варианте его получают *in situ* из соли его переходного металла, например Cu(I)Cl , которую при этом превращают в комплексное соединение добавлением соединений, соответствующих содержащимся в комплексном катализаторе лигандам, например добавлением этилендиамина, ЭДТА, $\text{Me}_6\text{TPЭН}$ или ПМДЭТА. Эти
 20 лигандные комплексы можно приобрести как технически доступные продукты или можно получать *in situ* смешением соли металла с лигандом. Количество лиганда может быть меньше того количества, которое требуется для образования полного комплекса металла с учетом его состояния окисления. Соль металла или металлолигандный комплекс может быть связан с твердым носителем, таким, как силикагель, таким образом, чтобы его
 25 можно было выделить и использовать повторно.

Предпочтителен способ, в котором в качестве активного катализатора используют комплексный ион Cu(I) , в особенности в системе Cu(I)/Cu(II) .

Предлагаемый способ можно осуществлять на воздухе или в инертной атмосфере, в частности в азоте или аргоне. Предлагаемый способ можно осуществлять под
 30 атмосферным давлением, равно как и под пониженным или повышенным давлением. Повышенное давление может оказаться особенно эффективным в реакциях с углеводородом, который под атмосферным давлением и при реакционной температуре находится в газообразном состоянии. В этом случае целесообразны такие условия давления/температуры, в которых углеводород образует жидкую фазу или по меньшей
 35 мере частично растворен в приемлемом растворителе.

Существует несколько вариантов осуществления предлагаемого способа. Один вариант включает введение раствора органического гидропероксида в смесь N-оксилового затрудненного амина, углеводорода, соразтворителя (если его используют) и катализатора, температуру которой доводят до необходимой для реакции.

Соответствующую температуру можно поддерживать регулированием скорости добавления пероксида и/или с помощью нагревательной или охлаждающей бани. После добавления гидропероксида реакционную смесь целесообразно перемешивать до исчезновения
 40 исходного N-оксилового соединения формулы III или прекращения его превращения в соединение формулы I и/или II. За ходом реакции можно следить по методам, которые в данной области техники известны, таким, как спектроскопия УФ-ВИ (спектроскопия при
 45 длинах волн видимого и ультрафиолетового диапазонов излучения), тонкослойная хроматография, газовая хроматография и жидкостная хроматография. По мере протекания реакции можно добавлять дополнительные порции катализатора. После введения в реакционную смесь начальной порции гидропероксида для доведения реакции до
 50 завершения дополнительное количество гидропероксида можно добавлять по каплям.

Второй вариант осуществления предлагаемого способа состоит в одновременном введении самостоятельных растворов гидропероксида и нитроксилового соединения в смесь углеводорода, соразтворителя (если его используют) и катализатора.

Нитроксиловое соединение можно растворять в воде или спиртовом растворителе, используемом для реакции. Некоторое количество нитроксилового соединения можно вводить в реакционную смесь перед началом добавления пероксида, а полностью добавление нитроксилового соединения необходимо закончить до завершения добавления пероксида.

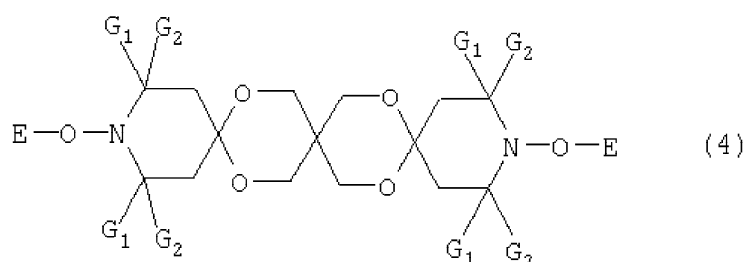
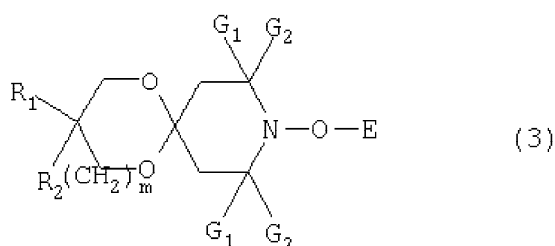
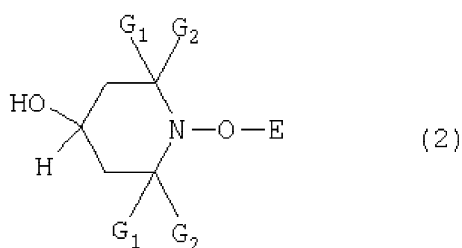
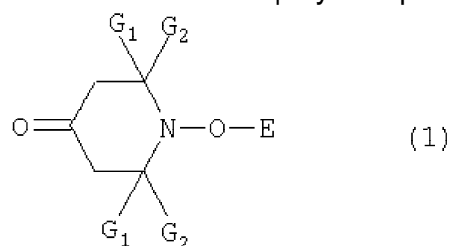
Другой вариант осуществления предлагаемого способа включает одновременное введение самостоятельных растворов гидропероксида и водного или спиртового раствора катализатора в смесь нитроксилового соединения, углеводорода и соразтворителя (если его используют). Перед началом добавления пероксида в реакционную смесь можно вводить некоторое количество металла.

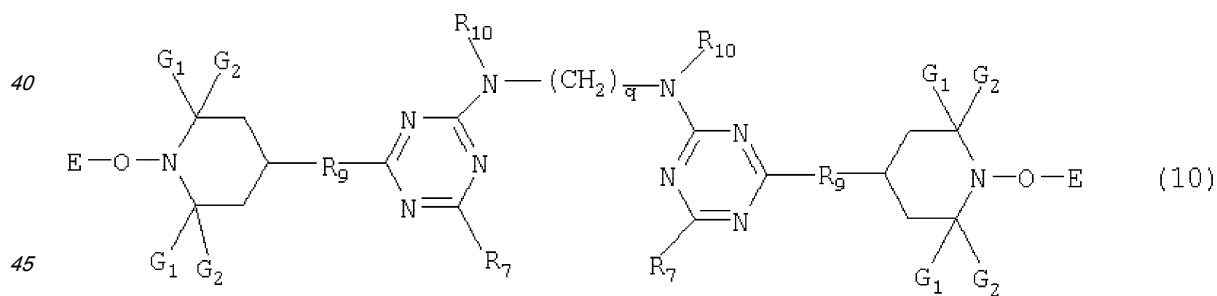
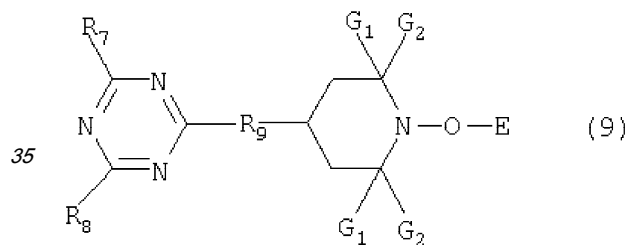
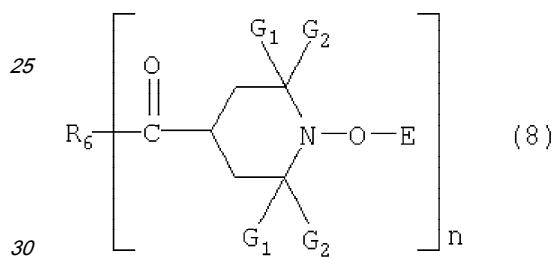
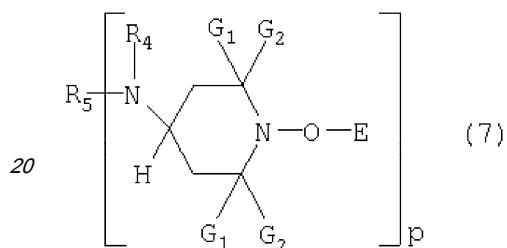
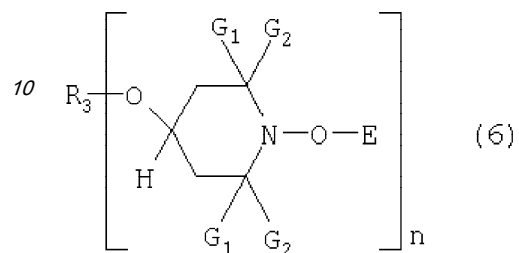
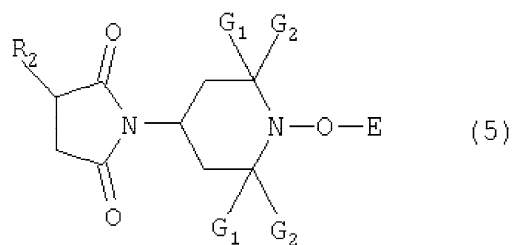
Еще один вариант осуществления предлагаемого способа состоит в одновременном введении самостоятельных растворов гидропероксида, водного или спиртового раствора нитроксилового соединения и водного или спиртового раствора катализатора в углеводород и соразтворитель (если его используют). Перед началом добавления пероксида в реакционную смесь можно вводить часть нитроксилового соединения и/или катализатора. Полностью добавление нитроксилового соединения необходимо закончить до завершения добавления гидропероксида.

Если меднолигандный комплекс получают *in situ*, соль металла и лиганд наиболее целесообразно смешивать перед введением в контакт с нитроксиловым соединением.

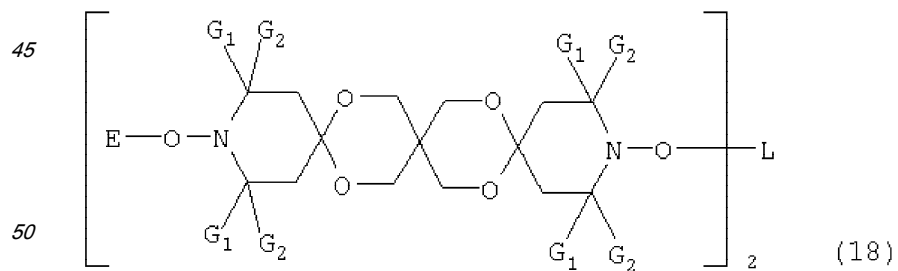
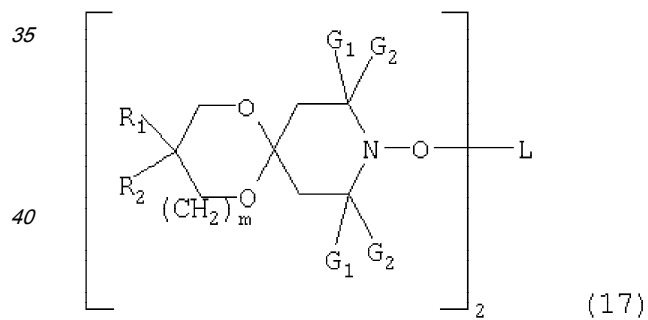
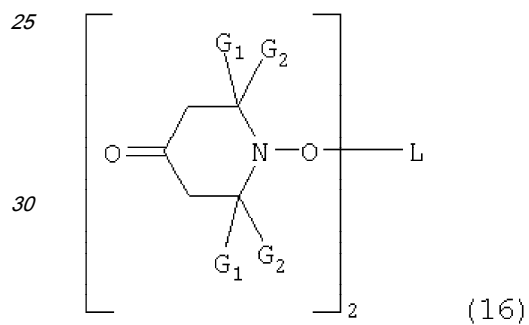
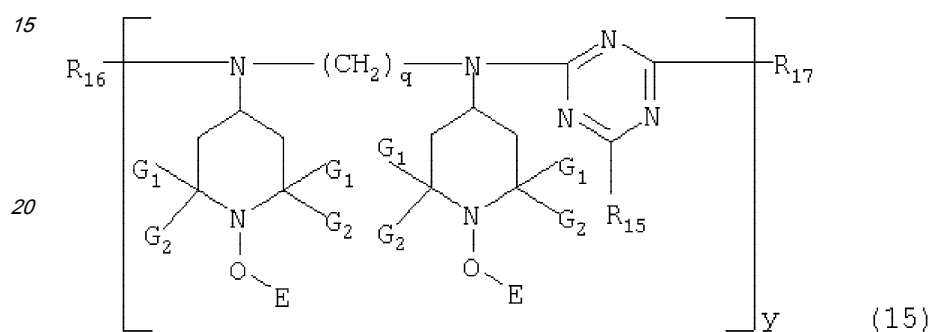
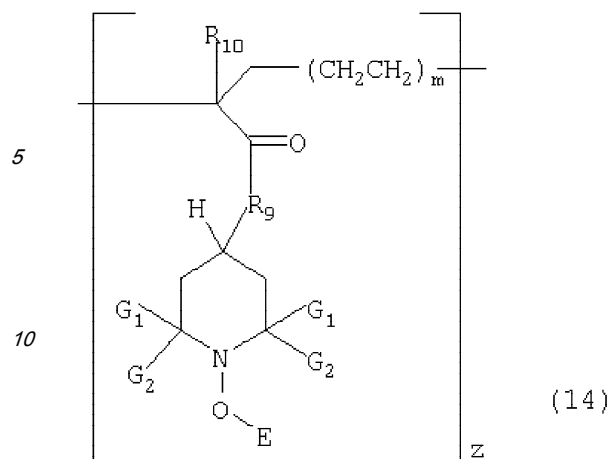
По завершении реакции перед выделением каких-либо продуктов остаточный гидропероксид следует осторожно разложить.

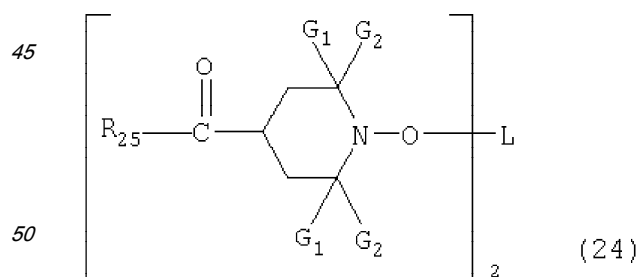
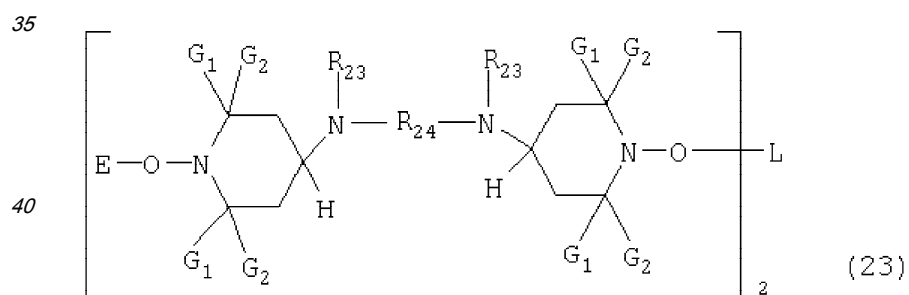
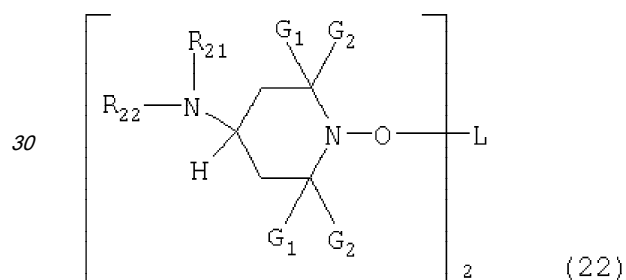
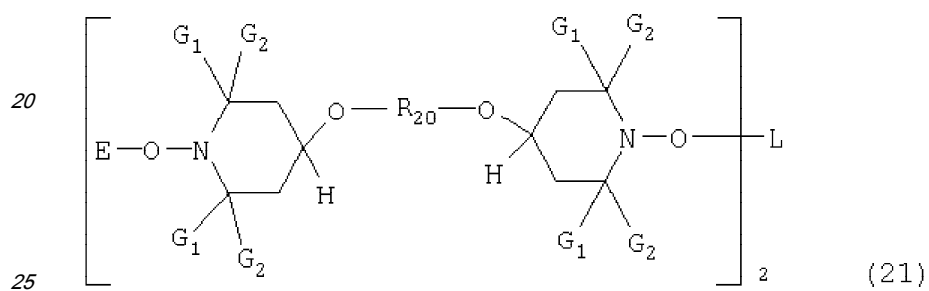
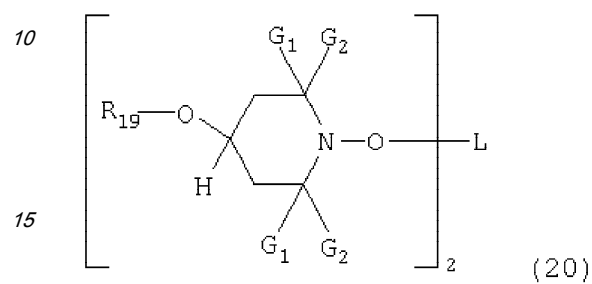
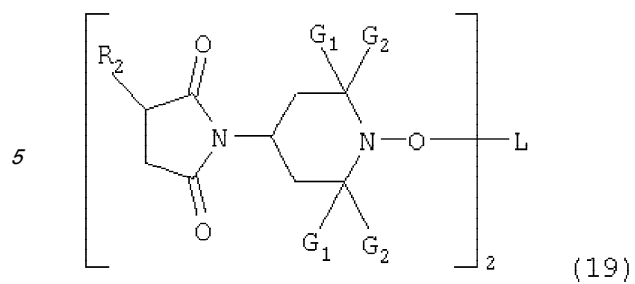
Примерами соединений, которые могут быть эффективно получены при осуществлении способа по настоящему изобретению, служат соединения формул с 1 по 28.

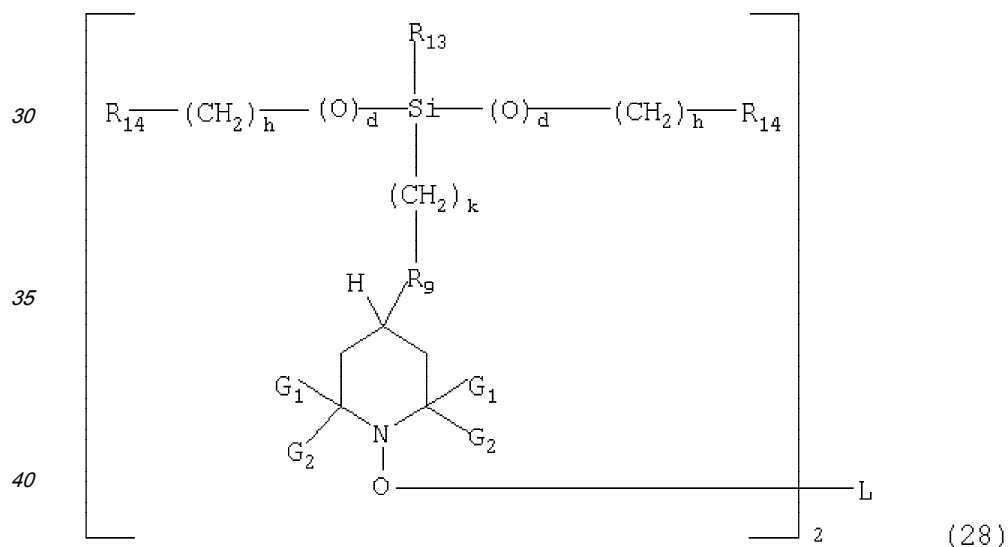
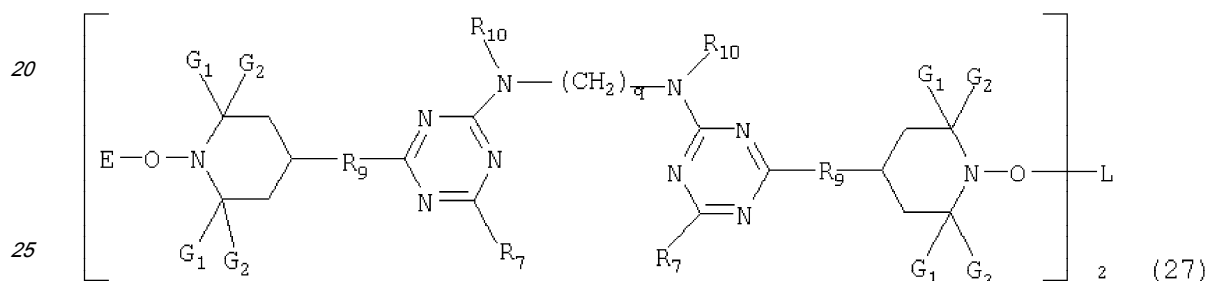
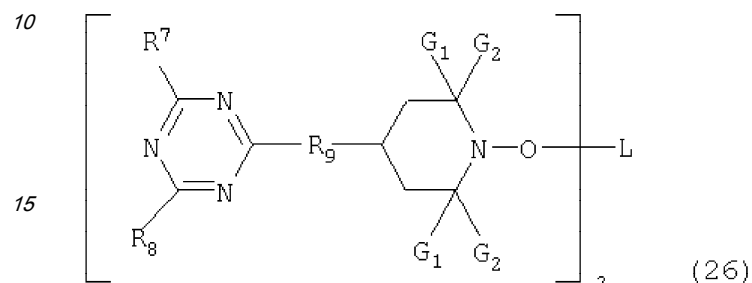
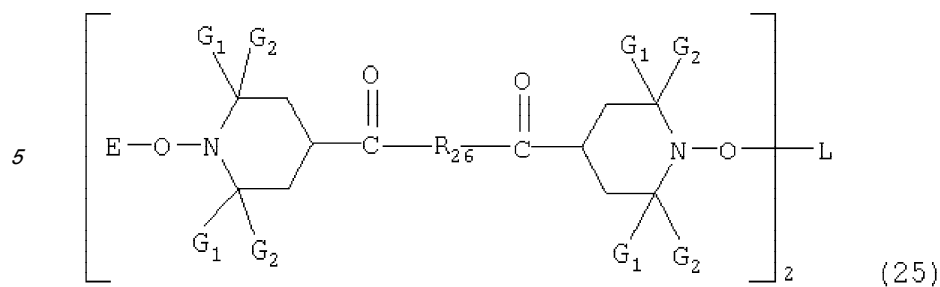












где в формулах с (1) по (15):

m обозначает 0 или 1;

R₁ обозначает атом водорода, гидроксил или гидроксиметил;

R₂ обозначает атом водорода, алкил, содержащий от 1 до 12 углеродных атомов, или алкенил, содержащий от 2 до 12 углеродных атомов;

n обозначает число от 1 до 4; когда n обозначает 1,

R₃ обозначает алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов,

алкоксикарбонилалкиленкарбонил, содержащий от 4 до 18 углеродных атомов, алкенил, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, глицидил, 2,3-дигидроксипропил, 2-гидрокси или 2-(гидроксиметил)замещенный алкил, содержащий от 3 до 12 углеродных атомов, причем этот алкил прерывается атомом кислорода, ацильный радикал алифатической или

ненасыщенной алифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 2 до 18 углеродных атомов, ацильный радикал циклоалифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 7 до 12 углеродных атомов, или ацильный радикал ароматической кислоты, содержащей от 7 до 15 углеродных атомов;

5 когда n обозначает 2,

R_3 обозначает алкилен, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, двухвалентный ацильный радикал алифатической или ненасыщенной алифатической дикарбоновой или дикарбаминовой кислоты, содержащей 2 до 18 углеродных атомов, двухвалентный ацильный радикал циклоалифатической дикарбоновой или дикарбаминовой кислоты, содержащей от 7 до 12 углеродных атомов, или двухвалентный ацильный радикал ароматической дикарбоновой кислоты, содержащей от 8 до 15 углеродных атомов;

10 когда n обозначает 3,

R_3 обозначает трехвалентный ацильный радикал алифатической или ненасыщенной алифатической трикарбоновой кислоты, содержащей от 6 до 18 углеродных атомов, или трехвалентный ацильный радикал ароматической трикарбоновой кислоты, содержащей от 9 до 15 углеродных атомов;

15 когда n обозначает 4,

R_3 обозначает четырехвалентный ацильный радикал алифатической или ненасыщенной алифатической тетракарбоновой кислоты, в частности 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты, 1,2,3,4-бут-2-ентетракарбоновой кислоты, 1,2,3,5-пентантетракарбоновой кислоты и 1,2,4,5-пентантетракарбоновой кислоты, или R_3 обозначает четырехвалентный ацильный радикал ароматической тетракарбоновой кислоты, содержащей от 10 до 18 углеродных атомов;

20 p обозначает число от 1 до 3,

25 R_4 обозначает атом водорода, алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, или ацил, содержащий от 2 до 6 углеродных атомов;

 когда p обозначает 1,

R_5 обозначает атом водорода, алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, ацильный радикал алифатической или ненасыщенной алифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 2 до 18 углеродных атомов, ацильный радикал циклоалифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 7 до 12 углеродных атомов, ацильный радикал ароматической карбоновой кислоты, содержащей от 7 до 15 углеродных атомов, или R_4 и R_5 совместно обозначают $-(CH_2)_5CO-$, фталоил или двухвалентный ацильный радикал малеиновой кислоты;

35 когда p обозначает 2,

R_5 обозначает алкилен, содержащий от 2 до 12 углеродных атомов, двухвалентный ацильный радикал алифатической или ненасыщенной алифатической дикарбоновой или дикарбаминовой кислоты, содержащей от 2 до 18 углеродных атомов, двухвалентный ацильный радикал циклоалифатической дикарбоновой или дикарбаминовой кислоты, содержащей от 7 до 12 углеродных атомов, или двухвалентный ацильный радикал ароматической дикарбоновой кислоты, содержащей от 8 до 15 углеродных атомов;

40 когда p обозначает 3,

R_5 обозначает трехвалентный ацильный радикал алифатической или ненасыщенной алифатической трикарбоновой кислоты, содержащей от 6 до 18 углеродных атомов, или трехвалентный ацильный радикал ароматической трикарбоновой кислоты, содержащей от 9 до 15 углеродных атомов;

45 когда n обозначает 1,

R_6 обозначает алкоксирадикал, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, алкенилоксирадикал, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, -NH-алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, или -N(алкил)₂, содержащий от 2 до 36 углеродных атомов,

50 когда n обозначает 2,

R_6 обозначает алкилендиоксирадикал, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, алкенилендиоксирадикал, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, радикал -NH-

алкилен-NH-, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, или радикал -N(алкил)-алкилен-N(алкил)-, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, или R₆ обозначает 4-метил-1,3-фенилендиаминогруппу,

когда n обозначает 3,

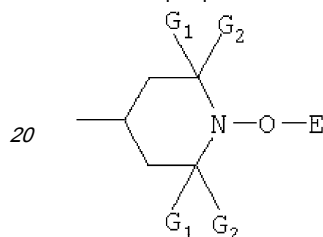
5 R₆ обозначает трехвалентный алкоксирадикал насыщенного или ненасыщенного алифатического триола, содержащего от 3 до 18 углеродных атомов,

когда n обозначает 4,

R₆ обозначает четырехвалентный алкоксирадикал насыщенного или ненасыщенного алифатического тетраола, содержащего от 4 до 18 углеродных атомов,

10 R₇ и R₈ каждый независимо обозначает атом хлора, алкоксирадикал, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, -O-T₁, аминогруппу, замещенную 2-гидроксиэтилом, -NH(алкил), содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, -N(алкил)T₁ с алкилом, содержащим от 1 до 18 углеродных атомов, или -N(алкил)₂, содержащий от 2 до 36 углеродных атомов,

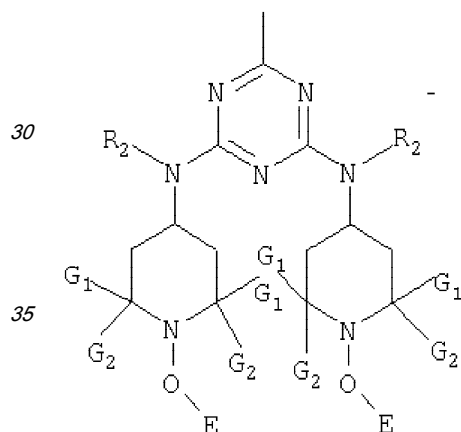
R₉ обозначает атом кислорода или R₉ обозначает атом азота, замещенный либо атомом 15 водорода, либо алкилом, содержащим от 1 до 12 углеродных атомов, либо T₁ T₁ обозначает группу



R₁₀ обозначает водородный атом или метил,

25 q обозначает число от 2 до 8,

R₁₁ и R₁₂ каждый независимо обозначает водородный атом или группу T₂



40 R₁₃ обозначает атом водорода, фенил, линейный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 12 углеродных атомов, алкоксирадикал, содержащий от 1 до 12 углеродных атомов, линейный или разветвленный алкил, содержащий от 1 до 4 углеродных атомов, замещенный фенилом, циклоалкил, содержащий от 5 до 8 углеродных атомов, циклоалкенил, содержащий от 5 до 8 углеродных атомов, алкенил, содержащий от 2 до 12 углеродных атомов, глицидил, аллилокси, линейный или разветвленный гидроксиалкил, 45 содержащий от 1 до 4 углеродных атомов, или силил, или силилоксирадикал, независимо три раза замещенный атомом водорода, фенилом, алкилом, содержащим от 1 до 4 углеродных атомов, или алкоксирадикалом, содержащим от 1 до 4 углеродных атомов;

R₁₄ обозначает водородный атом или силил, независимо три раза замещенный атомом 50 водорода, фенилом, алкилом, содержащим от 1 до 4 углеродных атомов, или алкоксирадикалом, содержащим от 1 до 4 углеродных атомов;

d обозначает 0 или 1;

h обозначает число от 0 до 4;

k обозначает число от 0 до 5;

x обозначает число от 3 до 6;

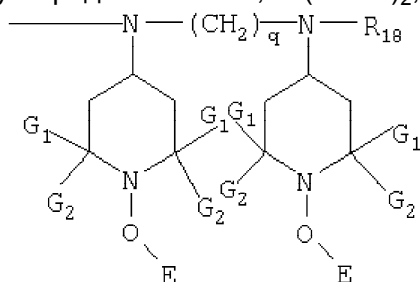
y обозначает число от 1 до 10;

z обозначает такое целое число, при котором молекулярная масса соединения составляет от 1000 до 4000 ат.ед.мас. (атомные единицы массы); z, например, может находиться в интервале от 3 до 10;

R₁₅ обозначает морфолино, пиперидино, 1-пиперазинил, алкиламиногруппу, содержащую от 1 до 8 углеродных атомов, преимущественно разветвленную алкиламиногруппу, содержащую от 3 до 8 углеродных атомов, такую, как трет-октиламиногруппа, -N(алкил)T₁ с алкилом, содержащим от 1 до 8 углеродных атомов, или -N(алкил)₂, содержащий от 2 до 16 углеродных атомов,

R₁₆ обозначает атом водорода, ацил, содержащий от 2 до 4 углеродных атомов, карбамоил, замещенный алкилом, содержащим от 1 до 4 углеродных атомов, симм. триазирил, замещенный один раз атомом хлора и один раз R₁₅, или симм. триазирил, замещенный дважды R₁₅ с условием, что два заместителя R₁₅ могут быть разными;

R₁₇ обозначает атом хлора, аминогруппу, замещенную алкилом, содержащим от 1 до 8 углеродных атомов, или группой T₁, -N(алкил)T₁ с алкилом, содержащим от 1 до 8 углеродных атомов, -N(алкил)₂, содержащий от 2 до 16 углеродных атомов, или группа T₃



R₁₈ обозначает атом водорода, ацил, содержащий от 2 до 4 углеродных атомов, карбамоил, замещенный алкилом, содержащим от 1 до 4 углеродных атомов, симм. триазирил, замещенный дважды группой -N(алкил)₂, содержащей от 2 до 16 углеродных атомов, или симм. триазирил, замещенный дважды группой -N(алкил)T₁ с алкилом, содержащим от 1 до 8 углеродных атомов; в формулах с (16) по (28) R₁, R₂, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₃, R₁₄, d, h, k, m, q и T₁ имеют такие же значения, как в формулах с (1) по (15);

R₁₉ обозначает атом водорода, алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, алкенил, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, глицидил, 2,3-дигидроксипропил, 2-гидрокси или 2-(гидроксиметил)замещенный алкил, содержащий от 3 до 12 углеродных атомов, причем этот алкил прерывается атомом кислорода, ацильный радикал алифатической или ненасыщенной алифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 2 до 18 углеродных атомов, ацильный радикал циклоалифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 7 до 12 углеродных атомов, или ацильный радикал ароматической кислоты, содержащей от 7 до 15 углеродных атомов;

R₂₀ обозначает алкилен, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, двухвалентный ацильный радикал алифатической или ненасыщенной алифатической дикарбоновой или дикарбаминовой кислоты, содержащей от 2 до 18 углеродных атомов, двухвалентный ацильный радикал циклоалифатической дикарбоновой или дикарбаминовой кислоты, содержащей от 7 до 12 углеродных атомов, или двухвалентный ацильный радикал ароматической дикарбоновой кислоты, содержащей от 8 до 15 углеродных атомов;

R₂₁ обозначает атом водорода, алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, или ацил, содержащий от 2 до 6 углеродных атомов;

R₂₂ обозначает атом водорода, алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, ацильный радикал алифатической или ненасыщенной алифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 2 до 18 углеродных атомов, ацильный радикал циклоалифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 7 до 12 углеродных атомов, ацильный радикал ароматической карбоновой кислоты, содержащей от

7 до 15 углеродных атомов, или R_4 и R_5 совместно обозначают $-(CH_2)_5CO-$, фталоил или двухвалентный ацильный радикал малеиновой кислоты;

R_{23} обозначает атом водорода, алкил, содержащий от 1 до 4 углеродных атомов, или ацил, содержащий от 2 до 6 углеродных атомов;

5 R_{24} обозначает алкилен, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, двухвалентный ацильный радикал алифатической или ненасыщенной алифатической дикарбоновой или дикарбаминовой кислоты, содержащей от 2 до 18 углеродных атомов, двухвалентный ацильный радикал циклоалифатической дикарбоновой или дикарбаминовой кислоты, содержащей от 7 до 12 углеродных атомов, или двухвалентный ацильный радикал ароматической дикарбоновой кислоты, содержащей от 8 до 15 углеродных атомов;

R_{25} обозначает алкоксирадикал, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, алкенилоксирадикал, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, $-NH$ -алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, или $-N(алкил)_2$, содержащий от 2 до 36 углеродных атомов;

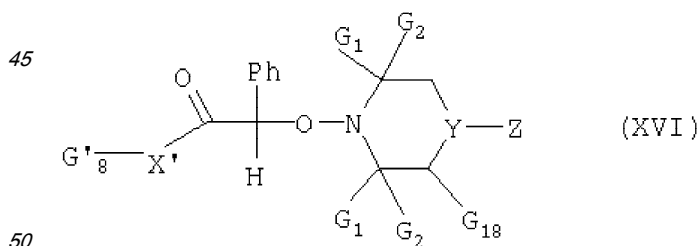
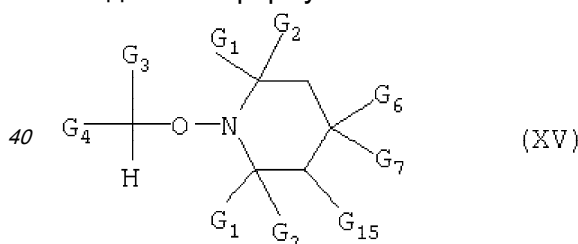
15 R_{26} обозначает алкилендиоксирадикал, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, алкенилендиоксирадикал, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, $-NH$ -алкилен- NH -, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, или $-N(алкил)$ -алкилен- $N(алкил)-$, содержащий от 3 до 18 углеродных атомов.

E обозначает радикал, присоединенный посредством центрального углеродного атома, предпочтительно образованный из C_7 - C_{11} фенилалкана, в частности из толуола, 20 этилбензола, изопропилбензола; или C_5 - C_{12} циклоалкан, в частности циклогексан; или C_5 - C_{12} циклоалкен, в частности циклогексен; или C_3 - C_8 алкен, в частности пропен; или бензольный радикал, который замещен C_1 - C_4 алкилом и дополнительным заместителем, выбранным из C_1 - C_4 алкокси, глицидила или глицидилокси.

25 L обозначает радикал, присоединенный посредством центрального углеродного атома, предпочтительно образованный из пропана, бутана, пентана, 2,2-диметилпропана, ксилола или диэтилбензола.

Предпочтительным реакционным участком у соединения $E-H$ или $H-L-H$ является активированная углерод-водородная связь, углеродный атом которой, например, связан с отталкивающей электроны функциональной группой или функциональной группой, 30 способной стабилизировать радикал, образующийся после отщепления углерод-водородной связи. В предпочтительном варианте оттягивающие электроны группы, если они содержатся у соединения $E-H$ или $H-L-H$, с реакционным участком непосредственно не связаны.

Некоторые соединения, которые могут быть получены по предлагаемому способу, 35 являются новыми соединениями. Таким образом, другим объектом изобретения является соединение формулы XV или XVI



50

в которой

G_1 и G_2 каждый независимо обозначает метил или этил; G_3 обозначает C_2 - C_8 алкенил; C_2 - C_8 алкенил, замещенный фенилом, C_1 - C_4 алкилфенилом,

циклогексилом, C₁-C₄алкилциклогексилом или COX'G₈; или G₃ обозначает OG₁₀; или обозначает связанный с углеродным атомом 5- или 6-членный незамещенный или алкилзамещенный гетероциклический остаток, содержащий от 3 до 12 углеродных атомов, преимущественно в общей сложности 5 углеродных атомов, гетероатомы которого

5 выбирают из атомов азота и кислорода;

G₄ имеет такие же значения, как указанные для G₃, или обозначает C₁-C₁₈алкил при условии, что G₄ не обозначает метил, когда G₃ обозначает C₂алкенил;

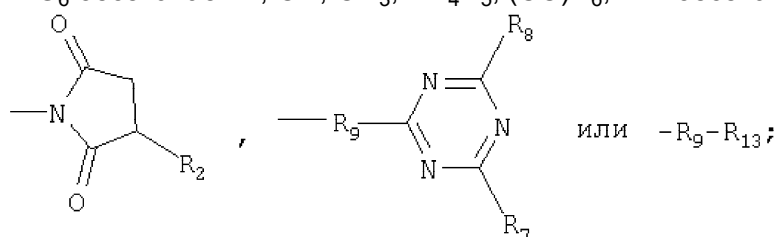
или G₃ и G₄ совместно с углеродным атомом, с которым они связаны, образуют остаток Ph-CH-CN или образуют связанный с углеродным атомом 5- или преимущественно 6-членный незамещенный или возможно алкилзамещенный ненасыщенный гетероциклический остаток, содержащий в общей сложности от 3 до 12 углеродных атомов, преимущественно в общей сложности 5 углеродных атомов, гетероатомы которого

10

выбирают из атомов азота и кислорода;

G₆ обозначает H; OH; OR₃; NR₄R₅; (CO)R₆; или обозначает радикал формулы

15



20

G₇ обозначает H;

или G₆ и G₇ совместно обозначают =O или остаток формулы -O-CH₂-C(R₁)(R₂)-(CH₂)_m-O-;

G₈ обозначает водородный атом или C₁-C₈алкил, или C₂-C₈гидроксиалкил,

25

преимущественно C₁-C₈алкил; G'₈ обозначает водородный атом или C₁-C₈алкил, или C₂-C₈гидроксиалкил, или C₂-C₈алкенил; G₁₀ обозначает C₁-C₁₈алкил; C₁-C₁₈алкил, замещенный фенилом или C₁-C₁₂алкилом, C₁-C₁₂алкокси и/или OH-замещенным фенилом; фенил; фенил, замещенный C₁-C₁₂алкилом, C₁-C₁₂алкокси или OH; или обозначает связанный с углеродным атомом 5- или 6-членный незамещенный или алкилзамещенный гетероциклический остаток, содержащий от 3 до 12 углеродных атомов, гетероатомы которого

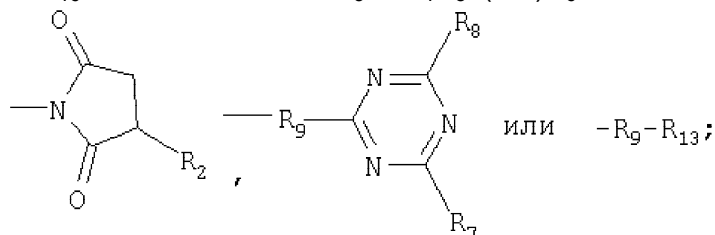
30

выбирают из атомов азота и кислорода;

G₁₅ обозначает H или метил;

G₁₆ обозначает OH; OR₃; NR₄R₅; (CO)R₆; или обозначает радикал формулы

35



40

G₁₇ обозначает H;

или G₁₆ и G₁₇ совместно обозначают =O или остаток формулы -O-CH₂-C(R₁)(R₂)-(CH₂)_m-O-;

45

G₁₈ обозначает H или метил, или =O;

Ph обозначает фенил или фенил, замещенный C₁-C₄алкилом, C₁-C₄алкокси, атомом галогена и/или нитрогруппой; m обозначает 0 или 1;

R₁ обозначает атом водорода, C₁-C₄алкил, гидроксил или гидроксиметил;

R₂ обозначает атом водорода, алкил, содержащий от 1 до 12 углеродных атомов, или алкенил, содержащий от 2 до 12 углеродных атомов;

50

R₃ обозначает алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, алкоксикарбонилалкиленкарбонил, содержащий от 4 до 18 углеродных атомов, алкенил, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, глицидил, 2,3-дигидроксипропил, 2-гидрокси или 2-(гидроксиметил)замещенный алкил, содержащий от 3 до 12 углеродных атомов,

причем этот алкил прерывается атомом кислорода, ацильный радикал алифатической или ненасыщенной алифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 2 до 18 углеродных атомов, ацильный радикал циклоалифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 7 до 12 углеродных атомов, или ацильный радикал ароматической кислоты, содержащей от 7 до 15 углеродных атомов;

R_4 обозначает атом водорода, алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, или ацил, содержащий от 2 до 6 углеродных атомов;

R_5 обозначает атом водорода, алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, ацильный радикал алифатической или ненасыщенной алифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 2 до 18 углеродных атомов, ацильный радикал циклоалифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 7 до 12 углеродных атомов, ацильный радикал ароматической карбоновой кислоты, содержащей от 7 до 15 углеродных атомов, или R_4 и R_5 совместно обозначают $-(CH_2)_5CO-$, фталоил или двухвалентный ацильный радикал малеиновой кислоты;

R_6 обозначает алкоксирадикал, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, алкенилоксирадикал, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, $-NH$ -алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, или $-N(алкил)_2$, содержащий от 2 до 36 углеродных атомов;

R_7 и R_8 каждый независимо обозначает атом хлора, алкоксирадикал, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, аминогруппу, замещенную 2-гидроксиэтилом, $-NH(алкил)$, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, или $-N(алкил)_2$, содержащий от 2 до 36 углеродных атомов;

R_9 обозначает атом кислорода или R_9 обозначает атом азота, замещенный водородным атомом или алкилом, содержащим от 1 до 12 углеродных атомов;

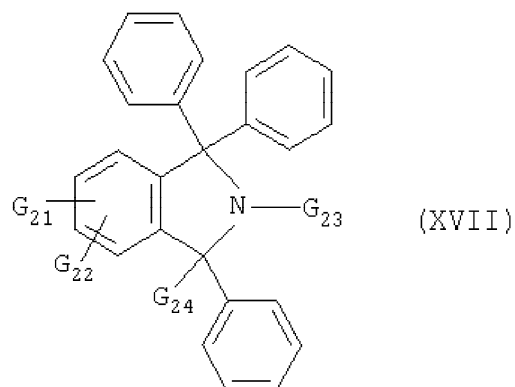
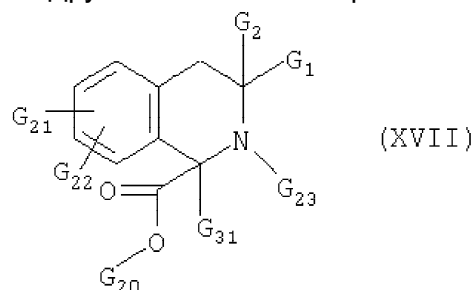
R_{13} обозначает силил или силилоксигруппу, три раза независимо замещенную атомом водорода, фенилом, алкилом, содержащим от 1 до 4 углеродных атомов, или алкоксирадикалом, содержащим от 1 до 4 углеродных атомов;

R_{30} обозначает H, C_1 - C_{18} алкил, C_5 - C_{12} циклоалкил, C_3 - C_{18} алкоксиалкил;

X' обозначает O или NG_8 ;

$Y-Z$ обозначает $>C(G_{17})G_{16}$ или O, или $>H-R_{30}$.

Другим объектом изобретения является соединение формулы XVII или XVIII



в которой

G_1 , G_2 и G_{31} каждый независимо обозначает метил или этил; G_{20} обозначает H, C_1 - C_{18} алкил или C_5 - C_{12} циклоалкил, преимущественно C_1 - C_{12} алкил;

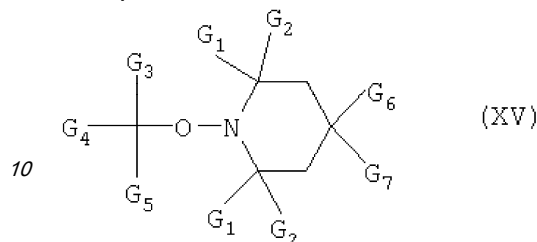
G_{20} и G_{22} каждый независимо обозначает атом водорода или галогена, C_1 - C_{12} алкил или

C₁-C₁₂алкокси;

G₂₃ обозначает оксил, ОН или ОЕ, где Е имеет такие же значения, как указанные в п.1 формулы изобретения;

G₂₄ обозначает метил, этил или фенил.

5 Предпочтительным является соединение формулы XV



в которой

G₁ и G₂ каждый независимо обозначает метил или этил;

15 G₃ обозначает C₂-C₈алкенил; C₂-C₈алкенил, замещенный фенилом, C₁-C₄алкилфенил, циклогексил, C₁-C₄алкилциклогексил или COX'G₈, или OG₁₀;

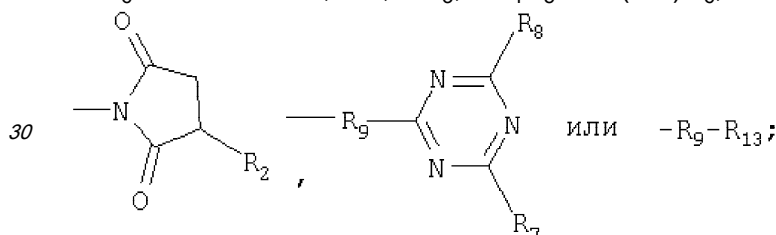
или обозначает связанный с углеродным атомом 5- или 6-членный незамещенный или алкилзамещенный гетероциклический остаток, содержащий от 3 до 12 углеродных атомов, гетероатомы которого выбирают из атомов азота и кислорода;

20 G₄ имеет такие же значения, как указанные для G₃, или обозначает C₁-C₁₈алкил;

или G₃ и G₄ совместно с углеродным атомом, с которыми они связаны, образуют связанный с углеродным атомом 5- или 6-членный незамещенный или алкилзамещенный гетероциклический остаток, содержащий от 3 до 12 углеродных атомов, гетероатомы которого выбирают из атомов азота и кислорода;

25 G₅ обозначает водородный атом;

G₆ обозначает H; ОН; OR₃; NH₄R₅ или (CO)R₆; или обозначает радикал формулы



G₇ обозначает H;

35 или G₆ и G₇ совместно обозначают =O или остаток формулы -O-CH₂-C(R₁)(R₂)-(CH₂)_m-O-;

G₈ обозначает водородный атом или C₁-C₈алкил, или C₂-C₈гидроксиалкил;

G₁₀ обозначает C₁-C₁₈алкил; C₁-C₁₈алкил, замещенный фенилом

или C₁-C₁₂алкилом, C₁-C₁₂алкокси и/или ОН-замещенным фенилом; фенил; фенил, замещенный C₁-C₁₂алкилом, C₁-C₁₂алкокси или ОН; или обозначает связанный с

40 углеродным атомом 5- или 6-членный незамещенный или алкилзамещенный гетероциклический остаток, содержащий от 3 до 12 углеродных атомов, гетероатомы которого выбирают из атомов азота и кислорода; m обозначает 0 или 1;

R₁ обозначает атом водорода, гидроксил или гидроксиметил;

45 R₂ обозначает атом водорода, алкил, содержащий от 1 до 12 углеродных атомов, или алкенил, содержащий от 2 до 12 углеродных атомов;

R₃ обозначает алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, алкоксикарбонилалкиленкарбонил, содержащий от 4 до 18 углеродных атомов, алкенил, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, глицидил, 2,3-дигидроксипропил, 2-гидроксил или 2-(гидроксиметил)замещенный алкил, содержащий от 3 до 12 углеродных атомов, причем этот алкил прерывается атомом кислорода, ацильный радикал алифатической или ненасыщенной алифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 2 до 18 углеродных атомов, ацильный радикал циклоалифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 7 до 12 углеродных атомов, или ацильный радикал

ароматической кислоты, содержащей от 7 до 15 углеродных атомов;

R_4 обозначает атом водорода, алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, или ацил, содержащий от 2 до 6 углеродных атомов;

R_5 обозначает атом водорода, алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, ацильный радикал алифатической или ненасыщенной алифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 2 до 18 углеродных атомов, ацильный радикал циклоалифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 7 до 12 углеродных атомов, ацильный радикал ароматической карбоновой кислоты, содержащей от 7 до 15 углеродных атомов, или R_4 и R_5 совместно обозначают $-(CH_2)_5CO-$, фталоил или двухвалентный ацильный радикал малеиновой кислоты;

R_6 обозначает алкоксирадикал, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, алкенилоксирадикал, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, $-NH$ -алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, или $-N(алкил)_2$, содержащий от 2 до 36 углеродных атомов;

R_7 и R_8 каждый независимо обозначает атом хлора, алкоксирадикал, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, аминогруппу, замещенную 2-гидроксиэтилом, $-NH(алкил)$, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, или $-N(алкил)_2$, содержащий от 2 до 36 углеродных атомов;

R_9 обозначает атом кислорода или R_9 обозначает атом азота, замещенный водородным атомом или алкилом, содержащим от 1 до 12 углеродных атомов;

R_{13} обозначает силил или силилоксигруппу, три раза независимо замещенную атомом водорода, фенилом, алкилом, содержащим от 1 до 4 углеродных атомов, или алкоксирадикалом, содержащим от 1 до 4 углеродных атомов;

X' обозначает O или NH.

Предпочтительными соединениями являются те, у которых связанный с углеродным атомом 5- или 6-членный незамещенный или алкилзамещенный гетероциклический остаток, содержащий от 3 до 12 углеродных атомов, гетероатомы которого выбирают из атомов азота и кислорода, представляет собой пиридил; фурил; ди- или тетрагидрофурил; пирил; ди- или тетрагидропирил; диоксанил, или один из этих остатков, замещенный C_1 - C_4 алкилом. Другими предпочтительными являются те, которые соответствуют вышеприведенному описанию формулы A.

Соединения формул A и XV, XVI, XVII и XVIII можно эффективно использовать для стабилизации органического материала против вредных воздействий света, кислорода и/или тепла, преимущественно для стабилизации синтетических органических полимеров или их содержащих композиций. Они проявляют замечательные свойства высокой термостабильности, совместимости с основой и хорошую способность сохранять действие в основе. Ниже представлены примеры полимеров, которые могут быть стабилизированы таким путем.

1. Полимеры моноолефинов и диолефинов, в частности полипропилен, полиизобутилен, полибут-1-ен, поли-4-метилпент-1-ен, полиизопрен или полибутадиен, равно как и полимеры циклоолефинов, в частности циклопентена или норборнена, полиэтилен (который может быть, но необязательно, сшитым), в частности полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полиэтилен высокой плотности и с высокой молекулярной массой (ПЭВП-ВММ), полиэтилен высокой плотности и со сверхвысокой молекулярной массой (ПЭВП-СВММ), полиэтилен средней плотности (ПЭСП), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), а также (ПЭОНП) и (ПЭСНП). Полиолефины, т.е. полимеры моноолефинов, примеры которых приведены в предыдущем абзаце, предпочтительно полиэтилен и полипропилен, могут быть получены по разным, преимущественно по следующим методам.

а) Радикальная полимеризация (обычно под высоким давлением и при повышенной температуре).

б) Каталитическая полимеризация с использованием катализатора, который обычно включает один или больше одного атома металла группы IVb, Vb, VIb или VIII Периодической Таблицы элементов. У этих металлов обычно содержится один или больше

одного лиганда, как правило оксиды, галогениды, алкоголяты, сложные эфиры, простые эфиры, амины, алкилы, алкенилы и/или арилы, которые могут быть либо π -, либо σ -координированными. Эти металлсодержащие комплексы могут находиться в свободной форме или быть зафиксированными на носителях, как правило на активированном хлориде магния, хлориде титана(III), оксиде алюминия или диоксиде кремния. Такие катализаторы могут быть растворимыми или нерастворимыми в полимеризационной среде. В процессе полимеризации катализаторы могут быть использованы самостоятельно или дополнительно могут быть использованы активаторы, как правило металлалкилы, металлгидриды, металлалкилгалогениды, металлалкилоксиды или металлалкилоксаны, причем эти металлы являются элементами групп Ia, IIa и/или IIIa Периодической Таблицы. Активаторы могут быть модифицированными, целесообразно дополнительными сложноэфирными, простыми эфирными, аминowymi или силлэфирными группами. Эти каталитические системы обычно называют системами фирм Phillips, Standard Oil Indiana, катализаторами Циглера-Натта, TNZ (фирма DuPont), металлоценами или катализаторами с единственным участком (КЕУ).

2. Смеси полимеров, упомянутых в разделе 1), в частности смеси полипропилена с полиизобутиленом, полипропилена с полиэтиленом (например, ПП/ПЭВП, ПП/ПЭНП) и смеси полиэтиленов различных типов (например, ПЭНП/ПЭВП).

3. Сополимеры моноолефинов и диолефинов между собой и с другими виниловыми мономерами, например этилен-пропиленовые сополимеры, линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) и их смеси с полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП), пропилен/бут-1-еновые сополимеры, пропилен-изобутиленовые сополимеры, этилен/бут-1-еновые сополимеры, этилен-гексеновые сополимеры, этилен-метилпентеновые сополимеры, этилен-гептеновые сополимеры, этилен-октеновые сополимеры, пропилен-бутадиеновые сополимеры, изобутилен-изопреновые сополимеры, этилен-алкилакрилатные сополимеры, этилен-алкилметакрилатные сополимеры, этилен-винилацетатные сополимеры и их сополимеры с монооксидом углерода или сополимеры этилена/акриловой кислоты и ее солей (иономеры), а также тройные сополимеры этилена с пропиленом и диеном, таким, как гексадиен, дициклопентадиен и этилиденнорборнен; равно как и смеси таких сополимеров между собой и с полимерами, упомянутыми в вышеприведенном разделе 1), в частности полипропилен-этилен-пропиленовые сополимеры, ПЭНП/этилен-винилацетатные (ЭВА) сополимеры, сополимеры ПЭНП/этилен-акриловая кислота (ЭАК), ЛПЭНП/ЭВА, ЛПЭНП/ЭАК и чередующиеся или статистические сополимеры полиалкилена/монооксида углерода, а также их смеси с другими полимерами, в частности с полиамидами.

4. Углеводородные смолы (например, C_5 - C_9 продукты), включая их гидрированные модификации (например, вещества для повышения клейкости) и смеси полиалкиленов с крахмалом.

5. Полистирол, поли(п-метилстирол) и поли(α -метилстирол).

6. Сополимеры стирола или α -метилстирола с диенами или акриловыми производными, например сополимеры стирола/бутадиена, стирола/акрилонитрила, стирола/алкилметакрилата, стирола/бутадиена/алкилакрилата, стирола/бутадиена/алкилметакрилата, стирола/малеинового ангидрида, стирола/акрилонитрила/метилакрилата; смеси сополимеров стирола с высокой ударной прочностью и других полимеров, например полиакрилата, диенового полимера или этилен-пропилен-диенового тройного сополимера, и блок-сополимеры стирола, такие, как сополимеры стирола/бутадиена/стирола, стирола/изопрена/стирола, стирола/этилена/бутилена/стирола и стирола/этилена/пропилена/стирола.

7. Привитые сополимеры стирола или α -метилстирола, например стирола на полибутадиен, стирола на полибутадиен-стирольный или полибутадиен-акрилонитрильный сополимеры; стирола и акрилонитрила (или метакрилонитрила) на полибутадиен; стирола, акрилонитрила и метилметакрилата на полибутадиен; стирола и малеинового ангидрида на полибутадиен; стирола, акрилонитрила и малеинового ангидрида или малеимида на

полибутадиен; стирола и малеимида на полибутадиен; стирола и алкилакрилатов или метакрилатов на полибутадиен; стирола и акрилонитрила на этилен-пропилен-диеновые тройные сополимеры; стирола и акрилонитрила на полиалкилакрилаты и полиалкилметакрилаты, стирола и акрилонитрила на акрилат-бутадиеновые сополимеры, а также их смеси с сополимерами, перечисленными в разделе 6), например сополимерные смеси, известные как АБС, МБС, АСА и АЭС полимеры.

8. Галоидсодержащие полимеры, такие, как полихлоропрен, хлорированные каучуки, хлорированные и бромированные сополимеры изо бутилена/изопрена (галобутилкаучук), хлорированный и сульфохлорированный полиэтилен, сополимеры этилена и хлорированного этилена, эпихлоргидриновые гомо- и сополимеры, преимущественно полимеры галоидсодержащих виниловых соединений, например поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, поливинилфторид, поливинилиденфторид, а также их сополимеры, такие, как винилхлорид-винилиденхлоридные, винилхлорид-винилацетатные и винилиденхлорид-винилацетатные сополимеры.

9. Полимеры, дериватизированные из α,β -ненасыщенных кислот и их производных, такие, как полиакрилаты и полиметакрилаты; полиметилметакрилаты, полиакриламиды и полиакрилонитрилы, модифицированные бутилакрилатом для придания ударной прочности.

10. Сополимеры мономеров, упомянутых в разделе 9), между собой или другими ненасыщенными мономерами, например акрилонитрил-бутадиеновые сополимеры, акрилонитрил-алкилакрилатные сополимеры, акрилонитрил-алкоксиалкилакрилатные или акрилонитрил-винилгалогенидные сополимеры, или акрилонитриралкилметакрилат-бутадиеновые тройные сополимеры.

11. Полимеры, дериватизированные из ненасыщенных спиртов и аминов или их ацильных производных или ацеталей, например из поливинилового спирта, поливинилацетата, поливинилстеарата, поливинилбензоата, поливинилмалеата, поливинилбутирала, полиаллилфталата или полиаллилмеламина, а также их сополимеры с олефинами, упомянутыми в приведенном выше разделе 1).

12. Гомополимеры и сополимеры циклических простых эфиров, такие, как полиалкиленгликоли, полиэтиленоксид, полипропиленоксид и их сополимеры с бисглицидиловыми простыми эфирами.

13. Полиацетали, такие, как полиоксиметилен и те полиоксиметилены, которые содержат этиленоксид в виде сомономерного звена; полиацетали, модифицированные термопластичными полиуретанами, акрилатами или МБС.

14. Полифениленоксиды и сульфиды, а также смеси полифениленоксидов со стирольными полимерами или полиамидами.

15. Полиуретаны, дериватизированные из простых полиэфиров с концевыми гидроксильными группами, сложных полиэфиров или полибутадиенов, с одной стороны, и алифатических или ароматических полиизоцианатов, с другой стороны, а также их предшественники.

16. Полиамиды и сополиамиды, дериватизированные из диаминов и дикарбоновых кислот и/или из аминокарбоновых кислот, или соответствующих лактамов, например полиамид 4, полиамид 6, полиамид 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, полиамид 11, полиамид 12, ароматические полиамиды, получаемые из м-ксилолдиамин и адипиновой кислоты; полиамиды, полученные из гексаметилендиамина и изофталевой или/и терефталевой кислоты и совместно или без эластомера в качестве модификатора, например поли-2,4,4-триметилгексаметилентерефталамид или поли-м-фениленизофталамид; а также блок-сополимеры вышеупомянутых полиамидов с полиолефинами, олефиновыми сополимерами, иономерами или химически связанными или привитыми эластомерами; или с простыми полиэфирами, например с полиэтиленгликолем, полипропиленгликолем или политетраметилгликолем; а также полиамиды или сополиамиды, модифицированные тройным этилен-пропиленовым каучуком (ЭПДМ) или АБС; и полиамиды, дериватизированные реакцией поликонденсации

в процессе реакционно-инжекционного формования (РИФ) (полиамидные системы РИФ).

17. Полимочевины, полиимиды, полиамидоимиды, простые полиэфиримиды, сложные полиэфиримиды, полигидантоины и полибензимидазолы.

18. Сложные полиэфиры, дериватизированные из дикарбоновых кислот и диолов и/или
5 из гидроксикарбоновых кислот или соответствующих лактонов, например
полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат, поли-1,4-
диметилполциклогексантерефталат и полигидроксibenзоаты, а также блок-сополимеры
простых эфиров-сложных эфиров, дериватизированные из простых полиэфиров с
концевыми гидроксильными группами; равно как и сложные полиэфиры,
10 модифицированные поликарбонатами или МБС.

19. Поликарбонаты и сложные полиэфиркарбонаты.

20. Полисульфоны, простые полиэфирсульфоны и простые полиэфиркетоны.

21. Сшитые полимеры, дериватизированные из альдегидов, с одной стороны, и
фенолов, мочевины и меламинов, с другой стороны, такие, как фенолоформальдегидные
15 смолы, мочевиноформальдегидные смолы и меламиноформальдегидные смолы.

22. Высыхающие и невысыхающие алкидные смолы.

23. Ненасыщенные сложнополиэфирные смолы, дериватизированные из сополиэфиров
насыщенных и ненасыщенных дикарбоновых кислот с многоатомными спиртами и
виниловыми соединениями в качестве сшивающих агентов, а также их галоидсодержащие
20 модификации низкой воспламеняемости.

24. Сшиваемые акрилатные смолы, дериватизированные из замещенных акрилатов,
например эпоксиакрилатов, уретанакрилатов или полиэфиракрилатов.

25. Алкидные смолы, сложнополиэфирные смолы и акрилатные смолы, сшитые
меламиновыми смолами, мочевиновыми смолами, изоцианатами, изоциануратами,
25 полиизоцианатами или эпоксидными смолами.

26. Сшитые эпоксидные смолы, дериватизированные из алифатических,
циклоалифатических, гетероциклических или ароматических глицидиловых соединений,
например продукты из диглицидиловых простых эфиров бисфенола А и бисфенола F,
которые сшиты обычными отвердителями, такими, как ангидриды или амины, совместно
30 или без ускорителей.

27. Смеси вышеупомянутых полимеров (полимерные смеси), например ПП/ЭПДМ,
полиамид/ЭПДМ или АБС, ПВХ/ЭВА, ПВХ/АБС, ПВХ/МБС, ПК/АБС, ПБТР/АБС, ПК/АСА,
ПК/ПБТ, ПВХ/ХПЭ, ПВХ/акрилаты. ПОМ/термопластичные ПУР, ПК/термопластичные ПУР,
ПОМ/акрилат, ПОМ/МБС, ППО/УППС (ударопрочный полистирол), ППО/ПА (полиамид) 6,6
35 и сополимеры, ПА/ПЭВП, ПА/ПП, ПАППО, ПБТ/ПК/АБС или ПБТ/ПЭТФ
(полиэтилентерефталат)/ПК.

Особый интерес представляет применение соединений формулы XL в качестве
стабилизаторов в синтетических органических полимерах, например в покрытиях, массе
полимера или отформованных из него изделиях, в особенности в термопластичных
40 полимерах и соответствующих композициях, а также в композициях для покрытий.
Термопластичными полимерами, имеющими наибольшее значение в предлагаемых
композициях, являются полиолефины и их сополимеры, такие, как перечисленные выше в
разделах с 1 по 3, термопластичный полиолефин (ТПО), термопластичный полиуретан
(ТПУ), термопластичный каучук (ТПК), поликарбонат, такой, как в вышеприведенном
45 разделе 19, и смеси, такие, как в вышеприведенном разделе 28. Наибольший интерес
представляют полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), поликарбонат (ПК) и поликарбонатные
смеси, такие, как смеси ПК/АБС, равно как и в кислых или катализируемых металлами
композициях для покрытий.

Обычно соединения по настоящему изобретению добавляют в стабилизируемый
50 материал в количествах от 0,1 до 10%, предпочтительно от 0,01 до 5%, в частности от
0,01 до 2% (в пересчете на стабилизируемый материал). Особое предпочтение отдают
применению новых соединений в количествах от 0,05 до 1,5%, преимущественно от 0,1 до
0,5%. Когда соединения по настоящему изобретению используют в качестве антипиренов,

расход обычно выше, например от 0,1 до 25 мас.%, в основном от 0,1 до 10 мас.% в пересчете на стабилизируемый и защищаемый от воспламенения органический материал.

При применении в качестве регулятора или инициатора полимеризации, предпочтительно регулирующего/инициирующего соединения, оно содержится в способных полимеризоваться композициях в количестве от 0,01 до 30 мольных %, более предпочтительно в количестве от 0,1 до 20 мольных %, а наиболее предпочтительно в количестве от 0,5 до 10 мольных % в пересчете на мономер или смесь мономеров.

Введение в материалы можно осуществлять, например, подмешиванием в них или применением соединений формулы A или XV, XVI, XVII и XVIII, и, если необходимо, дополнительных добавок по методам, которые в данной области техники обычны. Когда в процессе участвуют полимеры, в особенности синтетические полимеры, введение можно осуществлять перед или во время операции формования или нанесением растворенного или диспергированного соединения на полимер с последующим выпариванием растворителя или без этого. В случае эластомеров их можно также стабилизировать в виде латексов. Другая возможность введения соединений формулы XV, XVI, XVII и XVIII в полимеры заключается в их добавлении перед, во время или непосредственно после полимеризации соответствующих мономеров или перед сшивкой. В соответствии с этим контекстом соединение формулы XV, XVI, XVII и XVIII можно добавлять как таковое или, иначе, в инкапсулированной форме (например, в восках, маслах или полимерах). В случае введения перед или во время полимеризации соединения формулы XV, XVI, XVII и XVIII могут также выполнять функции регулятора длины цепи полимеров (агент, обрывающий цепь). Соединения формулы XV, XVI, XVII и XVIII можно также добавлять в полимеры, которые необходимо стабилизировать, в форме маточной смеси, включающей такое соединение в концентрации, составляющей, например, от 2,5 до 25 мас.%. Соединения формулы XV, XVI, XVII и XVIII можно соответствующим образом вводить по следующим методам:

в виде эмульсии или дисперсии (например, в латексы или эмульсионные полимеры), в виде сухой смеси во время подмешивания дополнительных компонентов или полимерных смесей,

прямым введением в перерабатывающее оборудование (например, в экструдеры, закрытые смесители и т.д.), в виде раствора или расплава.

Новые полимерные композиции можно применять в разнообразных формах и/или перерабатывать с получением разнообразных продуктов, например в виде (с получением) пленок, волокон, лент, формовочных композиций, профилированных материалов или в качестве связующих веществ для материалов покрытий, клеев или шпатлевок.

В дополнение к соединениям формулы XV, XVI, XVII и XVIII в качестве еще одного компонента В новые композиции могут включать одну или несколько обычных добавок, таких, как, например, те, которые указаны ниже.

1. Антиоксиданты

1.1. Алкилированные монофенолы, например 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол, 2-трет-бутил-4,6-диметилфенол, 2,6-дитрет-бутил-4-этилфенол, 2,6-дитрет-бутил-4-н-бутилфенол, 2,6-дитрет-бутил-4-изобутилфенол, 2,6-дициклопентил-4-метилфенол, 2-(α -метилциклогексил)-4,6-диметилфенол, 2,6-диоктадецил-4-метилфенол, 2,4,6-трициклогексилфенол, 2,6-дитрет-бутил-4-метоксиметилфенол, нонилфенолы, у которых имеются линейные или разветвленные боковые цепи, например 2,6-динонил-4-метилфенол, 2,4-диметил-6-(1'-метилундец-1'-ил)фенол, 2,4-диметил-6-(1'-метилгептадец-1'-ил)фенол, 2,4-диметил-6-(1'-метилтридец-1'-ил)фенол и их смеси.

1.2. Алкилтиометилфенолы, например 2,4-диокилтиометил-6-трет-бутилфенол, 2,4-диокилтиометил-6-метилфенол, 2,4-диокилтиометил-6-этилфенол, 2,6-дидодецилтиометил-4-нонилфенол.

1.3. Гидрохиноны и алкилированные гидрохиноны, например 2,6-дитрет-бутил-4-метоксифенол, 2,5-дитрет-бутилгидрохинон, 2,5-дитрет-амилгидрохинон, 2,6-дифенил-4-октадецилоксифенол, 2,6-дитрет-бутилгидрохинон, 2,5-дитрет-бутил-4-гидроксианизол,

3,5-дитрет-бутил-4-гидроксианизол, 3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенилстеарат, бис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил)адипат.

1.4. Токоферолы, например α -токоферол, β -токоферол, γ -токоферол, δ -токоферол и их смеси (витамин E).

1.5. Гидроксированные тиодифениловые простые эфиры, например 2,2'-тиобис(6-трет-бутил-4-метилфенол), 2,2'-тиобис(4-октилфенол), 4,4'-тиобис(6-трет-бутил-3-метилфенол), 4,4'-тиобис(6-трет-бутил-2-метилфенол), 4,4'-тиобис(3,6-дивтор-амилфенол), 4,4'-бис(2,6-диметил-4-гидроксифенил)дисульфид.

1.6. Алкилиденбисфенолы, например 2,2'-метиленбис(6-трет-бутил-4-метилфенол), 2,2'-метиленбис(6-трет-бутил-4-этилфенол), 2,2'-метиленбис[4-метил-6-(α -метилциклогексил)фенол], 2,2'-метиленбис(4-метил-6-циклогексилфенол), 2,2'-метиленбис(6-нонил-4-метилфенол), 2,2'-метиленбис(4,6-дитрет-бутилфенол), 2,2'-этилиденбис(4,6-дитрет-бутилфенол), 2,2'-этилиденбис(6-трет-бутил-4-изобутилфенол), 2,2'-метиленбис[6-(α -метилбензил)-4-нонилфенол], 2,2'-метиленбис[6-(α , α -диметилбензил)-4-нонилфенол], 4,4'-метиленбис(2,6-дитрет-бутилфенол), 4,4'-метиленбис(6-трет-бутил-2-метилфенол), 1,1-бис(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)бутан, 2,6-бис(3-трет-бутил-5-метил-2-гидроксибензил)-4-метилфенол, 1,1,3-трис(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)бутан, 1,1-бис(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)-3-н-додецилмеркаптобутан, этиленгликольбис[3,3-бис(3'-трет-бутил-4'-гидроксифенил)бутират], бис(3-трет-бутил-4-гидрокси-5-метилфенил)дициклопентадиен, бис[2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-метилбензил)-6-трет-бутил-4-метилфенил]терефталат, 1,1-бис-(3,5-диметил-2-гидроксифенил)бутан, 2,2-бис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил)пропан, 2,2-бис-(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)-4-н-додецилмеркаптобутан, 1,1,5,5-тетра(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)пентан.

1.7. О-, N- и S-бензиловые соединения, например 3,5,3',5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксидибензиловый простой эфир, октадецил-4-гидрокси-3,5-диметилбензилмеркаптоацетат, тридецил-4-гидрокси-3,5-дитрет-бутилбензилмеркаптоацетат, трис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензил)амин, бис(4-трет-бутил-3-гидрокси-2,6-диметилбензил)дитиотерефталат, бис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензил)сульфид, изооктил-3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензилмеркаптоацетат.

1.8. Гидроксibenзилированные малонаты, например диоктадецил-2,2-бис(3,5-дитрет-бутил-2-гидроксибензил)малонат, диоктадецил-2-(3-трет-бутил-4-гидрокси-5-метилбензил)малонат, дидодецилмеркаптоэтил-2,2-бис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензил)малонат, бис[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил]-2,2-бис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензил)малонат.

1.9. Ароматические гидроксibenзиловые соединения, например 1,3,5-трис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензил)-2,4,6-триметилбензол, 1,4-бис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензил)-2,3,5,6-тетраметилбензол, 2,4,6-трис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензил)фенол.

1.10. Триазиновые соединения, например 2,4-бис(октилмеркапто)-6-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксианилино)-1,3,5-триазин, 2-октилмеркапто-4,6-бис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксианилино)-1,3,5-триазин, 2-октилмеркапто-4,6-бис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифеноксид)-1,3,5-триазин, 2,4,6-трис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифеноксид)-1,2,3-триазин, 1,3,5-трис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензил)изоцианурат, 1,3,5-трис(4-трет-бутил-3-гидрокси-2,6-диметилбензил)изоцианурат, 2,4,6-трис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенилэтил)-1,3,5-триазин, 1,3,5-трис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)гексагидро-1,3,5-триазин, 1,3,5-трис(3,5-дициклогексил-4-гидроксибензил)изоцианурат.

1.11. Бензилфосфонаты, например диметил-2,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензилфосфонат, диэтил-3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензилфосфонат, диоктадецил-3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензилфосфонат, диоктадецил-5-трет-бутил-4-гидрокси-3-метилбензилфосфонат, кальциевая соль моноэтилового эфира 3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензилфосфоновой кислоты.

1.12. Ациламинофенолы. например аниlid 4-гидроксилауриновой кислоты, аниlid 4-гидроксистеариновой кислоты, октил-N-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил)карбамат.

1.13. Эфиры β -(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты и одно- и многоатомных спиртов, например метанола, этанола, н-октанола, изооктанола, октадеканола, 1,6-гександиола, 1,9-нонандиола, этиленгликоля, 1,2-пропандиола, неопентилгликоля, тиодииэтиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, пентаэритрита, трис(гидроксиэтил)изоцианурата, N,N'-бис(гидроксиэтил)оксамида, 3-тиаундеканола, 3-тиапентадеканола, триметилгександиола, триметилолпропана, 4-гидроксиметил-1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло[2.2.2]октана.

1.14. Эфиры β -(5-трет-бутил-4-гидрокси-3-метилфенил)пропионовой кислоты и одно- и многоатомных спиртов, например метанола, этанола, н-октанола, изооктанола, октадеканола, 1,6-гександиола, 1,9-нонандиола, этиленгликоля, 1,2-пропандиола, неопентилгликоля, тиодииэтиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, пентаэритрита, трис(гидроксиэтил)изоцианурата, N,N'-бис(гидроксиэтил)оксамида, 3-тиаундеканола, 3-тиапентадеканола, триметилгександиола, триметилолпропана, 4-гидроксиметил-1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло[2.2.2]октана.

1.15. Эфиры β -(3,5-дициклогексил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты и одно- и многоатомных спиртов, например метанола, этанола, октанола, октадеканола, 1,6-гександиола, 1,9-нонандиола, этиленгликоля, 1,2-пропандиола, неопентилгликоля, тиодииэтиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, пентаэритрита, трис(гидроксиэтил)изоцианурата, N,N'-бис(гидроксиэтил)оксамида, 3-тиаундеканола, 3-тиапентадеканола, триметилгександиола, триметилолпропана, 4-гидроксиметил-1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло[2.2.2]октана.

1.16. Эфиры 3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенилуксусной кислоты и одно- и многоатомных спиртов, например метанола, этанола, октанола, октадеканола, 1,6-гександиола, 1,9-нонандиола, этиленгликоля, 1,2-пропандиола, неопентилгликоля, тиодииэтиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, пентаэритрита, трис(гидроксиэтил)изоцианурата, N,N'-бис(гидроксиэтил)оксамида, 3-тиаундеканола, 3-тиапентадеканола, триметилгександиола, триметилолпропана, 4-гидроксиметил-1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло[2.2.2]октана.

1.17. Амиды β -(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты, например N,N'-бис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)гексаметилендиамид, N,N'-бис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)триметилендиамид, N,N'-бис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)гидразид, N,N'-бис[2-(3-[3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил]пропионилокси)этил]оксамид (продукт Naugard® XL-1, поставляется на рынок фирмой Uniroyal).

1.18. Аскорбиновая кислота (витамин C)

1.19. Аминовые антиоксиданты. например N,N'-диизопропил-п-фенилендиамин, N,N'-дивтор-бутил-п-фенилендиамин, N,N'-бис(1,4-диметилпентил)-п-фенилендиамин, N,N'-бис(1-этил-3-метилпентил)-п-фенилендиамин, N,N'-бис(1-метилгептил)-п-фенилендиамин, N,N'-дициклогексил-п-фенилендиамин, N,N'-дифенил-п-фенилендиамин, N,N'-бис(2-нафтил)-п-фенилендиамин, N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамин, N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин, N-(1-метилгептил)-N'-фенил-п-фенилендиамин, N-циклогексил-N'-фенил-п-фенилендиамин, 4-(п-толуолсульфамоил)дифениламин, N,N'-диметил-N,N'-дивтор-бутил-п-фенилендиамин, дифениламин, N-аллилдифениламин, 4-изопропоксидифениламин, N-фенил-1-нафтиламин, N-(4-трет-октилфенил)-1-нафтиламин, N-фенил-2-нафтиламин, октилированный дифениламин, например п,п'-дитрет-октилдифениламин, 4-н-бутиламинофенол, 4-бутириламинофенол, 4-нонаноиламинофенол, 4-додеканоиламинофенол, 4-октадеканоиламино фенол, бис(4-метоксифенил)амин, 2,6-дитрет-бутил-4-диметиламинометилфенол, 2,4'-диаминодифенилметан, 4,4'-диаминодифенилметан, N,N,N',N'-тетраметил-4,4'-диаминодифенилметан, 1,2-бис[(2-метилфенил)амино]этан, 1,2-бис(фениламино)пропан, (о-толил)дигуанид, бис[4-(1',3'-

диметилбутил)фенил]амин, трет-октилированный N-фенил-1-нафтиламин, смесь моно- и диалкилированных трет-бутил/трет-октилдифениламинов, смесь моно- и диалкилированных нонилдифениламинов, смесь моно- и диалкилированных додецилдифениламинов, смесь моно- и диалкилированных

5 изопропил/изогексилдифениламинов, смесь моно- и диалкилированных трет-бутилдифениламинов, 2,3-дигидро-3,3-диметил-4Н-1,4-бензотиазин, фенотиазин, смесь моно- и диалкилированных трет-бутил/трет-октилфенотиазинов, смесь моно- и диалкилированных трет-октилфенотиазинов, N-аллилфенотиазин, N,N,N',N'-тетрафенил-1,4-диаминобут-2-ен,

10 N,N-бис(2,2,6,6-тетраметилпиперид-4-ил)гексаметилендиамин, бис(2,2,6,6-тетраметилпиперид-4-ил)себацат, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-он, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ол.

2. Поглотители УФ-лучей и светостабилизаторы

2.1. 2-(2'-гидроксифенил)бензотриазолы, 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазол, 15 например 2-(3',5'-дитрет-бутил-2'-гидроксифенил)бензотриазол, 2-(5'-трет-бутил-2'-гидроксифенил)бензотриазол, 2-(2'-гидрокси-5'-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил)бензотриазол, 2-(3',5'-дитрет-бутил-2'-гидроксифенил)-5-хлорбензотриазол, 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-метилфенил)-5-хлорбензотриазол, 2-(3'-втор-бутил-5'-трет-бутил-2'-гидроксифенил)бензотриазол, 2-(2'-гидрокси-4'-октилоксифенил)бензотриазол, 2-(3',5'-дитрет-амил-2'-гидроксифенил)бензотриазол, 2- 20 (3',5'-бис(α,α-диметилбензил)-2'-гидроксифенил)бензотриазол, 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-октилоксикарбонилэтил)фенил)-5-хлорбензотриазол, 2-(3'-трет-бутил-5'-[2-(2-этилгексилокси)карбонилэтил]-2'-гидроксифенил)-5-хлорбензотриазол, 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-метоксикарбонилэтил)фенил)-5-хлорбензотриазол, 2-(3'-трет- 25 бутил-2'-гидрокси-5'-(2-метоксикарбонилэтил)фенил)бензотриазол, 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-октилоксикарбонилэтил)фенил)бензотриазол, 2-(3'-трет-бутил-5'-[2-(2-этилгексилокси)карбонилэтил]-2'-гидроксифенил)-бензотриазол, 2-(3'-додецил-2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазол, 2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-(2-изооктилоксикарбонилэтил)фенил)бензотриазол, 2,2'-метиленбис[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-6-бензотриазол-2-илфенол]; продукт переэтерификации 2-[3'-трет-бутил- 30 5'-(2-метоксикарбонилэтил)-2'-гидроксифенил]-2Н-бензотриазола полиэтиленгликолем 300; [R-CH₂CH₂-COO-CH₂CH₂]-₂-, где R обозначает 3'-трет-бутил-4'-гидрокси-5'-2Н-бензотриазол-2-илфенил, 2-[2'-гидрокси-3'-(α,α-диметилбензил)-5'-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил]бензотриазол; 2-[2'-гидрокси-3'-(1,1,3,3-тетра-метилбутил)- 35 5'-(α,α-диметилбензил)фенил]бензотриазол.

2.2. 2-гидроксибензофеноны. например 4-гидрокси-, 4-метокси-, 4-октилокси-, 4-децилокси-, 4-додецилокси-, 4-бензилокси, 4,2',4'-тригидрокси- и 2'-гидрокси-4,4'-диметоксипроизводные.

2.3. Эфиры замещенных и незамещенных бензойных кислот, например 4-трет- 40 бутилфенилсалицилат, фенилсалицилат, октилфенилсалицилат, дибензоилрезорцин, бис(4-трет-бутилбензоил)резорцин, бензоилрезорцин, 2,4-дитрет-бутилфенил-3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензоат, гексадецил-3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензоат, октадецил-3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензоат, 2-метил-4,6-дитрет-бутилфенил-3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензоат.

2.4. Акрилаты. например этил-α-циано-β,β-дифенилакрилат, 45 изооктил- α-циано-β,β-дифенилакрилат, метил-α-карбометоксициннамат, метил- α-циано-β-метил-п-метоксициннамат, бутил-α-циано-β-метил-п-метоксициннамат, метил-α-карбометокси-п-метоксициннамат и N-(β-карбометокси-β-циановинил)-2-метилиндолин.

2.5. Соединения никеля, например никелевые комплексы 2,2'-тиобис[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенола], такие, как комплекс с соотношением 1:1 или 1:2 совместно или без дополнительных лигандов, таких, как н-бутиламин, триэтаноламин или N-циклогексилдиэтаноламин, дибутилдитиокарбамат никеля, никелевые соли моноалкильных

сложных эфиров, например метилового или этилового эфира 4-гидрокси-3,5-дитрет-бутилбензилфосфоновой кислоты, никелевые комплексы кетоксимов, например 2-гидрокси-4-метилфенилундецилкетоксима, никелевые комплексы 1-фенил-4-лауроил-5-гидроксипиразола совместно или без дополнительных лигандов.

2.6. Пространственно затрудненные амины, например бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацат, бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)сукцинат, бис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)себацат, бис(1-октилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацат, бис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)-н-бутил-3,5-дитрет-бутил-4-гидроксibenзилмалонат, продукт реакции конденсации 1-(2-гидроксиэтил)-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидина и янтарной кислоты, линейные или циклические продукты реакции конденсации N,N'-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)гексаметилендиамина и 4-трет-октиламино-2,6-дихлор-1,3,5-триазины, трис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)нитрилтриацетат, тетракис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)-1,2,3,4-бутантетракарбоксилат, 1,1'-(1,2-этандиил)-бис(3,3,5,5-тетраметилпиперазинон), 4-бензоил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин, 4-стеарилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин, бис(1,2,2,6,6-пентаметилпиперидил)-2-н-бутил-2-(2-гидрокси-3,5-дитрет-бутилбензил)малонат, 3-н-октил-7,7,9,9-тетраметил-1,3,8-триазаспиро[4.5]декан-2,4-дион, бис(1-октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидил)себацат, бис(1-октилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидил)-сукцинат, линейные или циклические продукты реакции конденсации N,N'-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)гексаметилендиамина и 4-морфолино-2,6-дихлор-1,3,5-триазины, продукт реакции конденсации 2-хлор-4,6-бис(4-н-бутиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидил)-1,3,5-триазины и 1,2-бис(3-аминопропиламино)этана, продукт реакции конденсации 2-хлор-4,6-ди(4-н-бутиламино-1,2,2,6,6-пентаметилпиперидил)-1,3,5-триазины и 1,2-бис(3-аминопропиламино)этана, 8-ацетил-3-додецил-7,7,9,9-тетраметил-1,3,8-триазаспиро[4.5]декан-2,4-дион, 3-додецил-1-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)пирролидин-2,5-дион, 3-додецил-1-(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)пирролидин-2,5-дион, смесь 4-гексадецилокси- и 4-стеарилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидинов, продукт реакции конденсации N,N'-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)гексаметилендиамина и 4-циклогексиламино-2,6-дихлор-1,3,5-триазины, продукт реакции конденсации 1,2-бис(3-аминопропиламино)этана и 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазины, равно как и 4-бутиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (CAS регистрационный №[136504-96-6]); N-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)-н-додецилсукцинимид, N-(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)-н-додецилсукцинимид, 2-ундецил-7,7,9,9-тетраметил-1-окса-3,8-диаза-4-оксоспиро[4.5]декан, продукт взаимодействия 7,7,9,9-тетраметил-2-циклоундецил-1-окса-3,8-диаза-4-оксоспиро[4.5]декана и эпихлоргидрина, 1,1-бис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидилоксикарбонил)-2-(4-метоксифенил)этен, N,N'-бис-формил-N,N'-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)гексаметилендиамин, диэфир 4-метоксиметиленмалоновой кислоты и 1,2,2,6,6-пентаметил-4-гидроксипиперидина, поли[метилпропил-3-окси-4-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)]силоксан, продукт взаимодействия сополимера ангидрида малеиновой кислоты/ α -олефина с 2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидином или 1,2,2,6,6-пентаметил-4-аминопиперидином, 2,4-бис[N-(1-циклогексилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-N-бутиламино]-6-(2-гидроксиэтил)амино-1,3,5-триазин.

2.7. Оксамиды. например 4,4'-диоктилоксиоксанилид, 2,2'-диэтоксиксанилид, 2,2'-диоктилокси-5,5'-дитрет-бутоксанилид, 2,2'-дидодецилокси-5,5'-дитрет-бутоксанилид, 2-этокси-2'-этилоксанилид, N,N'-бис(3-диметиламинопропил)оксамид, 2-этокси-5-трет-бутил-2'-этоксанилид и его смесь с 2-этокси-2'-этил-5,4'-дитрет-бутоксанилидом, смеси о- и п-метоксидизамещенных оксанилидов и смеси о- и п-этоксидизамещенных оксанилидов.

2.8. 2-(2-гидроксифенил)-1,3,5-триазины, например 2,4,6-трис(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-1,3,5-триазин, 2-(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-(2,4-дигидроксифенил)-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2,4-бис(2-гидрокси-4-пропилоксифенил)-6-(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-

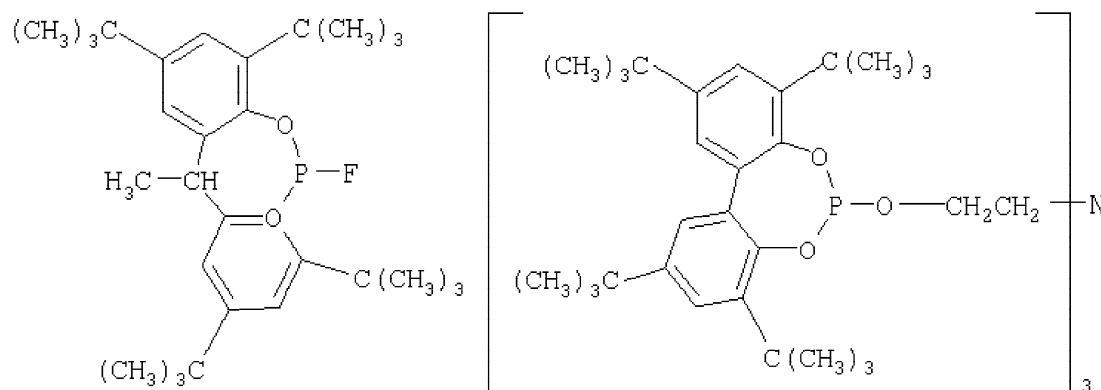
(2-гидрокси-4-октилоксифенил)-4,6-бис(4-метилфенил)-1,3,5-триазин, 2-(2-гидрокси-4-додецилоксифенил)-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-(2-гидрокси-4-тридецилоксифенил)-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-[2-гидрокси-4-(2-гидрокси-3-бутилоксипропокси)фенил]-4,6-бис(2,4-диметил)-1,3,5-триазин, 2-[2-гидрокси-4-(2-гидрокси-3-октилоксипропилокси)фенил]-4,6-бис(2,4-диметил)-1,3,5-триазин, 2-[4-(додецилокси/тридецилокси-2-гидроксипропокси)-2-гидроксифенил]-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазины, 2-[2-гидрокси-4-(2-гидрокси-3-додецилоксипропокси)фенил]-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-(2-гидрокси-4-гексилокси)фенил-4,6-дифенил-1,3,5-триазин, 2-(2-гидрокси-4-метоксифенил)-4,6-дифенил-1,3,5-триазин, 2,4,6-трис[2-гидрокси-4-(3-бутокси-2-гидроксипропокси)фенил]-1,3,5-триазин, 2-(2-гидроксифенил)-4-(4-метоксифенил)-6-фенил-1,3,5-триазин, 2-{2-гидрокси-4-[3-(2-этилгексил-1-окси)-2-гидроксипропилокси]фенил}-4,6-бис(2,4-диметилфенил)-1,3,5-триазин, 2-{2-гидрокси-4-[1-октилоксикарбонилэтокси]фенил}-4,6-бис(4-фенилфенил)-1,3,5-триазин, у которого октиловый остаток представляет собой смесь разных изомеров.

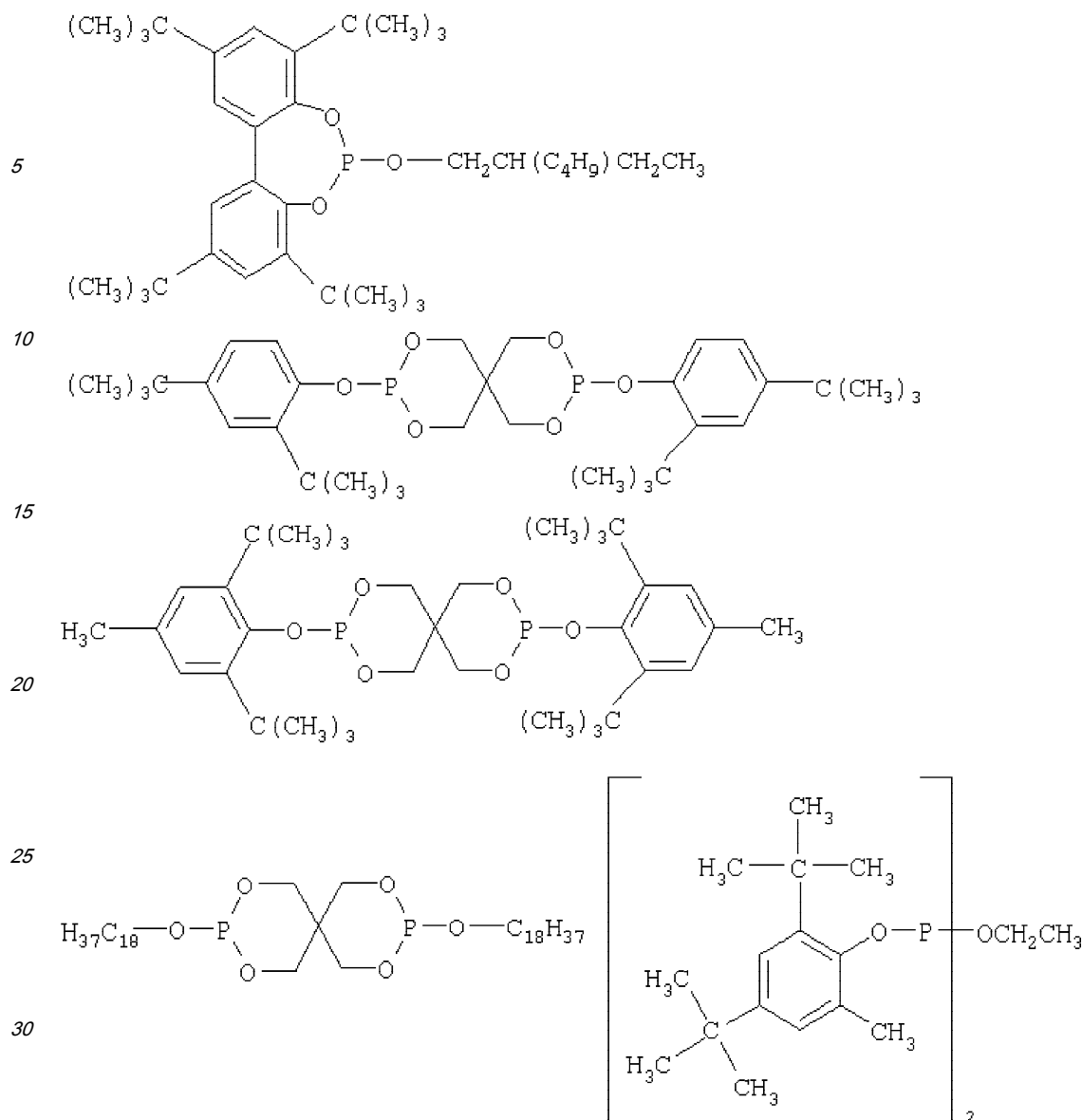
3. Деактиваторы металлов, например N,N'-дифенилоксамида, N-салицилал-N'-салицилоилгидразин, N,N'-бис(салицилоил)гидразин, N,N'-бис(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)гидразин, 3-салицилоиламино-1,2,4-триазол, бис(бензилиден)оксалилдигидразид, оксанилид, изофталойлдигидразид, себацилбисфенилгидразид, N,N'-диацетиладипоилдигидразид, N,N'-бис(салицилоил)оксалилдигидразид, N,N'-бис(салицилоил)тиопропионилдигидразид.

4. Фосфиты и фосфониты. например трифенилфосфит, дифенилалкилфосфиты, фенилдиалкилфосфиты, трис(нонилфенил)фосфит, трилаурилфосфит, триоктадецилфосфит, дистеарилпентаэритритдифосфит, трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфит, диизодецилпентаэритритдифосфит, бис(2,4-дитрет-бутилфенил)пентаэритритдифосфит, бис(2,6-дитрет-бутил-4-метилфенил)пентаэритритдифосфит, диизодецилоксипентаэритритдифосфит, бис(2,4-дитрет-бутил-6-метилфенил)пентаэритритдифосфит, бис(2,4,6-трис(трет-бутилфенил)пентаэритритдифосфит, тристеарилсорбиттрифосфит, тетракис(2,4-дитрет-бутилфенил)-4,4'-дифенилендифосфонит, 6-изооктилокси-2,4,8,10-тетратрет-бутил-12Н-добенз[d,g]-1,3,2-диоксафосфоцин, 6-фтор-2,4,8,10-тетратрет-бутил-12-метилдобенз[d,g]-1,3,2-диоксафосфоцин, бис(2,4-дитрет-бутил-6-метилфенил)метилфосфит, бис(2,4-дитрет-бутил-6-метилфенил)этилфосфит, 2,2',2"-нитрил[триэтилтрис(3,3',5,5'-тетратрет-бутил-1,1'-дифенил-2,2'-диил)фосфит], 2-этилгексил(3,3',5,5'-тетратрет-бутил-1,1'-дифенил-2,2'-диил)фосфит.

Особенно предпочтительны следующие фосфиты.

Трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфит (продукт Irgafos® 168, фирма Ciba-Geigy), трис(нонилфенил)фосфит,





5. Гидроксиламины, например N,N-дибензилгидроксиламин, N,N-диэтилгидроксиламин, N,N-диоктилгидроксиламин, N,N-дилаурилгидроксиламин, N,N-дитетрадецилгидроксиламин, N,N-дигексадецилгидроксиламин, N,N-диоктадецилгидроксиламин, N-гексадецил-N-октадецилгидроксиламин, N-гептадецил-N-октадецилгидроксиламин, N,N-диалкилгидроксиламин, дериватизированный из аминов гидрированного таллового масла.

6. Нитроны, например N-бензил-альфа-фенилнитрон, N-этил-альфа-метилнитрон, N-октил-альфа-гептилнитрон, N-лаурил-альфа-ундецилнитрон, N-тетрадецил-альфа-тридецилнитрон, N-гексадецил-альфа-пентадецилнитрон, N-октадецил-альфа-гептадецилнитрон, N-гексадецил-альфа-гептадецилнитрон, N-октадецил-альфа-пентадецилнитрон, N-гептадецил-альфа-гептадецилнитрон, N-октадецил-альфа-гексадецилнитрон, нитрон, дериватизированный из N,N-диалкилгидроксиламина, дериватизированного из аминов гидрированного таллового масла.

7. Тиосинергисты, например дилаурилтиодипропионат или дистеарилтиодипропионат.

8. Соединения, которые удаляют пероксид, например эфиры β-тиодипропионовой кислоты, в частности лауриловый, стеариловый, миристиловый и тридециловый эфиры, меркаптобензимидазол или цинковая соль 2-меркаптобензимидазола, дибутилдитиокарбамат цинка, диоктадецилдисульфид, тетраakis(β-додецилмеркапто)пропионат пентаэритрита.

9. Полиамидные стабилизаторы, например соли меди в сочетании с иодидами и/или

соединениями фосфора и солями двухвалентного марганца.

10. Основные совместно используемые стабилизаторы, например меламин, поливинилпирролидинон, дициандиамид, триаллилцианурат, мочевиновые производные, гидразиновые производные, амины, полиамиды, полиуретаны, соли щелочных металлов и соли щелочно-земельных металлов высших жирных кислот, в частности стеарат кальция, стеарат цинка, бегенат магния, стеарат магния, рицинолеат натрия, пальмитат калия, пирокатехолат сурьмы и пирокатехолат цинка.

11. Зародыши кристаллизации, например неорганические соединения, такие, как тальк, оксиды металлов, такие, как диоксид титана и оксид магния, фосфаты, карбонаты и сульфаты, предпочтительно щелочно-земельных металлов; органические соединения, такие, как моно- и поликарбоновые кислоты и их соли, например 4-трет-бутилбензойная кислота, адипиновая кислота, дифенилуксусная кислота, сукцинат натрия и бензоат натрия; полимерные соединения, такие, как ионогенные сополимеры (иономеры).

12. Наполнители и армирующие наполнители, например карбонат кальция, силикаты, стекловолокно, полый стеклянный бисер, асбест, тальк, каолин, слюда, сульфат бария, оксиды и гидроксиды металлов, углеродная сажа, графит, древесная мука и мука или волокна других природных продуктов, синтетические волокна.

13. Другие добавки, например пластификаторы, смазки, эмульгаторы, пигменты, регуляторы реологических свойств, катализаторы, средства, регулирующие текучесть, оптические отбеливатели, антипирены, антистатика и газообразующие средства.

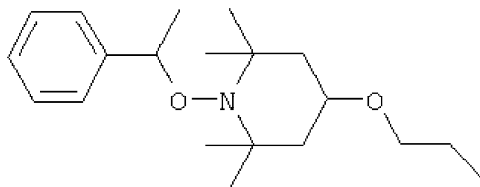
14. Бензофураноны и индолиноны, например те, которые представлены в US 4325863, US 4338244, US 5175312, US 5216052, US 5252643, DE-A 4316611, DE-A 4316622, DE-A 4316876, EP-A 0589839 или EP-A 0591102, или 3-[4-(2-ацетоксиэтокси)фенил]-5,7-дитрет-бутилбензофуран-2-он, 5,7-дитрет-бутил-3-[4-(2-стеароилоксиэтокси)фенил]бензофуран-2-он, 3,3'-бис[5,7-дитрет-бутил-3-(4-[2-гидроксиэтокси]фенил)бензофуран-2-он], 5,7-дитрет-бутил-3-(4-этоксифенил)бензофуран-2-он, 3-(4-ацетокси-3,5-диметилфенил)-5,7-дитрет-бутилбензофуран-2-он, 3-(3,5-диметил-4-пивалоилоксифенил)-5,7-дитрет-бутилбензофуран-2-он, 3-(3,4-диметилфенил)-5,7-дитрет-бутилбензофуран-2-он, 3-(2,3-диметилфенил)-5,7-дитрет-бутилбензофуран-2-он.

Эти обычные добавки целесообразно использовать в количествах от 0,1 до 10 мас.%, например от 0,2 до 5 мас.%, в пересчете на стабилизируемый материал.

Следующие примеры предусмотрены только для иллюстративных целей, поэтому их не следует воспринимать как ограничивающие каким-либо образом объем настоящего изобретения. Приведенные проценты во всех случаях, если не указано иное, обычно являются массовыми процентами. Используются следующие аббревиатуры:

мин: минуты;
ЖХВД: жидкостная хроматография под высоким давлением;
ГХ: газовая хроматография.

Пример 1: получение

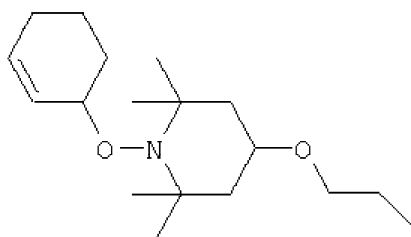


Смесь 0,85 мл 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-пропоксипиперидина, 4,67 мл 53,4%-ного раствора гидропероксида трет-бутила в декане, 25 мг CuCl_2 [в виде 1%-ного раствора в этаноле; соотношение катализатор:нитроксил (молей/моль):1:2000] и 4,95 г этилбензола перемешивают при 60°C. По прошествии 60 мин реакцию завершают выливанием смеси в 30 мл раствора 10% Na_2SO_3 в воде.

Колбу дважды промывают в общей сложности 20 мл этилацетата, который добавляют в воду/реакционную смесь. Органический слой отделяют и дважды промывают в общей сложности 40 мл воды. В результате отгонки растворителя получают 1,46 г (выход: 97%)

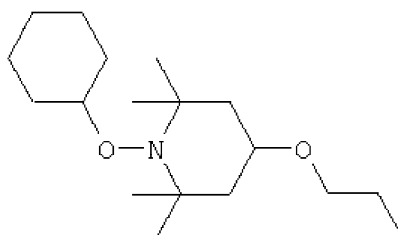
от теоретического) вышеуказанного продукта (степень чистоты: 95%, по данным ГХ).

Пример 2: получение



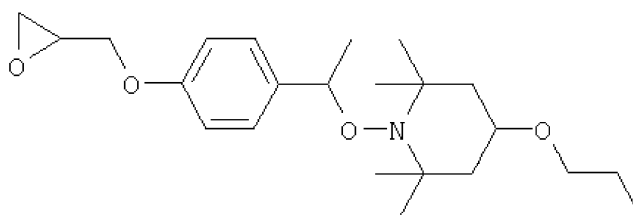
Смесь 0,85 мл 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-пропоксипиперидина, 4,67 мл 53,4%-ного раствора гидропероксида трет-бутила в декане, 25 мг CuCl_2 (в виде 1%-ного раствора в этаноле) и 3,83 г циклогексена перемешивают при 60°C. По прошествии 12 мин реакцию завершают и продукт выделяют так, как изложено в примере 1. В результате отгонки растворителя получают 1,05 г (выход: 95% от теоретического) вышеуказанного продукта (степень чистоты выше 98%, по данным ГХ).

Пример 3: получение



Смесь 0,85 мл 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-пропоксипиперидина, 4,67 мл 53,4%-ного раствора гидропероксида трет-бутила в декане, 100 мг CuCl_2 (в виде 1%-ного раствора в этаноле) и 3,92 г циклогексана перемешивают при 60°C. По прошествии 200 мин реакцию завершают и продукт выделяют так, как изложено в примере 1. В результате отгонки растворителя получают 0,90 г (выход: 81% от теоретического) вышеуказанного продукта.

Примеры 4-8: получение

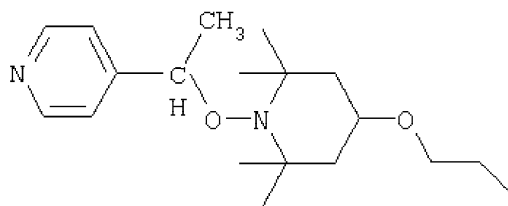


В смесь 0,53 мл 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-пропоксипиперидина (составляют 1 экв.), 2,92 мл 53,4%-ного раствора гидропероксида трет-бутила в декане (6 экв.) и 3,96 мл (10 экв.) 4-глицидилокси-1-этилбензола в виде раствора в этаноле концентрацией 1 мас.% добавляют 10^{-3} экв. катализатора, указанного в следующей таблице. Для сравнительных целей эксперименты в примерах 7 и 8 проводят с использованием железных катализаторов вместо медных. Смесь перемешивают при 60°C в течение указанного времени реакции. После этого реакцию завершают выливанием смеси в 30 мл раствора 10% Na_2SO_3 в воде. Колбу дважды промывают в общей сложности 20 мл этилацетата, который добавляют в воду/реакционную смесь. Органический слой отделяют и дважды промывают в общей сложности 40 мл воды. Вышеуказанный продукт выделяют перегонкой; катализаторы, продолжительность реакции и выход продуктов представлены в следующей таблице 1.

Таблица 1 Выход продукта и продолжительность реакции с применением медных и железных катализаторов			
Пример	Катализатор	Время реакции	Выход
4	CuCl	20 мин	85%
5	CuCl	20 мин	85%
6	CuCl_2	20 мин	83%
7 (сравнительный)	FeCl_2	180 мин	5%
8 (сравнительный)	FeBr_3	180 мин	6%

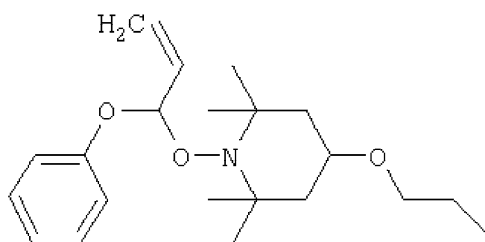
Огромное преимущество, достигаемое с использованием медного катализатора, очевидно.

Пример 9: получение



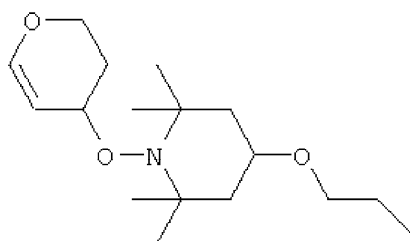
Смесь 0,85 мл 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-пропоксипиперидина, 4,67 мл 53,4%-ного раствора гидропероксида трет-бутила в декане, 25 мг CuCl_2 (в виде 1%-ного раствора в этаноле, что обуславливает соотношение катализатор:нитроксил, равное 1:2000) и 5,00 г 4-этилпиридина перемешивают при 60°C в течение 2,5 ч. Реакционную смесь выливают в 30 мл раствора 10% Na_2SO_3 в воде, колбу дважды промывают соответственно 10 мл этилацетата и эти промывные жидкости добавляют в водную реакционную смесь. В результате отделения органического слоя, двукратной промывки водой (2 порции по 20 мл) и перегонки получают 1,46 г (выход: 97% от теоретического) вышеуказанного продукта степени чистоты 95% (по данным ГХ).

Пример 10:



Реакцию проводят аналогично примеру 9 с использованием 6,26 г аллилфенилового эфира вместо 4-этилпиридина. В результате получают 1,56 г (выход: 96%) вышеуказанного продукта; степень чистоты: >98% (по данным ГХ).

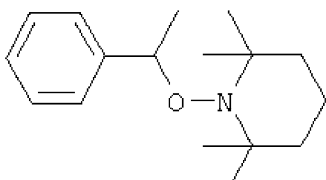
Пример 11:



Реакцию проводят аналогично примеру 9 с использованием 3,91 г 3,4-дигидро-2H-пирана вместо 4-этилпиридина и завершением реакции по прошествии 8 мин. В результате получают 1,12 г (выход: 100%) вышеуказанного продукта.

Пример 12: получение 1-(1-фенилэтил)окси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина

Смесь 0,5 г (3,2 ммоль; 1 экв.) 1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидина (ТЕМПО), 1,24 г 70%-ного водного раствора гидропероксида трет-бутила (9,6 ммоль; 3 экв.), CuBr_2 в качестве катализатора в количестве, указанном в приведенной ниже таблице, и 3,4 г (32 ммоль, 10 экв.) этилбензола перемешивают при 60°C в течение 1 ч. В некоторых процессах получения добавляют 0,032 ммоль (0,01 экв. относительно количества ТЕМПО) межфазного катализатора, как показано в таблице. Реакцию и последующую обработку проводят так, как изложено в примере 1. Выход продукта определяют с помощью количественного анализа ЖХВД.

Таблица 2 Синтез		с использованием и без межфазного катализатора	
			
Эксперимент	CuBr ₂	Межфазный катализатор	Выход
1	0,357 мг	отсутствует	35%
2	0,357 мг 10,3 мг	тетрабутиламмонийбромид	73%
3	0,357 мг 14,4 мг	триоктилметиламмонийбромид	78%
4	7,15 мг	отсутствует	

Количества медного катализатора составляют: 0,375 мг, 0,0016 ммоль (0,0005 экв.); 7,15 мг, 0,032 ммоль (0,01 экв. относительно ТЕМПО).

Этот пример показывает, что скорость реакции можно повысить добавлением межфазного катализатора или значительным увеличением количества медного катализатора.

Пример 13: 2,6-диэтил-2,3,6-триметил-1-(1-фенилэтокси)пиперидин (101)

2,4 мл раствора 13,4 г CuCl₂ и 4,24 г LiCl в 153 мл этанола вводят в раствор 29,75 г (0,15 моля) 2,6-диэтил-2,3,6-триметилпиперидин-1-оксила (доступен в соответствии с US 4131599) в 92 мл (0,75 моля) этилбензола. Затем в перемешиваемую при 65°C в аргонной атмосфере смесь по каплям добавляют 28,7 г (0,22 моля) гидропероксида трет-бутила (70%-ный в воде). Далее смесь перемешивают при 65-70°C до исчезновения красной окраски нитроксида (приблизительно от 3 до 4 ч). После охлаждения до 20°C добавляют раствор 12 г Na₂S₂O₅ в 60 мл воды. После перемешивания в течение дополнительных 60 мин органическую фазу отделяют, промывают 2 порциями по 50 мл 20%-ного Na₂CO₃ и 2 порциями по 50 мл воды, сушат над MgSO₄ и концентрируют выпариванием с помощью роторного испарителя, получая в виде бесцветного масла 41,5 г (выход: 91%) указанного в заглавии соединения.

¹H-ЯМР (300 МГц, CDCl₃): 7,3-7,2 м (5H), 4,75-4,68 м (1H), 2,13-0,53 м (27H).

Пример 14: метиловый эфир 1,3,3-триметил-2-(1-фенилэтокси)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-карбоновой кислоты

а) 2-оксилметиловый эфир 1,3,3-триметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-карбоновой кислоты

111 мл (0,67 моля) 40%-ной перуксусной кислоты в уксусной кислоте в течение 30 мин при температуре от 10 до 20°C по каплям вводят в раствор 78 г (0,334 моля) метилового эфира 1,3,3-триметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-карбоновой кислоты [см. процесс получения в Synthesis 677 (1997)] в 300 мл этилацетата. Смесь перемешивают в течение последующих 13 ч при 20°C, а затем разбавляют 650 мл воды. Органическую фазу отделяют, промывают 2 порциями по 250 мл воды, а затем 2 порциями по 250 мл 10%-ного раствора NaHCO₃, сушат над MgSO₄ и концентрируют выпариванием с помощью роторного испарителя. В результате хроматографии остатка с использованием гексана/этилацетата (в соотношении 2:1) на 1600 г силикагеля и последующей перекристаллизации из гексана в виде оранжевых кристаллов получают 44,6 г (выход: 54%) 2-оксилметилового эфира 1,3,3-триметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-карбоновой кислоты с t_{пл} 53-56°C.

Для C₁₄H₁₈NO₃ расщ.: C 67,72%, H 7,31%, N 5,64%; обнаруж.: C 67,46%, H 7,28%, N 5,64%.

б) Аналогично примеру 13 соединение примера (а) (3,14 г, выход: 89%) готовят из 2,5 г (0,01 моля) 2-оксилметилового эфира 1,3,3-триметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-1-карбоновой кислоты, 20 мл (0,163 моля) этилбензола, 2,25 г (0,017 моля) 70%-ного гидропероксида трет-бутила в воде и 0,2 мл раствора хлорида меди(II), представленного в примере 13. В результате хроматографии на силикагеле с использованием гексана/этилацетата (в соотношении 6:1) продукт получают в виде бесцветной смолы. ¹H-

ЯМР (300 МГц, CDCl_3), смесь 2 диастереоизомеров: 7,33-6,80 м (9H), 4,96-4,69 м (1H), 3,72-0,88 м (17H).

Пример 15: 1-метил-1,3,3-трифенил-2-(1-фенилэтокси)-2,3-дигидро-1.Н.-изоиндол

а) 1-метил-1,3,3-трифенил-2,3-дигидро-1.Н.-изоиндол 17,3 г (0,05 моля) 1,1,3-
 5 трифенил-1.Н.-изоиндола [см. процесс получения в Zh. Org. Khim. 2449 (1975)] в
 аргоновой атмосфере медленно вводят в перемешиваемый раствор 21,9 г (1 моль)
 метиллития в 115 мл тетрагидрофурана. Затем смесь выдерживают при 70°C в течение 5
 ч с последующим перемешиванием при 20°C в течение 12 ч. Далее добавляют 100 мл
 10 толуола и 80 мл насыщенного раствора NH_4Cl и органическую фазу отделяют, промывают
 водой и концентрируют выпариванием с помощью роторного испарителя. В результате
 хроматографии остатка с использованием гексана/этилацетата (в соотношении 49:1) на
 250 г силикагеля и последующей перекристаллизации из ацетонитрила/метанола в виде
 бесцветных кристаллов получают 10,6 г (выход: 58%) 1-метил-1,3,3-трифенил-2,3-дигидро-
 1.Н.-изоиндола с $t_{\text{пл}}$ 106-108°C.

15 Для $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}$ рассчит.: С 89,71%, Н 6,41%, N 3,87%; обнаруж.: С 89,67%, Н 6,51%, N 3,80%.

б) дол-2-оксил 1-метил-1,3,3-трифенил-2,3-дигидро-1.Н.-изоин

12,3 г (0,05 моля) м-хлорпербензойной кислоты (70%-ная) вводят в раствор 9,05 г
 (0,025 моля) 1-метил-1,3,3-трифенил-2,3-дигидро-1.Н.-изоиндола в 60 мл
 тетрагидрофурана. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3 ч, затем
 20 разбавляют 50 мл гексана и 50 мл этилацетата, промывают три раза 100 мл 10%-ного
 раствора NaHCO_3 и концентрируют выпариванием с помощью роторного испарителя. В
 результате хроматографии остатка с использованием толуола на 150 г силикагеля и
 последующей перекристаллизации из гексана в виде оранжевых кристаллов получают 7,7 г
 (выход: 82%) 1-метил-1,3,3-трифенил-2,3-дигидро-1.Н.-изоиндол-2-оксила с $t_{\text{пл}}$ 119-124°C.

25 Для $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{NO}$ рассчит.: С 86,14%, Н 5,89%, N 3,72%; обнаруж.: С 86,18%, Н 5,89%, N 3,68%.

в) Аналогично примеру 13 указанное в заглавии соединение (2,2 г, выход: 76%)
 получают в виде бесцветных кристаллов (из пентана) с $t_{\text{пл}}$ 124-141°C из 2,26 г (0,006
 30 моля) 1-метил-1,3,3-трифенил-2,3-дигидро-1.Н.-изоиндол-2-оксила, 20 мл (0,163 моля)
 этилбензола, 2,53 г (0,02 моля) 70%-ного гидропероксида трет-бутила в воде, 0,2 г
 тетрабутиламмонийбромида и 0,25 мл раствора хлорида меди(II), представленного в
 примере 13.

^1H -ЯМР (300 МГц, CDCl_3), смесь 2 диастереоизомеров: 7,95-6,66 м (ArH), 4,64-4,51 м
 (1H), 1,58 s (Me), 1,43 s (Me), 1,12 d, J=9 Гц, (Me), 0,86 d, J=9 Гц, (Me).

35 Пример 16: 1,1,3,3-тетрафенил-2-(1-фенилэтокси)-2,3-дигидро-1.Н.-изоиндол

а) 1,1,3,3-тетрафенил-2,3-дигидро-1.Н.-изоиндол-2-оксил 22 г (0,089 моля) м-
 хлорпербензойной кислоты (70%-ная) вводят в раствор 9,5 г (0,022 моля) 1,1,3,3-
 тетрафенил-2,3-дигидро-1.Н.-изоиндола [см. процесс получения в J. Org. Chem. 461
 (1969)] в 85 мл тетрагидрофурана. Смесь перемешивают при комнатной температуре в
 течение 46 ч, затем разбавляют 50 мл толуола и 50 мл этилацетата, дважды промывают
 40 100 мл 10%-ного раствора NaHCO_3 и концентрируют выпариванием с помощью роторного
 испарителя. Остаток вновь растворяют в 100 мл тетрагидрофурана и окисляют
 дополнительными 10 г (0,04 моля) м-хлорпербензойной кислоты в течение 20 ч. После
 добавления 100 мл толуола остаток дважды промывают 100 мл 10%-ного NaHCO_3 , сушат
 45 над MgSO_4 и концентрируют выпариванием. Кристаллизацией остатка из
 толуола/дихлорметана в виде оранжевых кристаллов получают 12,55 г 1,1,3,3-тетрафенил-
 2,3-дигидро-1.Н.-изоиндол-2-оксила с $t_{\text{пл}}$ 250-253°C.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{NO}$ рассчит.: С 87,64%, Н 5,52%, N 3,19%; обнаруж.: С 87,46%, Н 5,58%, N 3,37%.

50 б) Аналогично примеру 13 указанное в заглавии соединение 104 (2,39 г, выход: 88%)
 получают в виде бесцветных кристаллов (из гексана), $t_{\text{пл}}$ 166-171°C, из 2,2 г (0,005 моля)
 1,1,3,3-тетрафенил-2,3-дигидро-1.Н.-изоиндол-2-оксила, 20 мл (0,163 моля)
 этилбензола, 2,1 г (0,016 моля) гидропероксида трет-бутила (70%-ный в воде), 0,2 г

тетрабутиламмонийбромидом и 0,2 мл раствора хлорида меди(II), представленного в примере 13.

^1H -ЯМР (300 МГц, CDCl_3): 7,75-6,56 м (29H), 4,75-4,68 q, $J=9$ Гц, (1H), 1,58 s (Me), 0,97 d, $J=9$ Гц, (Me).

5 Пример 17: метиловый эфир фенил-(2.2.6.6-тетраметилпиперидин-1-илокси)уксусной кислоты

4,2 мл (0,03 моля) гидропероксида трет-бутила (70%-ный в воде) и 0,4 мл раствора хлорида меди(II), представленного в примере 13, вводят в раствор 3,15 г (0,02 моля) 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида в 14 мл (0,1 моля) метилового эфира фенилуksусной кислоты. Затем смесь перемешивают в аргонной атмосфере при 60°C до исчезновения красной окраски нитроксида (приблизительно 5 ч). После охлаждения до комнатной температуры добавляют раствор 3 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ в 25 мл воды и смесь интенсивно перемешивают в течение дополнительных 10 мин. Далее органическую фазу отделяют и избыток метилового эфира фенилуksусной кислоты отгоняют под давлением 0,1 мбара. 15 Остаток хроматографируют на 100 г силикагеля с использованием гексана/этилацетата (в соотношении 20:1) и затем перекристаллизовывают из гексана с получением в виде бесцветных кристаллов 3,65 г (выход: 59%) указанного в заголовке соединения с $t_{\text{пл}}$ 83-86°C.

^1H -ЯМР (300 МГц, CDCl_3): 7,45-7,26 м (5H), 5,21 s (1H), 3,65 s (Me), 1,64-1,28 м (6H), 1,23 s (Me), 1,14 s (Me), 1,07 s (Me), 0,72 s (Me).

20 Пример 18: 1-(метоксикарбонилфенилметокси)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-иловый эфир 2,2-диметилпропионовой кислоты

Аналогично примеру 17 указанное в заголовке соединения (4,42 г, выход: 54%) получают в виде бесцветных кристаллов, $t_{\text{пл}}$ 138-141°C, из 5,13 г (0,02 моля) 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил-1-оксилового эфира 2,2-диметилпропионовой кислоты (полученного из пивалоилхлорида и 2,2,6,6-тетраметил-4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида в пиридине, $t_{\text{пл}}$ 94-97°C), 14 мл (0,1 моля) метилового эфира фенилуksусной кислоты, 4,2 мл (0,03 моля) гидропероксида трет-бутила (70%-ный в воде) и 0,4 мл раствора хлорида меди(II), представленного в примере 13.

30 ^1H -ЯМР (300 МГц, CDCl_3): 7,44-7,26 м (5H), 5,19 s (1H), 5,03-4,93 м (1H), 3,66 s (Me), 1,87-1,43 м (4H), 1,34 s (Me), 1,19 s (Me), 1,17 s (Me), 1,16 s (трет-Bu), 0,76 s (Me).

Пример 19: метиловый эфир (4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-илокси)фенилуksусной кислоты

Аналогично примеру 17 указанное в заголовке соединения (21,5 г, выход: 59%) получают в виде бесцветных кристаллов, $t_{\text{пл}}$ 160-161°C, из 21,23 г (0,1 моля) 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида, 70,4 мл (0,5 моля) метилового эфира фенилуksусной кислоты, 20,6 мл (0,15 моля) гидропероксида трет-бутила (70%-ный в воде) и раствора 2 мл хлорида меди(II), представленного в примере 13.

40 ^1H -ЯМР (300 МГц, CDCl_3): 7,44-7,26 м (5H), 5,18 s (1H), 5,11 s (1H), 4,15-4,13 м (1H), 3,66 s (Me), 1,93 s (Me), 1,85-1,26 м (4H), 1,58 s (Me), 1,35 s (Me), 1,18 s (Me), 0,75 s (Me).

Пример 20: метиловый эфир (4-трет-бутил-2,2-диэтил-6,6-диметил-3-оксопиперазин-1-илокси)фенилуksусной кислоты

Аналогично примеру 17 указанное в заголовке соединения (4,9 г, выход: 60%) получают в виде бесцветных кристаллов, $t_{\text{пл}}$ 85-90°C, из 5,1 г (0,02 моля) 4-трет-бутил-2,2-диэтил-6,6-диметил-3-оксопиперазин-1-оксида [см. процесс получения в Ger. Offen. DE-A1 19949352], 14 мл (0,1 моля) метилового эфира фенилуksусной кислоты, 4,2 мл (0,03 моля) гидропероксида трет-бутила (70%-ный в воде) и 0,4 мл раствора хлорида меди(II), представленного в примере 13.

50 ^1H -ЯМР (300 МГц, CDCl_3): 7,42-7,26 м (5H), 5,19-5,18 широкий s (1H), 3,68 s (Me), 3,11-2,95 м (2H), 1,39 s (трет-Bu), 2,25-0,73 м (16 H).

Пример 21: (4-трет-бутил-2,2-диэтил-6,6-диметил-3-оксопиперазин-1-илокси)фенилуksусная кислота

2 г (0,0049 моля) соединения примера 20 вводят в раствор 2 г КОН в 15 мл метанола и при комнатной температуре смесь перемешивают в течение 15 ч. Затем ее концентрируют выпариванием с помощью роторного испарителя, остаток растворяют в 15 мл воды и подкисляют 4 мл HCl (32%-ная). Образовавшийся осадок отфильтровывают под вакуумом и перекристаллизовывают из ацетонитрила с получением в виде бесцветных кристаллов 1,2 г (выход: 62%) указанного в заглавии соединения, $t_{пл}$ 125-133°C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 МГц, CDCl_3): 7,41-7,26 м (5H), 5,19 с (1H), 3,07-2,99 м (2H), 1,43 с (трет-Bu), 2,35-0,72 м (16 H).

Пример 22: фенил-(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-илокси)ацетонитрил

Аналогично примеру 17 указанное в заглавии соединение (2,45 г, выход: 45%) получают в виде бесцветных кристаллов, $t_{пл}$ 33-36°C, из 3,15 г (0,02 моля) 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила, 12 мл (0,1 моля) бензилцианида, 4,2 мл (0,03 моля) гидропероксида трет-бутила (70%-ный в воде) и 0,4 мл раствора хлорида меди(II), представленного в примере 13.

$^1\text{H-NMR}$ (300 МГц, CDCl_3): 7,48-7,25 м (5H), 5,55 с (1H), 1,66-1,35 м (6H), 1,45 с (Me), 1,16с (Me), 1,08 с (Me), 1,00 с (Me).

Пример 23: 2-фенил-2-(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-илокси)этиловый эфир уксусной кислоты

10 г (0,064 моля) тетраметилпиперидин-1-оксила, 52,6 г (0,32 моля) 2-фенилэтилацетата, 100 мг бромида меди(I), 250 мг тетрабутиламмонийбромида и 16 мл воды в азотной атмосфере загружают в 350-миллилитровую колбу для сульфирования. С перемешиванием смесь нагревают до 50°C, а затем выдерживают при 50-55°C, по каплям в течение 30 мин добавляют 24,5 г (0,19 моля) гидропероксида трет-бутила (70%-ный в воде). Далее смесь перемешивают при 65-70°C до исчезновения красной окраски нитроксида (приблизительно от 8 до 10 ч). После охлаждения до 20°C добавляют раствор 10 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ в 50 мл воды. После перемешивания в течение дополнительных 60 мин органическую фазу отделяют, промывают 2 порциями по 50 мл 20%-ного Na_2CO_3 и 2 порциями по 50 мл воды, сушат над MgSO_4 и под высоким вакуумом при 80-90°C отгоняют избыток 2-фенилэтилацетата. Твердый остаток перекристаллизовывают из гексана с получением в виде белых кристаллов 8,6 г (выход: 42%) указанного в заглавии соединения, температура плавления которого составляет 39-41°C.

Пример 24: 1-(2-ацетокси-1-фенилэтоксид)-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-иловый эфир 2,2-диметилпропионовой кислоты

Указанное в заглавии соединение получают аналогично примеру 23. Проводят реакцию 20,0 г (0,078 моля) 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил-1-оксилового эфира 2,2-диметилпропионовой кислоты с 64 г (0,39 моля) 2-фенилэтилацетата и 30 г гидропероксида трет-бутила (70%-ный в воде). Сырой продукт перекристаллизовывают из пентана и в виде белых кристаллов получают 17,2 г (выход: 53%) соединения 112, температура плавления которого составляет 102-103°C.

Пример 25: 2-(4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-илокси)-2-фенилэтиловый эфир уксусной кислоты

Указанное в заглавии соединение получают аналогично примеру 23. Проводят реакцию 10,0 г (0,058 моля) 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила с 47,6 г (0,29 моля) 2-фенилэтилацетата и 16 г гидропероксида трет-бутила (70%-ный в воде). Сырой продукт перекристаллизовывают из пентана и в виде белых кристаллов получают 8,4 г (выход: 43%) указанного в заглавии соединения, температура плавления которого составляет 68-69°C.

Пример 26: 2-(4-трет-бутил-2,2-диэтил-6,6-диметил-3-оксопиперазин-1-илокси)-2-фенилэтиловый эфир уксусной кислоты

Указанное в заглавии соединение получают аналогично примеру 23. Проводят реакцию 10,2 г (0,04 моля) 4-трет-бутил-2,2-диэтил-6,6-диметил-3-оксопиперазин-1-оксила с 32,1 г (0,19 моля) 2-фенилэтилацетата и 21 г гидропероксида трет-бутила (70%-ный в

воде). После обработки в виде желтого масла получают 14,0 г (выход: 85%) сырого соединения 114.

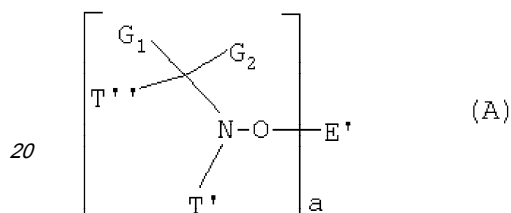
$^1\text{H-NMP}$ (300 МГц, CDCl_3), смесь диастереоизомеров: 7,3-7,1 м (5H Ar), 4,8-4,7 м (1H), 4,6-4,1 м (2H), 3,1-2,8 м (2H), 1,38 с (трет-Bu), 2,1-0,5 м (28 H).

5 Пример 27: 2-(4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-илокси)-2-фенилэтиловый эфир уксусной кислоты

Указанное в заглавии соединение получают аналогично примеру 23. Проводят реакцию 91,4 г (0,43 моля) 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила с 261 г (1,6 моля) 2-фенилэтилацетата и 166 г гидропероксида трет-бутила (70%-ный в воде). Сырой продукт растворяют в 500 мл диэтилового эфира и затем осаждают в 2,5 л гексана с получением в виде белых кристаллов 119,2 г (выход: 74%) указанного в заглавии соединения, температура плавления которого составляет 109-110°C.

Формула изобретения

15 1. Способ получения простого эфира аминоксила формулы А



в которой

а обозначает 1 или 2;

25 когда а обозначает 1, E' обозначает E,

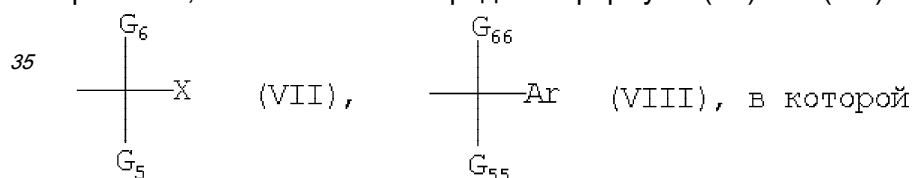
когда а обозначает 2, E' обозначает L;

E обозначает C₁-C₃₆алкил; C₃-C₁₈алкенил; C₅-C₁₈алкинил; C₅-C₁₈циклоалкил;

C₅-C₁₈циклоалкенил; радикал насыщенного или ненасыщенного алифатического бициклического или трициклического углеводорода, содержащего от 7 до 12 углеродных

30 атомов; C₂-C₇алкил или C₃-C₇алкенил, замещенные атомом галогена, C₁-C₈алкокси или фенокси; C₄-C₁₂гетероциклоалкил; C₄-C₁₂гетероциклоалкенил; C₇-C₁₅аралкил

или C₄-C₁₂гетероаралкил, каждый из которых не замещен или замещен C₁-C₄алкилом или фенилом; или E обозначает радикал формулы (VII) или (VIII)

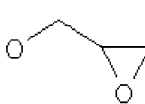


Ar обозначает C₆-C₁₀арил или C₅-C₉гетероарил;

40 X обозначает фенил, нафтил или дифенил, который замещен 1, 2, 3 или 4D и

необязательно дополнительно замещен NO₂, атомом галогена, аминогруппой, гидроксилом, цианогруппой, карбокси, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄алкилтио, C₁-C₄алкиламино- или ди(C₁-C₄алкил)аминогруппой;

D обозначает группу

45 , группу C(O)-G₁₃ или группу C(O)-G₉-C(O)-G₁₃;

G₁ и G₂ каждый независимо друг от друга обозначает атом водорода, галогена, NO₂, цианогруппу, -CONR₅R₆, -(R₉)COOR₄, -C(O)-R₇, -OR₈, -SR₈, -NHR₈, -N(R₁₈)₂, карбамоил,

50 ди(C₁-C₁₈алкил)карбамоил, -C(=NR₅)(NHR₆), C₁-C₁₈алкил; C₃-C₁₈алкенил;

C₃-C₁₈алкинил, C₇-C₉фенилалкил, C₃-C₁₂циклоалкил или C₂-C₁₂гетероциклоалкил;

C₁-C₁₈алкил или C₃-C₁₈алкенил, или C₃-C₁₈алкинил,

или C₇-C₉фенилалкил, C₃-C₁₂циклоалкил или C₃-C₁₂гетероциклоалкил, замещенные OH,

атомом галогена, NO₂, амино-, цианогруппой, карбокси, COOR₂₁, C(O)-R₂₂, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄алкилтио, C₁-C₄алкиламино- или ди(C₁-C₄алкил)аминогруппой, или группой -O-C(O)-R₇; C₂-C₁₈алкил, который прерывается по меньшей мере одним атомом О и/или группой NR₅; C₆-C₁₀арил; или фенил или нафтил, каждый из которых замещен C₁-C₄алкилом, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄алкилтио, атомом

галогена, цианогруппой, гидроксилом, карбокси, COOR₂₁, C(O)-R₂₂, C₁-C₄алкиламино- или ди(C₁-C₄алкил)аминогруппой; или G₁ и G₂ совместно с атомом углерода, к которому они присоединены, образуют C₃-C₁₂циклоалкильный радикал;

G₅ и G₆ каждый независимо друг от друга обозначает Н или CH₃;

G₉ обозначает C₁-C₁₂алкилен или прямую связь;

G₁₃ обозначает C₁-C₁₈алкил;

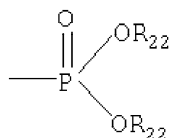
G₁₄ обозначает C₁-C₁₈алкил, C₅-C₁₂циклоалкил, ацильный радикал алифатической или ненасыщенной алифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 2 до 18 углеродных атомов, ацильный радикал циклоалифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 7 до 12 углеродных атомов, или ацильный радикал ароматической кислоты, содержащей от 7 до 15 углеродных атомов;

G₅₅ обозначает Н, CH₃ или фенил;

G₆₆ обозначает -CN или группу формулы -COOR₄, -CONR₅R₆ или -CH₂-O-G₁₄;

L обозначает алкилен, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, циклоалкилен, содержащий от 5 до 8 углеродных атомов, циклоалкенилен, содержащий от 5 до 8 углеродных атомов, алкенилен, содержащий от 3 до 18 углеродных атомов, алкилен, содержащий от 1 до 12 углеродных атомов, замещенный фенилом или фенилом, замещенным алкилом, содержащим от 1 до 4 углеродных атомов; или обозначает алкилен, содержащий от 4 до 18 углеродных атомов, который прерывается COO и/или фениленом;

T' обозначает третичный C₄-C₁₈алкил или фенил, каждый из которых не замещен или замещен атомом галогена, OH, COOR₂₁ или C(O)-R₂₂; или T' обозначает C₅-C₁₂циклоалкил; C₅-C₁₂циклоалкил, который прерывается по меньшей мере одним О или -NR₁₈-; полициклический алкильный радикал, содержащий от 7 до 18 углеродных атомов, или этот же радикал, который прерывается по меньшей мере одним О или -NR₁₈-; или T' обозначает -C(G₁)(G₂)-T''; или C₁-C₁₈алкил, или C₅-C₁₂циклоалкил, замещенный группой



T'' обозначает атом водорода или галогена, NO₂, цианогруппу или обозначает одновалентный органический радикал, содержащий от 1 до 50 углеродных атомов;

или T'' и T' совместно составляют двухвалентную органическую связывающую группу, завершающую вместе с азотным атомом затрудненного амина и четвертичным углеродным атомом, замещенным G₁ и G₂, образование необязательно замещенной пяти- или шестичленной кольцевой структуры;

R₄ обозначает атом водорода, C₁-C₁₈алкил, фенил, щелочнометаллический катион или тетраалкиламмониевый катион;

R₅ и R₆ каждый обозначает атом водорода, C₁-C₁₈алкил, C₂-C₁₈алкил, который замещен гидроксилом, или взятые вместе они образуют C₂-C₁₂алкиленовый мостик

или C₂-C₁₂алкиленовый мостик, который прерывается О или/и NR₁₈;

R₇ обозначает атом водорода, C₁-C₁₈алкил или C₆-C₁₀арил;

R₈ обозначает атом водорода, C₁-C₁₈алкил или C₂-C₁₈гидроксиалкил;

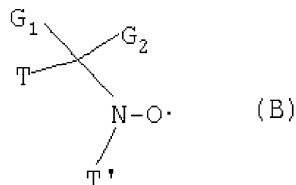
R₉ обозначает C₁-C₁₂алкилен или прямую связь;

R₁₈ обозначает C₁-C₁₈алкил или фенил, который не замещен или замещен атомом галогена, OH, COOR₂₁ или C(O)-R₂₂;

R₂₁ обозначает атом водорода или щелочного металла или C₁-C₁₈алкил; а

R₂₂ обозначает C₁-C₁₈алкил;

закрывающийся в том, что осуществляют реакцию аминоксила формулы В



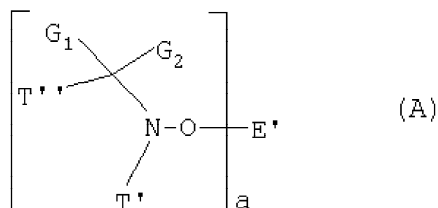
с соединением формулы IV или V

E-H (IV)

H-L-H (V)

в присутствии органического гидропероксида и каталитически эффективного количества меди или соединения меди.

2. Способ получения простого эфира аминоксила формулы A по п.1



в которой

a обозначает 1 или 2;

когда a обозначает 1, E' обозначает E,

когда a обозначает 2, E' обозначает L;

E обозначает C₁-C₃₆алкил; C₃-C₁₈алкенил; C₂-C₁₈алкинил; C₅-C₁₈циклоалкил;

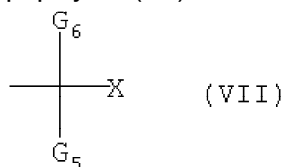
C₅-C₁₈циклоалкенил; радикал насыщенного или ненасыщенного алифатического

бициклического или трициклического углеводорода, содержащего от 7 до 12 углеродных

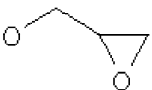
атомов; C₂-C₇алкил или C₃-C₇алкенил, замещенные атомом галогена; C₇-C₁₅аралкил

или C₇-C₁₅аралкил, замещенный C₁-C₄алкилом или фенилом; или E обозначает радикал

формулы (VII)



в которой X обозначает фенил, нафтил или дифенил, каждый из которых замещен 1, 2, 3 или 4D и необязательно дополнительно замещен NO₂, атомом галогена, аминогруппой, гидроксилом, цианогруппой, карбокси, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄алкилтио, C₁-C₄алкиламино- или ди(C₁-C₄алкил)аминогруппой;

D обозначает группу , группу C(O)-G₁₃ или группу C(O)-G₉-C(O)-G₁₃;

G₁ и G₂ каждый независимо друг от друга обозначает атом водорода или галогена,

NO₂, цианогруппу, -CONR₅R₆, -(R₉)COOR₄, -C(O)-R₇, -OR₈, -SR₈, -NHR₈, -N(R₁₈)₂,

карбамоил, ди(C₁-C₁₈алкил)карбамоил, -C(=NR₅)(NHR₆), C₁-C₁₈алкил; C₃-C₁₈алкенил;

C₃-C₁₈алкинил, C₇-C₉фенилалкил, C₃-C₁₂циклоалкил или C₂-C₁₂гетероциклоалкил;

C₁-C₁₈алкил, или C₃-C₁₈алкенил, или C₃-C₁₈алкинил

или C₇-C₉фенилалкил, C₃-C₁₂дикроалкил или C₂-C₁₂гетероциклоалкил, замещенные OH,

атомом галогена, NO₂, амино-, цианогруппой, карбокси, COOR₂₁,

C(O)-R₂₂, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄алкилтио, C₁-C₄алкиламино- или

ди(C₁-C₄алкил)аминогруппой, или группой -O-C(O)-R₇; C₂-C₁₈алкил, который прерывается

по меньшей мере одним атомом O и/или группой NR₅; или обозначает C₆-C₁₀арил; фенил

или нафтил, каждый из которых замещен C₁-C₄алкилом, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄алкилтио,

атомом галогена, цианогруппой, гидроксилом, карбокси, COOR₂₁,

C(O)-R₂₂, C₁-C₄алкиламино- или ди(C₁-C₄алкил)аминогруппой; или G₁ и G₂ совместно с углеродным атомом, к которому они присоединены, образуют C₃-C₁₂циклоалкильный радикал;

G₅ и G₆ каждый независимо друг от друга обозначает H или CH₃;

5 G₉ обозначает C₁-C₁₂алкилен или прямую связь; G₁₃ обозначает C₁-C₁₈алкил;

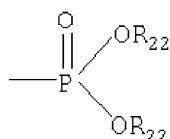
L обозначает алкилен, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, циклоалкилен, содержащий от 5 до 8 углеродных атомов, циклоалкенилен, содержащий от 5 до 8 углеродных атомов, алкенилен, содержащий от 3 до 18 углеродных атомов, алкилен, содержащий от 1 до 12 углеродных атомов, замещенный фенилом или фенилом,

10 замещенным алкилом, содержащим от 1 до 4 углеродных атомов;

T' обозначает третичный C₄-C₁₈алкил или фенил, каждый из которых не замещен или замещен атомом галогена, OH, COOR₂₁ или C(O)-R₂₂; или T' обозначает C₅-C₁₂циклоалкил; C₅-C₁₂циклоалкил, который прерывается по меньшей мере одним O или -NR₁₈;

15 полициклический алкильный радикал, содержащий от 7 до 18 углеродных атомов, или тот же радикал, который прерывается по меньшей мере одним O или -NR₁₈;

или T' обозначает -C(G₁)(G₂)-T''; C₁-C₁₈алкил или C₅-C₁₂циклоалкил, замещенный группой



20

T'' обозначает атом водорода или галогена, NO₂, цианогруппу или обозначает одновалентный органический радикал, содержащий от 1 до 50 углеродных атомов;

или T'' и T' совместно составляют двухвалентную органическую связывающую группу, завершающую вместе с азотным атомом затрудненного амина и четвертичным углеродным

25 атомом, замещенным G₁ и G₂, образование необязательно замещенной пяти- или шестичленной кольцевой структуры;

и

R₄ обозначает атом водорода, C₁-C₁₈алкил, фенил, щелочнометаллический катион или тетраалкиламмониевый катион;

30 R₅ и R₆ каждый обозначает атом водорода, C₁-C₁₈алкил, C₂-C₁₈алкил, который замещен гидроксилом, или взятые совместно они образуют C₂-C₁₂алкиленовый мостик или C₂-C₁₂алкиленовый мостик, который прерывается O или/и NR₁₈;

R₇ обозначает атом водорода, C₁-C₁₈алкил или C₆-C₁₀арил;

R₈ обозначает атом водорода, C₁-C₁₈алкил или C₂-C₁₈гидроксиалкил;

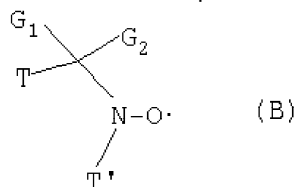
35 R₉ обозначает C₁-C₁₂алкилен или прямую связь;

R₁₈ обозначает C₁-C₁₈алкил или фенил, который не замещен или замещен атомом галогена, OH, COOR₂₁ или C(O)-R₂₂;

R₂₁ обозначает атом водорода или щелочного металла или C₁-C₁₈алкил;

R₂₂ обозначает C₁-C₁₈алкил;

40 заключающийся в том, что осуществляют реакцию аминоксила формулы В



45

с углеводородом формулы IV или V

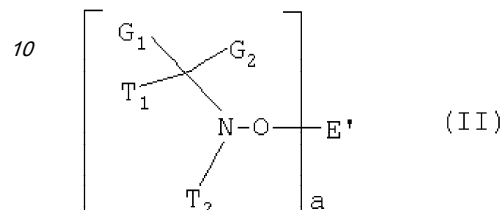
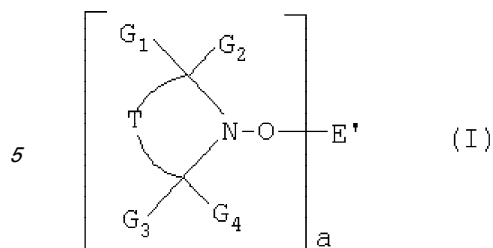
E-H (IV)

H-L-H (V)

50

в присутствии органического гидропероксида и каталитически эффективного количества меди или соединения меди.

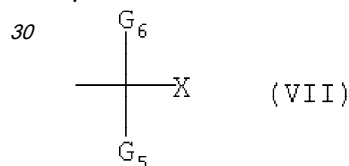
3. Способ по п.1, в котором соединение формулы А соответствует формуле I или II



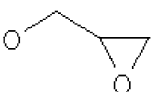
в которой

G_1 , G_2 , G_3 и G_4 каждый независимо друг от друга обозначает C_1 - C_{18} алкил;
 C_3 - C_{18} алкенил; C_1 - C_{18} алкинил; C_1 - C_{18} алкил, или C_3 - C_{18} алкенил или C_3 - C_{18} алкинил,
 замещенные ОН, атомом галогена или группой $-O-C(O)-R_5$; C_2 - C_{18} алкил, который
 прерывается по меньшей мере одним атомом О и/или группой NR_5 ; или
 обозначает C_3 - C_{12} циклоалкил или C_6 - C_{10} арил; или G_1 и G_2 и/или G_3 и G_4 совместно с
 соединительным углеродным атомом образуют C_3 - C_{12} циклоалкильный радикал;
 а обозначает 1 или 2;

когда а обозначает 1, E' обозначает Е, где Е обозначает C_1 - C_{36} алкил; C_2 - C_{18} алкенил;
 C_2 - C_{18} алкинил; C_5 - C_{18} циклоалкил; C_5 - C_{18} циклоалкенил; радикал насыщенного или
 ненасыщенного алифатического бициклического или трициклического углеводорода,
 содержащего от 7 до 12 углеродных атомов; C_2 - C_7 алкил или C_3 - C_7 алкенил, замещенные
 атомом галогена; C_7 - C_{15} аралкил или C_7 - C_{15} аралкил, замещенный C_1 - C_4 алкилом или
 фенилом; или E' обозначает радикал формулы (VII)



в которой X обозначает фенил, нафтил или дифенил, каждый из которых замещен 1, 2, 3
 или 4D и необязательно дополнительно замещен NO_2 , атомом галогена, аминогруппой,
 гидроксилем, цианогруппой, карбокси, C_1 - C_4 алкокси, C_1 - C_4 алкилтио, C_1 - C_4 алкиламино- или
 ди(C_1 - C_4 алкил)аминогруппой;

D обозначает группу , группу $C(O)-G_{13}$ или группу $C(O)-G_9-C(O)-G_{13}$; когда

а обозначает 2, E' обозначает L;

G_5 и G_6 каждый независимо друг от друга обозначает H или CH_3 ;

G_9 обозначает C_1 - C_{12} алкилен или прямую связь; G_{13} обозначает C_1 - C_{18} алкил;

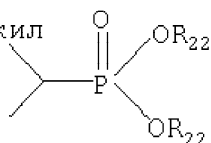
L обозначает алкилен, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, циклоалкилен,
 содержащий от 5 до 8 углеродных атомов, циклоалкенилен, содержащий от 5 до 8
 углеродных атомов, алкенилен, содержащий от 3 до 18 углеродных атомов, алкилен,
 содержащий от 1 до 12 углеродных атомов, замещенный фенилом или фенилом,
 замещенным алкилом, содержащим от 1 до 4 углеродных атомов;

T обозначает двухвалентный органический радикал, необходимый для дополнения
 формулы I с целью образования совместно с азотным атомом затрудненного амина и
 двумя четвертичными углеродными атомами, замещенными G_1 и G_2 или G_3 и G_4 , пяти
 или шестичленной кольцевой структуры;

T_1 обозначает атом водорода, галогена, NO_2 ,
 цианогруппу, $-(R_9)COOR_4$, $-(R_9)C(O)-R_7$, $-OR_8$, незамещенный C_1-C_{18} алкил, C_2-C_{18} алкенил,
 C_2-C_{18} алкинил, C_7-C_9 фенилалкил, C_3-C_{12} циклоалкил или C_2-C_{12} гетероциклоалкил;
 или T_1 обозначает C_1-C_{18} алкил, C_2-C_{18} алкенил, C_2-C_{18} алкинил, C_7-C_9 фенилалкил, C_3-C_{12}

5 циклоалкил или C_2-C_{12} гетероциклоалкил, которые замещены NO_2 , атомом галогена,
 гидроксилом, цианогруппой, карбокси, C_1-C_6 алканойлом или C_1-C_{12} алкокси; или фенил,
 нафтил, каждый из которых не замещен или
 замещен C_1-C_4 алкилом, C_1-C_4 алкокси, C_1-C_4 алкилтио, атомом галогена, цианогруппой,
 гидроксилом или карбокси; или T_1 обозначает остаток $-CH_2-O-R_{10}$, $-CH_2-NR_{18}-R_{10}$, $-C(=CH_2)-$
 10 R_{11} или $-C(=O)-R_{12}$;

T_2 обозначает третичный C_4-C_{18} алкил или фенил, который не замещен или замещен
 атомом галогена, OH , $COOR_{21}$ или $C(O)-R_{22}$; или T_2 обозначает C_5-C_{12} циклоалкил;
 C_5-C_{12} циклоалкил, который прерывается по меньшей мере одним O ; полициклический
 алкильный радикал, содержащий от 7 до 18 углеродных атомов, или тот же радикал,
 15 который прерывается по меньшей мере одним атомом O ; или T_2 обозначает $-C(G_1)(G_2)-T_1$;
 или группу



20 R_4 обозначает атом водорода, C_1-C_{18} алкил, фенил, щелочнометаллический катион или
 тетраалкиламмониевый катион;

R_5 обозначает атом водорода, C_1-C_{18} алкил или C_6-C_{10} арил;

R_7 обозначает атом водорода, C_1-C_{18} алкил или фенил;

R_8 обозначает атом водорода, C_1-C_{18} алкил или C_2-C_{18} гидроксиалкил;

25 R_9 обозначает C_1-C_{12} алкилен или прямую связь;

R_{10} обозначает атом водорода, формил, C_2-C_{18} алкилкарбонил,
 бензоил, C_1-C_{18} алкил, C_5-C_{12} циклоалкил, C_5-C_{12} циклоалкил, который прерывается O или
 NR_{18} , или обозначает бензил или фенил, который не замещен или замещен атомом
 галогена, OH , $COOR_{21}$ или $C(O)-R_{22}$;

30 R_{11} обозначает OH , C_1-C_{18} алкокси, бензилокси, $O-C(O)-(C_1-C_{18})$ алкил, $N(R_{18})_2$ или
 группу $C(O)R_{25}$; R_{12} обозначает OH , O (щелочной металл), C_1-C_{18} алкокси, бензилокси или
 $N(R_{18})_2$;

R_{18} обозначает C_1-C_{18} алкил или C_2-C_{18} гидроксиалкил;

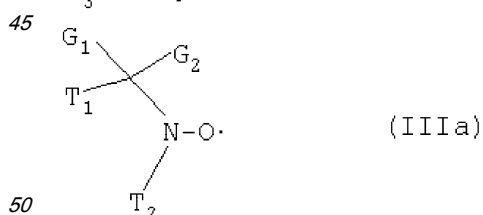
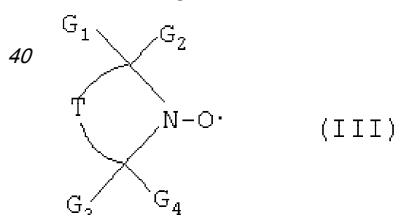
R_{21} обозначает атом водорода или щелочного металла или C_1-C_{18} алкил;

35 R_{22} обозначает C_1-C_{18} алкил;

R_{25} обозначает OH , C_1-C_{18} алкокси, бензилокси или $N(R_{18})_2$;

закрывающийся в том, что осуществляют реакцию затрудненного аминоксила формулы

III или IIIa



с соединением формулы IV или V

E-H (IV)

в присутствии органического гидропероксида и каталитически эффективного количества меди или соединения меди.

4. Способ по п.1, в котором органический гидропероксид, используемый в способе по настоящему изобретению, представляет собой пероксоспирт, содержащий от 3 до 18 углеродных атомов, преимущественно гидропероксид трет-бутила.

5. Способ по п.1, в котором на моль аминоксила формулы В используют от 1 до 100 молей соединения формулы IV или V, от 1 до 20 молей органического гидропероксида и от 0,001 ммоль до 0,5 моля медного катализатора.

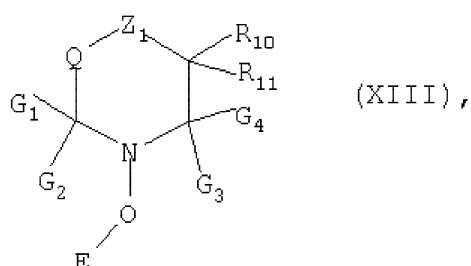
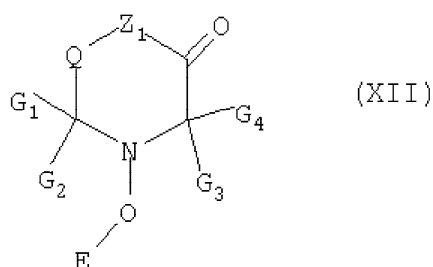
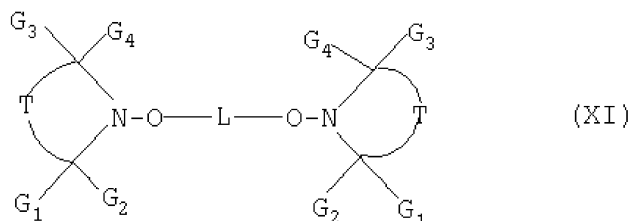
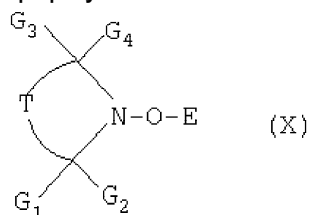
6. Способ по п.1, в котором соединение формулы IV или V используют в избытке и оно служит в качестве как реагента, так и растворителя для проведения реакции и/или в котором дополнительно применяют инертный органический или неорганический растворитель.

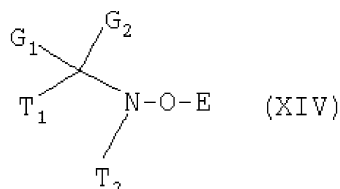
7. Способ по любому из пп.1-6, в котором реакцию проводят в присутствии межфазного катализатора.

8. Способ по п.1, в котором катализатор получают из неорганического соединения Cu(I) или Cu(II), растворенного в подходящем растворителе.

9. Способ по п.3, в котором в формулах I и III T обозначает органическую связывающую группу, содержащую от 2 до 500 углеродных атомов и от 0 до 200 гетероатомов, выбранных из атомов кислорода, фосфора, серы, кремния, галогена и азота в виде третичного азота, и образующую совместно с углеродными атомами, с которыми она непосредственно связана, и с азотным атомом необязательно замещенную, 5-, 6- или 7-членную циклическую кольцевую структуру.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором получаемый продукт отвечает одной из формул





в которой

G_1 , G_2 , G_3 и G_4 каждый независимо друг от друга обозначает C_1 - C_{18} алкил; C_3 - C_{18} алкенил; C_3 - C_{18} алкинил; C_1 - C_{18} алкил, C_3 - C_{18} алкенил или C_3 - C_{18} алкинил, замещенные OH, атомом галогена или группой $-O-C(O)-R_5$; C_2 - C_{18} алкил, который прерывается O; C_5 - C_{12} циклоалкил или фенил; или G_1 и G_2 и/или G_3 и G_4 совместно с соединительным углеродным атомом образуют C_5 - C_{12} циклоалкильный радикал;

Z_1 обозначает O или NR_8 ;

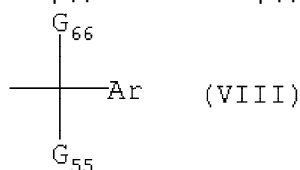
R_8 обозначает атом водорода, OH, C_1 - C_{18} алкил, C_3 - C_{18} алкенил, C_3 - C_{18} алкинил; C_1 - C_{18} алкил, C_3 - C_{18} алкенил или C_3 - C_{18} алкинил, которые замещены одним или несколькими OH, атомом галогена или группой $-O-C(O)-R_5$, C_2 - C_{18} алкил, который прерывается по меньшей мере одним атомом O и/или группой NR_5 , C_3 - C_{12} циклоалкилом или C_6 - C_{10} арилом, C_7 - C_9 фенилалкил, C_5 - C_{10} гетероарил, $-C(O)-C_1$ - C_{18} алкил, $-O-C_1$ - C_{18} алкил или $-COOC_1$ - C_{18} алкил;

Q обозначает прямую связь или двухвалентный радикал CR_9R_{10} , $CR_9R_{10}CR_{11}R_{12}$, $CR_9R_{10}CR_{11}R_{12}CR_{13}R_{14}$, $C(O)$ или $CR_9R_{10}C(O)$; R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} и R_{14} каждый независимо обозначает атом водорода, фенил или C_1 - C_{18} алкил;

T обозначает группу $CH_2-C(R_{24})(R_{25})-CH_2$, в которой R_{24} и R_{25} совместно обозначают $=O$ или каждый независимо обозначает H, OH или органический остаток, характеризующуюся тем, что эта соединительная группа T в общей сложности содержит от 2 до 500 углеродных атомов и необязательно от 1 до 200 гетероатомов, выбранных из атомов кислорода, фосфора, серы, кремния, галогена и третичного атома азота.

11. Способ получения соединения формулы (I) по п.3, где в формулах (I) G_1 , G_2 , G_3 и G_4 каждый независимо друг от друга обозначает метил, этил, фенил или $COOR_4$;

E обозначает радикал, присоединенный посредством центрального углеродного атома, образованный из C_7 - C_{11} фенилалкана или C_6 - C_{12} пиридилалкана; или C_5 - C_{12} циклоалкан; или C_5 - C_{12} циклоалкен; или оксациклогексан или оксациклогексен; или C_3 - C_8 алкен; или C_3 - C_8 алкен, замещенный фенокси; или бензольный радикал, который замещен C_1 - C_4 алкилом и дополнительным заместителем, выбранным из C_1 - C_4 алкокси, глицидила или глицидилокси; или E обозначает радикал формулы (VIII)



в которой Ar обозначает C_6 - C_{10} арил или C_5 - C_9 гетероарил;

G_{14} обозначает C_1 - C_4 алкил или ацильный радикал алифатической карбоновой кислоты, содержащей от 2 до 4 углеродных атомов, или бензоил;

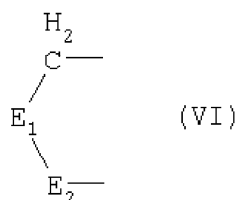
G_{55} обозначает H, CH_3 или фенил;

G_{66} обозначает $-CN$ или группу формулы $-COOR_4$ или $-CH_2-O-G_{14}$;

R_4 обозначает водородный атом или C_1 - C_8 алкил;

L обозначает радикал, присоединенный посредством центрального углеродного атома, образованный из пропана, бутана, пентана, 2,2-диметилпропана, ксилола;

T обозначает фенилен или органическую связывающую группу формулы



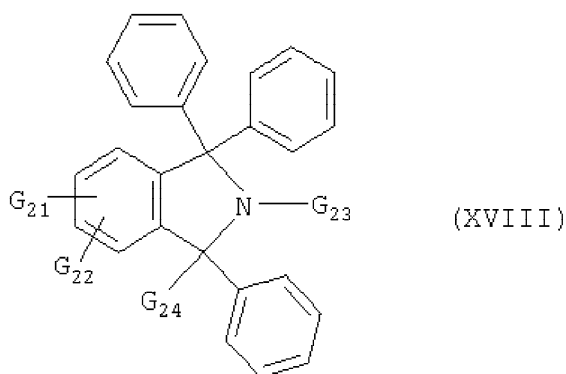
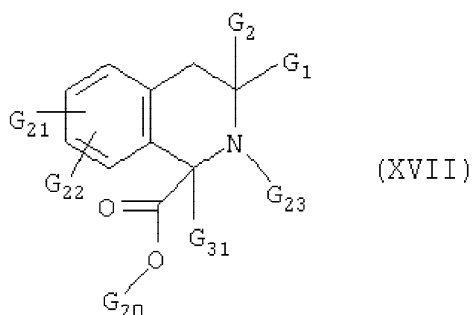
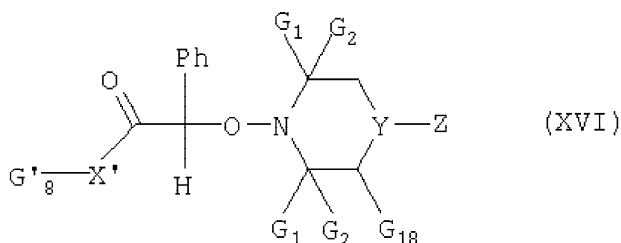
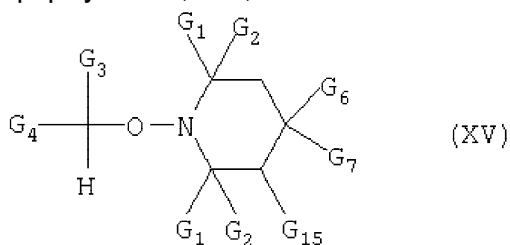
в которой E_2 обозначает $-\text{CO}-$ или $-(\text{CH}_2)_b-$, тогда как b обозначает 0, 1 или 2;

E_1 обозначает углеродный атом, несущий два остатка R_{24} и R_{25} , или обозначает $>\text{N}-R_{25}$; или обозначает атом кислорода, а каждый из R_{24} и R_{25} обозначает водородный атом или органический остаток, характеризующийся тем, что соединительная группа T в общей сложности содержит от 2 до 500 углеродных атомов и образует совместно с углеродными атомами, с которыми она непосредственно связана, и с азотным атомом замещенную 5-, 6- или 7-членную циклическую кольцевую структуру, или в которой R_{24} и R_{25} совместно образуют $=\text{O}$, или в которой R_{24} обозначает водородный атом,

а R_{25} обозначает водородный атом или гидроксил;

или E_1 и E_2 совместно обозначают 1,2-фенилен.

12. Стерически затрудненные амины, выбранные из группы, содержащей соединения формулы XV, XVI, XVII или XVIII



в которой

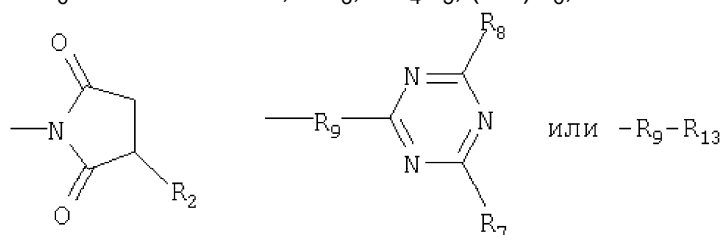
G_1 , G_2 и G_{31} каждый независимо обозначает метил или этил;

G_3 обозначает C_2 - C_8 алкенил; C_2 - C_8 алкенил, замещенный фенилом, C_1 - C_4 алкилфенилом, циклогексил, C_1 - C_4 алкилциклогексил или $COX'G_8$; или G_3 обозначает OG_{10} ; или обозначает связанный с углеродным атомом 5- или 6-членный незамещенный или алкилзамещенный гетероциклический остаток, содержащий в общей сложности от 3 до 12 углеродных атомов, гетероатомы которого выбирают из атомов азота и кислорода;

G_4 имеет такие же значения, как указанные для G_3 , или обозначает C_1 - C_{18} алкил при условии, что G_4 не обозначает метил, когда G_3 обозначает C_2 алкенил;

или G_3 и G_4 совместно с углеродным атомом, с которым они связаны, образуют остаток Ph-CH-CN или образуют связанный с углеродным атомом 5- или 6-членный незамещенный или алкилзамещенный ненасыщенный гетероциклический остаток, содержащий в общей сложности от 3 до 12 углеродных атомов, гетероатомы которого выбирают из атомов азота и кислорода;

G_6 обозначает OH; OR_3 ; NR_4R_5 ; $(CO)R_6$; или обозначает радикал формулы



G_7 обозначает H;

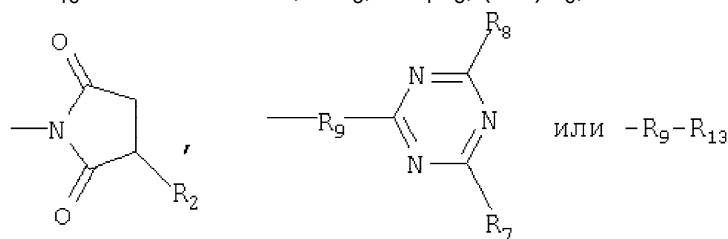
или G_6 и G_7 совместно обозначают =O или остаток формулы $-O-CH_2-C(R_1)(R_2)-(CH_2)_m-O-$;

G_8 обозначает водородный атом или C_1 - C_8 алкил, или C_2 - C_8 гидроксиалкил;

G'_8 обозначает водородный атом или C_1 - C_8 алкил, или C_2 - C_8 гидроксиалкил, или C_2 - C_8 алкенил; G_{10} обозначает C_1 - C_{18} алкил; C_1 - C_{18} алкил, замещенный фенилом или C_1 - C_{12} алкилом, C_1 - C_{12} алкокси и/или OH-замещенным фенилом; фенил; фенил, замещенный C_1 - C_{12} алкилом, C_1 - C_{12} алкокси или OH; или обозначает связанный с углеродным атомом 5- или 6-членный незамещенный или алкилзамещенный гетероциклический остаток, содержащий от 3 до 12 углеродных атомов, гетероатомы которого выбирают из атомов азота и кислорода;

G_{15} обозначает H или метил;

G_{16} обозначает OH; OR_3 ; NR_4R_5 ; $(CO)R_6$; или обозначает радикал формулы



G_{17} обозначает H;

или G_{16} и G_{17} совместно обозначают =O или остаток формулы $-O-CH_2-C(R_1)(R_2)-(CH_2)_m-O-$;

G_{18} обозначает H или метил, или =O;

G_{20} обозначает H, C_1 - C_{18} алкил или C_5 - C_{12} циклоалкил;

G_{21} и G_{22} каждый независимо обозначает атом водорода или галогена, C_1 - C_{12} алкил или C_1 - C_{12} алкокси;

G_{23} обозначает оксил, OH или OE, где E имеет такие же значения, как указанные в п. 1 формулы изобретения;

G_{24} обозначает метил, этил или фенил.

Ph обозначает фенил или фенил, замещенный C_1 - C_4 алкилом, C_1 - C_4 алкокси, атомом галогена и/или нитрогруппой; m обозначает 0 или 1;

R_1 обозначает атом водорода, C_1 - C_4 алкил, гидроксил или гидроксиметил;

R_2 обозначает атом водорода, алкил, содержащий от 1 до 12 углеродных атомов, или

алкенил, содержащий от 2 до 12 углеродных атомов;

R_3 обозначает алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, алкоксикарбонилалкиленкарбонил, содержащий от 4 до 18 углеродных атомов, алкенил, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, глицидил, 2,3-дигидроксипропил, 2-гидрокси
5 или 2-(гидроксиметил)замещенный алкил, содержащий от 3 до 12 углеродных атомов, причем этот алкил прерывается атомом кислорода, ацильный радикал алифатической или ненасыщенной алифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 2 до 18 углеродных атомов, ацильный радикал циклоалифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 7 до 12 углеродных атомов, или ацильный радикал
10 ароматической кислоты, содержащей от 7 до 15 углеродных атомов;

R_4 обозначает атом водорода, алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, или ацил, содержащий от 2 до 6 углеродных атомов;

R_5 обозначает атом водорода, алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, ацильный радикал алифатической или ненасыщенной алифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 2 до 18 углеродных атомов, ацильный радикал циклоалифатической карбоновой или карбаминовой кислоты, содержащей от 7 до 12 углеродных атомов, ацильный радикал ароматической карбоновой кислоты, содержащей от 7 до 15 углеродных атомов, или R_4 и R_5 совместно обозначают $-(CH_2)_5CO-$, фталоил или
15 двухвалентный ацильный радикал малеиновой кислоты;

R_6 обозначает алкоксирадикал, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, алкенилоксирадикал, содержащий от 2 до 18 углеродных атомов, -NH-алкил, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, или -N(алкил) $_2$, содержащий от 2 до 36 углеродных атомов;

R_7 и R_8 каждый независимо обозначает атом хлора, алкоксирадикал, содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, аминогруппу, замещенную 2-гидроксиэтилом, -NH(алкил),
25 содержащий от 1 до 18 углеродных атомов, или -N(алкил) $_2$, содержащий от 2 до 36 углеродных атомов;

R_9 обозначает атом кислорода или R_9 обозначает атом азота, замещенный водородным атомом или алкилом, содержащим от 1 до 12 углеродных атомов;

R_{13} обозначает силил или силилосигруппу, три раза независимо замещенную атомом водорода, фенилом, алкилом, содержащим от 1 до 4 углеродных атомов, или алкоксирадикалом, содержащим от 1 до 4 углеродных атомов;

R_{30} обозначает H, C_1 - C_{18} алкил, C_5 - C_{12} циклоалкил, C_3 - C_{18} алкоксиалкил;

X' обозначает O или NG_8 ;

Y-Z обозначает $>C(G_{17})G_{16}$ или O, или $>N-R_{30}$.

35 13. Композиция, включающая

А) органический материал, который чувствителен к окислительной, термической и/или актиничной деструкции, и

Б) в качестве стабилизатора по меньшей мере одно соединение формулы XV, XVI, XVII и/или XVIII по п.12.

40 14. Способная полимеризоваться композиция, включающая

а) по меньшей мере один этилено-ненасыщенный мономер или олигомер и

б) в качестве регулятора полимеризации по меньшей мере одно соединение формулы XV, XVI, XVII и/или XVIII по п.12.

15. Композиция по п.14, этилено-ненасыщенный мономер или олигомер которой
45 выбирают из ряда, включающего этилен, пропилен, н-бутилен, изо-бутилен, стирол, замещенный стирол, сопряженные диены, акролеин, винилацетат, винилпирролидон, винилимидазол, малеиновый ангидрид, (алкил)акриловые ангидриды, соли (алкил)акриловых кислот, (алкил)акриловые эфиры, (мет)акрилонитрилы, (алкил)акриламиды, винилгалогениды и винилиденгалогениды.

50