



(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **199 49 352.9**
(22) Anmelddetag: **13.10.1999**
(43) Offenlegungstag: **20.04.2000**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **28.05.2015**

(51) Int Cl.: **C07D 241/52 (2006.01)**
C07D 265/32 (2006.01)
C07D 243/08 (2006.01)
C07D 233/32 (2006.01)
C07D 295/24 (2006.01)
C07D 241/04 (2006.01)
C07D 413/12 (2006.01)
C07D 407/12 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität: 98 81 1030.0	16.10.1998	EP
(73) Patentinhaber: Ciba Holding Inc., Basel, CH		
(74) Vertreter: Maiwald Patentanwaltsgesellschaft mbH, 80335 München, DE		
(72) Erfinder: Nesvadba, Peter, Marly, CH; Kramer, Andreas, Düdingen, CH; Zink, Marie-Odile, Mülhausen/Mulhouse, FR		

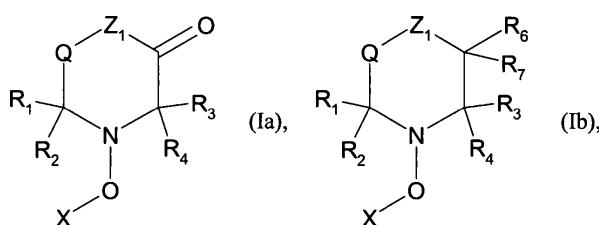
(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE 199 03 870 A1
DE 199 24 984 A1
WO 99/ 46 261 A1

A. Khalaj, R.D. Bazaz, M. Shekarchi: In Monatshefte für Chemie 128(1997)395-398
Khalaj, A., Bazaz, R.D., Shekarchi, M.: Synthesis of Novel Imidazolidinones. In: Monatshefte für Chemie, 128, 1997, 395-398.

(54) Bezeichnung: **Heterocyclische Alkoxyamine als Regulatoren in gesteuerten radikalischen Polymerisationsverfahren**

(57) Hauptanspruch: Polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend
a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer, und
b) eine Verbindung der Formel (Ia) oder (Ib)



mit der Maßgabe, daß wenn Q in Formel (Ia) -CH₂- oder CO darstellt, mindestens einer der Reste von R₁, R₂, R₃ oder R₄ sich von Methyl unterscheidet;

R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₃-Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert ist, darstellen; oder R₁ und R₂ und/oder R₃ und R₄ zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C₅-C₆-Cycloalkylrest bilden;
R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt;
R₆ und R₇ unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;
Z₁ O oder NR₈ darstellt;
Q einen zweiwertigen Rest CH₂, CH₂CH₂, CH₂-CH₂-CH₂, C(O), CH₂C(O) oder CH₂-CH-CH₃ darstellt;
R₈ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt; und
X aus der Gruppe, bestehend aus CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (CH₃)₂CCN, CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, ausgewählt ist.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft heterocyclische Alkoxyamin-Verbindungen, eine polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer und b) eine heterocyclische Alkoxyamin-Verbindung. Weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung sind ein Verfahren zum Polymerisieren ethylenisch ungesättigter Monomere und die Verwendung von heterocyclischen Alkoxyamin-Verbindungen zur gesteuerten Polymerisation. Die als Zwischenprodukte dienenden N-Oxyl-Derivate, eine Zusammensetzung der N-Oxyl-Derivate mit ethylenisch ungesättigten Monomeren und einem Radikalstarter sowie ein Polymerisationsverfahren sind ebenfalls Gegenstände der vorliegenden Erfindung. Weitere Gegenstände der Erfindung sind neue Amin-Vorstufen und ein neues Verfahren zur Herstellung von heterocyclischen 5-Ring-Aminen.

[0002] Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen polymere Harzprodukte mit geringer Polydispersität bereit. Das Polymerisationsverfahren verläuft mit höherer Monomer-zu-Polymer-Umsatzausbeute. Insbesondere betrifft die Erfindung stabile durch freie Radikale vermittelte Polymerisationsverfahren, die Homopolymere, statistische Copolymere, Block-Copolymere, Multiblock-Copolymere, Ppropf-Copolymere und dergleichen, bei höheren Polymerisationsgeschwindigkeiten und höheren Monomer-zu-Polymer-Umsätzen bereitstellen.

[0003] Durch radikalische Polymerisationsverfahren hergestellte Polymere oder Copolymere besitzen an sich breite Molekulargewichtsverteilungen oder Polydispersitäten, die im allgemeinen höher als etwa vier sind. Ein Grund dafür besteht darin, daß die meisten Radikalstarter relativ lange Halbwertszeiten im Bereich von einigen Minuten bis vielen Stunden aufweisen und somit die Polymerketten nicht alle gleichzeitig gestartet werden und die Starter wachsende Ketten mit verschiedenen Längen bei beliebiger Zeit während des Polymerisationsverfahrens bereitstellen. Ein weiterer Grund besteht darin, daß die sich fortpflanzenden Ketten bei einem Radikalverfahren durch die als Kombination und Disproportionierung bekannten Vorgänge miteinander reagieren können, wobei diese beiden Vorgänge irreversibele Kettenbeendigungsvorgänge sind. Dadurch werden die Ketten während des Reaktionsverfahrens mit variierenden Längen zu unterschiedlichen Zeiten beendet, was zu Harzen aus Polymerketten, welche in der Länge von sehr klein bis sehr groß variieren, führt, die somit breite Polydispersitäten aufweisen. Wenn ein radikalisches Polymerisationsverfahren zur Herstellung enger Molekulargewichtsverteilungen verwendet werden soll, dann müssen alle Polymerketten etwa gleichzeitig gestartet werden und die Beendigung der wachsenden Polymerketten durch Kombinations- oder durch Disproportionierungsvorgänge muß vermieden werden.

[0004] Übliche radikalische Polymerisationsreaktionsverfahren werfen verschiedene wesentliche Probleme auf, wie Schwierigkeiten beim Vorherbestimmen oder Steuern des Molekulargewichts, der Polydispersität und der Modalität der erhaltenen Polymere. Des weiteren sind bekannte radikalische Masse-Polymerisationsverfahren schwierig zu steuern, weil die Polymerisationsreaktion stark exotherm ist und eine wirksame Wärmeentfernung des hoch viskosen Polymers meist unmöglich ist. Die exotherme Natur der bekannten radikalischen Polymerisationsverfahren schränkt häufig die Konzentration der Reaktanten oder die Reaktorgröße nach der Übertragung auf einen größeren Maßstab stark ein.

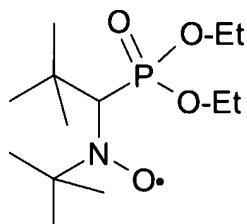
[0005] Aufgrund der vorstehend erwähnten unkontrollierbaren Polymerisationsreaktionen ist bei üblichen radikalischen Polymerisationsverfahren auch Gelbildung möglich und verursacht breite Molekulargewichtsverteilungen und/oder Schwierigkeiten während des Filtrierens, Trocknens und Handhabens des Harzproduktes.

[0006] US-A-4 581 429 Solomon et al., herausgegeben am 8. April 1986, offenbart ein radikalisches Polymerisationsverfahren, das das Wachstum der Polymerketten zur Erzeugung kurzer Ketten oder oligomerer Homopolymere und Copolymere, einschließlich Block- und Ppropfcopolymere, steuert. Das Verfahren wendet einen Starter der Formel (zum Teil) $R'R''N-O-X$ an, worin X eine freie radikalische Spezies darstellt, die ungesättigte Monomere polymerisieren kann. Die Reaktionen weisen im allgemeinen geringe Umsatzraten auf. Besonders erwähnte radikalische Gruppen $R'R''N-O\cdot$ sind abgeleitet von 1,1,3,3-Tetraethylisoindolin, 1,1,3,3-Tetrapropylisoindolin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin oder Di-t-butylamin. Jedoch erfüllen die vorgeschlagenen Verbindungen nicht alle Erfordernisse. Besonders die Polymerisation von Acrylaten verläuft nicht schnell genug und/oder der Monomer-zu-Polymer-Umsatz ist nicht so hoch wie erwünscht.

[0007] WO 98/13392 beschreibt offenkettige Alkoxyamin-Verbindungen, die ein symmetrisches Substitutionsmuster aufweisen und von NO-Gas oder von Nitroso-Verbindungen abgeleitet sind.

[0008] EP-A-735 052 offenbart ein Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Polymere mit engen Polydispersitäten durch freie Radikale gestartete Polymerisation, das Zugeben eines Radikalstarters und eines stabilen freien radikalischen Mittels zu der Monomer-Verbindung umfaßt.

[0009] WO 96/24620 beschreibt ein Polymerisationsverfahren, bei dem sehr spezielle Radikalverbindungen verwendet werden, wie beispielsweise



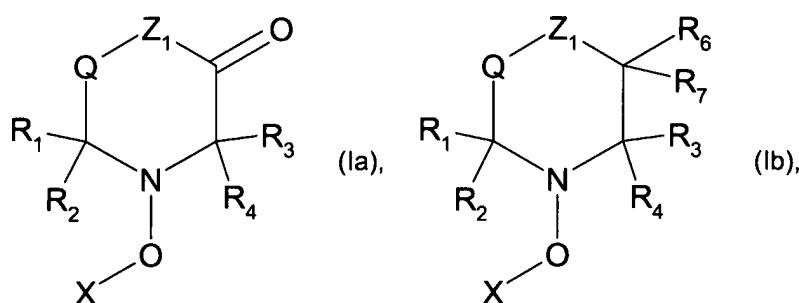
WO 98/30601 offenbart spezielle Nitroxyle, die auf Imidazolidinonen basieren. Nitroxylether werden generisch erwähnt, jedoch nicht speziell offenbart.

[0010] WO 98/44008 offenbart spezielle Nitroxyle, die auf Morpholinonen, Piperazinonen und Piperazindionen basieren. Die Nitroxylether werden auch generisch erwähnt, jedoch nicht speziell offenbart.

[0011] Abgesehen von den vorstehend erwähnten Versuchen zur Verbesserung der Steuerung von radikalischen Polymerisationsreaktionen, gibt es noch einen Bedarf für neue Polymerisationsregulatoren, die hoch reaktiv sind und eine gleich gute oder bessere Steuerung des Molekulargewichts des Polymers ergeben.

[0012] Überraschenderweise wurde gefunden, daß insbesondere 5- und 6-gliedrige heterocyclische Alkoxyamine oder deren Nitroxylvorstufen, die eine hohe sterische Hinderung in α -Position zu der Alkoxyamingruppe aufweisen, zu Regulatoren/Startern führen, die Polymerisation sehr wirksam und schnell bei höheren Temperaturen erlauben, jedoch auch bei relativ niedrigen Temperaturen, wie beispielsweise 100°C, arbeiten. Die höhere sterische Hinderung kann durch mindestens einen höheren Alkylsubstituenten als Methyl in α -Position zu der Alkoxyamingruppe eingeführt werden. In vielen Fällen kann auch höhere Hinderung als durch zwei, drei oder vier höhere Alkylgruppen vorteilhaft sein. Die höhere sterische Hinderung kann auch für 7- und 8-gliedrige heterocyclische Alkoxyamine oder deren Nitroxyl-Vorstufen vorteilhaft sein.

[0013] Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend
 a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer, und
 b) eine Verbindung der Formel (Ia) oder (Ib)



worin mit der Maßgabe, daß wenn Q in Formel (Ia) -CH₂- oder CO darstellt, mindestens einer der Reste von R₁, R₂, R₃ oder R₄ sich von Methyl unterscheidet;

R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₃-Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert ist, darstellen; oder R₁ und R₂ und/oder R₃ und R₄ zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C₅-C₆-Cycloalkylrest bilden;

R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt;

R₆ und R₇ unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

Z₁ O oder NR₈ darstellt;

Q einen zweiwertigen Rest CH₂, CH₂CH₂, CH₂-CH₂-CH₂, C(O), CH₂C(O) oder CH₂-CH-CH₃ darstellt;

R₈ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt; und

X aus der Gruppe, bestehend aus CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (CH₃)₂CCN, CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, ausgewählt ist.

[0014] Die Alkylreste in den verschiedenen Substituenten können linear oder verzweigt sein. Beispiele für Alkyl, das 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, 2-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, 2-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl.

[0015] Beispiele für Hydroxy-substituiertes Alkyl sind Hydroxypropyl, Hydroxybutyl oder Hydroxyhexyl.

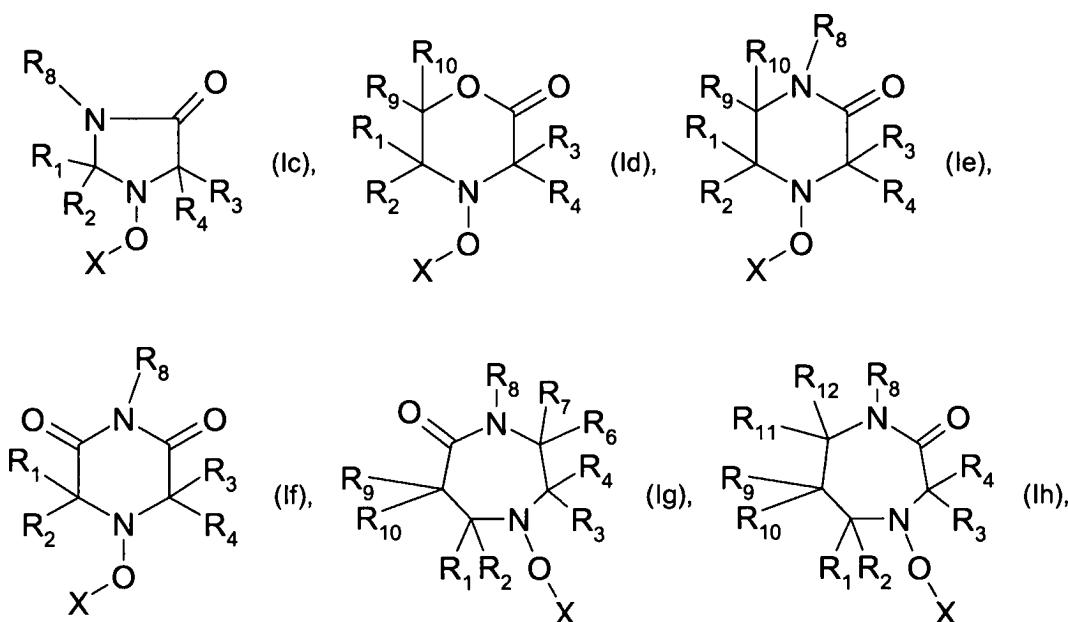
[0016] C₃-C₁₂-Cycloalkyl ist im allgemeinen Cyclopropyl, Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl oder Trimethylcyclohexyl.

[0017] Eine weitere bevorzugte Zusammensetzung ist jene, worin in Formel (Ia) und (Ib) mindestens zwei der Reste von R₁, R₂, R₃ und R₄ Ethyl, Propyl oder Butyl darstellen und die übrigen Reste Methyl darstellen.

[0018] Eine weitere bevorzugte Untergruppe ist jene, worin mindestens drei Reste von R₁, R₂, R₃ und R₄ Ethyl, Propyl oder Butyl darstellen.

[0019] Die anderen Substituenten sind wie vorstehend definiert, einschließlich deren Bevorzugungen.

[0020] Besonders bevorzugt ist eine Zusammensetzung, worin die Verbindung die Formel (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig) oder (Ih) aufweist



worin R₁ bis R₁₂ und X die wie vorstehend definierte Bedeutung, einschließlich ihrer Bevorzugungen, aufweist, R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₃-Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert ist, darstellen, oder R₁ und R₂ und/oder R₃ und R₄ zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C₅-C₆-Cycloalkylrest bilden;

R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt;

R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

R₈ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt;

R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ unabhängig Wasserstoff oder C₁-Alkyl darstellen; und

X aus der Gruppe, bestehend aus CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (CH₃)₂CCN, CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, ausgewählt ist.

[0021] Innerhalb der vorstehenden Untergruppe sind die Verbindungen der Formel (Id), (Ie), (Ig) oder (Ih) besonders bevorzugt.

[0022] Bevorzugter sind jene, worin die Verbindung die Formel (Ie) aufweist;

R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₃-Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert ist, darstellen;

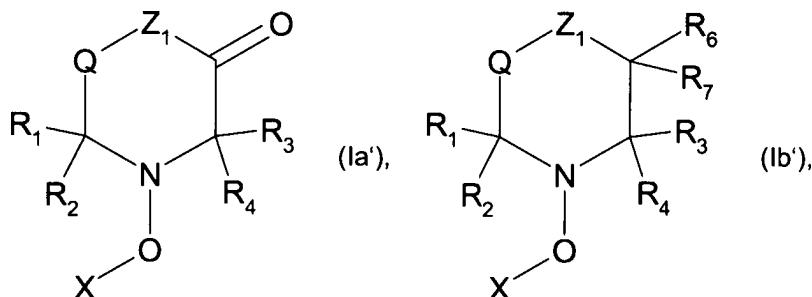
R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt;

R₈ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt;

R_9 und R_{10} Wasserstoff darstellen; und
 X aus der Gruppe, bestehend aus CH_2 -Phenyl, CH_3CH -Phenyl, $(CH_3)_2C$ -Phenyl, $(CH_3)_2CCN$, $CH_2CH=CH_2$,
 $CH_3CH-CH=CH_2$, ausgewählt ist.

[0023] Des Weiteren ist hierin eine polymerisierbare Zusammensetzung beschrieben, umfassend

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer, und
 b) eine Verbindung der Formel (la') oder (lb')



worin

R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl; C₃-C₁₈-Alkenyl; C₃-C₁₈-Alkinyl; C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Alkenyl, C₃-C₁₈-Alkinyl, die mit OH, Halogen oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert sind; C₂-C₁₈-Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom und/oder eine NR₅-Gruppe unterbrochen ist; C₃-C₁₂-Cycloalkyl oder C₆-C₁₀-Aryl darstellen oder R₁ und R₂ und/oder R₃ und R₄ zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C₂-C₁₂-Cycloalkylrest bilden;

mit der Maßgabe, daß wenn Q in Formel (Ia) eine direkte Bindung, $-\text{CH}_2-$ oder CO darstellt, mindestens einer der Reste von R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 sich von Methyl unterscheidet:

R₅, R₆ und R₇ unabhängig Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl oder C₆-C₁₀-Aryl darstellen;

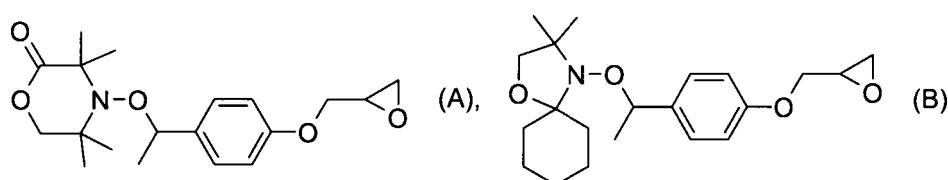
X₅, X₆ und X₇ unabhängig Wasserstoff, C₁-C₁₈ Alky, oder C₆-C₁₀ Ary darstellen; X eine Gruppe mit mindestens einem Kohlenstoffatom wiedergibt und derart ist, daß das freie Radikal X[•] abgeleitet von X, eine Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren starten kann:

λ , abgeleitet von λ , ein $Z_1\Omega$ oder NR , darstellt:

Σ_1 -C oder NR_5 darstellt;
 R_8 Wasserstoff; OH; $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl; $C_3\text{-}C_{18}$ -Alkenyl; $C_3\text{-}C_{18}$ -Alkinyl; $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl, $C_3\text{-}C_{18}$ -Alkenyl, $C_3\text{-}C_{18}$ -Alkinyl, die mit einem oder mehreren OH, Halogen oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert sind; $C_2\text{-}C_{18}$ -Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom und/oder eine NR_5 -Gruppe unterbrochen ist; $C_3\text{-}C_{12}$ -Cycloalkyl oder $C_6\text{-}C_{10}$ -Aryl; $C_7\text{-}C_9$ Phenylalkyl; $C_5\text{-}C_{10}$ Heteroaryl; -C(O)-C₁-C₁₈-Alkyl; -O-C₁-C₁₈-Alkyl oder -COOC₁-C₁₈-Alkyl darstellt;

C_{18} -Alkyl darstellen,
Q eine direkte Bindung oder einen zweiwertigen Rest CR_9R_{10} , $CR_9R_{10}-CR_{11}R_{12}$, $CR_9R_{10}CR_{11}R_{12}CR_{13}R_{14}$,
 $C(O)$ oder $CR_9R_{10}C(O)$, worin R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} und R_{14} unabhängig Wasserstoff, Phenyl oder C_1-C_{18} -Alkyl darstellen, bedeutet:

Alkyl darstellen, bedeutet, mit der Maßgabe, daß die Verbindungen (A) und (B)



ausgeschlossen sind.

[0024] Halogen ist F, Cl, Br oder I, vorzugsweise Cl oder Br.

[0025] Die Alkylreste in den verschiedenen Substituenten können linear oder verzweigt sein. Beispiele für Alkyl, das 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, 2-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, 2-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl.

[0026] Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen ist ein linearer oder verzweigter Rest, wie beispielsweise Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobut enyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-but enyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, Isododecenyl, Oleyl, n-2-Octadecenyl oder n-4-Octadecenyl. Bevorzugt ist Alkenyl mit 3 bis 12, besonders bevorzugt mit 3 bis 6, Kohlenstoffatomen.

[0027] Alkinyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen ist ein linearer oder verzweigter Rest, wie beispielsweise Propinyl (-CH₂-C≡CH), 2-Butinyl, 3-Butinyl, n-2-Octinyl, oder n-2-Octadecinyl. Bevorzugt ist Alkinyl mit 3 bis 12, besonders bevorzugt mit 3 bis 6, Kohlenstoffatomen.

[0028] Beispiele für Hydroxy-substituiertes Alkyl sind Hydroxypropyl, Hydroxybutyl oder Hydroxyhexyl.

[0029] Beispiele für Halogen-substituiertes Alkyl sind Dichlorpropyl, Monobrombutyl oder Trichlorhexyl.

[0030] Durch mindestens ein O-Atom unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl ist beispielsweise -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-O-CH₃ oder -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃. Es ist vorzugsweise von Polyethylenglycol abgeleitet. Eine allgemeine Beschreibung ist -((CH₂)_a-O)_b-H/CH₃, worin a eine Zahl von 1 bis 6 ist und b eine Zahl von 2 bis 10 ist.

[0031] Durch mindestens eine Gruppe NR₅ unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl kann im allgemeinen als -((CH₂)_a-NR₅)_b-H/CH₃, worin a, b und R₅ wie vorstehend definiert sind, beschrieben werden.

[0032] C₃-C₁₂-Cycloalkyl ist im allgemeinen Cyclopropyl, Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl oder Trimethylcyclohexyl.

[0033] C₆-C₁₀-Aryl ist beispielsweise Phenyl oder Naphthyl, jedoch werden auch C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenyl, C₁-C₄-Alkoxy-substituiertes Phenyl, mit Hydroxy, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl umfaßt. Beispiele für Alkyl-substituiertes Phenyl sind Ethylbenzol, Toluol, Xylool und die Isomeren davon, Mesitylen oder Isopropylbenzol. Halogen-substituiertes Phenyl ist beispielsweise Dichlorbenzol oder Bromtoluol.

[0034] Die C₁-C₄-Alkoxy-Substituenten sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy und deren entsprechende Isomeren.

[0035] C₇-C₉-Phenylalkyl ist Benzyl, Phenylethyl oder Phenylpropyl.

[0036] C₅-C₁₀-Heteroaryl ist beispielsweise Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, 2,4-Dimethylpyrrol, 1-Methylpyrrol, Thiophen, Furan, Furfural, Indol, Cumaron, Oxazol, Thiazol, Isoxazol, Isothiazol, Triazol, Pyridin, α-Picolin, Pyridazin, Pyrazin oder Pyrimidin.

[0037] Bevorzugt ist eine Zusammensetzung, worin in Formel (Ia') und (Ib') R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH, Halogen oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert ist; C₂-C₁₂-Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom und/oder eine NR₅-Gruppe unterbrochen ist; C₅-C₆-Cycloalkyl oder C₆-C₁₀-Aryl darstellen oder R₁ und R₂ und/oder R₃ und R₄ zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C₅-C₆-Cycloalkylrest bilden.

[0038] Bevorzugter ist eine Zusammensetzung, worin in Formel (Ia') und (Ib') R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert ist; darstellen oder R₁ und R₂ und/oder R₃ und R₄ zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C₅-C₆-Cycloalkylrest bilden; und

R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt.

[0039] Bevorzugt sind in Formel (Ia') und (Ib') R₆ und R₇ unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

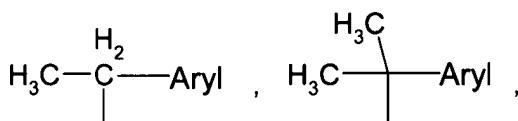
[0040] Bevorzugt ist in Formel (Ia') und (Ib') R₈ Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; C₁-C₁₈-Alkyl, das mit OH substituiert ist; oder C₇-C₉-Phenylalkyl.

[0041] Bevorzugter ist in Formel (Ia') und (Ib') R₈ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkyl, das mit OH substituiert ist; Phenyl oder Benzyl.

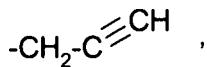
[0042] Bevorzugt ist eine Zusammensetzung, worin in Formel (Ia') und (Ib') R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ unabhängig Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellen.

[0043] Bevorzugt ist eine Zusammensetzung, worin in Formel (Ia') und (Ib') Q eine direkte Bindung oder einen zweiwertigen Rest CH₂, CH₂-CH₂, CH₂-CH₂-CH₂, C(O) oder CH₂C(O), CH₂-CH-CH₃, CH₂-CH-Phenyl, Phenyl-CH-CH₂-CH-Phenyl, Phenyl-CH-CH₂-CH-CH₃, CH₂-CH(CH₃)₃-CH₂, C(CH₃)₂-CH₂-CH-Phenyl oder C(CH₃)₂-CH₂-CH-CH₃ darstellt.

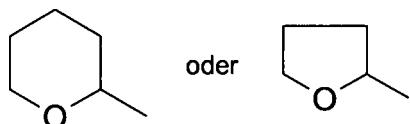
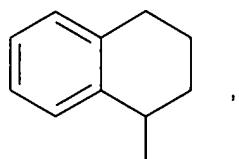
[0044] Vorzugsweise ist in Formel ((Ia') und (Ib')) X ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus $-\text{CH}(-\text{Aryl})_2$, $-\text{CH}_2\text{-Aryl}$,



$(\text{C}_5\text{-}\text{C}_6\text{-Cycloalkyl})_2\text{CCN}$, $\text{C}_5\text{-}\text{C}_6\text{-Cycloalkyliden-CCN}$, $(\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}\text{-Alkyl})_2\text{CCN}$, $-\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$, $(\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}\text{-Alkyl-}\text{CR}_{30}\text{-C(O)-C}_6\text{-C}_{10}\text{-aryl})$, $(\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}\text{-Alkyl-}\text{CR}_{30}\text{-C(O)-C}_1\text{-C}_{12}\text{-alkoxy})$, $(\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}\text{-Alkyl-}\text{CR}_{30}\text{-C(O)-phenoxy})$, $(\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}\text{-Alkyl-}\text{CR}_{30}\text{-C(O)-N-di(C}_1\text{-C}_{12}\text{)alkyl})$, $(\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}\text{-Alkyl-}\text{CR}_{30}\text{-CO-NH(C}_1\text{-C}_{12}\text{-alkyl)})$, $(\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}\text{-Alkyl-}\text{CR}_{30}\text{-CO-NH}_2)$, $-\text{CH}_2\text{CH=CH-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH=CH-Aryl}$,



$-\text{O-C(O)-C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, $-\text{O-C(O)-(C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl)}$, $(\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}\text{-Alkyl-}\text{CR}_{30}\text{-CN})$,



darstellt, worin R_{30} Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}\text{-Alkyl}$ darstellt; und die Arylgruppen Phenyl oder Naphthyl, die unsubstituiert oder mit $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}\text{-Alkyl}$, Halogen, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}\text{-Alkylcarbonyl}$, Glycidyloxy, OH, $-\text{COOH}$ oder $-\text{COOC}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$ substituiert sind, darstellen. Aryl ist vorzugsweise Phenyl, das unsubstituiert oder wie vorstehend beschrieben substituiert ist.

[0045] Bevorzugter ist eine Zusammensetzung, worin in Formel (Ia') und (Ib') X aus der Gruppe, bestehend aus $-\text{CH}_2\text{-Phenyl}$, $\text{CH}_3\text{CH-Phenyl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C-Phenyl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$, $-\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH-CH=CH}_2$ und OC(O)-Phenyl , ausgewählt ist.

[0046] Eine bevorzugte Untergruppe von Verbindungen sind jene der Formel (Ia') und (Ib'), worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-}\text{C}_3\text{-Alkyl}$, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe $-\text{O-C(O)-R}_5$ substituiert ist, darstellen; oder R_1 und R_2 und/oder R_3 und R_4 zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen $\text{C}_5\text{-}\text{C}_6\text{-Cycloalkylrest}$ bilden;

R_5 Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkyl}$ darstellt;

R_6 und R_7 unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

$\text{Z}_1\text{ O}$ oder NR_8 darstellt;

Q eine direkte Bindung oder einen zweiwertigen Rest CH_2 , CH_2CH_2 , $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, C(O) , $\text{CH}_2\text{C(O)}$ oder $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_3$ darstellt;

R_8 Wasserstoff; $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkyl}$; $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkyl}$, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt; und

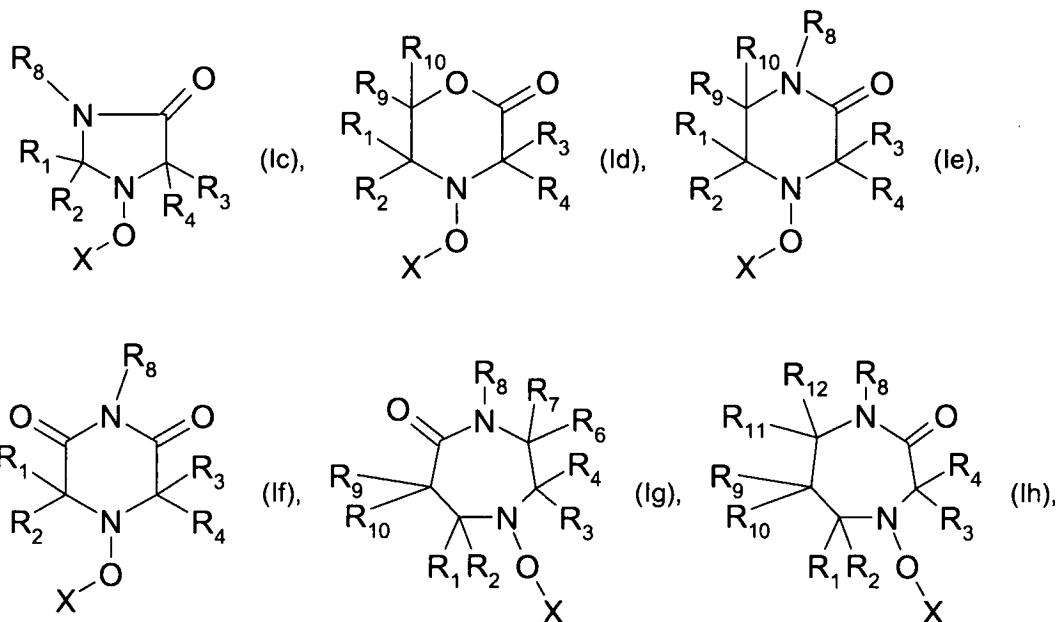
X aus der Gruppe, bestehend aus $\text{CH}_2\text{-Phenyl}$, $\text{CH}_3\text{CH-Phenyl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C-Phenyl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$, $\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH-CH=CH}_2$, ausgewählt ist.

[0047] Erfindungsgemäß ist eine weitere bevorzugte Zusammensetzung jene, worin in Formel (Ia) und (Ib) mindestens zwei der Reste von R_1 , R_2 , R_3 und R_4 Ethyl, Propyl oder Butyl darstellen und die übrigen Reste Methyl darstellen.

[0048] Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Untergruppe ist jene, worin mindestens drei Reste von R_1 , R_2 , R_3 und R_4 Ethyl, Propyl oder Butyl darstellen.

[0049] Die anderen Substituenten sind wie vorstehend definiert, einschließlich deren Bevorzugungen.

[0050] Erfindungsgemäß ist eine Zusammensetzung besonders bevorzugt, worin die Verbindung die Formel (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig) oder (Ih) aufweist



wobei R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₃-Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert ist, darstellen, oder R₁ und R₂ und/oder R₃ und R₄ zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C₅-C₆-Cycloalkylrest bilden;

R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellen;

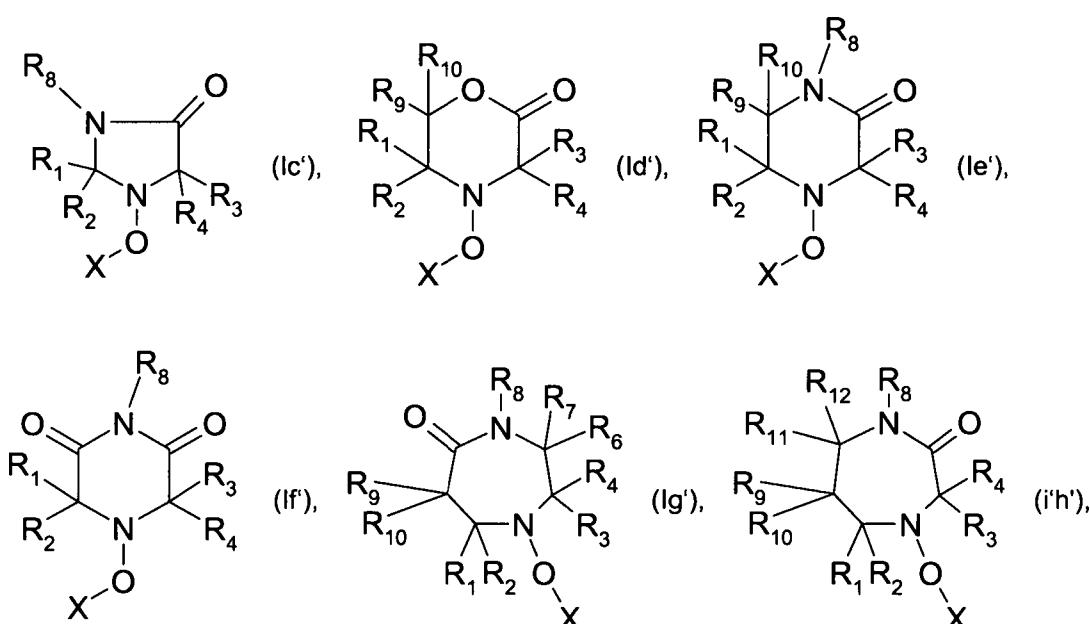
R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

R₈ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellen;

R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ unabhängig Wasserstoff oder C₁-Alkyl darstellen; und

X aus der Gruppe, bestehend aus CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (CH₃)₂CCN, CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, ausgewählt ist.

[0051] Des Weiteren ist hierin eine Zusammensetzung beschrieben, worin die Verbindung die Formel (Ic'), (Id'), (Ie'), (If'), (Ig') oder (Ih') aufweist



worin

R₁ bis R₁₂ und X die wie vorstehend definierte Bedeutung bezüglich der Formeln (Ia') und (Ib'), einschließlich ihrer Bevorzugungen, aufweist.

[0052] Innerhalb der vorstehenden erfindungsgemäßen Untergruppe sind die Verbindungen der Formel (Id), (Ie), (Ig) oder (Ih) besonders bevorzugt.

[0053] Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Untergruppe innerhalb der Verbindungen der Formeln (Ic) –(Ih) sind jene, worin R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₃-Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert ist, darstellen, oder R₁ und R₂ und/oder R₃ und R₄ zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C₅-C₆-Cycloalkylrest bilden;

R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt;

R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

R₈ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt;

R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ unabhängig Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellen; und

X aus der Gruppe, bestehend aus CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (CH₃)₂CCN, CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, ausgewählt ist.

[0054] Bevorzugter sind jene, worin die Verbindung die Formel (Ie) aufweist;

R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₃-Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert ist, darstellen;

R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt;

R₈ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt;

R₉ und R₁₀ Wasserstoff darstellen; und

X aus der Gruppe, bestehend aus CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (CH₃)₂CCN, CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, ausgewählt ist.

[0055] Erfindungsgemäß ist das ethylenisch ungesättigte Monomer oder Oligomer aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen, Propylen, n-Butylen, i-Butylen, Styrol, substituiertem Styrol, konjugierten Dienen, Acrolein, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Maleinsäureanhydrid, (Alkyl)acrylsäureanhydriden, (Alkyl)acrylsäuresalzen, (Alkyl)acrylsäureestern, (Meth)acrylnitrilen, (Alkyl)acrylamiden, Vinylhalogeniden oder Vinylidenhalogeniden, ausgewählt.

[0056] Bevorzugte ethylenisch ungesättigte Monomere sind Ethylen, Propylen, n-Butylen, i-Butylen, Isopren, 1,3-Butadien, α-C₅-C₁₈-Alken, Styrol, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol oder eine Verbindung der Formel CH₂=C(R_a)-(C=Z)-R_b, worin R_a Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt, R_b NH₂, O⁻(Me⁺), Glycidyl, unsubstituiertes C₁-C₁₈-Alkoxy, C₂-C₁₀₀-Alkoxy, das durch mindestens ein N- und/oder O-Atom unterbrochen ist, oder Hydroxy-substituiertes C₁-C₁₈-Alkoxy, unsubstituiertes C₁-C₁₈-Alkylamino, Di(C₁-C₁₈alkyl)amino, Hydroxy-substituiertes C₁-C₁₈-Alkylamino oder Hydroxy-substituiertes Di(C₁-C₁₈alkyl)amino, -O-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ oder -O-CH₂-CH₂-N⁺H(CH₃)₂ An⁻ darstellt;

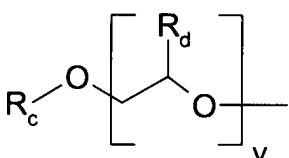
An⁻ ein Anion einer einwertigen organischen oder anorganischen Säure darstellt;

Me ein einwertiges Metallatom oder das Ammoniumion darstellt;

Z Sauerstoff oder Schwefel darstellt.

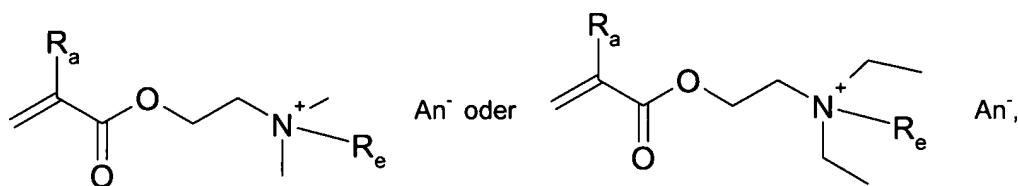
[0057] Beispiele für Säuren, von denen das Anion An⁻ abgeleitet ist, sind C₁-C₁₂-Carbonsäuren, organische Sulfonsäuren, wie CF₃SO₃H oder CH₃SO₃H, Mineralsäuren, wie HCl, HBr oder HI, Oxosäuren, wie HClO₄, oder Komplexsäuren, wie HPF₆ oder HBF₄.

[0058] Beispiele für R_a als durch mindestens ein O-Atom unterbrochenes C₂-C₁₀₀-Alkoxy weisen die Formel



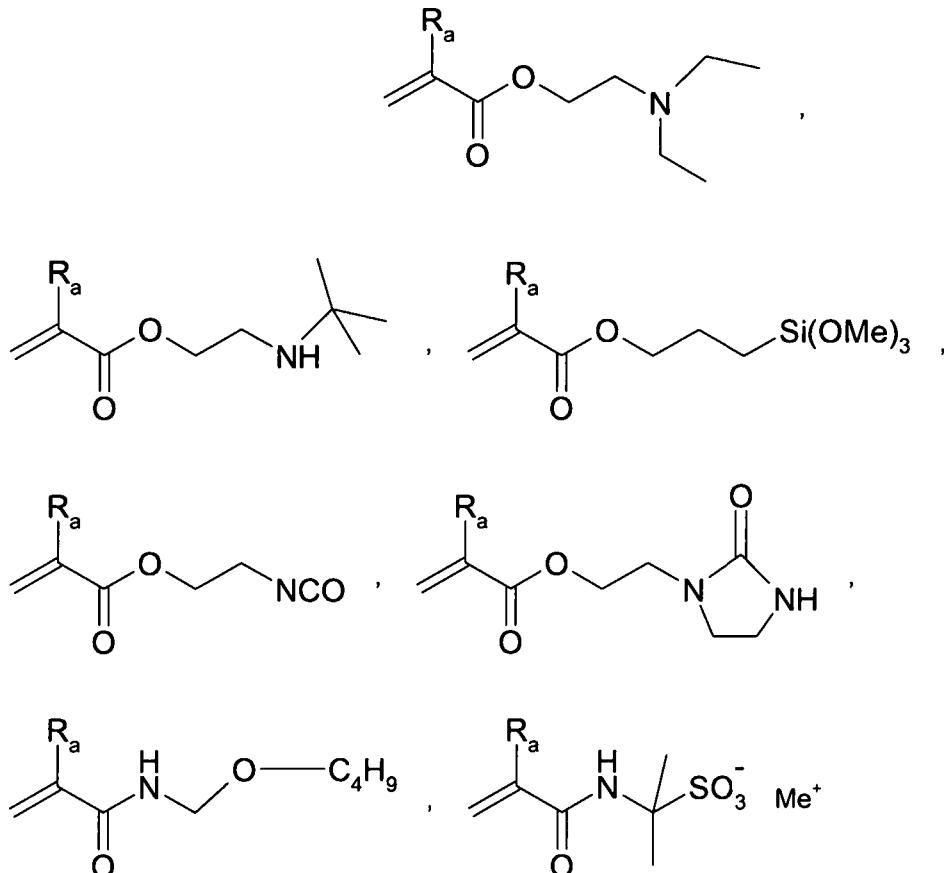
auf, worin R_c C₁-C₂₅-Alkyl, Phenyl oder Phenyl, das mit C₁-C₁₈-Alkyl substituiert ist, darstellt, R_d Wasserstoff oder Methyl darstellt und v eine Zahl von 1 bis 50 ist. Diese Monomere sind beispielsweise von nichtionischen Tensiden durch Acrylierung der entsprechenden alkoxylierten Alkohole oder Phenole abgeleitet. Die wiederkehrenden Einheiten können von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Gemischen von beiden abgeleitet sein.

[0059] Weitere Beispiele von geeigneten Acrylat- oder Methacrylatmonomeren werden nachstehend angegeben.

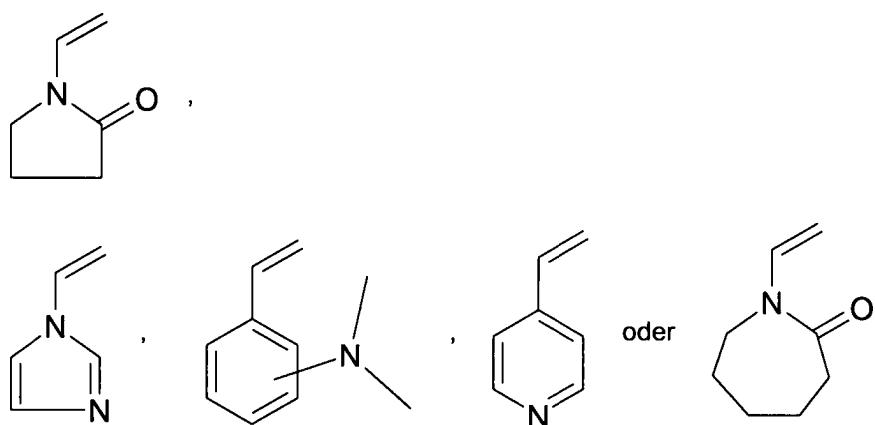


worin An⁻ und R_a die vorstehend definierte Bedeutung aufweisen und R_e Methyl oder Benzyl darstellt. An⁻ ist vorzugsweise Cl⁻, Br⁻ oder O₃S-CH₃.

[0060] Weitere Acrylatmonomere sind



[0061] Beispiele für geeignete Monomere, die sich von Acrylaten unterscheiden, sind



[0062] Vorzugsweise ist R_a Wasserstoff oder Methyl, R_b ist NH₂, Gycidyl, unsubstituiertes oder mit Hydroxy substituiertes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes C₁-C₄-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, Hydroxy-substituiertes C₁-C₄-Alkylamino oder Hydroxy-substituiertes Di(C₁-C₄-alkyl)amino; und Z ist Sauerstoff.

[0063] Besonders bevorzugte ethylenisch ungesättigte Monomere sind Styrol, Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Glycidylacrylate, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylate, Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid oder Dimethylaminopropyl-methacrylamid.

[0064] Es ist auch möglich, die Geschwindigkeit der Polymerisation oder Copolymerisation von langsam polymerisierenden Monomeren, wie beispielsweise der Klasse der Methacrylate, insbesondere Methylmethacrylat, durch die Zugabe von leichter polymerisierbaren Comonomeren, wie Acrylate, zu verbessern. Typische Beispiele sind die Polymerisation oder Copolymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von Methylacrylat oder Butylacrylat.

[0065] Typische langsam polymerisierende Methacrylate sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylate, Methacrylamid oder Dimethylaminopropylmethacrylamid. Die Polymerisation dieser Methacrylate kann durch die Zugabe der entsprechenden Acrylate verstärkt werden.

[0066] Auch bevorzugt ist eine Zusammensetzung, in der das ethylenisch ungesättigte Monomer ein Gemisch aus einem Methacrylat und einem Acrylat darstellt.

[0067] Die Mengen von leicht polymerisierbaren Comonomeren liegen im allgemeinen im Bereich von 5 bis 95 Teilen bzw. die langsam polymerisierbaren Monomere liegen im Bereich von 95 bis 5 Teilen.

[0068] Die Verbindung der Formel (Ia) oder (Ib) liegt vorzugsweise in einer Menge von 0,01 Mol-% bis 30 Mol-%, bevorzugter in einer Menge von 0,05 Mol-% und besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 Mol-% bis 10 Mol-%, bezogen auf das Monomer oder Monomerengemisch, vor.

[0069] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Oligomers, eines Cooligomers, eines Polymers oder eines Copolymers (Block oder statistisch) durch radikalische Polymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder Oligomer, das (Co)polymerisieren des Monomers oder der Monomeren/Oligomeren in Gegenwart einer wie vorstehend beschriebenen Starterverbindung der Formel (Ia) oder (Ib) unter Reaktionsbedingungen, die Spaltung der O-X-Bindung zur Bildung von zwei freien Radikalen bewirken können, wobei das Radikal •X die Polymerisation starten kann, umfaßt.

[0070] Vorzugsweise wird die Spaltung der Bindung O-X durch Ultraschallbehandlung, Erhitzen oder Aussetzen elektromagnetischer Strahlung im Bereich von γ-Strahlen bis Mikrowellen bewirkt. Bevorzugter wird die Spaltung der Bindung O-X durch Erhitzen bewirkt und findet bei einer Temperatur zwischen 50°C und 160°C, bevorzugter zwischen 80°C und 150°C, statt. Nachdem der Polymerisationssschritt beendet ist, kann das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur unterhalb 60°C, vorzugsweise auf Raumtemperatur, herabgekühlt werden. Das Polymer kann bei dieser Temperatur, ohne Stattfinden weiterer Reaktionen gelagert werden.

[0071] Das Verfahren kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen von organischen Lösungsmitteln und Wasser ausgeführt werden. Zusätzliche Colösungsmittel oder Tenside, wie Glycole oder Ammoniumsalze von Fettsäuren, können vorliegen. Andere geeignete Colösungsmittel werden nachstehend beschrieben.

[0072] Bevorzugte Verfahren verwenden möglichst wenig Lösungsmittel. In dem Reaktionsgemisch ist es bevorzugt, mehr als 30 Gew.-% Monomer und Starter, besonders bevorzugt mehr als 50% und am meisten bevorzugt mehr als 80%, zu verwenden. In vielen Fällen ist es möglich, ohne ein Lösungsmittel zu polymerisieren.

[0073] Wenn organische Lösungsmittel verwendet werden, sind geeignete Lösungsmittel oder Gemische von Lösungsmitteln im allgemeinen reine Alkane (Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Chlorbenzol), Alkanole (Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether), Ester (Essigsäureethylester, Essigsäurepropyl-, -butyl- oder -hexylester) und Ether (Diethylether, Dibutylether, Ethylenglycoldimethylether) oder Gemische davon.

[0074] Die wässrigen Polymerisationsreaktionen können mit einem mit Wasser mischbaren oder hydrophilen Colösungsmittel versetzt werden, um zu gewährleisten, daß das Reaktionsgemisch während des Monomerumsatzes eine einzige homogene Phase bleibt. Jedes in Wasser lösliche oder mit Wasser mischbare Colösungsmittel kann verwendet werden, solange das wässrige Lösungsmittelmedium ein Lösungsmittelsystem

bereitstellen kann, das Ausfällung oder Phasentrennung der Reaktanten oder Polymerprodukte verhindert, bis alle Polymerisationsreaktionen abgelaufen sind. Beispielhafte in der vorliegenden Erfindung verwendbare Lösungsmittel können ausgewählt sein aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen Alkoholen, Glycolen, Ethern, Glycolethern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidinonen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, Organosulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivaten, Hydroxyetherderivaten, wie Butylcarbitol oder Cellosolv, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen, sowie Derivaten davon und Gemischen davon. Spezielle Beispiele schließen Methanol, Ethanol, Propanol, Dioxan, Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Glycerin, Dipropylenglycol, Tetrahydrofuran und andere in Wasser lösliche oder mit Wasser mischbare Materialien und Gemische davon ein. Wenn Gemische von Wasser und in Wasser löslichen oder mit Wasser mischbaren organischen Flüssigkeiten als wässriges Reaktionsmedien ausgewählt werden, liegt das Gewichtsverhältnis von Wasser zu dem Lösungsmittel im allgemeinen im Bereich von etwa 100:0 bis etwa 10:90.

[0075] Das Verfahren ist besonders bei der Herstellung von Blockcopolymeren verwendbar.

[0076] Blockcopolymere sind beispielsweise Blockcopolymere von Polystyrol und Polyacrylat (z. B. Poly(styrol-co-acrylat) oder Poly(styrol-co-acrylat-co-styrol). Sie sind als Klebstoffe oder als Verträglichmacher für Polymergemische oder als dem Polymer Zähigkeit verleihenden Mittel verwendbar. Poly(methylmethacrylat-co-acrylat) diblockcopolymere oder Poly(methylacrylat-co-acrylat-co-methacrylat) triblockcopolymere sind als Dispergiertmittel für Beschichtungssysteme, als Beschichtungsadditive (z. B. rheologische Mittel, Verträglichmacher, reaktive Verdünnungsmittel) oder als Harzkomponente in Beschichtungen (z. B. Anstrichstoffe mit hohem Feststoffanteil) verwendbar. Blockcopolymere von Styrol, (Meth)acrylaten und/oder Acrylnitril sind für Kunststoffe, Elastomere und Klebstoffe verwendbar.

[0077] Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Blockcopolymere, worin die Blöcke zwischen polaren Monomeren und unpolaren Monomeren wechseln, in vielen Anwendungen als amphiphile Tenside oder Dispersantien zur Herstellung von sehr gleichförmigen Polymergemischen verwendbar.

[0078] Die erfindungsgemäßen (Co)polymere können ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 400 000 g/Mol, vorzugsweise 2 000 bis 250 000 g/Mol und bevorzugter 2 000 bis 200 000 g/Mol, aufweisen. Das zahlenmittlere Molekulargewicht kann durch Größenausschlußchromatographie (SEC), Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS) oder, wenn der Starter eine Gruppe trägt, die leicht von dem/den Monomer(en) unterschieden werden kann, durch NMR-Spektroskopie oder andere übliche Verfahren bestimmt werden.

[0079] Die erfindungsgemäßen Polymere oder Copolymere weisen vorzugsweise eine Polydispersität von 1, 1 bis 2, bevorzugter 1,2 bis 1,8, auf.

[0080] Somit umfaßt die vorliegende Erfindung auch die Synthese neuer Block-, Multiblock-, Stern-, Gradienten-, statistischer, hyperverzweigter und dendritischer Copolymere, sowie Ppropfcopolymere.

[0081] Die durch die vorliegende Erfindung hergestellten Polymere sind für die nachstehenden Anwendungen verwendbar:

Klebstoffe, Detergentien, Dispersants, Emulgatoren, Tenside, Entschäumer, Haftvermittler, Korrosionsinhibitoren, Viskositätsverbesserer, Schmiermittel, Rheologiemarkierungsmittel, Verdickungsmittel, Vernetzungsmittel, Papierbehandlung, Wasserbehandlung, elektronische Materialien, Anstrichstoffe, Beschichtungen, Photographie, Druckfarbenmaterialien, Bilderzeugungsmaterialien, Superabsorptionsmittel, Kosmetika, Haarprodukte, Konservierungsmittel, biozide Materialien oder Modifizierungsmittel für Asphalt, Leder, Textilien, Keramik und Holz.

[0082] Weil die vorliegende Polymerisation eine "lebende" Polymerisation ist, kann sie praktisch nach Belieben begonnen und beendet werden. Des Weiteren behält das Polymerprodukt die funktionelle Alkoxyaminogruppe, die eine Fortsetzung der Polymerisation in lebender Weise ermöglicht. Somit kann in einer ersten Ausführungsform dieser Erfindung, wenn das erste Monomer im Anfangspolymerisationsschritt verbraucht ist, dann ein zweites Monomer unter Bildung eines auf der Polymerkette wachsenden zweiten Blocks in einem zweiten Polymerisationsschritt zugegeben werden. Deshalb ist es möglich, weitere Polymerisationen mit dem/den gleichen oder verschiedenen Monomer(en) auszuführen, um Multiblock-Copolymere herzustellen.

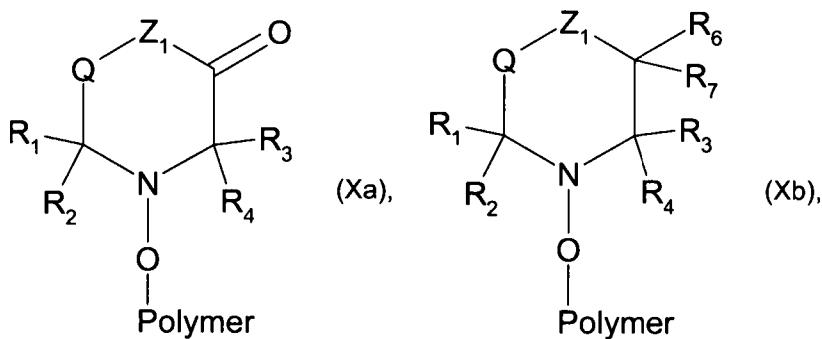
[0083] Da dies eine radikalische Polymerisation ist, können außerdem Blöcke in im wesentlichen beliebiger Reihenfolge hergestellt werden. Man ist nicht notwendigerweise auf die Herstellung von Block-Copolymeren

beschränkt, bei der die aufeinanderfolgenden Polymerisationsschritte von dem am wenigsten stabilisierten Polymerzwischenprodukt zu dem am meisten stabilisierten Polymerzwischenprodukt verlaufen müssen, wie im Fall der ionischen Polymerisation. Somit ist es möglich, ein Multiblock-Copolymer herzustellen, in dem zuerst ein Polyacrylnitril oder ein Poly(meth)acrylat-Block hergestellt wird, dann ein Styrol- oder Butadien-Block daran gebunden wird und so weiter.

[0084] Des weiteren gibt es keine zum Verbinden der unterschiedlichen Blöcke des vorliegenden Block-Copolymers erforderliche Bindungsgruppe. Man kann leicht nacheinander Monomere zugeben, um aufeinanderfolgende Blöcke zu bilden.

[0085] Eine Vielzahl speziell entworfener Polymere und Copolymere wird durch die vorliegende Erfindung zugänglich, wie Stern- und Ppropf(co)polymer wie unter anderem von C. J. Hawker in Angew. Chemie, 1995, 107, Seiten 1623–1627, beschrieben, Dendrimere, wie von K. Matyaszewski et al. in Macromolecules 1996, Band 29, Nr. 12, Seiten 4167–4171, beschrieben, Ppropf(co)polymere, wie von C. J. Hawker et al. in Macro Mol. Chem. Phys. 198, 155–166 (1997), beschrieben, statistisches Copolymer, wie von C. J. Hawker in Macromolecules 1996, 29, 2686–2688, beschrieben oder Diblock- und Triblock-Copolymere, wie von N. A. Listigovers in Macromolecules 1996, 29, 8992–8993, beschrieben.

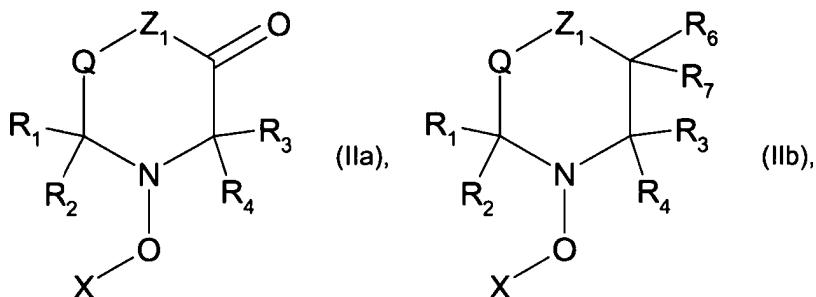
[0086] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Polymer oder Oligomer mit mindestens einer Startergruppe –X und mindestens einer Oxyamingruppe der Formel (Xa) oder (Xb)



worin R₁ bis R₇, Q und Z₁ wie vorstehend definiert sind.

[0087] Die Mehrheit der Verbindungen der Formel (Ia) und (Ib) ist neu und sie sind folglich auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0088] Die neuen Verbindungen weisen die Formel (IIa) oder (IIb) auf



worin

R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₃-Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert ist, darstellen; oder R₁ und R₂ und/oder R₃ und R₄ zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C₅-C₆-Cycloalkylrest bilden;

R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellen;

R₆ und R₇ unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

Z₁ O oder NR₈ darstellen;

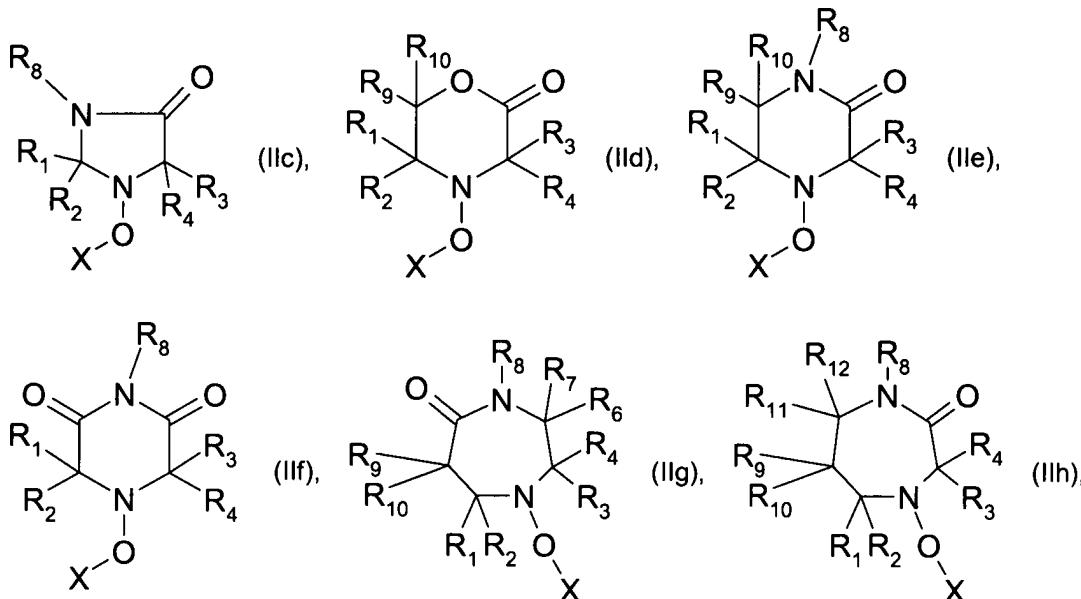
Q einen zweiwertigen Rest CH₂, CH₂CH₂, CH₂-CH₂-CH₂, C(O), CH₂C(O) oder CH₂-CH-CH₃ darstellen;

R₈ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellen; und

X aus der Gruppe, bestehend aus CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (CH₃)₂CCN, CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, ausgewählt ist.

[0089] mit der Maßgabe, daß wenn Q in Formel (Ia) -CH₂- oder CO darstellt, mindestens einer der Reste von R₁, R₂, R₃ oder R₄ sich von Methyl unterscheidet;

[0090] Insbesondere weisen die Verbindungen die Formel (IIc), (IId), (IIe), (IIf), (IIg) oder (IIh) auf



worin

wobei R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₃-Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert ist, darstellen, oder R₁ und R₂ und/oder R₃ und R₄ zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C₅-C₆-Cycloalkylrest bilden;

R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellen;

R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

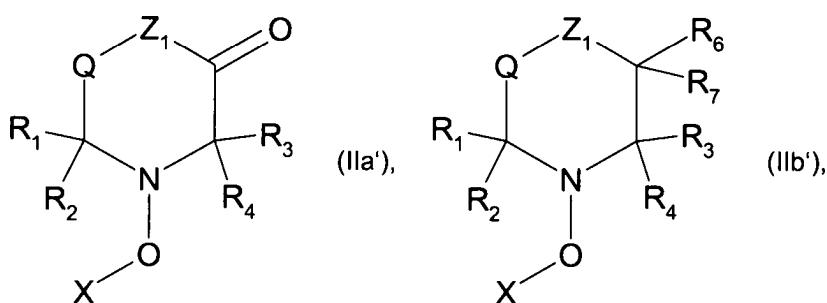
R₈ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellen;

R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ unabhängig Wasserstoff oder C₁-Alkyl darstellen; und

X aus der Gruppe, bestehend aus CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (CH₃)₂CCN, CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, ausgewählt ist.

[0091] Beispiele für die unterschiedlichen Substituenten, einschließlich deren Bevorzugungen, wurden bereits bezüglich der Zusammensetzung angegeben und gelten auch für die Verbindungen der Formel (IIa) und (IIb).

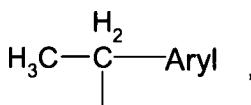
[0092] Des Weiteren sind hierin Verbindungen der Formeln (IIa') oder (IIb') beschrieben,



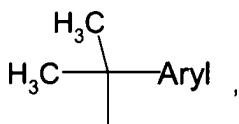
worin

R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl; C₃-C₁₈-Alkenyl; C₃-C₁₈-Alkinyl; C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Alkenyl, C₃-C₁₈-Alkinyl, die mit OH, Halogen oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert sind; C₂-C₁₈-Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom und/oder eine NR₅-Gruppe unterbrochen ist; C₃-C₁₂-Cycloalkyl oder C₆-C₁₀-Aryl darstellen oder R₁ und R₂ und/oder R₃ und R₄ zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C₃-C₁₂-Cycloalkylrest bilden;

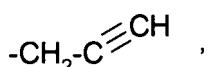
mit der Maßgabe, daß wenn Q in Formel (Ia) eine direkte Bindung, -CH₂- oder CO darstellt, mindestens einer der Reste von R₁, R₂, R₃ oder R₄ sich von Methyl unterscheidet;
 R₅, R₆ und R₇ unabhängig Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl oder C₆-C₁₀-Aryl darstellen;
 X ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus -CH(-Aryl)₂, -CH₂-Aryl,



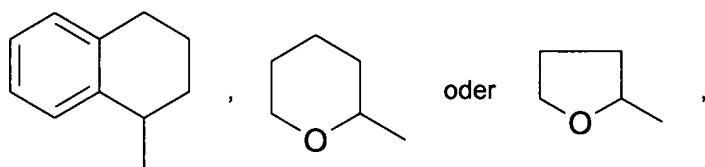
-CH₂-CH₂-Aryl,



(C₅-C₆-Cycloalkyl)₂CCN, C₅-C₆-Cycloalkylen-CCN, (C₁-C₁₂-Alkyl)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, (C₁-C₁₂)-Alkyl-CR₃₀-C(O)-(C₁-C₁₂)-alkyl, (C₁-C₁₂)-Alkyl-CR₃₀-C(O)-(C₆-C₁₀)-aryl, (C₁-C₁₂)-Alkyl-CR₃₀-C(O)-(C₁-C₁₂)-alkoxy, (C₁-C₁₂)-Alkyl-CR₃₀-C(O)-phenoxy, (C₁-C₁₂)-Alkyl-CR₃₀-C(O)-N-di(C₁-C₁₂)alkyl, (C₁-C₁₂)-Alkyl-CR₃₀-CO-NH(C₁-C₁₂)-alkyl, (C₁-C₁₂)-Alkyl-CR₃₀-CO-NH₂, -CH₂CH=CH-CH₃, -CH₂-C(CH₃)=CH₂, -CH₂-CH=CH-Phenyl,



-O-C(O)-C₁-C₁₂-Alkyl, -O-C(O)-(C₆-C₁₀)-Aryl, (C₁-C₁₂)-Alkyl-CR₃₀-CN,



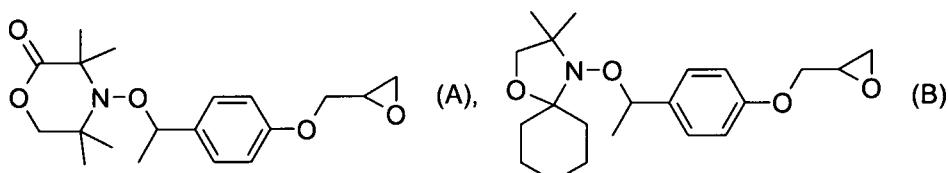
worin

R₃₀ Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl darstellt;

Z₁ O oder NR₈ darstellt;

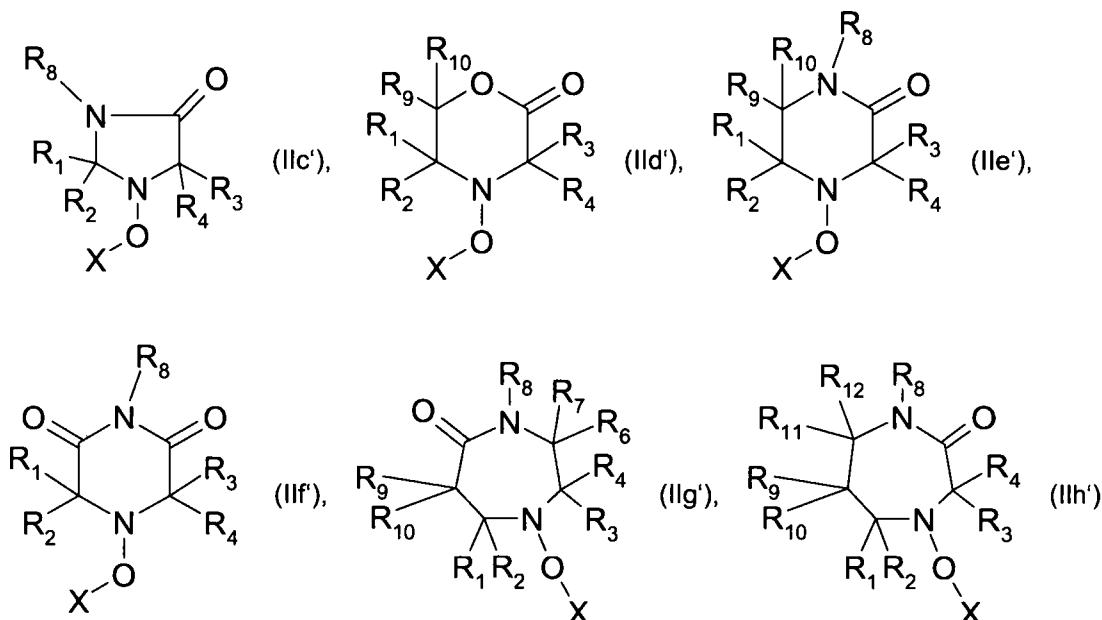
R₈ Wasserstoff; OH; C₁-C₁₈-Alkyl; C₃-C₁₈-Alkenyl; C₃-C₁₈-Alkinyl; C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₈-Alkenyl, C₃-C₁₈-Alkinyl, die mit einem oder mehreren OH, Halogen oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert sind; C₂-C₁₈-Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom und/oder eine NR₅-Gruppe unterbrochen ist; C₃-C₁₂-Cycloalkyl oder C₆-C₁₀-Aryl; C₇-C₉-Phenylalkyl; C₅-C₁₀-Heteroaryl; -C(O)-C₁-C₁₈-Alkyl; -O-C₁-C₁₈-Alkyl oder -COOC₁-C₁₈-Alkyl darstellt; Q eine direkte Bindung oder einen zweiwertigen Rest CR₉R₁₀, CR₉R₁₀-CR₁₁R₁₂, CR₉R₁₀CR₁₁R₁₂CR₁₃R₁₄, C(O) oder CR₉R₁₀C(O), worin R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ unabhängig Wasserstoff, Phenyl oder C₁-C₁₈-Alkyl darstellen; bedeutet und

die Arylgruppen Phenyl oder Naphthyl, die unsubstituiert oder mit C₁-C₁₂-Alkyl, Halogen, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylcarbonyl, Glycidyloxy, OH, -COOH oder -COOC₁-C₁₂-Alkyl substituiert sind; darstellen mit der Maßgabe, daß die Verbindungen (A) und (B)



ausgeschlossen sind.

[0093] Insbesondere weisen die Verbindungen die Formel (IIc'), (IId'), (IIe'), (IIf'), (IIg') oder (IIh') auf



worin

R_1 bis R_{12} die gleiche Bedeutung wie vorstehend definiert aufweisen und
 X aus der Gruppe, bestehend aus -CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (CH₃)₂CCN, -CH₂CH=CH₂,
CH₃CH-CH=CH₂ und O-C(O)-Phenyl ausgewählt ist.

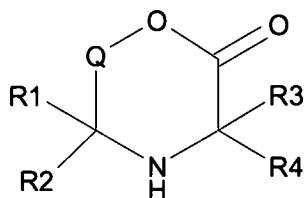
[0094] Beispiele für die unterschiedlichen Substituenten, einschließlich deren Bevorzugungen, wurden bereits bezüglich der Zusammensetzung angegeben und gelten auch für die Verbindungen der Formel (IIa') und (IIb').

[0095] Die Verbindungen der Formel (Ia), (Ib), (IIa) oder (IIb) können im allgemeinen gemäß Standardverfahren, ausgehend von der entsprechenden N-H-Verbindung, aus der die jeweiligen N-O[•]-Verbindungen hergestellt werden und die zu den entsprechenden N-O-X-Verbindungen weiter umgesetzt werden, hergestellt werden. Eine detaillierte Beschreibung ist nachstehend ausgewiesen.

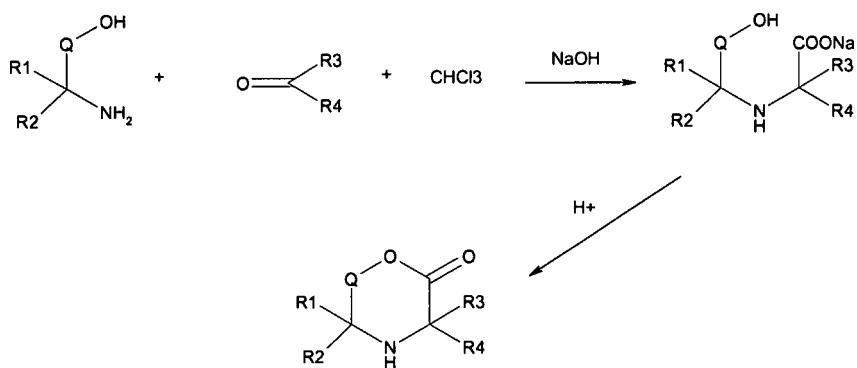
[0096] Kurzdarstellung geeigneter Herstellungsverfahren für die Herstellung der Amin-(N-H)-Vorstufen:

1. Untergruppe

[0097] Die Verbindungen der Formel



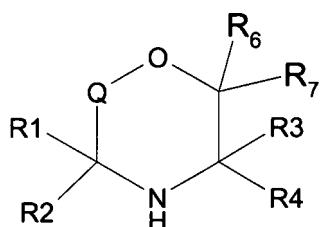
sind beispielsweise durch Umsetzen eines Aminoalkohols mit einem Keton und beispielsweise Chloroform unter basischen Bedingungen zugänglich. Das erhaltene Hydroxycarboxylat wird anschließend zu dem cyclischen Lacton umgesetzt.



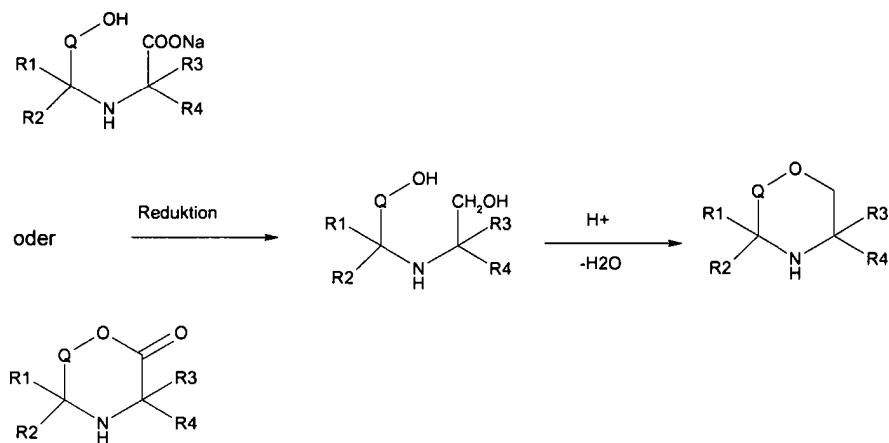
[0098] Die Reaktion wird für 6-gliedrige Ringe von J. T. Lai.: Synthesis, 122 (1984) beschrieben. Die Bedeutung von Q ist in diesem Fall CR_9R_{10} .

2. Untergruppe.

[0099] Die Verbindungen der Formel



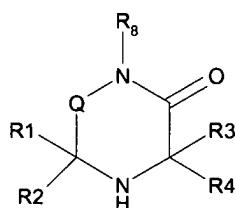
sind beispielsweise durch eine Ringbildungsreaktion mit einem Diol zugänglich.



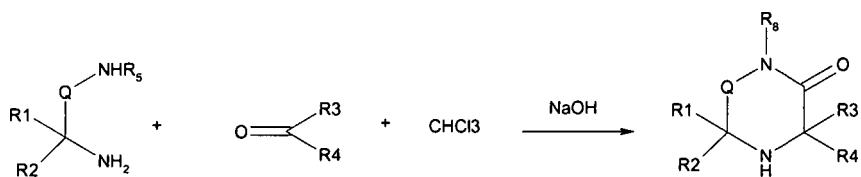
[0100] Die Reaktion wird für Morpholine von J. T. Lai.: Synthesis, 122 (1984), beschrieben. Q hat die Bedeutung CR_9R_{10} .

3. Untergruppe.

[0101] Die Piperazinone der Formel



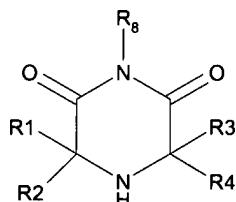
werden durch Umsetzen eines Diamins mit Chloroform und einem Keton in Gegenwart von NaOH (J. T. Lai.: Synthesis, 40 (1981)) hergestellt. Q ist CR_9R_{10} .



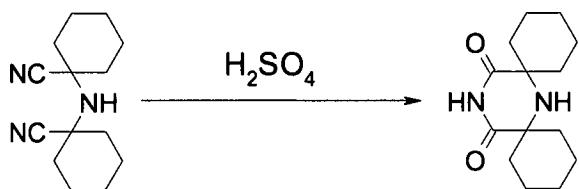
[0102] Die analoge Reaktion kann für die Herstellung von 7-gliedrigen Ringen (Pyong-nae Son et al.: J. Org. Chem. 46, 323 (1981) verwendet werden. Q ist $\text{CH}_2\text{-CR}_9\text{R}_{10}$.

4. Untergruppe.

[0103] 6-gliedrige Ringe (Piperazindion) der Formel

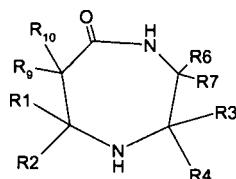


können beispielsweise aus Aminodinitrilen gemäß E. F. J. Duynstee et al.: Recueil 87, 945 (1968) hergestellt werden.

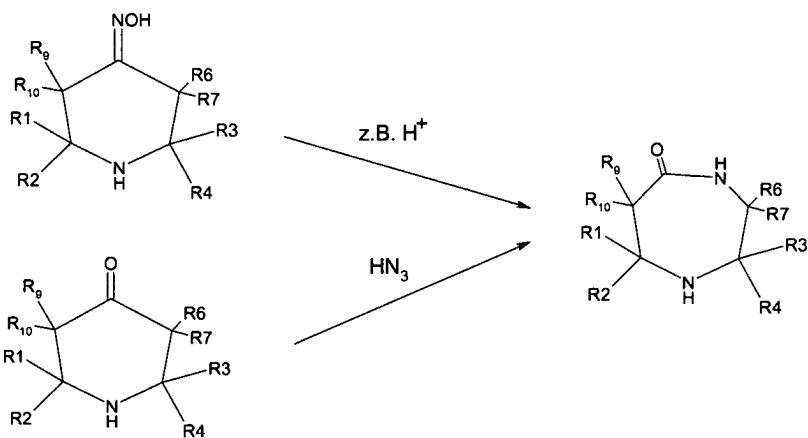


5. Untergruppe.

[0104] Die Lactame der Formel

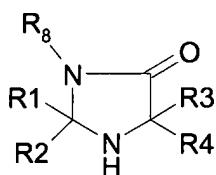


können durch Beckmann-Umlagerung der entsprechenden Oxime hergestellt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Schmidt-Reaktion wie von S. C. Dickermann et. al.: J. Org. Chem. 14, 530, (1949) beschrieben:



6. Untergruppe.

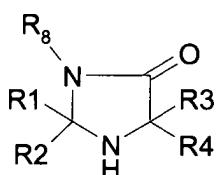
[0105] Die Herstellung der Verbindungen der Formel



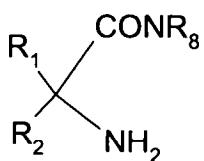
wird beispielsweise von T. Toda et. al.: Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3445 (1971) oder von Te-Chen Tsao et al.: Biotechnol. Prog. 7, 60 (1991) beschrieben.

[0106] Jedoch führen die bekannten Verfahren nur zu Verbindungen, in denen lediglich zwei der Reste von R₁, R₂, R₃ oder R₄ höheres Alkyl als Methyl darstellen.

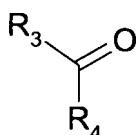
[0107] Daher ist hierin ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (Vc)



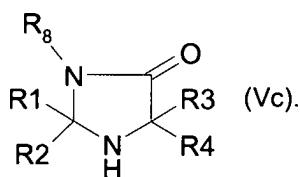
beschrieben, worin R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens 3 Reste davon von Methyl verschieden sind und R₈ wie vorstehend definiert ist; durch Umsetzen eines 1,1-Dialkylglycinamids der Formel (XXI)



(XXI) mit einem Keton der Formel XXII



unter saurer Katalyse in einem inerten Lösungsmittel zu einer Verbindung der Formel (Vc)



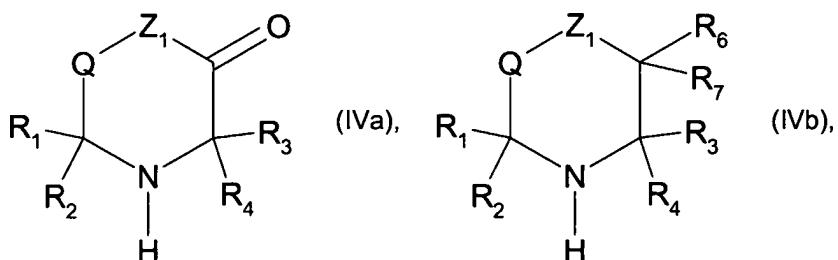
[0108] Die Reaktion wird im allgemeinen im Überschuß des entsprechenden Ketons oder eines inerten Lösungsmittels ausgeführt. Geeignete Lösungsmittel oder Gemische von Lösungsmitteln sind im allgemeinen reine Alkane (Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylool), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Chlorbenzol), Alkanole (Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmono-methylether), Ester (Essigsäureethylester, Essigsäurepropyl-, -butyl- oder -hexylester) und Ether (Diethylether, Dibutylether, Ethylenglycoldimethylether) oder Gemische davon.

[0109] Typische saure Katalysatoren sind Mineralsäuren, wie HCl, H_2SO_4 , BF_3 , saure Ionenaustauscherharze, saure Tone und Montmorillonite oder starke organische Säuren, wie Oxalsäure.

[0110] Die Umsetzung wird unter Normaldruck bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis zur Siedetemperatur des Reaktionsgemisches ausgeführt.

[0111] Im allgemeinen beträgt die Reaktionszeit 1 bis 100 h, vorzugsweise 1 bis 20 Stunden. Die N-H-Vorstufen der entsprechenden N-O-X-Verbindungen der Formel (Ia) und (Ib) sind teilweise neu.

[0112] Die neuen Verbindungen sind deshalb auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Gegenstand der Erfindung ist eine Verbindung der Formel (IVa) oder (IVb)



worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_3 -Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe $-O-C(O)-R_5$ substituiert ist, darstellen; oder R_1 und R_2 und/oder R_3 und R_4 zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C_5 - C_6 -Cycloalkylrest bilden;

R_5 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellt;

R_6 und R_7 unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

Z_1 O oder NR_8 darstellt;

Q einen zweiwertigen Rest CH_2 , CH_2CH_2 , $CH_2-CH_2-CH_2$, $C(O)$, $CH_2C(O)$ oder $CH_2-CH-CH_3$ darstellt;

R_8 Wasserstoff; C_1 - C_4 -Alkyl; C_1 - C_4 -Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt; und

X aus der Gruppe, bestehend aus CH_2 -Phenyl, CH_3CH -Phenyl, $(CH_3)_2C$ -Phenyl, $(CH_3)_2CCN$, $CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH-CH=CH_2$, ausgewählt ist,

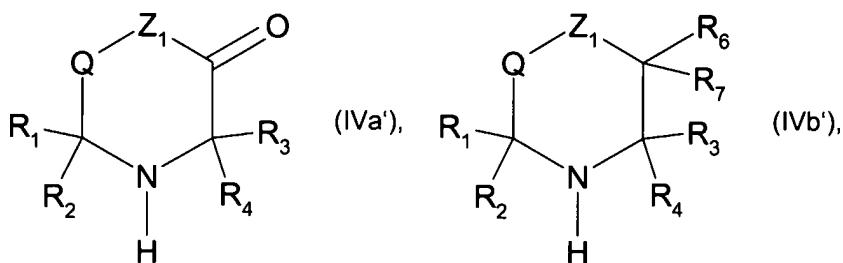
mit der Maßgabe, daß in Formel (IIIa)

wenn Q CH_2 darstellt und Z_1 O darstellt, mindestens einer der Reste von R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 höheres Alkyl als Methyl darstellt;

oder wenn Q CH_2 oder $C(O)$ darstellt und Z_1 NR_8 darstellt, mindestens zwei der Reste von R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 höheres Alkyl als Methyl darstellen oder einer höheres Alkyl als Methyl darstellt und R_1 und R_2 oder R_3 und R_4 zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C_5 - C_6 -Cycloalkylrest bilden;

c) eine Quelle für freie Radikale, die die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren starten können.

[0113] Des Weiteren ist hierin eine Verbindung der Formel (IVa') oder (IVb') beschrieben



worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl; C_3 - C_{18} -Alkenyl; C_3 - C_{18} -Alkinyl; C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkinyl, die mit OH, Halogen oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert sind; C_2 - C_{18} -Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom und/oder eine NR₅-Gruppe unterbrochen ist; C_3 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl darstellen;

R_6 , R_7 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl darstellen;

Z_1 O oder NR₈ darstellt;

R_8 Wasserstoff; OH; C_1 - C_{18} -Alkyl; C_3 - C_{18} -Alkenyl; C_3 - C_{18} -Alkinyl; C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkinyl, die mit einem oder mehreren OH, Halogen oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert sind; C_2 - C_{18} -Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom und/oder eine NR₅-Gruppe unterbrochen ist; C_3 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl; C_7 - C_9 -Phenylalkyl; C_5 - C_{10} -Heteroaryl; -C(O)-C₁-C₁₈-Alkyl; -O-C₁-C₁₈-Alkyl oder -COOC₁-C₁₈-Alkyl darstellt; Q eine direkte Bindung oder einen zweiwertigen Rest CR₉R₁₀, CR₉R₁₀-CR₁₁R₁₂, CR₉R₁₀CR₁₁R₁₂CR₁₃R₁₄, C(O) oder CR₉R₁₀C(O), worin R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ und R₁₄ unabhängig Wasserstoff, Phenyl oder C_1 - C_{18} -Alkyl darstellen, bedeutet;

mit der Maßgabe, daß wenn die Verbindungen der Formel (IVa') oder (IVb') einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring wiedergeben, mindestens zwei der Reste von R_1 , R_2 , R_3 und R_4 von Methyl verschieden sind und die Substitutionsmuster R_1 , R_2 , R_3 , R_4 Methyl, Methyl, Butyl, Butyl oder Methyl, Ethyl, Methyl, Ethyl ausgeschlossen sind.

[0114] Hierin beschrieben ist eine Verbindung, worin R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert ist, darstellen, mit der Maßgabe, daß wenn die Verbindungen der Formel (IVa) oder (IVb) einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring wiedergeben, mindestens zwei Reste von R_1 , R_2 , R_3 und R_4 von Methyl verschieden sind und die Substitutionsmuster R_1 , R_2 , R_3 , R_4 Methyl, Methyl, Butyl, Butyl oder Methyl, Ethyl, Methyl, Ethyl ausgeschlossen sind;

R_5 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellt;

R_6 und R_7 unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

Z_1 O oder NR₈ darstellt;

Q eine direkte Bindung oder einen zweiwertigen Rest CH₂, CH₂CH₂, CH₂-CH₂-CH₂, C(O), CH₂C(O) oder CH₂-CH-CH₃ darstellt;

R_8 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt.

[0115] Erfindungsgemäß ist eine Verbindung bevorzugter, worin mindestens drei der Reste von R_1 , R_2 , R_3 und R_4 von Methyl verschieden sind. Beispiele der verschiedenen Substituenten, einschließlich deren Bevorzugungen, wurden bereits angegeben und gelten auch für die Verbindungen der Formel (IVa) und (IVb).

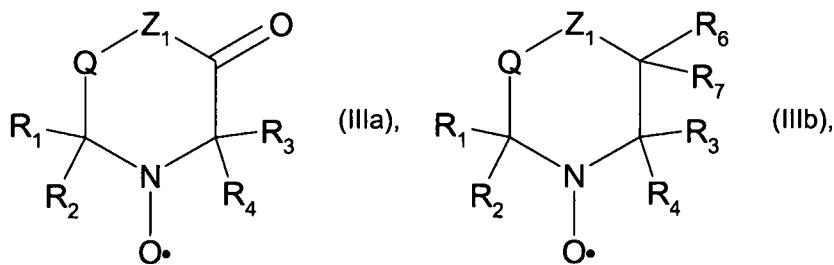
[0116] Wie bereits erwähnt, sind die Verbindungen der Formel (IVa) und (IVb) Vorstufen, die zu den entsprechenden N-O•-Verbindungen oxidiert werden.

[0117] Die Oxidation von Aminen zu den entsprechenden Nitroxiden ist gut bekannt und eine Übersicht wird beispielsweise von L. B. Volodarsky, V. A. Reznikov, V. I. Ovcharenko.: Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides, CRC Press, Boca Raton 1994, gegeben.

[0118] Die N-O•-Vorstufen der entsprechenden N-O-X-Verbindungen der Formel (Ia) und (Ib) sind auch teilweise neu.

[0119] Diese neuen Verbindungen sind deshalb ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0120] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Verbindung der Formel (IIIa) oder (IIIb)



worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_3 -Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe - $O-C(O)-R_5$ substituiert ist, darstellen; oder R_1 und R_2 und/oder R_3 und R_4 zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C_5 - C_6 -Cycloalkylrest bilden;

R_5 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellen;

R_6 und R_7 unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

Z_1 O oder NR_8 darstellen;

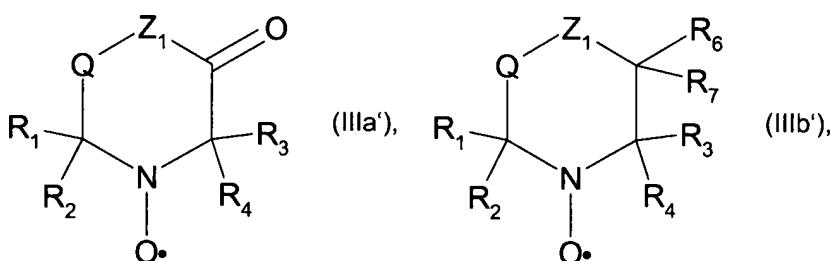
Q einen zweiwertigen Rest CH_2 , CH_2CH_2 , $CH_2-CH_2-CH_2$, $C(O)$, $CH_2C(O)$ oder $CH_2-CH-CH_3$ darstellen;

R_8 Wasserstoff; C_1 - C_4 -Alkyl; C_1 - C_4 -Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellen; mit der Maßgabe, daß in Formel (IIIa)

wenn Q CH_2 darstellt und Z_1 O darstellt, mindestens einer der Reste von R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 höheres Alkyl als Methyl darstellt;

oder wenn Q CH_2 oder $C(O)$ darstellt und Z_1 NR_8 darstellt, mindestens zwei Reste von R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 höheres Alkyl als Methyl darstellen oder einer höheres Alkyl als Methyl darstellt und R_1 und R_2 oder R_3 und R_4 zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C_5 - C_6 -Cycloalkylrest bilden.

[0121] Des Weiteren ist hierin eine Verbindung der Formel (IIIa') oder (IIIb') beschrieben



worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 jeweils unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl; C_3 - C_{18} -Alkenyl; C_3 - C_{18} -Alkinyl; C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkinyl, die mit OH, Halogen oder einer Gruppe - $O-C(O)-R_5$ substituiert sind; C_2 - C_{18} -Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom und/oder eine NR_5 -Gruppe unterbrochen ist; C_3 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl darstellen oder R_1 und R_2 und/oder R_3 und R_4 zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C_3 - C_{12} -Cycloalkylrest bilden;

R_5 , R_6 und R_7 unabhängig Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl darstellen;

Z_1 O oder NR_8 darstellen;

R_8 Wasserstoff; OH; C_1 - C_{18} -Alkyl; C_3 - C_{18} -Alkenyl; C_3 - C_{18} -Alkinyl; C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{18} -Alkenyl, C_3 - C_{18} -Alkinyl, die mit OH, Halogen oder einer Gruppe - $O-C(O)-R_5$ substituiert sind; C_2 - C_{18} -Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom und/oder eine NR_5 -Gruppe unterbrochen ist; C_3 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl; C_7 - C_9 -Phenylalkyl; C_5 - C_{10} -Heteroaryl; - $C(O)-C_1-C_{18}$ -Alkyl; - $O-C_1-C_{18}$ -Alkyl oder - $COOC_1-C_{18}$ -Alkyl darstellt;

Q eine direkte Bindung oder einen zweiwertigen Rest CR_9R_{10} , $CR_9R_{10}-CR_{11}R_{12}$, $CR_9R_{10}CR_{11}R_{12}CR_{13}R_{14}$, C (O) oder $CR_9R_{10}C(O)$, worin R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} und R_{14} unabhängig Wasserstoff, Phenyl oder C_1 - C_{18} -Alkyl darstellen, bedeutet;

mit der Maßgabe, daß in Formel (IIIa')

wenn Q eine direkte Bindung darstellt und Z_1 NR_8 darstellt, mindestens drei Reste von R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 höheres Alkyl als Methyl darstellen;

oder wenn Q CH_2 darstellt und Z_1 O darstellt, mindestens einer der Reste von R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 höheres Alkyl als Methyl darstellt;

oder wenn Q CH_2 oder $C(O)$ darstellt und Z_1 NR_8 darstellt, mindestens zwei Reste von R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 höheres Alkyl als Methyl darstellen oder einer höheres Alkyl als Methyl darstellt und R_1 und R_2 oder R_3 und R_4 zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C_3 - C_{12} -Cycloalkylrest bilden.

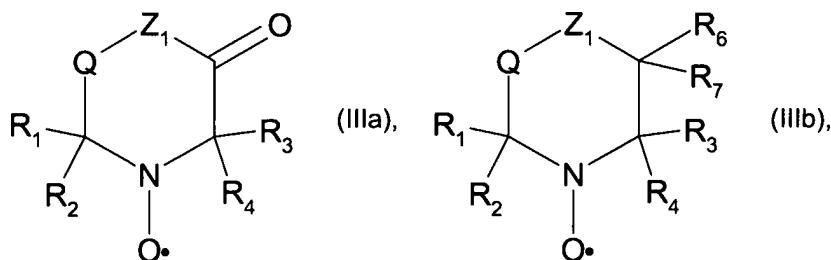
[0122] Erfindungsgemäß ist eine Verbindung bevorzugt, worin R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert ist, darstellen; R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt; R₆ und R₇ unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen; Z₁ O oder NR₈ darstellt; Q eine direkte Bindung oder einen zweiwertigen Rest CH₂, CH₂CH₂, CH₂-CH₂-CH₂, C(O), CH₂C(O) oder CH₂-CH-CH₃ darstellt; R₈ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt; mit der Maßgabe, daß in Formel (IIIa) wenn Q eine direkte Bindung darstellt und Z₁ NR₈ darstellt, mindestens drei Reste von R₁, R₂, R₃ oder R₄ höheres Alkyl als Methyl darstellen; oder wenn Q CH₂ darstellt und Z₁ O darstellt, mindestens einer der Reste von R₁, R₂, R₃ oder R₄ höheres Alkyl als Methyl darstellt; oder wenn Q CH₂ oder C(O) darstellt und Z₁ NR₈ darstellt, mindestens zwei Reste von R₁, R₂, R₃ oder R₄ höheres Alkyl als Methyl darstellen oder einer höheres Alkyl als Methyl darstellt und R₁ und R₂ oder R₃ und R₄ zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C₃-C₁₂-Cycloalkylrest bilden.

[0123] Beispiele für die verschiedenen Substituenten, einschließlich deren Bevorzugungen, wurden bereits angegeben und gelten auch für die Verbindungen der Formel (IIIa) und (IIIb).

[0124] Diese Verbindungen sind Zwischenprodukte der Titelverbindungen und können auch zusammen mit einer Quelle für Radikale unter Bewirken von Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren oder Oligomeren angewendet werden.

[0125] Folglich ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung eine polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer, und
 b) eine Verbindung der Formel (IIIa) oder (IIIb)



worin

R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₃-Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert ist, darstellen; oder R₁ und R₂ und/oder R₃ und R₄ zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C₅-C₆-Cycloalkylrest bilden;

R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt;

R_6 und R_7 unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

Z_1 O oder NR_8 darstellt;

Q einen zweiwertigen Rest CH_2 , CH_2CH_2 , $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, C(O), $\text{CH}_2\text{C(O)}$ oder $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_3$ darstellt;

R₈ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt; und

X aus der Gruppe, bestehend aus CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (CH₃)₂CCN, CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, ausgewählt ist,

mit der Maßgabe, daß in Formel (IIIa)

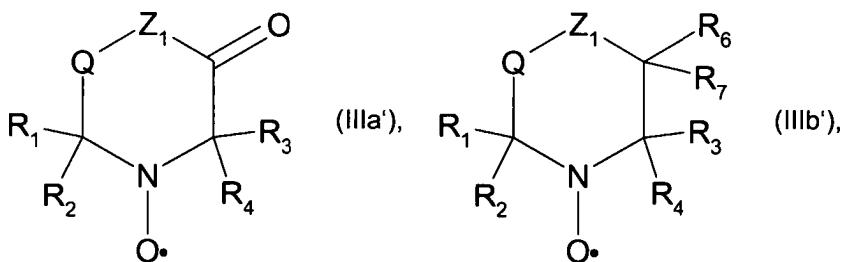
wenn Q CH_2 darstellt und $Z_1 \text{O}$ darstellt, mindestens einer der Reste von R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 höheres Alkyl als Methyl darstellt;

oder wenn Q CH₂ oder C(O) darstellt und Z₁ NR₈ darstellt, mindestens zwei der Reste von R₁, R₂, R₃ oder R₄ höheres Alkyl als Methyl darstellen oder einer höheres Alkyl als Methyl darstellt und R₁ und R₂ oder R₃ und R₄ zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C₅-C₆-Cycloalkylrest bilden;

c) eine Quelle für freie Radikale, die die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren starten können.

[0126] Des Weiteren ist hierin eine polymerisierbare Zusammensetzung beschrieben, umfassend

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer, und
 b) eine Verbindung der Formel (IIIa') oder (IIIb')



worin

R_1, R_2, R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1-C_{18} -Alkyl; C_3-C_{18} -Alkenyl; C_3-C_{18} -Alkinyl; C_1-C_{18} -Alkyl, C_3-C_{18} -Alkenyl, C_3-C_{18} -Alkinyl, die mit OH, Halogen oder einer Gruppe $-O-C(O)-R_5$ substituiert sind; C_2-C_{18} -Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom und/oder eine NR_5 -Gruppe unterbrochen ist; C_3-C_{12} -Cycloalkyl oder C_6-C_{10} -Aryl darstellen oder R_1 und R_2 und/oder R_3 und R_4 zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C_3-C_{12} -Cycloalkylrest bilden;

R_5, R_6 und R_7 unabhängig Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkyl oder C_6-C_{10} -Aryl darstellen; Z_1 O oder NR_8 darstellt;

R_8 Wasserstoff; OH; C_1-C_{18} -Alkyl; C_3-C_{18} -Alkenyl; C_3-C_{18} -Alkinyl; C_1-C_{18} -Alkyl, C_3-C_{18} -Alkenyl, C_3-C_{18} -Alkinyl, die mit OH, Halogen oder einer Gruppe $-O-C(O)-R_5$ substituiert sind; C_2-C_{18} -Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom und/oder eine NR_5 -Gruppe unterbrochen ist; C_3-C_{12} -Cycloalkyl oder C_6-C_{10} -Aryl; C_7-C_9 -Phenylalkyl; C_5-C_{10} -Heteroaryl; $-C(O)-C_1-C_{18}$ -Alkyl; $-O-C_1-C_{18}$ -Alkyl oder $-COOC_1-C_{18}$ -Alkyl darstellt; Q eine direkte Bindung oder einen zweiwertigen Rest $CR_9R_{10}, CR_9R_{10}-CR_{11}R_{12}, CR_9R_{10}CR_{11}R_{12}CR_{13}R_{14}, C(O)$ oder $CR_9R_{10}C(O)$, worin $R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}$ und R_{14} unabhängig Wasserstoff, Phenyl oder C_1-C_{18} -Alkyl darstellen, bedeutet;

mit der Maßgabe, daß in Formel (IIIa')

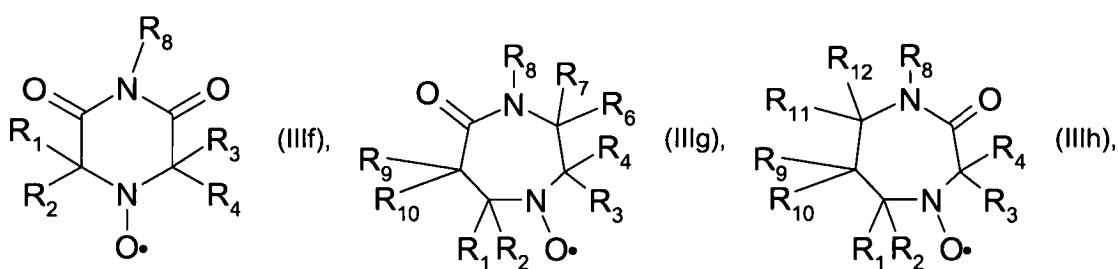
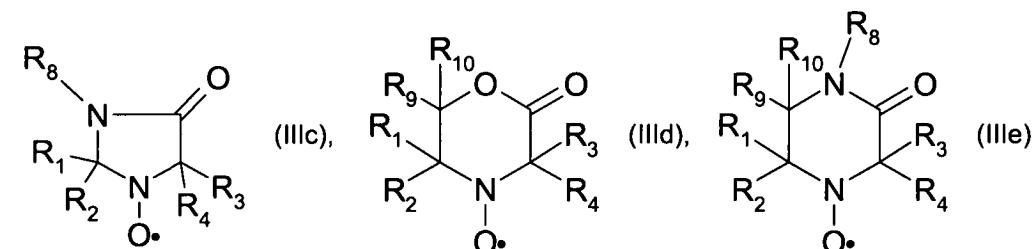
wenn Q eine direkte Bindung darstellt und $Z_1 NR_8$ darstellt, mindestens drei der Reste von R_1, R_2, R_3 oder R_4 höheres Alkyl als Methyl darstellen;

oder wenn Q CH_2 darstellt und Z_1 O darstellt, mindestens einer der Reste von R_1, R_2, R_3 oder R_4 höheres Alkyl als Methyl darstellt;

oder wenn Q CH_2 oder $C(O)$ darstellt und $Z_1 NR_8$ darstellt, mindestens zwei der Reste von R_1, R_2, R_3 oder R_4 höheres Alkyl als Methyl darstellen oder einer höheres Alkyl als Methyl darstellt und R_1 und R_2 oder R_3 und R_4 zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C_3-C_{12} -Cycloalkylrest bilden;

c) eine Quelle für freie Radikale, die die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren starten können.

[0127] Erfindungsgemäß ist eine Zusammensetzung bevorzugt, worin die Verbindung die Formel (IIIc), (IIId), (IIIe), (IIIf), (IIIg) oder (IIIh) aufweist



worin

wobei R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₃-Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert ist, darstellen, oder R₁ und R₂ und/oder R₃ und R₄ zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C₅-C₆-Cycloalkylrest bilden;

R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellen;

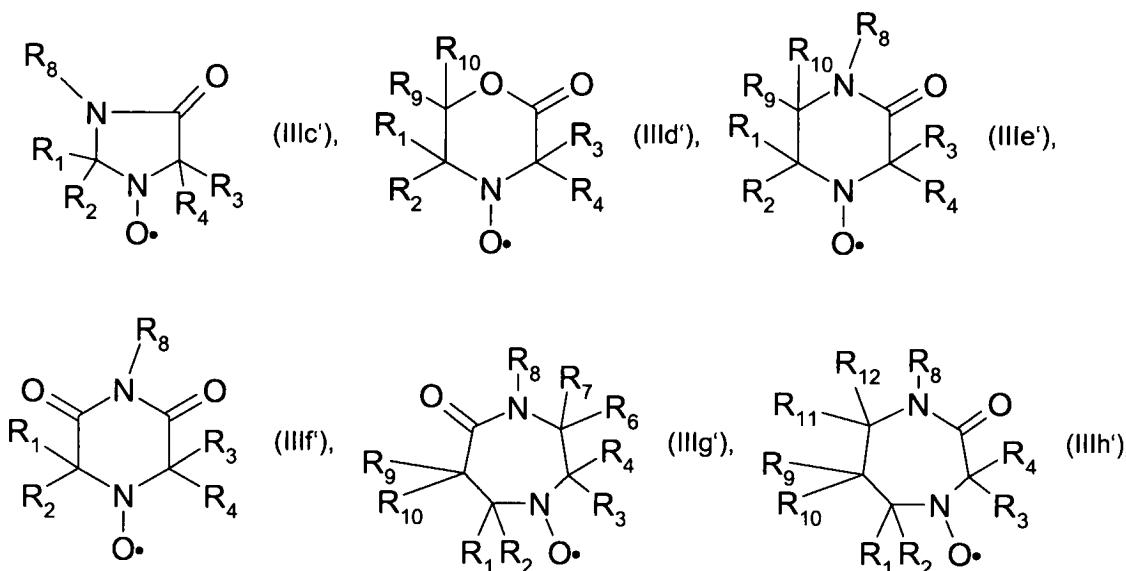
R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

R₈ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellen;

R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ unabhängig Wasserstoff oder C₁-Alkyl darstellen; und

X aus der Gruppe, bestehend aus CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (CH₃)₂CCN, CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, ausgewählt ist.

[0128] Des Weiteren ist hierin eine Zusammensetzung beschrieben, worin die Verbindung die Formel (IIIc'), (IIId'), (IIIe'), (IIIf'), (IIIg') oder (IIIh') aufweist



worin R₁ bis R₁₂ die gleiche wie vorstehend definierte Bedeutung aufweisen. Beispiele für die unterschiedlichen Substituenten, einschließlich deren Bevorzugungen, wurden bereits angegeben. Sie gelten auch für die Verbindungen in der vorstehenden Zusammensetzung.

[0129] Die Herstellung von mittigen Radikal-Kohlenstoffatomen wird unter anderem in Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. E 19a, Seiten 60–147, beschrieben. Diese Verfahren können gemäß der vorliegenden Erfindung analog angewendet werden.

[0130] Die Quelle für Radikale kann eine Bis-azo-Verbindung, ein Peroxid oder ein Hydroperoxid sein.

[0131] Vorzugsweise ist die Quelle für Radikale 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 1,1'-Azobis(1-cyclohexancarbonitril), 2,2'-Azobis(isobutyramid)dihydrat, 2-Phenylazo-2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitril, Dime-thyl-2,2'-azobisisobutyrat, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis(2,4,4-trimethylpentan), 2,2'-Azobis(2-methylpropan), 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin), freie Base oder Hydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan), freie Base oder Hydrochlorid, 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl]propionamid} oder 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl]propionamid}.

[0132] Bevorzugte Peroxide und Hydroperoxide sind Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Diisopropylperoxydicarbonat, t-Amylperneodecanoat, t-Butylperneodecanoat, t-Butylperpivalat, t-Amylperpivalat, Bis(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, Diisononanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Bis(2-methylbenzoyl)peroxid, Dibernsteinsäureperoxid, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, t-Butyl-per-2-ethylhexanoat, Bis-(4-chlorbenzoyl)-peroxid, t-Butylperisobutyrat, t-Butylpermaleinat, 1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,5,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis(t-butylperoxy)cyclohexan, t-Butylperoxyisopropylcarbonat, t-Butylperisononaoat, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dibenzoat, t-Butylperacetat, t-Amylperbenzoat, t-Butylperbenzoat, 2,2-Bis(t-butylperoxy)butan, 2,2-Bis(t-butylperoxy)propan, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-di-t-butylperoxid, 3-t-Butylperoxy-3-phenylphthalid, Di-t-amylperoxid, α,α'-Bis(t-butylperoxyisopropyl)benzol, 3,5-Bis(t-butylperoxy)-3,5-di-

methyl-1,2-dioxolan, Di-t-butylperoxid, 2,5-Dimethylhexin-2,5-di-t-butylperoxid, 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-1,2,4,5-tetraoxacyclonan, p-Menthanydroperoxid, Pinanylhydroperoxid, Diisopropylbenzolmono- α -hydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder t-Butylhydroperoxid. Diese Verbindungen sind kommerziell verfügbar.

[0133] Wenn mehr als eine Quelle für Radikale verwendet wird, ist ein Gemisch von Substitutionsmustern erhältlich.

[0134] Das Molverhältnis der Quelle für Radikale zu der Verbindung der Formeln IIIa oder IIIb kann 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1 und bevorzugter 1:2 bis 2:1 betragen.

[0135] Die NOX-Verbindungen werden beispielsweise durch Umsetzen der Nitroxide mit freien Radikalen hergestellt. Die Radikale können durch Spaltung von Peroxy- oder Azo-Verbindungen, wie beispielsweise von T. J. Connolly, M. V. Baldovi, N. Mohtat, J. C. Scaiano.: Tet. Lett. 37, 4919 (1996) oder von I. Li, B. A. Howell et al.: Polym. Prepr. 36, 469 (1996) beschrieben, erzeugt werden. Geeignete Beispiele werden vorstehend angegeben.

[0136] Eine andere Möglichkeit ist eine Halogenatomübertragung von einem Alkyhalogenid in Gegenwart von Cu(I), wie von K. Matyjaszewski.: MacroMol. Symp. 111, 47–61 (1996) beschrieben, oder eine Ein-Elektronen-Oxidation, wie von P. Stipa, L. Greci, P. Carloni, E. Damiani.: Polym. Deg. Stab. 55, 323 (1997) beschrieben.

[0137] Weitere Möglichkeiten sind die O-Alkylierung des entsprechenden Hydroxylamins, wie beispielsweise von Said Oulad Hammouch, J. M. Catala.: MacroMol. Rapid Commun. 17, 149–154 (1996), beschrieben, Meisenheimer-Umlagerung des entsprechenden N-Allyl-N-Oxids, wie von B. Walchuk et al.: Polymer Preprints 39, 296 (1998) beschrieben, oder die Reaktion eines Oxoammoniumsalzes mit einer Carbonyl-Verbindung, wie von Tan Ren, You-Cheng Liu, Qing-Xiang Guo.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 69, 2935 (1996) beschrieben.

[0138] Weitere Gegenstände der Erfindung sind außerdem die Verwendung einer Verbindung der Formel (Ia) oder (Ib) und die Verwendung einer Verbindung der Formel (IIIa) oder (IIIb) zusammen mit einer Quelle für freie Radikale, wie vorstehend definiert, für die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren oder Oligomeren.

[0139] Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele

5-Ring-Verbindungen

Beispiel A1: 1-(1-Cyanocyclohexyloxy)-2,5-dicyclohexyliden-imidazolidin-4-on (101)

[0140] 1,2 g (0,005 Mol) 2,5-Dicyclohexyliden-imidazolidin-4-on-1-oxyl (hergestellt gemäß T. Toda et al.: Bull. Chem. Soc. Japan 44, 3445 (1971)) und 1,25 g (0,005 Mol) 1,1'-Azobis(cyclohexancarbonitril) werden für 16 Stunden unter Stickstoff in 20 ml Benzol unter Rückfluß erhitzt. Das Benzol wird dann durch Destillation an einem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wird über Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (19:1) chromatographiert. Die reinen Fraktionen werden durch Verdampfen zur Trockne aufkonzentriert, mit Hexan eine Aufschämmung erzeugt, filtriert und dann getrocknet. Dies ergibt 0,5 g (29%) Verbindung (101), Fp. 240–242°C (Zersetzung).

Analyse berechnet für C₂₀H₃₁N₃O₂: C 69,53%, H 9,04%, N 12,16%; gefunden C 69,32%, H 9,11%, N 12,19%.

Beispiel A2: 1-(Dimethylcyanomethoxy)-2,5-diethyl-2,5-dimethylimidazolidin-4-on (102)

[0141] 3,1 g (0,0167 Mol) 2,5-Diethyl-2,5-dimethylimidazolidin-4-on-1-oxyl (hergestellt gemäß T. Toda et al.: Bull. Chem. Soc. Japan 44, 3445 (1971)) und 4,1 g (0,0167 Mol) Azobisisobutyronitril werden 17 Stunden bei 75°C unter Stickstoff in 20 ml Benzol gerührt. Das Benzol wird dann durch Destillation an einem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wird über Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (1:1) chromatographiert. Die reinen Fraktionen werden durch Verdampfen zur Trockne aufkonzentriert, mit Hexan eine Aufschämmung erzeugt, filtriert und dann getrocknet. Dies ergibt 2,9 g (68,5%) Verbindung (102), Fp. 118–121°C (Zersetzung).

Analyse berechnet für C₁₃H₂₃N₃O₂: C 61,63%, H 9,15%, N 16,59%; gefunden C 61,62%, H 9,15%, N 16,61%.

Beispiel A3: 2,2,5,5-Tetraethylimidazolidin-4-on (103)

[0142] 26,5 g (0,2 Mol) 1,1-Diethylglycinamid (hergestellt gemäß Safir et. al.: J. Amer. Chem. Soc., 77, 4840 (1955)), 70 ml Diethylketon, 1,95 g (0,01 Mol) p-Toluolsulfonsäure und 0,5 ml n-Octylmercaptan werden 72 Stunden in einem Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Nach Kühlung wird das Reaktionsgemisch mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, durch Verdampfen an einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert und aus Hexan umkristallisiert. Dies ergibt 30,65 g (77%) Verbindung (103), Fp. 68–70°C.

Analyse berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$: C 66,62%, H 11,18%, N 14,13%; gefunden C 66,41%, H 11,07%, N 14,10%.

Beispiel A4: 2,2,5,5-Tetraethylimidazolidin-4-on-1-oxyl (104)

[0143] Eine Lösung von 25,9 g (0,105 Mol) m-Chlorperbenzoësäure (70%) in 50 ml Essigsäureethylester wird tropfenweise unter Rühren bei 10°C zu einer Lösung von 13,9 g (0,070 Mol) 2,2,5,5-Tetraethylimidazolidin-4-on in 75 ml Essigsäureethylester gegeben. Dieses Gemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und wird dann mit weiteren 5 g m-Chlorperbenzoësäure (70%) beschickt und 20 Stunden gerührt. Anschließend wird es mit 3×100 ml 1M NaHCO_3 gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und durch Verdampfen an einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (2:1) chromatographiert. Die reinen Fraktionen werden durch Verdampfen zur Trockne aufkonzentriert und aus Hexan umkristallisiert. Dies ergibt 8,65 g (58%) Verbindung (104), Fp. 110–112°C.

Analyse berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2$: C 61,94%, H 9,92%, N 13,13%; gefunden C 61,84%, H 10,08%, N 13,04%.

Beispiel A5: 1-(Dimethylcyanomethoxy)-2,2,5,5-tetraethylimidazolidin-4-on (105)

[0144] 4,3 g (0,022 Mol) 2,2,5,5-Tetraethylimidazolidin-4-on-1-oxyl und 3,0 g (0,018 Mol) Azobisisobutyronitril werden 8 Stunden unter Stickstoff in 15 ml Benzol unter Rückfluß erhitzt. Das Benzol wird dann durch Verdampfen an einem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wird an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (3:1) chromatographiert. Die reinen Fraktionen werden durch Verdampfen zur Trockne aufkonzentriert und aus Hexan/Dichlormethan umkristallisiert. Dies ergibt 3,95 g (65%) Verbindung (105), Fp. 125–130°C (Zersetzung).

Analyse berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$: C 64,03%, H 9,67%, N 14,93%; gefunden C 64,00%, H 9,86%, N 14,94%.

Beispiel A6: 1-(α -Methylbenzyloxy)-2,2,5,5-tetraethylimidazolidin-4-on (106)

[0145] 4,14 g (0,019 Mol) 2,2,5,5-Tetraethylimidazolidin-4-on-1-oxyl werden in 250 ml Ethylbenzol gelöst und mit 14,3 ml (0,078 Mol) Di-tert-butylperoxid beschickt. Diese Lösung wird dann bis zur Farblosigkeit in einem Pyrex-Photoreaktor unter Stickstoff bei Raumtemperatur unter Verwendung einer Quecksilberlampe bestrahlt. Das Ethylbenzol wird dann durch Destillation an einem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wird aus Pentan umkristallisiert. Dies ergibt 4,96 g (80%) Verbindung (106), Fp. 153–157°C (Zersetzung).

Analyse berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$: C 71,66%, H 9,49%, N 8,80%; gefunden C 71,54%, H 9,58%, N 8,87%.

6-Ring-Verbindungen

Beispiel B1 (erfinderisch): 3-Ethyl-3,3,5-trimethylmorpholin-2-on-4-oxyl (204)

[0146] Eine Lösung von 42,5 g (0,172 Mol) m-Chlorperbenzoësäure (70%) in 70 ml Essigsäureethylester wird tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von 19,7 g (0,115 Mol) 3-Ethyl-3,3,5-trimethylmorpholin-2-on (hergestellt gemäß J. T. Lai.: Synthesis 122 (1984)) in 80 ml Essigsäureethylester bei 10°C gegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und wird dann mit 3×120 ml 1 M NaHCO_3 und mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und durch Verdampfen an einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (1:2) chromatographiert. Die reinen Fraktionen werden durch Verdampfen zur Trockne aufkonzentriert und werden aus Hexan umkristallisiert. Dies ergibt 19 g (89%) Verbindung (204), Fp. 48–50°C.

Analyse berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_3$: C 58,05%, H 8,66%, N 7,52%; gefunden C 58,10%, H 8,70%, N 7,42%.

Beispiel B2: 4-(Dimethylcyanomethoxy)-3-ethyl-3,3,5-trimethylmorpholin-2-on (205)

[0147] 4,1 g (0,022 Mol) 3-Ethyl-3,3,5-trimethylmorpholin-2-on-4-oxyl und 2,7 g (0,017 Mol) Azobisisobutyronitril werden unter Stickstoff in 8 ml Benzol 2,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Benzol wird dann durch Destillation an einem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wird an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (4:1) chromatographiert. Die reinen Fraktionen werden durch Verdampfen zur Trockne aufkonzentriert.

triert und werden aus Hexan/Essigsäureethylester umkristallisiert. Dies ergibt 5,3 g (96%) Verbindung (205), Fp. ~71°C.

¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 4,17 d (1H), 3,90 d (1H), 1,95 m (CH₂), 1,67 s 2x(CH₃), 1,60 s (CH₃), 1,21 s (CH₃), 1,20 s (CH₃), 1,02 t (CH₃),

Beispiel B3: 4-(α-Methylbenzyloxy)-3-ethyl-3,5,5-trimethylmorpholin-2-on (206)

[0148] Ein Photoreaktor wird mit 210 ml Ethylbenzol, 4,81 g (0,026 Mol) 3-Ethyl-3,5,5-trimethyl-morpholin-2-on-4-oxyl und 15,3 g (0,105 Mol) t-Butylperoxid beschickt. Die rote Lösung wird mit Stickstoff gespült und wird dann unter Stickstoff bei 20–25°C unter Verwendung einer Quecksilberaufschmelzlampe (Pyrex coat) bestrahlt. Nach etwa 8 Stunden hat die Lösung ihre Farbe verloren. Das Reaktionsgemisch wird durch Verdampfen an einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert, was 6,0 g (80%) der gewünschten Verbindung in Form eines hellgelben Öls ergibt.

Elementaranalyse, berechnet für C₁₇H₂₅NO₃: C 70,07%; H 8,65%; N 4,81%. Gefunden: C 70,67%; H 8,46%; N 4,53%.

Beispiel B4: 3,3-Diethyl-5,5-dimethylmorpholin-2-on (207)

[0149] 120 g (3 Mol) fein vermahlenes Natriumhydroxid werden unter Röhren zu einer Lösung von 53,5 g (0,6 Mol) 2-Amino-2-methylpropanol und 73 ml (0,9 Mol) Chloroform in 635 ml (6 Mol) Diethylketon bei 5–10°C gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur 16 Stunden gerührt und wird dann filtriert. Der Feststoff wird mit 2 × 350 ml Methanol zu einer Aufschämmung verarbeitet und filtriert. Die Filtrate werden an einem Rotationsverdampfer durch Eindampfen zur Trockne aufkonzentriert und der Rückstand wird mit 200 ml 32%iger Salzsäure und 100 ml Wasser versetzt und 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden 600 ml Toluol zugesetzt und das Wasser in einem Wasserabscheider vollständig durch Destillation entfernt. 91 ml (0,66 Mol) Triethylamin werden dann tropfenweise zu der Toluol-Lösung gegeben und das Gemisch wird weitere 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid wird durch Filtration entfernt und das Filtrat wird Destillation bei 123–127°C/20 mBar unterzogen, unter Gewinnung von Verbindung (207) in Form einer farblosen Flüssigkeit, Ausbeute 63,7 g (57%).

¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 4,11 s (CH₂), 1,90–1,60 m 2x(CH₂), 1,20 s 2x(CH₃), 0,96 t 2x(CH₃).

Beispiel B5: 3,3-Diethyl-5,5-dimethylmorpholin-2-on-4-oxyl (208)

[0150] 32,2 g (0,165 Mol) Peressigsäure (39% in Essigsäure) werden tropfenweise zu einer Lösung von 20,4 g (0,110 Mol) 3,3-Diethyl-5,5-dimethylmorpholin-2-on in 120 ml Essigsäureethylester bei 5°C gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und wird dann mit 120 ml 1 M NaHCO₃ und mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und durch Verdampfen an einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Der Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert. Dies ergibt 20,4 g (92%) Verbindung (208), Fp. ~63°C. Analyse berechnet für C₁₀H₁₈NO₃: C 59,98%, H 9,06%, N 6,99%; gefunden C 59,81%, H 9,07%, N 6,97%.

Beispiel B6: 4-(Dimethylcyanomethoxy)-3,3-diethyl-5,5-dimethylmorpholin-2-on (209)

[0151] 5,0 g (0,025 Mol) 3,3-Diethyl-5,5-dimethylmorpholin-2-on-4-oxyl und 3,0 g (0,019 Mol) Azobisisobutyronitril werden 6,5 Stunden unter Stickstoff in 8 ml Benzol unter Rückfluß erhitzt. Das Benzol wird dann durch Destillation an einem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wird aus Hexan/Benzol umkristallisiert. Dies ergibt 6,15 g (91%) Verbindung (209), Fp. ~83°C.

¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 4,08 d (1H), 3,99 d (1H), 2,2–1,8 m 2x(CH₂), 1,67 s 2x(CH₃), 1,22 s (CH₃), 1,20 s (CH₃), 1,02 t 2x(CH₃).

Beispiel B7: 4-(α-Methylbenzyloxy)-3,3-diethyl-5,5-dimethylmorpholin-2-on (210)

[0152] In Analogie zu Beispiel B3, Verbindung (206), werden 4,75 g (0,026 Mol) 3,3-Diethyl-5,5-dimethylmorpholin-2-on-4-oxyl mit t-Butylperoxid und Ethylbenzol als Lösungsmittel umgesetzt, was 4,1 g (52%) Verbindung (210) in Form von eines farblosen Öls ergibt.

Elementaranalyse, berechnet für C₁₈H₂₇NO₃: C 70,79%; H 8,91%; N 4,59%. Gefunden: C 71,67%; H 8,74%; N 4,46%.

Beispiel B8 (erfinderisch): 3,3,5,5-Tetraethylmorpholin-2-on (211)

[0153] In Analogie zu Beispiel B4 (Verbindung 207) werden 4,35 g (23%) Verbindung (211) in Form eines farblosen Öls aus 10,2 g (0,087 Mol) 2-Amino-2,2-diethylethanol (hergestellt gemäß L. Villa et al.: II Farmaco 23, 441 (1968)), 11 ml (0,13 Mol) Chloroform, 92 ml (0,87 Mol) Diethylketon und 17,4 g (0,43 Mol) Natriumhydroxid erhalten.

Analyse berechnet für $C_{12}H_{23}NO_2$: C 67,57%, H 10,87%, N 6,57%; gefunden C 67,46%, H 10,91%, N 6,49%.

Beispiel B9: 3,3,5,5-Tetraethylmorpholin-2-on-4-oxyl (212)

[0154] 0,05 g Natriumwolframat werden zu einer Lösung von 4,2 g (0,02 Mol) 3,3,5,5-Tetraethylmorpholin-2-on in 25 ml Essigsäureethylester gegeben und dann werden tropfenweise 5,85 g (0,03 Mol) Peressigsäure (39% in Essigsäure) bei 5°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und wird dann mit 1 M $NaHCO_3$ und Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und durch Verdampfen an einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Dies ergibt 4,5 g (98%) Verbindung (212) in Form eines roten Öls. Analyse berechnet für $C_{12}H_{22}NO_2$: C 63,13%, H 9,71%, N 6,13%; gefunden C 63,13%, H 9,69%, N 6,26%.

Beispiel B10: 4-(α -Methylbenzyloxy)-3,3,5,5-tetraethylmorpholin-2-on (213)

[0155] 1,03 g (0,0045 Mol) 3,3,5,5-Tetraethylmorpholin-2-on-4-oxyl werden in 200 ml Ethylbenzol gelöst und mit 3,3 ml (0,018 Mol) Di-tert-butylperoxid beschickt. Die Lösung wird bis zur Farblosigkeit in einem Pyrex-Photoreaktor unter Stickstoff bei Raumtemperatur unter Verwendung einer Quecksilberlampe bestrahlt. Das Ethylbenzol wird durch Destillation an einem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wird an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (14:1) chromatographiert. Die reinen Fraktionen werden durch Verdampfen aufkonzentriert, unter Gewinnung von 1,0 g (67%) Verbindung (213) in Form eines farblosen Öls.

Analyse berechnet für $C_{20}H_{31}NO_3$: C 72,04%, H 9,37%, N 4,20%; gefunden C 71,76%, H 9,35%, N 3,93%.

Beispiel B11 (erfinderisch): 3,3,5-Trimethyl-5-pivaloyloxymethylmorpholin-2-on-4-oxyl (214)

A) 3,3,5-Trimethyl-5-pivaloyloxymethylmorpholin-2-on

[0156] Eine Lösung von 2,63 g (0,021 Mol) Pivaloylchlorid wird tropfenweise zu einer Lösung von 3,5 g (0,02 Mol) 3,3,5-Trimethyl-5-hydroxymethylmorpholin-2-on (hergestellt gemäß J. T. Lai.: Synthesis 122 (1984)) und 0,1 g 4-Dimethylaminopyridin in 20 ml Dichlormethan bei 15°C gegeben. Nach Rühren für 16 Stunden werden weitere 0,75 ml Pivaloylchlorid zugegeben und das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 1 M $NaHCO_3$ und Wasser gewaschen und wird dann über $MgSO_4$ getrocknet und durch Verdampfen an einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester chromatographiert. Die reinen Fraktionen werden durch Verdampfen aufkonzentriert, unter Gewinnung von 2,55 g (50%) der Titelverbindung, Fp. 78–81°C.

1H -NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 4,38–4,19 m (2H), 3,99–3,89 m (2H), 1,45 s (CH_3), 1,42 s (CH_3), 1,22 s (t-Bu), 1,19 s (CH_3).

B) 3,3,5-Trimethyl-5-pivaloyloxymethylmorpholin-2-on-4-oxyl

[0157] Eine Lösung von 21,5 g (0,087 Mol) m-Chlorperbenzoësäure (70%) in 50 ml Essigsäureethylester wird tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von 14,9 g (0,058 Mol) 3,3,5-Trimethyl-5-pivaloyloxymethylmorpholin-2-on in 80 ml Essigsäureethylester bei 10°C gegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, mit 3 × 120 ml 1 M $NaHCO_3$ und Wasser gewaschen und wird dann über $MgSO_4$ getrocknet und durch Verdampfen an einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Der Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert. Dies ergibt 10,5 g (66%) Verbindung (214), Fp. ~97°C.

Analyse berechnet für $C_{13}H_{22}NO_5$: C 57,34%, H 8,14%, N 5,14%; gefunden C 57,20%, H 8,06%, N 4,96%.

Beispiel B12: 4-(Dimethylcyanomethoxy)-3,3,5-trimethyl-5-pivaloyloxymethyl-morpholin-2-on (215)

[0158] 3,35 g (0,012 Mol) 3,3,5-Trimethyl-5-pivaloyloxymethylmorpholin-2-on-4-oxyl und 1,5 g (0,009 Mol) Azobisisobutyronitril werden in 15 ml Benzol 3,5 Stunden unter Stickstoff unter Rückfluß erhitzt. Das Benzol wird dann durch Destillation an einem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Dies ergibt 2,67 g (65%) Verbindung (215), Fp. ~86°C.

Analyse berechnet für $C_{17}H_{28}N_2O_5$: C 59,98%, H 8,29%, N 8,23%; gefunden C 59,87%, H 8,12%, N 8,46%.

Beispiel B13 (erfinderisch): 3,3-Diethyl-5-methyl-5-hydroxymethylmorpholin-2-on (216)

[0159] In Analogie zu Beispiel B4 (Verbindung 207) werden 3,55 g (9%) Verbindung (216) in Form eines farblosen Öls aus 26,3 g (0,25 Mol) 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 30 ml (0,375 Mol) Chloroform, 265 ml (2,5 Mol) Diethylketon und 50 g (1,25 Mol) Natriumhydroxid erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 4,42 d (1H), 4,07 d (1H), 3,40-3,30 m (2H), 2,0-1,50 m 2x(CH₂), 1,18 s (CH₃), 0,95 m 2x(CH₃).

Beispiel B14 (erfinderisch): 3,3-Diethyl-5-methyl-5-pivaloyloxymethylmorpholin-2-on (217)

[0160] 2,4 ml (0,017 Mol) Triethylamin und dann 2,15 g (0,018 Mol) Pivaloylchlorid werden tropfenweise zu einer Lösung von 3,45 g (0,017 Mol) 3,3-Diethyl-5-methyl-5-hydroxymethylmorpholin-2-on und 0,1 g 4-Dimethylaminopyridin in 20 ml Dichlormethan bei 15°C gegeben. Nach Rühren für 20 Stunden wird das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid durch Filtration entfernt und das Filtrat wird mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und durch Verdampfen an einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Der Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert. Dies ergibt 3,9 g (77%) Verbindung (217), Fp. 51–53°C.

Analyse berechnet für C₁₅H₂₇NO₄: C 63,13%, H 9,54%, N 4,91%; gefunden C 63,08%, H 9,56%, N 5,09%.

Beispiel B15: 3,3-Diethyl-5-methyl-5-pivaloyloxymethylmorpholin-2-on-4-oxyl (218)

[0161] Eine Lösung von 6,2 g (0,025 Mol) m-Chlorperbenzoësäure (70%) in 15 ml Essigsäureethylester wird tropfenweise unter Rühren zu einer Lösung von 4,8 g (0,017 Mol) 3,3-Diethyl-5-methyl-5-pivaloyloxymethylmorpholin-2-on in 25 ml Essigsäureethylester bei 10°C gegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und wird dann mit 1 M NaHCO₃ und Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und dann durch Verdampfen an einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Der Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert. Dies ergibt 2,6 g (52%) Verbindung (218), Fp. 69–72°C.

Analyse berechnet für C₁₅H₂₆NO₅: C 59,98%, H 8,72%, N 4,66%; gefunden C 59,91%, H 8,53%, N 4,46%.

Beispiel B16 (erfinderisch): 4-(α -Methylbenzyloxy)-3,3-diethyl-5-methyl-5-pivaloyloxymethylmorpholin-2-on (219)

[0162] In Analogie zu Beispiel B10 (Verbindung 213) werden 3,14 g (93%) Verbindung (219) in Form eines farblosen Öls aus 2,5 g (0,008 Mol) 3,3-Diethyl-5-methyl-5-pivaloyloxymethylmorpholin-2-on-4-oxyl, 6,45 ml (0,033 Mol) Di-tert-butylperoxid und 200 ml Ethylbenzol erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 7,46-7,20 m (5ArH), 4,80-4,65 m (1H), 4,2-3,9 m 2x(CH₂), 2,3-1,6 m 2x(CH₂), 1,55 d (CH₃), 1,30 s (t-Bu), 0,90 m 2x(CH₃).

Beispiel B17 (erfinderisch): 3,3,5-Triethyl-5-hydroxymethylmorpholin-2-on (220)

[0163] In Analogie zu Beispiel B4 (Verbindung 207) werden 0,5 g (0,9%) Verbindung (220) in Form eines farblosen Öls aus 29,8 g (0,25 Mol) 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 30 ml (0,375 Mol) Chloroform, 265 ml (2,5 Mol) Diethylketon und 50 g (1,25 Mol) Natriumhydroxid erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 4,37 d (1H), 4,18 d (1H), 3,45-3,35 m (2H), 1,9-1,4 m 3x(CH₂), 0,95 m 3x(CH₃).

Beispiel B18 (erfinderisch): 3,3,5-Triethyl-5-pivaloyloxymethylmorpholin-2-on (221)

[0164] In Analogie zu Beispiel B14 (Verbindung 217) werden 8,45 g (75%) Verbindung (221), Fp. 37–41°C (Hexan), aus 8,1 g (0,037 Mol) 3,3,5-Triethyl-5-hydroxymethylmorpholin-2-on, 0,2 g 4-Dimethylaminopyridin, 5,3 ml (0,038 Mol) Triethylamin und 5,15 ml (0,042 Mol) Pivaloylchlorid erhalten.

Analyse berechnet für C₁₆H₂₉NO₄: C 64,19%, H 9,76%, N 4,68%; gefunden C 64,18%, H 9,78%, N 4,82%.

Beispiel B19 (erfinderisch): 3,3,5-Triethyl-5-pivaloyloxymethylmorpholin-2-on-4-oxyl (222)

[0165] In Analogie zu Beispiel B15 (Verbindung 218) werden 8,0 g (98%) Verbindung (222) in Form eines roten Öls aus 7,8 g (0,026 Mol) 3,3,5-Triethyl-5-pivaloyloxymethylmorpholin-2-on und 9,6 g (0,039 Mol) m-Chlorperbenzoësäure (70%) erhalten.

Analyse berechnet für C₁₆H₂₆NO₅: C 61,12%, H 8,98%, N 4,46%; gefunden C 60,95%, H 9,07%, N 4,35%.

Beispiel B20 (erfinderisch): 4-(α -Methylbenzyloxy)-3,3,5-triethyl-5-pivaloyloxymethylmorpholin-2-on (223)

[0166] In Analogie zu Beispiel B10 (Verbindung 213) werden 7,65 g (91%) Verbindung (223) in Form eines farblosen Öls aus 6,3 g (0,020 Mol) 3,3,5-Triethyl-5-pivaloyloxymethyl-morpholin-2-on-4-oxyl, 15,5 ml (0,080 Mol) Di-tert-butylperoxid und 200 ml Ethylbenzol erhalten.

Analyse berechnet für $C_{24}H_{37}NO_5$: C 68,71%, H 8,89%, N 3,34%; gefunden C 68,61%, H 8,84%, N 3,21%.

Beispiel B21: 1-Isopropyl-3-ethyl-3,5,5-trimethylpiperazin-2-on (229)

[0167] 40 g (1 Mol) fein vermahlene NaOH werden unter Rühren zu einer Lösung von 24,6 g (0,189 Mol) N-1-Isopropyl-2-methylpropan-1,2-diamin (hergestellt gemäß M. Senkus.: J. Am. Chem. Soc. 68, 10 (1946)) und 25 ml (0,3 Mol) Chloroform in 250 ml (2,77 Mol) Methylethylketon bei 10°C gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wird durch Verdampfen an einem Rotationsverdampfer aufkonzentriert und wird an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (3:2) chromatographiert. Die reinen Fraktionen werden durch Verdampfen aufkonzentriert, unter Gewinnung von 13,7 g (33%) Verbindung (229) in Form eines farblosen Öls.

1H -NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 4,96 m (1H), 3,0 m (CH_2), 1,9-1,4 m (CH_2), 1,35 s (CH_3), 1,18 s 2x(CH_3), 1,07 d 2x(CH_3), 0,88 t (CH_3).

Beispiel B22: 1-Isopropyl-3-ethyl-3,5,5-trimethylpiperazin-2-on-4-oxyl (230)

[0168] 0,4 g Natriumwolframat, 2 g Natriumcarbonat und dann, bei 10°C, 27,5 ml Wasserstoffperoxid (35%, in Wasser) werden zu einer Lösung von 13,7 g (0,064 Mol) 1-Isopropyl-3-ethyl-3,5,5-trimethylpiperazin-2-on in 50 ml Methanol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 40 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und wird dann mit 100 ml gesättigter NaCl-Lösung verdünnt und mit 5 × 50 ml Methyl-tert-butylether extrahiert. Die Extrakte werden über $MgSO_4$ getrocknet, durch Verdampfen aufkonzentriert und über Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (3:1) chromatographiert. Die reinen Fraktionen werden durch Verdampfen aufkonzentriert, unter Gewinnung von 9,4 g (64%) Verbindung (230) in Form eines roten Öls.

Analyse berechnet für $C_{12}H_{23}N_2O_2$: C 63,40%, H 10,20%, N 12,32%; gefunden C 63,34%, H 10,36%, N 11,81%.

Beispiel B23: 4-(Dimethylcyanomethoxy)-1-isopropyl-3-ethyl-3,5,5-trimethyl-piperazin-2-on (231)

[0169] 4,55 g (0,02 Mol) 1-Isopropyl-3-ethyl-3,5,5-tetramethylpiperazin-2-on-4-oxyl und 4,93 g (0,03 Mol) Azobisisobutyronitril werden 2 Stunden unter Stickstoff in 20 ml Benzol unter Rückfluß erhitzt. Das Benzol wird dann durch Destillation an einem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wird an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (9:1) chromatographiert. 2,25 g (38%) Verbindung (231) werden in Form eines farblosen Feststoffes, Fp. 106–108°C, erhalten.

Analyse berechnet für $C_{16}H_{29}N_3O_2$: C 65,05%, H 9,89%, N 14,22%; gefunden C 65,10%, H 9,83%, N 14,27%.

Beispiel B24 (erfinderisch): 4-(α -Methylbenzyloxy)-1-isopropyl-3-ethyl-3,5,5-trimethylpiperazin-2-on (232)

[0170] In Analogie zu Beispiel B3, Verbindung (206), werden 3,41 g (0,015 Mol) 1-Isopropyl-3-ethyl-3,5,5-trimethylpiperazin-2-on-4-oxyl mit 11 ml (0,06 Mol) t-Butylperoxid und Ethylbenzol als Lösungsmittel umgesetzt, unter Gewinnung von 4,55 g (91%) der gewünschten Verbindung in Form eines farblosen Öls.

Elementaranalyse, berechnet für $C_{20}H_{32}N_2O_2$: C 72,25%; H 9,70%; N 8,43%. Gefunden: C 71,80%; H 9,86%; N 8,24%.

Beispiel B25 (erfinderisch): 1-Isopropyl-3,3-diethyl-5,5-dimethylpiperazin-2-on (233)

[0171] In Analogie zu Beispiel B21, Verbindung (229), werden 16,4 g (36%) Verbindung (233) in Form eines farblosen Öls aus 26,1 g (0,2 Mol) N-1-Isopropyl-2-methylpropan-1,2-diamin, 25 ml (0,3 Mol) Chloroform, 265 ml (2,5 Mol) Diethylketon und 40 g (1 Mol) NaOH erhalten.

1H -NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 4,98 m (1H), 3,0 m (CH_2), 1,8-1,4m 2x(CH_2), 1,16 s 2x(CH_3), 1,07 d 2x(CH_3), 0,88 t 2x(CH_3).

Beispiel B26 (erfinderisch): 1-Isopropyl-3,3-diethyl-5,5-dimethylpiperazin-2-on-4-oxyl (234)

[0172] In Analogie zu Beispiel B22, Verbindung (230), werden 11,5 g (70%) Verbindung (234) in Form eines roten Öls aus 15,4 g (0,07 Mol) 1-Isopropyl-3,3-diethyl-5,5-dimethylpiperazin-2-on, 0,4 g Natriumwolframat, 2 g Natriumcarbonat und 25 ml Wasserstoffperoxid (35%, in Wasser) erhalten.

Analyse berechnet für $C_{13}H_{25}N_2O_2$: C 64,69%, H 10,44%, N 11,61%; gefunden C 64,67%, H 10,44%, N 11,47%.

Beispiel B27 (erfinderisch): 4-(Dimethylcyanomethoxy)-1-isopropyl-3,3-diethyl-5,5-dimethylpiperazin-2-on (235)

[0173] In Analogie zu Beispiel B23, Verbindung (231), werden 1,64 g (53%) Verbindung (235) in Form eines farblosen Feststoffes, Fp. 84–89°C, aus 2,41 g (0,01 Mol) 1-Isopropyl-3,3-diethyl-5,5-dimethylpiperazin-2-on-4-oxyl und 2,46 g (0,015 Mol) Azobisisobutyronitril erhalten.

Analyse berechnet für $C_{17}H_{31}N_3O_2$: C 65,98%, H 10,10%, N 13,58%; gefunden C 65,73%, H 10,04%, N 13,61%.

Beispiel B28 (erfinderisch): 1-Isopropyl-4-(α -methylbenzyloxy)-3,3-diethyl-5,5-dimethylpiperazin-2-on (236)

[0174] In Analogie zu Beispiel B10, (Verbindung 213) werden 6,2 g (89%) Verbindung (236) in Form eines farblosen Öls aus 4,8 g (0,020 Mol) 1-Isopropyl-3,3-diethyl-5,5-dimethylpiperazin-2-on-4-oxyl, 15,5 ml (0,080 Mol) Di-tert-butylperoxid und 250 ml Ethylbenzol erhalten.

Analyse berechnet für $C_{21}H_{34}N_2O_2$: C 72,79%, H 9,89%, N 8,08%; gefunden C 72,61%, H 9,89%, N 8,15%.

Beispiel B29 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,3-diethyl-5,5-dimethylpiperazin-2-on (237)

[0175] In Analogie zu Beispiel 621, Verbindung (229), werden 44,2 g (66%) Verbindung (237) in Form eines farblosen Öls aus 39,7 g (0,275 Mol) 1,1-Dimethyl-2-t-butylaminopropylamin (hergestellt gemäß G. Smith et al.: J. Chem. Soc. 886 (1962)), 33,5 ml (0,412 Mol) Chloroform, 360 ml (3,4 Mol) Diethylketon und 55 g (1,375 Mol) NaOH erhalten.

1H -NMR ($CDCl_3$, δ (ppm)): 3,16 s (CH_2), 1,7–1,5 m 2x(CH_2), 1,42 s (t-Bu), 1,15 s 2x(CH_3), 0,89 t 2x(CH_3).

Beispiel B30 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,3-diethyl-5,5-dimethylpiperazin-2-on-4-oxyl (238)

[0176] In Analogie zu Beispiel B22, Verbindung (230), werden 41 g (99%) Verbindung (238) in Form eines roten Öls aus 38,9 g (0,162 Mol) 1-t-Butyl-3,3-diethyl-5,5-dimethylpiperazin-2-on, 1 g Natriumwolframat, 5 g Natriumcarbonat und 56 ml Wasserstoffperoxid (35%, in Wasser) erhalten.

Analyse berechnet für $C_{14}H_{27}N_2O_2$: C 65,84%, H 10,66%, N 10,97%; gefunden C 65,59%, H 10,87%, N 10,75%.

Beispiel B31 (erfinderisch): 1-t-Butyl-4-(α -methylbenzyloxy)-3,3-diethyl-5,5-dimethylpiperazin-2-on (239)

[0177] In Analogie zu Beispiel B10 (Verbindung 213) werden 6,6 g (91%) Verbindung (239) in Form eines farblosen Öls aus 5,11 g (0,020 Mol) 1-t-Butyl-3,3-diethyl-5,5-dimethyl-piperazin-2-on-4-oxyl, 15,5 ml (0,080 Mol) Di-tert-butylperoxid und 300 ml Ethylbenzol erhalten.

Analyse berechnet für $C_{22}H_{36}N_2O_2$: C 73,29%, H 10,06%, N 7,77%; gefunden C 73,41%, H 10,19%, N 7,75%.

Beispiel B32 (erfinderisch): 4-(Dimethylcyanomethoxy)-1-t-butyl-3,3-diethyl-5,5-dimethylpiperazin-2-on (240)

[0178] In Analogie zu Beispiel 623, Verbindung (231), werden 8,7 g (67%) Verbindung (240) in Form eines farblosen Feststoffes, Fp. 68–71°C, aus 10,2 g (0,04 Mol) 1-t-Butyl-3,3-diethyl-5,5-dimethyl-piperazin-2-on-4-oxyl und 4,9 g (0,03 Mol) Azobisisobutyronitril erhalten.

Analyse berechnet für $C_{18}H_{33}N_3O_2$: C 66,84%, H 10,28%, N 12,99%; gefunden C 66,72%, H 10,08%, N 13,03%.

Beispiel B33 (erfinderisch): 3,3-Diethyl-5,5,6,6-tetramethylpiperazin-2-on (241)

[0179] In Analogie zu Beispiel B21, Verbindung (229), werden 1,85 g (9%) Verbindung (241) in Form eines amorphen Feststoffes aus 18,9 g (0,1 Mol) 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-ethandiamindihydrochlorid (hergestellt ge-

mäß G. Smith et al.: J. Chem. Soc. 886 (1962)), 12,5 ml (0,15 Mol) Chloroform, 235 ml (1,25 Mol) Diethylketon und 20 g (0,5 Mol) NaOH erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, δ (ppm): 5,56 s (NH), 1,69 q 2x(CH₂), 1,21 s 2x(CH₃), 1,15 s 2x(CH₃), 0,95 t 2x(CH₃).

Beispiel B34 (erfinderisch): 3,3-Diethyl-5,5,6,6-tetramethylpiperazin-2-on-4-oxyl (242)

[0180] In Analogie zu Beispiel B22, Verbindung (230), werden 0,35 g (19%) Verbindung (242) in Form eines roten Feststoffes, Fp. ~135°C, aus 1,7 g (0,008 Mol) 3,3-Diethyl-5,5,6,6-tetramethylpiperazin-2-on, 0,25 g Natriumwolframat, 0,8 g Natriumcarbonat und 4,5 ml Wasserstoffperoxid (35%, in Wasser) erhalten.

Beispiel B35 (erfinderisch): 4-(Dimethylcyanomethoxy)-3,3-diethyl-5,5,6,6-tetramethylpiperazin-2-on (243)

[0181] In Analogie zu Beispiel B23, Verbindung (231), werden 0,29 g (65%) Verbindung (243) in Form eines farblosen Feststoffes, Fp. 140–145°C, aus 0,35 g (0,0015 Mol) 3,3-Diethyl-5,5,6,6-tetramethylpiperazin-2-on-4-oxyl und 0,25 g (0,0015 Mol) Azobisisobutyronitril erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, δ (ppm): 5,88 s (NH), 2,3-1,8 m 2x(CH₂), 1,73s (CH₃), 1,72 s (CH₃), 1,43 s (CH₃), 1,30 s (CH₃), 1,18 s (CH₃), 1,17 s (CH₃), 1,05 m 2x(CH₃).

Beispiel B36 (erfinderisch): 1-Benzyl-3,3-diethyl-5,5-dimethylpiperazin-2-on (244)

[0182] In Analogie zu Beispiel B21, Verbindung (229), werden 46,2 g (61%) Verbindung (244) in Form eines farblosen Öls aus 49 g (0,275 Mol) N-1-Benzyl-2-methylpropan-1,2-diamin (hergestellt gemäß M. Senkus.: J. Am. Chem. Soc. 68, 10 (1946)), 25 ml (0,3 Mol) Chloroform, 360 ml (3,4 Mol) Diethylketon und 55 g (1,375 Mol) NaOH erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, δ (ppm): 7,28 m (C₆H₅), 4,60 s (CH₂), 3,03 s (CH₂), 1,8-1,6 m 2x(CH₂), 1,07 s 2x(CH₃), 0,86 t 2x(CH₃).

Beispiel B37 (erfinderisch): 1-Benzyl-3,3-diethyl-5,5-dimethylpiperazin-2-on-4-oxyl (245)

[0183] In Analogie zu Beispiel B22, Verbindung (230), werden 41,9 g (96%) Verbindung (245) in Form eines roten Öls aus 41 g (0,15 Mol) 1-Benzyl-3,3-diethyl-5,5-dimethyl-piperazin-2-on, 1 g Natriumwolframat, 5 g Natriumcarbonat und 52 ml Wasserstoffperoxid (35%, in Wasser) erhalten.

Analyse berechnet für C₁₇H₂₅N₂O₂: C 70,56%, H 8,71%, N 9,68%; gefunden C 70,06%, H 8,34%, N 9,44%.

Beispiel B38 (erfinderisch): 1-(2-Hydroxyethyl)-3,3-diethyl-5,5-dimethylpiperazin-2-on (246)

[0184] In Analogie zu Beispiel B21, Verbindung (229), werden 32,6 g (48%) Verbindung (246) in Form eines farblosen Öls aus 39,7 g (0,3 Mol) N-(2-Hydroxyethyl)-2-methylpropan-1,2-diamin, 37 ml (0,45 Mol) Chloroform, 380 ml (3,6 Mol) Diethylketon und 60 g (1,5 Mol) NaOH erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, δ (ppm): 3,78 t (CH₂), 3,55 t (CH₂), 1,8-1,6 m 2x(CH₂), 1,20 s 2x(CH₃), 0,88 t 2x(CH₃).

Beispiel B39 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3-ethyl-3,5,5-trimethyl-piperazin-2-on (247)

[0185] In Analogie zu Beispiel B21 werden 1,1-Dimethyl-2-t-butylaminoethylamin, Methylethylketon, Chloroform und NaOH zu der rohen Titelverbindung (99%) als ein gelbes Öl umgesetzt.

¹H-NMR (CDCl₃, δ (ppm): 3,17 d (CH₂), 1,8-1,6m (CH₂), 1,42 s (t-Bu), 1,34 s, 1,20 s, 1,18 s 3x(CH₃), 0,89 t (CH₃).

Beispiel B40 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3-ethyl-3,5,5-trimethyl-piperazin-2-on-4-oxyl (248)

[0186] 45,3 g (0,2 Mol) Rohverbindung (247) werden in 450 ml Essigsäureethylester gelöst und 51,1 ml (0,3 Mol) Peressigsäure (39% in Essigsäure) unter Kühlen innerhalb 20 Minuten zu der gerührten Lösung gegeben. Die Lösung wird weitere 2,5 Stunden gerührt, dann mit 100 ml Hexan verdünnt und mit NaHCO₃ gewaschen bis die Lösung neutral ist. Die Titelverbindung (248) wird nach Verdampfen von Hexan, Chromatographie des Rückstands an Kieselgel mit Hexan-EtOAc (5:1) und Kristallisation aus Pentan erhalten. Ausbeute 23,7 g (49%) rote Kristalle, Fp. 50–53°C.

Elementaranalyse, für C₁₃H₂₅N₂O₂ berechnet: C 64,69%, H 10,44%, N 11,61%; gefunden: C 64,58%, H 10,51%, N 11,61%.

Beispiel B41 (erfinderisch): 1-t-Butyl-4-(α -methylbenzyloxy)-3-ethyl-3,5,5-trimethyl-piperazin-2-on (249)

[0187] In Analogie zu Beispiel B10 wird die Verbindung (249) in die Titelverbindung als ein farbloses Öl umgewandelt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 7,36-7,25 m (5ArH), 4,76-4,65 m (1H), 3,17-2,82 m (CH_2), 1,89-0,53 m (26H).

Beispiel B42 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,5-diethyl-3,5-dimethyl-piperazin-2-on (250)

A) 1-Ethyl-1-methyl-2-t-butylaminoethylamin

[0188] Dieses Amin wurde aus 2-Nitrobutan gemäß dem Verfahren von G. Smith et al. (J. Chem. Soc. 886 (1962)) hergestellt.

B)

[0189] In Analogie zu Beispiel B23 werden 1-Ethyl-1-methyl-2-t-butylaminoethylamin, Methylethylketon, Chloroform und NaOH zu der rohen Titelverbindung (100%) als gelbes Öl umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 3,25-3,08 m (CH_2), 1,7-0,84 m (25H).

Beispiel B43 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,5-diethyl-3,5-dimethyl-piperazin-2-on-4-oxyl (251)

[0190] In Analogie zu Beispiel B40 wird die Verbindung (250) in die Titelverbindung als rotes Öl umgewandelt. Elementaranalyse, für $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2$ berechnet: C 65,84%, H 10,66%, N 10,97%; gefunden: C 65,22%, H 10,63%, N 10,97%.

Beispiel B44 (erfinderisch): 1-t-Butyl-4-(α -methylbenzyloxy)-3,5-diethyl-3,5-dimethyl-piperazin-2-on (252)

[0191] In Analogie zu Beispiel B10 wird die Verbindung (251) in die Titelverbindung als farbloses Öl umgewandelt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 7,36-7,23 m (5ArH), 4,75-4,66 m (1H), 3,20-2,84 m (CH_2), 1,93-0,59 m (28 H).

Beispiel B45 (erfinderisch): 1-t-Butyl-5,5-diethyl-3,3-dimethyl-piperazin-2-on (253)

A) 1,1-Diethyl-2-t-butylaminoethylamin

[0192] Dieses Amin wurde aus 3-Nitropentan gemäß dem Verfahren von G. Smith et al. (J. Chem. Soc. 886 (1962)) hergestellt.

B1

[0193] In Analogie zu Beispiel B21 werden 1,1-Diethyl-2-t-butylaminoethylamin, Aceton, Chloroform und NaOH zu der Titelverbindung (77%) als gelbes Öl umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 3,21 s (CH_2), 1,51-1,37 m, 2x(CH_2), 1,43 s (t-Bu), 1,36 s, 2x(CH_3), 0,85 t, 2x(CH_3).

Beispiel B46 (erfinderisch): 1-t-Butyl-5,5-diethyl-3,3-dimethyl-piperazin-2-on-4-oxyl (254)

[0194] In Analogie zu Beispiel B22 wird die Verbindung (253) in die Titelverbindung (89%) als rote Kristalle, Fp. 53-55°C, umgewandelt.

Elementaranalyse, für $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2$ berechnet: C 65,84%, H 10,66%, N 10,97%; gefunden: C 65,98%, H 10,70%, N 11,09%.

Beispiel B47 (erfinderisch): 1-t-Butyl-4-(dimethylcyanomethoxy)-5,5-diethyl-3,3-dimethylpiperazin-2-on (255)

[0195] In Analogie zu Beispiel B23 wird die Verbindung (254) in die Titelverbindung (89%) als farbloses Öl umgewandelt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 3,27-3,03 m (CH_2), 1,84-1,76 m, (CH_2), 1,66 s, 1,64 s, 2x(CH_3), 1,50 s, 1,49 s, 2x(CH_3), 1,46-1,41 m, (CH_2), 1,39 s (t-Bu), 0,97-0,91 m (CH_3).

Beispiel B48 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,5,5-triethyl-3-methyl-piperazin-2-on (256)

[0196] In Analogie zu Beispiel B21 werden 1,1-Diethyl-2-t-butylaminoethylamin, Diethylketon, Chloroform und NaOH zu der Titelverbindung (64%) als gelbes Öl umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 3,25-3,16 m (CH_2), 2,05-1,38 m, 3x(CH_2), 1,43 s (t-Bu), 1,28 s, (CH_3), 0,93-0,83 m, 3x(CH_3).

Beispiel B49 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,5,5-triethyl-3-methyl-piperazin-2-on-4-oxyl (257)

[0197] In Analogie zu Beispiel B22 wird die Verbindung (256) in die Titelverbindung (88%) als rote Kristalle, Fp. 57–60°C, umgewandelt.

Elementaranalyse, für $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2$ berechnet: C 65,84%, H 10,66%, N 10,97%; gefunden: C 66,87%, H 10,85%, N 10,40%.

Beispiel B50 (erfinderisch): 1-t-Butyl-4-(dimethylcyanomethoxy)-3,5,5-triethyl-3-methylpiperazin-2-on (258)

[0198] In Analogie zu Beispiel B23 wird die Verbindung (257) in die Titelverbindung (83%) als farblose Kristalle, Fp. 78–80°C, umgewandelt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 3,21-3,04 m (CH_2), 2,04-1,80 m, 2x(CH_2), 1,66 s, 1,64 s, 1,45 s, 3x(CH_3), 1,41 s (t-Bu), 1,0-0,92 m (CH_3).

Beispiel B51 (erfinderisch): 1-t-Butyl-4-benzyloxy-3,5,5-triethyl-3-methyl-piperazin-2-on (259)

[0199] In Analogie zu Beispiel B10 und unter Verwendung von Toluol anstelle von Ethylbenzol wird die Verbindung (257) in die Titelverbindung als farbloses Öl umgewandelt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 7,39-7,28 m (5ArH), 4,85-4,76 m (CH_2), 3,13-3,08 m (CH_2), 1,92-0,86 m (27H).

Beispiel B52 (erfinderisch): 1-t-Butyl-4-(α -methylbenzyloxy)-3,5,5-triethyl-3-methyl-piperazin-2-on (260)

[0200] In Analogie zu Beispiel B10 wird die Verbindung (257) in die Titelverbindung als farbloser Feststoff, Fp. 76–79°C, umgewandelt.

Elementaranalyse, für $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2$ berechnet: C 73,75%, H 10,23%, N 7,48%; gefunden: C 73,51%, H 9,68%, N 7,12%.

Beispiel B53 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,3,5-triethyl-5-methyl-piperazin-2-on (261)

[0201] In Analogie zu Beispiel B21 werden 1-Ethyl-1-methyl-2-t-butylaminoethylamin, Diethylketon, Chloroform und NaOH zu der rohen Titelverbindung (71%) als gelbes Öl umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 3,18-3,06 m (CH_2), 1,60-0,82 m (27H).

Beispiel B54 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,3,5-triethyl-5-methyl-piperazin-2-on-4-oxyl (262)

[0202] In Analogie zu Beispiel B40 wird die Verbindung (261) in die Titelverbindung als rotes Öl umgewandelt.

Beispiel B55 (erfinderisch): 1-t-Butyl-4-(α -methylbenzyloxy)-3,3,5-triethyl-5-methyl-piperazin-2-on (263)

[0203] In Analogie zu Beispiel B10 wird die Verbindung (262) in die Titelverbindung als farbloses Öl umgewandelt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 7,37-7,28 m (5ArH), 4,75-4,69 m (1H), 3,22-2,90 m (CH_2), 2,14-0,63 m (30 H).

Beispiel B56 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,3,5,5-tetraethyl-piperazin-2-on (264)

[0204] In Analogie zu Beispiel B21 werden 1,1-Diethyl-2-t-butylaminoethylamin, Diethylketon, Chloroform und NaOH zu der Titelverbindung (52%) als gelbes Öl umgesetzt.

Elementaranalyse, für $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}$ berechnet: C 71,58%, H 12,02%, N 10,44%; gefunden: C 71,38%, H 12,05%, N 10,13%.

Beispiel B57 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,3,5,5-tetraethyl-piperazin-2-on-4-oxyl (265)

[0205] In Analogie zu Beispiel B40 wird die Verbindung (264) in die Titelverbindung als rote Kristalle, Fp. 34–37°C, umgewandelt.

Elementaranalyse, für $C_{16}H_{31}N_2O_2$ berechnet: C 67,80%, H 11,02%, N 9,88%; gefunden: C 67,78%, H 11,06%, N 9,88%.

Beispiel B58 (erfinderisch): 1-t-Butyl-4-benzyloxy-3,3,5,5-tetraethyl-piperazin-2-on (266)

[0206] In Analogie zu Beispiel B10 und unter Verwendung von Toluol anstelle von Ethylbenzol wird die Verbindung (265) in die Titelverbindung als farblose Kristalle, Fp. 83–85°C, umgewandelt.

Elementaranalyse, für $C_{23}H_{38}N_2O_2$ berechnet: C 73,75%, H 10,23%, N 7,48%; gefunden: C 74,33%, H 10,26%, N 7,41%.

Beispiel B59 (erfinderisch): 1-t-Butyl-4-(α -methylbenzyloxy)-3,3,5,5-tetraethyl-piperazin-2-on (267)

[0207] In Analogie zu Beispiel B10 wird die Verbindung (265) in die Titelverbindung als farblose Kristalle, Fp. 85–90°C, umgewandelt.

Elementaranalyse, für $C_{24}H_{40}N_2O_2$ berechnet: C 74,18%, H 10,38%, N 7,21%; gefunden: C 74,40%, H 10,44%, N 7,08%.

Beispiel B60 (erfinderisch): 1-t-Butyl-4-(dimethylcyanomethoxy)-3,3,5,5-tetraethyl-piperazin-2-on (268)

[0208] In Analogie zu Beispiel B23 wird die Verbindung (265) in die Titelverbindung als farblose Kristalle, Fp. 45–52°C, umgewandelt.

Elementaranalyse, für $C_{20}H_{37}N_3O_2$ berechnet: C 68,33%, H 10,61%, N 11,95%; gefunden: C 68,33%, H 10,67%, N 11,84%.

Beispiel B61 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,3-cyclohexyliden-5,5-diethyl-piperazin-2-on (269)

[0209] In Analogie zu Beispiel B21 werden 1,1-Diethyl-2-t-butylaminoethylamin, Cyclohexanon, Chloroform und NaOH zu der Titelverbindung als gelbes Öl umgesetzt.

1H -NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 3,16 s (CH_2), 2,26–0,82 m (20H), 1,41 s (t-Bu).

Beispiel B62 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,3-cyclohexyliden-5,5-diethyl-piperazin-2-on-4-oxyl (270)

[0210] In Analogie zu Beispiel B22 wird die Verbindung (269) in die Titelverbindung als rotes Öl umgewandelt.

Beispiel B63 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,3-cyclohexyliden-4-(α -methylbenzyloxy)-5,5-diethylpiperazin-2-on-4-oxyl (271)

[0211] In Analogie zu Beispiel B10 wird die Verbindung (270) in die Titelverbindung als farblose Kristalle, Fp. 93–96°C, umgewandelt.

Elementaranalyse, für $C_{25}H_{40}N_2O_2$ berechnet: C 74,96%, H 10,06%, N 6,99%; gefunden: C 74,79%, H 9,69%, N 6,66%.

Beispiel B64 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,3-dipropyl-5,5-dimethyl-piperazin-2-on (272)

[0212] In Analogie zu Beispiel B21 werden 1,1-Dimethyl-2-t-butylaminoethylamin, Dipropylketon, Chloroform und NaOH zu der Titelverbindung als gelbes Öl umgesetzt.

1H -NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 3,22 s (CH_2), 1,7–0,8 m (20H), 1,41 s (t-Bu).

Beispiel B65 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,3-dipropyl-5,5-dimethyl-piperazin-2-on-4-oxyl (273)

[0213] In Analogie zu Beispiel B10 wird die Verbindung (272) in die Titelverbindung als farblose Kristalle, Fp. 67–70°C, umgewandelt.

Elementaranalyse, für $C_{16}H_{31}N_2O_2$ berechnet: C 67,80%, H 11,02%, N 9,88%; gefunden: C 67,69%, H 10,77%, N 9,87%.

Beispiel B66 (erfinderisch): 1-t-Butyl-4-(dimethylcyanomethoxy)-3,3-dipropyl-5,5-dimethylpiperazin-2-on (274)

[0214] In Analogie zu Beispiel B23 wird die Verbindung (273) in die Titelverbindung als farblose Kristalle, Fp. 85–87°C, umgewandelt.
Elementaranalyse, für $C_{20}H_{37}N_3O_2$ berechnet: C 68,34%, H 10,61%, N 11,95%; gefunden: C 68,32%, H 10,50%, N 12,05%.

Beispiel B67 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,3-dipropyl-5,5-diethyl-piperazin-2-on (275)

[0215] In Analogie zu Beispiel B21 werden 1,1-Diethyl-2-t-butylaminoethylamin, Dipropylketon, Chloroform und NaOH zu der Titelverbindung als gelbes Öl umgesetzt.
 1H -NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 3,14 s (CH_2), 1,7–0,8 m (24H), 1,41 s (t-Bu).

Beispiel B68 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,3-dipropyl-5,5-diethyl-piperazin-2-on-4-oxyl (276)

[0216] In Analogie zu Beispiel B22 wird die Verbindung (275) in die Titelverbindung als rote Kristalle, Fp. 62–64°C, umgewandelt.
Elementaranalyse, für $C_{18}H_{35}N_2O_2$ berechnet: C 69,41%, H 11,33%, N 8,99%; gefunden: C 68,37%, H 11,50%, N 9,04%.

Beispiel B69 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,3-dipropyl-4-(α -methylbenzyloxy)-5,5-diethyl-piperazin-2-on (277)

[0217] In Analogie zu Beispiel B10 wird die Verbindung (276) in die Titelverbindung als farbloses Öl umgewandelt.
 1H -NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 7,37–7,22 m (5ArH), 4,75–4,64 m (1H), 3,21–2,96 m (CH_2), 2,1–0,62 m (36H).

Beispiel B70: 1-t-Butyl-3,3-dibutyl-5,5-dimethyl-piperazin-2-on (278)

[0218] In Analogie zu Beispiel B21 werden 1,1-Dimethyl-2-t-butylaminoethylamin, Dibutylketon, Chloroform und NaOH zu der Titelverbindung als gelbes Öl umgesetzt.
 1H -NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 3,16 s (CH_2), 1,7–0,8 m (24H), 1,42 s (t-Bu).

Beispiel B71: 1-t-Butyl-3,3-dibutyl-5,5-dimethyl-piperazin-2-on-4-oxyl (279)

[0219] In Analogie zu Beispiel 822 wird die Verbindung (278) in die Titelverbindung als rote Kristalle, Fp. 36–48°C, umgewandelt.
Elementaranalyse, für $C_{18}H_{35}N_2O_2$ berechnet: C 69,41%, H 11,33%, N 8,99%; gefunden: C 69,35%, H 11,09%, N 9,04%.

Beispiel B72: 1-t-Butyl-3,3-dibutyl-4-(dimethylcyanomethoxy)-5,5-dimethyl-piperazin-2-on (280)

[0220] In Analogie zu Beispiel B23 wird die Verbindung (279) in die Titelverbindung als farblose Kristalle, Fp. 68–74°C, umgewandelt.
 1H -NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 3,18–3,04 m (CH_2), 2,1–0,8 m (30H), 1,40 s (t-Bu).

Beispiel B73: 1-t-Octyl-3,3-diethyl-5,5-dimethyl-piperazin-2-on (281)

[0221] In Analogie zu Beispiel B21 werden 1,1-Dimethyl-2-t-octylaminoethylamin, Diethylketon, Chloroform und NaOH zu der Titelverbindung als gelbes Öl umgesetzt.
 1H -NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 3,17 s (CH_2), 1,9–0,8 m (31H).

Beispiel B74: 1-t-Octyl-3,3-diethyl-5,5-dimethyl-piperazin-2-on-4-oxyl (282)

[0222] In Analogie zu Beispiel B22 wird die Verbindung (281) in die Titelverbindung als rote Kristalle, Fp. 54–56°C, umgewandelt.
Elementaranalyse, für $C_{18}H_{35}N_2O_2$ berechnet: C 69,41%, H 11,33%, N 8,99%; gefunden: C 69,43%, H 11,39%, N 9,03%.

Beispiel B75: 1-t-Octyl-3,3-diethyl-4-(dimethylcyanomethoxy)-5,5-dimethyl-piperazin-2-on (283)

[0223] In Analogie zu Beispiel B23 wird die Verbindung (282) in die Titelverbindung als farblose Kristalle, Fp. 49–53°C, umgewandelt.

Elementaranalyse, für $C_{22}H_{41}N_3O_2$ berechnet: C 69,61%, H 10,89%, N 11,07%; gefunden: C 69,60%, H 10,73%, N 11,22%.

Beispiel B76: 1-t-Octyl-3,3-diethyl-4-(α -methylbenzyloxy)-5,5-dimethyl-piperazin-2-on (284)

[0224] In Analogie zu Beispiel B10 wird die Verbindung (283) in die Titelverbindung als farbloses Öl umgewandelt.

1H -NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 7,49–7,38 m (5ArH), 4,86–4,81 m (1H), 3,27–3,03 m (CH_2), 2,3–0,7 m (36H).

Beispiel B77 (erfinderisch): 1-(2-Hydroxyethyl)-3,3-diethyl-5,5-dimethyl-piperazin-2-on-4-oxyl (285)

[0225] In Analogie zu Beispiel B22 wird die Verbindung (246) in die Titelverbindung als rotes Öl umgewandelt. Elementaranalyse, für $C_{12}H_{23}N_2O_3$ berechnet: C 59,23%, H 9,53%, N 11,51%; gefunden: C 59,17%, H 9,52%, N 11,34%.

Beispiel B78 (erfinderisch): 1-(2-Hydroxyethyl)-3,3-diethyl-4-(dimethylcyanomethoxy)-5,5-dimethylpiperazin-2-on (286)

[0226] In Analogie zu Beispiel B23 wird die Verbindung (285) in die Titelverbindung als farblose Kristalle, Fp. 80–82°C, umgewandelt.

Elementaranalyse, für $C_{16}H_{29}N_3O_3$ berechnet: C 61,71%, H 9,39%, N 13,49%; gefunden: C 61,69%, H 9,58%, N 13,39%.

Beispiel B79 (erfinderisch): 1-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-3,3-diethyl-5,5-dimethyl-piperazin-2-on (287)

[0227] In Analogie zu Beispiel B21 werden 1,1-Dimethyl-2-hydroxyethylamin, Diethylketon, Chloroform und NaOH zu der Titelverbindung als gelbes Öl umgesetzt.

1H -NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 3,73 s (CH_2), 3,15 s (CH_2), 1,7–0,8 m (22H).

Beispiel B80 (erfinderisch): 1-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-3,3-diethyl-5,5-dimethyl-piperazin-2-on-4-oxyl (288)

[0228] In Analogie zu Beispiel B22 wird die Verbindung (287) in die Titelverbindung als rotes Öl umgewandelt. Elementaranalyse, für $C_{14}H_{27}N_2O_3$ berechnet: C 61,96%, H 10,03%, N 10,32%; gefunden: C 61,96%, H 9,92%, N 10,27%.

Beispiel B81 (erfinderisch): 1-(1,1-Dimethyl-2-hydroxyethyl)-3,3-diethyl-4-(dimethylcyanomethoxy)-5,5-dimethyl-piperazin-2-on (289)

[0229] In Analogie zu Beispiel B23 wird die Verbindung (288) in die Titelverbindung als farblose Kristalle, Fp. 58–66°C, umgewandelt.

Elementaranalyse, für $C_{18}H_{33}N_3O_3$ berechnet: C 63,69%, H 9,80%, N 12,38%; gefunden: C 63,79%, H 9,75%, N 12,37%.

Beispiel B82 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,3-diethyl-4-allyloxy-5,5-dimethyl-piperazin-2-on (290)

A) 1-t-Butyl-3,3-diethyl-4-hydroxy-5,5-dimethylpiperazin-2-on

[0230] 50,1 g (0,196 Mol) des Nitroxids (238) werden in einer methanolischen Lösung bei Raumtemperatur über Pt bei 1 Bar H_2 bis die Wasserstoffaufnahme beendet ist, hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird verdampft zu dem rohen Titelhydroxylamin.

B)

[0231] Zu einer Lösung von 10,25 g (0,04 Mol) des vorstehenden Hydroxylamins in 40 ml Dimethylformamid werden 2,1 g (0,048 Mol) NaH (60% in Öl) gegeben. Nach 1 Stunde Rühren werden 5,81 g (0,048 Mol) Al-

lylbromid zugegeben und das Gemisch wird weitere 3 h gerührt. Die Titelverbindung (9,7 g, 82%) wird nach Verdünnung mit Wasser, Extraktion mit Methyl-t-butylether und Chromatographie an Kieselgel (Hexan-EtOAc 2:1) als farbloses Öl erhalten.

Elementaranalyse, für $C_{17}H_{32}N_2O_2$ berechnet: C 68,88%, H 10,88%, N 9,45%; gefunden: C 68,99%, H 10,85%, N 9,50%.

Beispiel B83 (erfinderisch): 1-t-Butyl-3,3-diethyl-4-benzyloxy-5,5-dimethyl-piperazin-2-on (291)

[0232] In Analogie zu Beispiel B82 und unter Verwendung von Benzylbromid anstelle von Allylbromid wird die Titelverbindung als farbloses Öl hergestellt.

Elementaranalyse, für $C_{21}H_{34}N_2O_2$ berechnet: C 72,79%, H 9,89%, N 8,08%; gefunden: C 72,63%, H 9,73%, N 8,05%.

Beispiel B84: 1-t-Butyl-3,3-diethyl-4-(α -cyanocyclohexyloxy)-5,5-dimethyl-piperazin-2-on (292)

[0233] 2,8 g (0,011 Mol) 1-t-Butyl-3,3-diethyl-5,5-dimethyl-piperazin-2-on-4-oxyl (Verbindung 238) und 2,0 g (0,0082 Mol) 1,1'-Azobis-(cyclohexancarbonitril) werden bei 100°C in 12 ml Chlorbenzol 11 h unter Stickstoff gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter Vakuum verdampft und der halbfeste Rückstand wird in Hexan aufgenommen. Filtration liefert 2,2 g (55%) der Titelverbindung als farblose Kristalle, Fp. 94–98°C.

Elementaranalyse, für $C_{21}H_{37}N_3O_2$ berechnet: C 69,38%, H 10,26%, N 11,56%; gefunden: C 69,85%, H 9,89%, N 11,82%.

Beispiel B85: 1-t-Butyl-3,3-diethyl-4-(α -methyl-4-acetylbenzyl)-5,5-dimethyl-piperazin-2-on (293)

[0234] In Analogie zu Beispiel B10 und unter Verwendung von 4-Ethylacetophenon anstelle von Ethylbenzol wird das Nitroxid (238) in die Titelverbindung als farblose Kristalle, Fp. 91–94°C, umgewandelt.

Elementaranalyse, für $C_{24}H_{38}N_2O_3$: berechnet C 71,60%, H 9,51%, N 6,96%; gefunden C 71,03, H 9,49%, N 6,90%.

Beispiel B86: 1-t-Butyl-3,3-diethyl-4-(α -methyl-4-acetoxybenzyl)-5,5-dimethyl-piperazin-2-on (294)

[0235] In Analogie zu Beispiel B10 und unter Verwendung von 4-Acetoxyethylbenzol anstelle von Ethylbenzol wird das Nitroxid (238) in die Titelverbindung als farblose Kristalle, Fp. 92–96°C, umgewandelt.

Elementaranalyse, für $C_{24}H_{38}N_2O_4$ berechnet C 68,86%, H 9,15, N 6,69, gefunden C 68,68%, H 9,10%, N 6,46%.

Beispiel B87: 1-Phenyl-3,3-diethyl-5,5-dimethyl-piperazin-2-on (295)

[0236] In Analogie zu Beispiel B21 werden 1,1-Dimethyl-2-phenylaminoethylamin (hergestellt gemäß H. G. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 68, 14 (1946)), Diethylketon, Chloroform und NaOH zu der Titelverbindung als farbloser Feststoff, Fp. 54–56°C, umgesetzt.

1H -NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 7,18–7,0 m (5ArH), 3,31 s (CH_2), 1,73–1,43 m (4H), 1,06 s 2x(CH_3), 0,75 t, 2x(CH_3).

Beispiel B88: 1-Phenyl-3,3-diethyl-5,5-dimethyl-piperazin-2-on-4-oxyl (296)

[0237] In Analogie zu Beispiel B40 wird die Verbindung (295) in die Titelverbindung als rote Kristalle, Fp. 71–76°C, umgewandelt.

Elementaranalyse, für $C_{16}H_{23}N_2O_2$ berechnet: C 69,79%, H 8,42%, N 10,17%; gefunden: C 70,04%, H 8,74%, N 10,19%.

Beispiel B89: 1-Phenyl-3,3-diethyl-4-(α -methylbenzyloxy)-5,5-dimethyl-piperazin-2-on (297)

[0238] In Analogie zu Beispiel B10 wird die Verbindung (296) in die Titelverbindung als farblose Kristalle, Fp. 78–81°C, umgewandelt.

Elementaranalyse, für $C_{24}H_{32}N_2O_2$ berechnet: C 75,75%, H 8,48%, N 7,36%; gefunden: C 75,83%, H 8,52%, N 7,50%.

Beispiel B90 (erfinderisch): 1-Methyl-3,3-diethyl-5,5-dimethyl-piperazin-2-on (298)

[0239] In Analogie zu Beispiel B21 werden 1,1-Dimethyl-2-methylaminoethylamin (hergestellt gemäß M. Senkus, J. Am. Chem. Soc. 68, 10 (1946)), Diethylketon, Chloroform und NaOH zu der Titelverbindung als farbloses Öl umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 3,14 s (CH_2), 2,80 s (CH_3), 1,8-0,7 m (10H), 1,18 s, 2x(CH_3).

Beispiel B91 (erfinderisch): 1-Methyl-3,3-diethyl-5,5-dimethyl-piperazin-2-on-4-oxyl (299)

[0240] In Analogie zu Beispiel B40 wird die Verbindung (298) in die Titelverbindung als rote Kristalle, Fp. 72–76°C, umgewandelt.

Beispiel B92 (erfinderisch): 1-Methyl-3,3-diethyl-4-(α -methylbenzyloxy)-5,5-dimethyl-piperazin-2-on (1200)

[0241] In Analogie zu Beispiel B10 wird die Verbindung (299) in die Titelverbindung als farbloses Öl umgewandelt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 7,28-7,19 m (5ArH), 4,70-4,61 m (1H), 3,27-2,6 m (CH_2), 2,83 s (CH_3), 2,2-0,5 m (19H).

Beispiel B93: 1-t-Butyl-3-isobutyl-3,5,5-trimethyl-piperazin-2-on (1201)

[0242] In Analogie zu Beispiel B21 werden 1,1-Dimethyl-2-t-butylaminoethylamin, Methylisobutylketon, Chloroform und NaOH zu der Titelverbindung als farbloses Öl umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 3,17 s (CH_2), 1,75-0,85 m (18H), 1,35 s, (t-Bu).

Beispiel B94: 1-t-Butyl-3-isobutyl-3,5,5-trimethyl-piperazin-2-on-4-oxyl (1202)

[0243] In Analogie zu Beispiel B40 wird die Verbindung (1201) in die Titelverbindung als rote Kristalle, Fp. 32–37°C, umgewandelt.

Beispiel B95: 1-t-Butyl-3-isobutyl-4-(α -methylbenzyloxy)-3,5,5-trimethyl-piperazin-2-on (1203)

[0244] In Analogie zu Beispiel B10 wird die Verbindung (1202) in die Titelverbindung als farbloses Öl umgewandelt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 7,38-7,26 m (5ArH), 4,81-4,74 m (1H), 3,21-2,87 m (CH_2), 2,1-0,65 m (21H), 1,40 s (t-Bu).

7-Ring-Verbindungen

Beispiel C1 (erfinderisch): 1-(Dimethylcyanomethoxy)-2,2,7,7-tetramethyl-[1,4]diazepan-5-on (301)

[0245] In Analogie zu Beispiel B23, Verbindung (231), werden 0,75 g (12%) Verbindung (301) in Form eines farblosen Feststoffes, Fp. 130–134°C, aus 4,6 g (0,025 Mol) 2,2,7,7-Tetramethyl-[1,4]diazepan-5-on-1-oxyl (hergestellt gemäß E. G. Rozantsev et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 2114 (1980)) und 3,08 g (0,018 Mol) Azobisisobutyronitril erhalten.

Analyse berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$: C 61,63%, H 9,15%, N 16,59%; gefunden C 61,41%, H 8,91%, N 16,73%.

Beispiel C2 (erfinderisch): 1-(α -Methylbenzyloxy)-2,2,7,7-tetramethyl-(1,4)diazepan-5-on (302)

[0246] In Analogie zu Beispiel B3, Verbindung (206), werden 5,0 g (0,027 Mol) 2,2,7,7-Tetramethyl-[1,4]diazepan-5-on-1-oxyl (hergestellt gemäß E. G. Rozantsev et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 2114 (1980)) mit 20,9 ml (0,113 Mol) t-Butylperoxid und Ethylbenzol als Lösungsmittel umgesetzt, was 3,7 g (48%) der gewünschten Verbindung in Form eines farblosen Feststoffes, Fp. 125–127°C, ergibt.

Analyse berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$: C 70,31%, H 9,02%, N 9,65%; gefunden C 69,99%, H 8,90%, N 9,56%.

Beispiel C3 (erfinderisch): 2,3,7-Trimethyl-2,7-diethyl-[1,4]diazepan-5-on-1-oxyl (303)

[0247] Dieses Nitroxid wurde gemäß DE 2621924 hergestellt.

Beispiel C4 (erfinderisch): 1-Benzyl-4-benzyl-2,3,7-trimethyl-2,7-diethyl-[1,4]diazepan-5-on (304)

A) 1-Hydroxy-2,3,7-trimethyl-2,7-diethyl-[1,4]diazepan-5-on

[0248] Die Lösung von 4,55 g (0,02 Mol) des Nitroxids (303) in 20 ml Essigsäureethylester wird während 3 h mit der Lösung von 7,9 g (0,04 Mol) Natriumascorbat in 25 ml Wasser heftig gerührt. Die farblose organische Schicht wird dann abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum verdampft zu dem Titelhydroxylamin als amorpher weißlicher Feststoff.

B)

[0249] 8,0 g (0,035 Mol) des vorangehenden Hydroxylamins werden wie in Beispiel B83 beschrieben mit 10,4 ml (0,087 Mol) Benzylbromid und 3,8 g (0,0875 Mol) NaH (55%) umgesetzt unter Bereitstellung von 10,8 g (75%) der Titelverbindung als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 7,37-7,24 m (10 ArH), 5,03 s (CH_2), 4,86-4,84 m (CH_2), 3,34-2,90 m (CH_2), 2,5-0,77 m (20H).

Beispiel C5: 1-Allyloxy-4-allyl-2,3,7-trimethyl-2,7-diethyl-[1,4]diazepan-5-on (305)

[0250] In Analogie zu Beispiel C4, jedoch unter Verwendung von Allylbromid anstelle von Benzylbromid wird die Titelverbindung als farbloses Öl hergestellt.

Elementaranalyse, für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ berechnet: C 70,09%, H 10,46%, N 9,08%; gefunden: C 70,21%, H 10,72%, N 9,09%.

Beispiel C6 (erfinderisch): 2,3,4,7-Tetramethyl-2,7-diethyl-[1,4]diazepan-5-on-1-oxyl (306)

[0251] Eine Lösung von 2,25 g (0,009 Mol) 2,3,7-Trimethyl-2,7-diethyl-[1,4]diazepan-5-on-1-oxyl (303), 0,45 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat und 9 ml Methyljodid in 40 ml CH_2Cl_2 wird während 5 h mit 64 g 50% wässrigem Natriumhydroxid heftig gerührt. Die organische Schicht wird dann abgetrennt, mit Wasser gewaschen und an Kieselgel mit Hexan-EtOAc (9:1) chromatographiert zu 1,95 g (81%) der Titelverbindung als rotes Öl.

Beispiel C7 (erfinderisch): 1-(α -Methylbenzyloxy)-2,3,4,7-tetramethyl-2,7-diethyl-[1,4]diazepan-5-on (307)

[0252] In Analogie zu Beispiel B10 wird die Verbindung (306) in die Titelverbindung als farbloses Öl umgewandelt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 7,34-7,08 m (5ArH), 4,61-4,52 m (1H), 3,61 bs (CH_3), 2,3-0,45 m (25H).

Beispiel C8: 2,3,7-Trimethyl-2,7-diethyl-4-t-butyloxycarbonyl-[1,4]diazepan-5-on-1-oxyl (308)

[0253] Zu einer Lösung von 13,1 g (0,06 Mol) Di-t-butylcarbonat und 0,15 g 4-Dimethylaminopyridin in 30 ml THF wird langsam die Lösung von 11,3 g (0,05 Mol) des Nitroxids (303) in 20 ml THF gegeben. Das Gemisch wird dann 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend verdampft. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 gelöst, mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und erneut verdampft zu der Titelverbindung als rotes Öl.

Beispiel C9: 1-(α -Methylbenzyloxy)-2,3,7-trimethyl-2,7-diethyl-4-t-butyloxycarbonyl-[1,4]diazepan-5-on (309)

[0254] In Analogie zu Beispiel B10 wird die Verbindung (308) in die Titelverbindung als farbloses Öl umgewandelt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 7,35-6,9 m (5ArH), 4,58-4,51 m (1H), 2,3-0,45 m (25H), 1,29 s (t-Bu).

Beispiel C10 (erfinderisch): 1-(α -Methylbenzyloxy)-2,3,7-trimethyl-2,7-diethyl-[1,4]diazepan-5-on (310)

[0255] Zu einer Lösung von 2 g (0,0046 Mol) des BOC-Derivativs (309) in 8 ml CH_2Cl_2 werden 2 ml CF_3COOH gegeben und das Gemisch wird 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Titelverbindung (1,1 g) wird nach Verdünnung mit Wasser, Waschen mit NaHCO_3 -Lösung, Trocknen über MgSO_4 und Verdampfen als farbloses Harz erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 7,35-6,9 m (5ArH), 4,58-4,51 m (1H), 2,3-0,45 m (25H).

Beispiel C11 (erfinderisch): 4-Benzyl-2,3,7-trimethyl-2,7-diethyl-[1,4]diazepan-5-on-1-oxyl (311)

[0256] In Analogie zu Beispiel C6 und unter Verwendung von Benzylchlorid anstelle von Methyljodid wird die Verbindung (303) in die Titelverbindung als rotes Öl umgewandelt.

Beispiel C12 (erfinderisch): 1-Butyl-3,3,5,5,7-pentamethyl-[1,4]diazepan-2-on-4-oxyl (312)

[0257] In Analogie zu Beispiel B40 wird das 1-Butyl-3,3,5,5,7-pentamethyl-[1,4]diazepan-2-on (hergestellt, wie von Pyong-nae Son, J. T. Lai.: J. Org. Chem. 46, 323 (1981) beschrieben) in die Titelverbindung als rotes Öl umgewandelt.

Beispiel C13 (erfinderisch): 1-Butyl-4-(α -methylbenzyloxy)-3,3,5,5,7-pentamethyl-[1,4]diazepan-2-on (313)

[0258] In Analogie zu Beispiel B10 wird die Verbindung (312) in die Titelverbindung als farbloses Öl umgewandelt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 7,33-7,10 m (5ArH), 4,66-4,55 m (1H), 4,20-4,10 m (1H), 3,13-3,01 m (CH_2), 1,6-0,5 m (27H).

Beispiel C14 (erfinderisch): 1-Butyl-3-ethyl-3,5,5,7-tetramethyl-[1,4]diazepan-2-on (314)

[0259] Die Titelverbindung wurde wie von Pyong-nae Son, J. T. Lai.: J. Org. Chem. 46, 323 (1981) für 1-Butyl-3,3,5,5,7-pentamethyl-[1,4]diazepan-2-on beschrieben, jedoch unter Verwendung von Methylethylketon anstelle von Aceton hergestellt.

Farbloses Öl, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 4,15-3,79 m (1H), 3,21-2,89 m (CH_2), 1,7-0,6 m (26H).

Beispiel C15 (erfinderisch): 1-Butyl-3-ethyl-3,5,5,7-tetramethyl-[1,4]diazepan-2-on-4-oxyl (315)

[0260] In Analogie zu Beispiel B40 wird die Verbindung (314) in die Titelverbindung als rotes Öl umgewandelt.

Beispiel C16 (erfinderisch): 1-Butyl-3-ethyl-4-(α -methylbenzyloxy)-3,5,5,7-tetramethyl-[1,4]diazepan-2-on (316)

[0261] In Analogie zu Beispiel B10 wird die Verbindung (315) in die Titelverbindung als farbloses Öl umgewandelt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 7,33-7,10 m (5ArH), 4,74-4,66 m (1H), 4,40-4,34 m (1H), 3,24-3,18 m (CH_2), 2,3-0,5 m (29H).

[0262] Die hergestellten Verbindungen werden in Tabellen 1 bis 3 zusammengefaßt.

Tabelle 1

5-Ring-Verbindungen

Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
101		102	
103		104	
105		106	

Tabelle 2

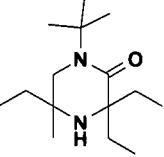
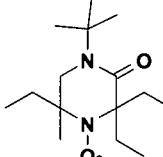
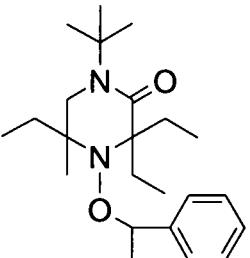
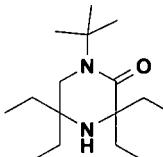
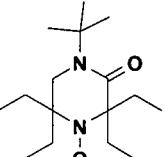
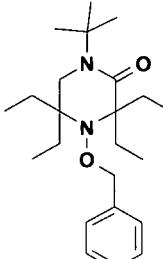
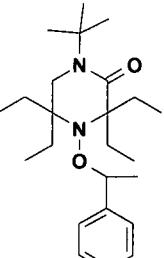
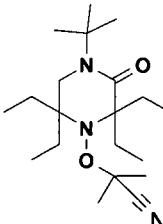
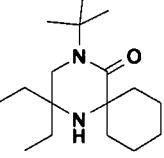
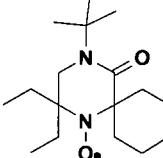
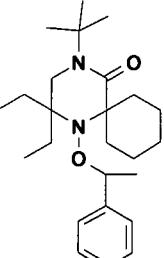
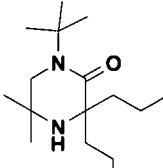
6-Ring-Verbindungen

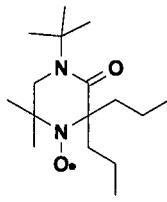
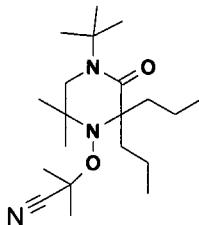
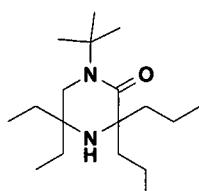
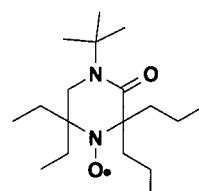
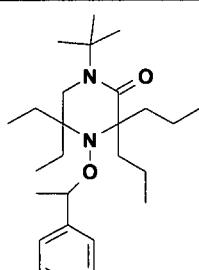
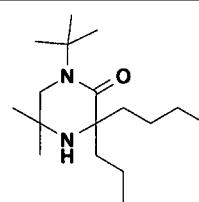
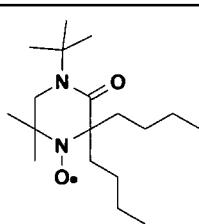
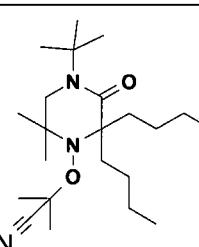
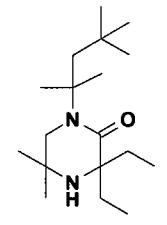
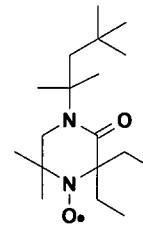
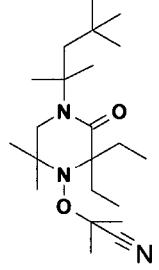
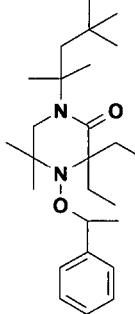
Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
		204	
205		206	
207		208	
209		210	
211		212	
213		214	
215		216	

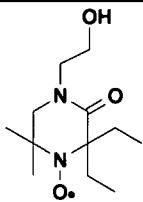
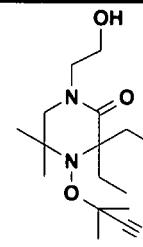
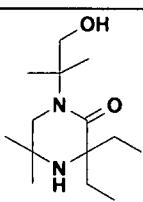
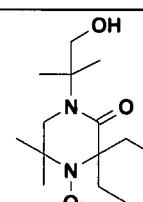
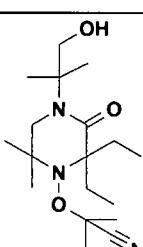
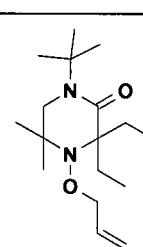
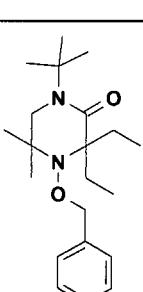
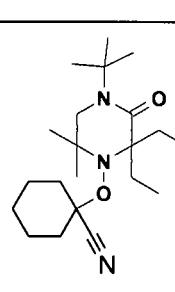
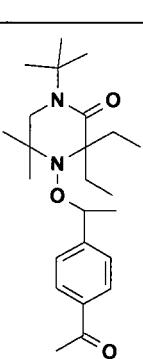
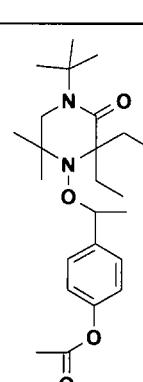
217		218	
219		220	
221		222	
223			
229		230	
231		232	
233		234	

235		236	
237		238	
239		240	
241		242	
243		244	
245		246	
247		248	

249		250	
251		252	
253		254	
255		256	
257		258	
259		260	

261		262	
263		264	
265		266	
267		268	
269		270	
271		272	

273		274	
275		276	
277		278	
279		280	
281		282	
283		284	

285		286	
287		288	
289		290	
291		292	
293		294	

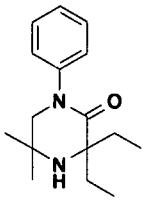
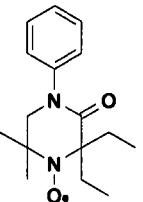
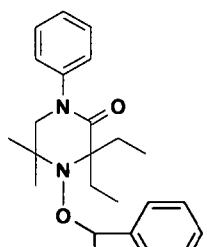
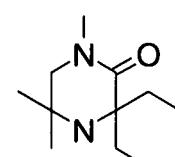
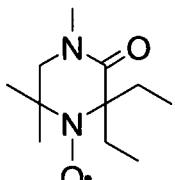
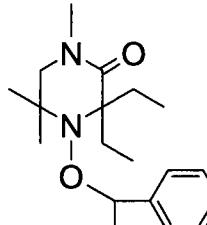
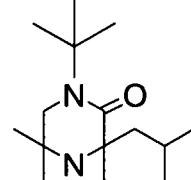
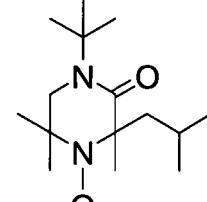
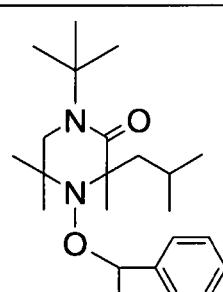
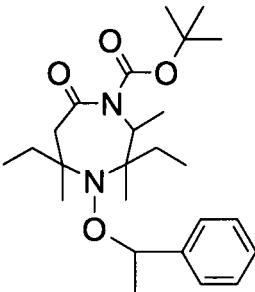
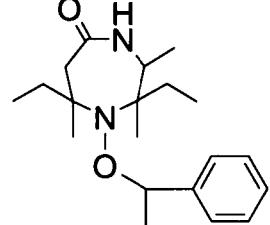
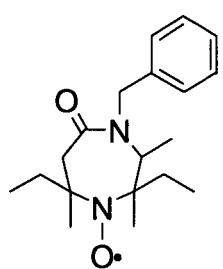
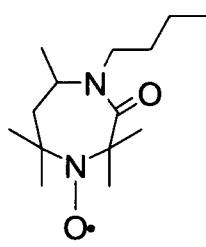
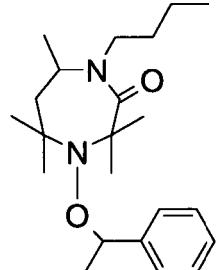
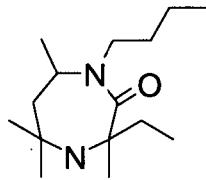
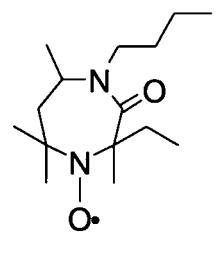
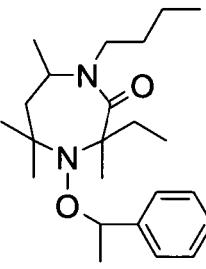
295		296	
297		298	
299		1200	
1201		1202	
1203			

Tabelle 3

7-Ring-Verbindungen

Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
301		302	
303		304	
305		306	
307		308	

309		310	
311		312	
313		314	
315		316	

Polymerisationsbeispiele

[0263] Polymerisationsversuche unter Verwendung der in Tabellen 1–3 angeführten Regulatoren: Allgemeine Anmerkungen:

- Kurz vor der Verwendung werden alle Lösungsmittel und Monomere über eine Vigreux-Kolonne unter Argon oder unter Vakuum destilliert.
- Vor der Polymerisation werden alle Reaktionsgemische durch Spülen mit Argon unter Verwendung der Gefrier-/Auftautechnik von Sauerstoff befreit und dann unter Argongas gehalten.
- Vor dem Beginn der Polymerisationsreaktion liegen die Reagenzien in Form einer klaren homogenen Lösung vor.
- Die Monomerreaktion wird durch Wiegen des Rückstands, nachdem nicht umgesetztes Monomer bei 80°C und 0,02 Torr über einige Stunden bis ein konstantes Gewicht erreicht wurde, verdampft wurde und Abziehen des verwendeten Regulators, bestimmt.
- Die Polymere werden durch GPC (Gelpermeationschromatographie) bestimmt.

MALDI-MS: die Messungen werden an einer linearen TOF (time of flight) MALDI-MS-Vorrichtung LDI-1700, von Linear Scientific Inc., Reno, USA, ausgeführt. Die verwendete Matrix ist 2,5-Dihydroxybenzoësäure und die Laserwellenlänge ist 337 nm.

GPC: Eine Zwei-Kolben-Reihen-Pumpe RHEOS 4000, von FLUX INSTRUMENTS (repräsentiert durch Eratech AG, Bern, Schweiz), wird verwendet. Die Pumpenkapazität ist 1 ml/min. Die Chromatographie wird

an zwei in Reihe geschalteten Plgel-Säulen vom gemischten C-Typ, 5 µm, von POLYMER INSTRUMENTS, Shropshire, GB, bei 40°C in THF ausgeführt. Diese Säulen werden mit Polystyrol bei Mn von 200 bis 2 000 000 kalibriert. Die Fraktionen werden unter Verwendung eines RI-Detectors ERC-7515A, von ERCATECH AG, bei 30°C gemessen.

1-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit Verbindung (105) bei 145°C

[0264] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 329 mg (1,2 mMol) Verbindung (106) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Die Polymerisation beginnt spontan und die Temperatur in dem Gefäß steigt auf 145°C. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und wird dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 2 g (20%) Monomer werden umgesetzt und eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 1500, Mw = 2000, Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) = 1,3

2-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit Verbindung (106) bei 145°C

[0265] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 373 mg (1,2 mMol) Verbindung (107) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Die Polymerisation beginnt spontan und die Temperatur in dem Gefäß steigt auf 145°C. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und wird dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 5,8 g (58%) Monomer werden umgesetzt und eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 5000, Mw = 8900, Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) = 1,8

3-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit Verbindung (209) bei 145°C (erfinderisch)

[0266] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 471 mg (1,7 mMol) Verbindung (209) und 15 g (117 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Die Polymerisation beginnt spontan und die Temperatur in dem Gefäß steigt auf 145°C. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und wird dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 3 g (20%) Monomer werden umgesetzt und eine klare, gelbe, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 1600, Mw = 2000, Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) = 1,25

4-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit Verbindung (210) bei 145°C (erfinderisch)

[0267] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 536 mg (1,7 mMol) Verbindung (210) und 15 g (117 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Die Polymerisation beginnt spontan und die Temperatur in dem Gefäß steigt auf 145°C. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und wird dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 11,55 g (77%) Monomer werden umgesetzt und eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6300, Mw = 8700, Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) = 1,4

5-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit Verbindung (213) bei 145°C (erfinderisch)

[0268] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 780 mg (2,3 mMol) Verbindung (213) und 20 g (156 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Die Polymerisation beginnt spontan und die Temperatur in dem Gefäß steigt auf 145°C. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und wird dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 19,6 g (98%) Monomer werden umgesetzt und eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6100, Mw = 11700, Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) = 1,9

6-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit Verbindung (213) bei 130°C (erfinderisch)

[0269] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 780 mg (2,3 mMol) Verbindung (213) und 20 g (156 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 130°C erhitzt. Die Polymerisation beginnt spontan und die Temperatur in dem Gefäß

steigt auf 130°C. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 130°C gerührt und wird dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 18 g (90%) Monomer werden umgesetzt und eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 7500, Mw = 11000, Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) = 1,45

7-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit Verbindung (213) bei 120°C (erfinderisch)

[0270] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 780 mg (2,3 mMol) Verbindung (213) und 20 g (156 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 120°C erhitzt. Die Polymerisation beginnt spontan und die Temperatur in dem Gefäß steigt auf 120°C. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 120°C gerührt und wird dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 10,4 g (52%) Monomer werden umgesetzt und eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 5000, Mw = 6750, Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) = 1,35

8-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit Verbindung (219) bei 145°C (erfinderisch)

[0271] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 949 mg (2,3 mMol) Verbindung (219) und 20 g (156 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Die Polymerisation beginnt spontan und die Temperatur in dem Gefäß steigt auf 145°C. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und wird dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 18,6 g (93%) Monomer werden umgesetzt und eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6500, Mw = 14500, Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) = 2,2

9-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit Verbindung (219) bei 130°C (erfinderisch)

[0272] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 949 mg (2,3 mMol) Verbindung (219) und 20 g (156 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 130°C erhitzt. Die Polymerisation beginnt spontan und die Temperatur in dem Gefäß steigt auf 130°C. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 130°C gerührt und wird dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 18,6 g (93%) Monomer werden umgesetzt und eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 7100, Mw = 16200, Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) = 2,3

10-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit Verbindung (219) bei 120°C (erfinderisch)

[0273] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 4740 mg (1,2 mMol) Verbindung (219) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 120°C erhitzt. Die Polymerisation beginnt spontan und die Temperatur in dem Gefäß steigt auf 120°C. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 120°C gerührt und wird dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 8,7 g (87%) Monomer werden umgesetzt und eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 8100, Mw = 17700, Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) = 2,2

11-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit Verbindung (223) bei 145°C (erfinderisch)

[0274] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 982 mg (2,3 mMol) Verbindung (223) und 20 g (156 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Die Polymerisation beginnt spontan und die Temperatur in dem Gefäß steigt auf 145°C. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und wird dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 18,6 g (93%) Monomer werden umgesetzt und eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6600, Mw = 10300, Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) = 1,56

12-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit Verbindung (231) bei 145°C (erfinderisch)

[0275] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 502 mg (1,7 mMol) Verbindung (231) und 15 g (117 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Die Polymerisation beginnt spontan und die Temperatur in dem Gefäß

steigt auf 145°C. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und wird dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 3,3 g (22%) Monomer werden umgesetzt und eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 2000, Mw = 2500, Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) = 1,2

13-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit Verbindung (232) bei 145°C (erfinderisch)

[0276] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 565 mg (1,7 mMol) Verbindung (232) und 15 g (117 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Die Polymerisation beginnt spontan und die Temperatur in dem Gefäß steigt auf 145°C. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und wird dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 11,1 g (74%) Monomer werden umgesetzt und eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6000, Mw = 13200, Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) = 2,2

14-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit Verbindung (235) bei 145°C (erfinderisch)

[0277] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 543 mg (1,7 mMol) Verbindung (235) und 15 g (117 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Die Polymerisation beginnt spontan und die Temperatur in dem Gefäß steigt auf 145°C. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und wird dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 7,95 g (53%) Monomer werden umgesetzt und eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 4500, Mw = 5200, Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) = 1,15

15-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit Verbindung (236) bei 145°C (erfinderisch)

[0278] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 405 mg (1,2 mMol) Verbindung (236) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Die Polymerisation beginnt spontan und die Temperatur in dem Gefäß steigt auf 145°C. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und wird dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 8,1 g (81%) Monomer werden umgesetzt und eine klare, gelbe, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6900, Mw = 8800, Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) = 1,3

16-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit Verbindung (239) bei 145°C (erfinderisch)

[0279] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 422 mg (1,2 mMol) Verbindung (239) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Die Polymerisation beginnt spontan und die Temperatur in dem Gefäß steigt auf 145°C. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und wird dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 8,1 g (81%) Monomer werden umgesetzt und eine klare, gelbe, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6700, Mw = 8700, Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) = 1,3

17-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit Verbindung (240) bei 145°C (erfinderisch)

[0280] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 378 mg (1,2 mMol) Verbindung (240) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Die Polymerisation beginnt spontan und die Temperatur in dem Gefäß steigt auf 145°C. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und wird dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 7,4 g (74%) Monomer werden umgesetzt und eine klare, gelbe, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 5800, Mw = 7000, Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) = 1,2

18-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit Verbindung (243) bei 145°C (erfinderisch)

[0281] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 276 mg (0,9 mMol) Verbindung (243) und 8 g (62 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Die Polymerisation beginnt spontan und die Temperatur in dem Gefäß

steigt auf 145°C. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und wird dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 5,9 g (74%) Monomer werden umgesetzt und eine klare, gelbe, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6700, Mw = 8100, Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität) = 1,2

19-P) Gesteuerte Polymerisation von Butadien mit der Verbindung (239) (erfinderisch)

[0282] Ein Autoklav wird mit 6, 85 g (0,019 Mol) Verbindung (239) und 54,0 g (1 Mol) Butadien beschickt. Das Reaktionsgemisch wird dann 5 Stunden auf 145°C erhitzt. Nach Kühlen auf Raumtemperatur wird das verbleibende Butadien unter Vakuum verdampft. 4,65 g klare hellgelbe viskose Flüssigkeit werden erhalten. GPC: Mn = 1400 Mw = 1620 Polydispersität (PD) = 1,16

20-P) Blockcopolymer-Butadien/n-Butylacrylat

[0283] In einen 50 ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, werden 1,6 g (~2 Mol%) Butadien-Makrostarter aus dem vorangehenden Beispiel und 10 g n-Butylacrylat vermischt.

[0284] Die erhaltene klare Lösung wird mit Argon gespült und 5 Stunden bei 145°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 60°C gekühlt. Das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Vakuum entfernt. 5,7 g (40%) des Ausgangsmonomers haben sich umgesetzt. Eine klare hellgelbe viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 4150 Mw = 5670 Polydispersität (PD) = 1,36

21-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (249) (erfinderisch)

[0285] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0, 405 g (1,17 mMol) (1,5 Mol%) Verbindung (249) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 7,2 g (72%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 5000 Mw = 13000 Polydispersität (PD) = 2,6

22-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (252) (erfinderisch)

[0286] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0, 422 g (1,17 mMol) Verbindung (252) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 7,0 g (70%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6500 Mw = 8800 Polydispersität (PD) = 1,35

23-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (255) (erfinderisch)

[0287] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0, 378 g (1,17 mMol) Verbindung (255) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 5,1 g (51%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 4650 Mw = 5600 Polydispersität (PD) = 1,2

24-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (258) bei 145°C (erfinderisch)

[0288] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0, 395 g (1,17 mMol) Verbindung (258) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 8 g (80%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6400 Mw = 8950 Polydispersität (PD) = 1,4

25-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (258) bei 120°C (erfinderisch)

[0289] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,395 g (1,17 mMol) Verbindung (258) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 120°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 120°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 3,2 g (32%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 2600 Mw = 8950 Polydispersität (PD) = 1,2

26-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (259) bei 145°C (erfinderisch)

[0290] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,422 g (1,17 mMol) Verbindung (259) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 9 g (90%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6900 Mw = 19300 Polydispersität (PD) = 2,8

27-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (259) bei 120°C (erfinderisch)

[0291] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,422 g (1,17 mMol) Verbindung (259) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 120°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 120°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 5,1 g (51%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6100 Mw = 12200 Polydispersität (PD) = 2,0

28-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (260) bei 145°C (erfinderisch)

[0292] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,438 g (1,17 mMol) Verbindung (260) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 6,7 g (67%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6000 Mw = 7200 Polydispersität (PD) = 1,2

29-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (260) bei 120°C (erfinderisch)

[0293] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,438 g (1,17 mMol) Verbindung (260) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 120°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 120°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 4,7 g (47%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 3300 Mw = 3950 Polydispersität (PD) = 1,2

30-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (263) bei 145°C (erfinderisch)

[0294] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,438 g (1,17 mMol) Verbindung (263) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 9 g (90%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 7700 Mw = 10800 Polydispersität (PD) = 1,4

31-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (263) bei 120°C (erfinderisch)

[0295] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,438 g (1,17 mMol) Verbindung (263) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 120°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 120°C gerührt und dann

auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 2,6 g (26%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 2500 Mw = 3000 Polydispersität (PD) = 1,2

32-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (263) bei 100°C (erfinderisch)

[0296] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,438 g (1,17 mMol) Verbindung (263) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 100°C erhitzt. Das Gemisch wird 48 Stunden bei 100°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 5 g (50%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 4000 Mw = 5100 Polydispersität (PD) = 1,3

33-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (266) bei 120°C (erfinderisch)

[0297] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,438 g (1,17 mMol) Verbindung (266) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 120°C erhitzt. Das Gemisch wird 1 Stunde bei 120°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 8,5 g (85%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 7500 Mw = 14250 Polydispersität (PD) = 1,9

34-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (266) bei 100°C (erfinderisch)

[0298] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,438 g (1,17 mMol) Verbindung (266) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 100°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 100°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 7 g (70%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6000 Mw = 9000 Polydispersität (PD) = 1,5

35-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (267) bei 120°C (erfinderisch)

[0299] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,455 g (1,17 mMol) Verbindung (267) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 120°C erhitzt. Das Gemisch wird 2 Stunden bei 120°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 8,7 g (87%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 7100 Mw = 8500 Polydispersität (PD) = 1,2

36-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (267) bei 100°C (erfinderisch)

[0300] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,455 g (1,17 mMol) Verbindung (267) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 100°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 100°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 8,7 g (87%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

Nach 2 Stunden: GPC: Mn = 1600 Mw = 2100 Polydispersität (PD) = 1,3 (22% Ausbeute)

Nach 5 Stunden: GPC: Mn = 2400 Mw = 3100 Polydispersität (PD) = 1,3 (31% Ausbeute)

37-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (268) bei 120°C (erfinderisch)

[0301] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,411 g (1,17 mMol) Verbindung (268) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 120°C erhitzt. Das Gemisch wird 1 Stunde bei 120°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 7,7 g (77%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6500 Mw = 7800 Polydispersität (PD) = 1,2

38-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (268) bei 100°C (erfinderisch)

[0302] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,411 g (1,17 mMol) Verbindung (268) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 100°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 100°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 1,7 g (17%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 1400 Mw = 1500 Polydispersität (PD) = 1,1

39-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (271) (erfinderisch)

[0303] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,469 g (1,17 mMol) Verbindung (271) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 7,5 g (75%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 7900 Mw = 10300 Polydispersität (PD) = 1,3

40-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (274) (erfinderisch)

[0304] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,411 g (1,17 mMol) Verbindung (274) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 8,5 g (85%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6400 Mw = 8300 Polydispersität (PD) = 1,3

41-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (277) bei 120°C (erfinderisch)

[0305] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,487 g (1,17 mMol) Verbindung (277) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 120°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 120°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 9 g (90%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 7300 Mw = 9500 Polydispersität (PD) = 1,3

42-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (277) bei 110°C (erfinderisch)

[0306] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,487 g (1,17 mMol) Verbindung (277) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 110°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 110°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 7 g (70%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6100 Mw = 7900 Polydispersität (PD) = 1,3

43-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (277) bei 100°C (erfinderisch)

[0307] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,487 g (1,17 mMol) Verbindung (277) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 100°C erhitzt. Das Gemisch wird 48 Stunden bei 100°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 7 g (70%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: nach 5 Stunden : 37% Ausbeute, Mn = 3300 Mw = 4300 Polydispersität (PD) = 1,3

nach 48 Stunden: 70% Ausbeute, Mn = 6500 Mw = 9500 Polydispersität (PD) = 1,2

44-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (280)

[0308] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,430 g (1,17 mMol) Verbindung (280) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann

auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 7,5 g (75%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6000 Mw = 7200 Polydispersität (PD) = 1,2

45-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (283)

[0309] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,409 g (1,17 mMol) Verbindung (283) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 7 g (70%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6000 Mw = 7100 Polydispersität (PD) = 1,2

46-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (284)

[0310] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,487 g (1,17 mMol) Verbindung (284) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 8 g (80%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 7500 Mw = 112500 Polydispersität (PD) = 1,5

47-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (286) (erfinderisch)

[0311] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,364 g (1,17 mMol) Verbindung (286) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 12 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. Eine klare leicht gelbe viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: 5 Stunden: 54% Ausbeute Mn = 4900 Mw = 5700 Polydispersität (PD) = 1,1

12 Stunden: 84% Ausbeute Mn = 6800 Mw = 9200 Polydispersität (PD) = 1,4

48-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (289) (erfinderisch)

[0312] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,314 g (1,17 mMol) Verbindung (289) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 7 g (70%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6100 Mw = 7300 Polydispersität (PD) = 1,2

49-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (290) (erfinderisch)

[0313] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,347 g (1,17 mMol) Verbindung (290) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 9 g (90%) Monomer werden umgesetzt und eine klare leicht gelbe viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 8800 Mw = 15000 Polydispersität (PD) = 1,7

50-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (291) (erfinderisch)

[0314] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,346 g (1,17 mMol) Verbindung (291) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 9,4 g (94%) Monomer werden umgesetzt und eine klare leicht gelbe viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 7000 Mw = 16000 Polydispersität (PD) = 2,2

51-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (292)

[0315] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,425 g (1,17 mMol) Verbindung (292) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 8,7 g (87%) Monomer werden umgesetzt und eine klare leicht gelbe viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 7200 Mw = 10100 Polydispersität (PD) = 1,4

52-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (293) bei 145°C

[0316] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,471 g (1,17 mMol) Verbindung (293) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 7,2 g (72%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6400 Mw = 9000 Polydispersität (PD) = 1,4

53-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (293) bei 120°C

[0317] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,471 g (1,17 mMol) Verbindung (293) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 120°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 120°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 2,8 g (28%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 2400 Mw = 3350 Polydispersität (PD) = 1,4

54-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (294)

[0318] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,373 g (1,17 mMol) Verbindung (294) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 8 g (80%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 9900 Mw = 17800 Polydispersität (PD) = 1,8

55-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (297)

[0319] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,445 g (1,17 mMol) Verbindung (297) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 9 g (90%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6400 Mw = 9000 Polydispersität (PD) = 1,4

56-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (1200) (erfinderisch)

[0320] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,373 g (1,17 mMol) Verbindung (1200) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 7,7 g (77%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 7700 Mw = 10800 Polydispersität (PD) = 1,4

57-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (1203)

[0321] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,438 g (1,17 mMol) Verbindung (1203) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann

auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 7,8 g (78%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 7500 Mw = 12750 Polydispersität (PD) = 1,7

58-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (304) (erfinderisch)

[0322] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,447 g (1,17 mMol) Verbindung (304) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 8 g (80%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 7000 Mw = 11900 Polydispersität (PD) = 1,7

59-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (305)

[0323] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,357 g (1,17 mMol) Verbindung (305) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 6,5 g (65%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6600 Mw = 9900 Polydispersität (PD) = 1,5

60-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (307) bei 145°C (erfinderisch)

[0324] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,405 g (1,17 mMol) Verbindung (307) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 8,6 g (86%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 7100 Mw = 10600 Polydispersität (PD) = 1,5

61-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (307) bei 120°C (erfinderisch)

[0325] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,405 g (1,17 mMol) Verbindung (307) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 120°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 120°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 3,7 g (37%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 3400 Mw = 4400 Polydispersität (PD) = 1,3

62-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (309) bei 145°C

[0326] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,506 g (1,17 mMol) Verbindung (309) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 9 g (90%) Monomer werden umgesetzt und eine gelbe viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 9100 Mw = 19100 Polydispersität (PD) = 2,1

63-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (309) bei 130°C

[0327] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,506 g (1,17 mMol) Verbindung (309) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 8 g (80%) Monomer werden umgesetzt und eine gelbe viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 9100 Mw = 19100 Polydispersität (PD) = 2,1

64-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (310) bei 145°C (erfinderisch)

[0328] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,389 g (1,17 mMol) Verbindung (310) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 8 g (80%) Monomer werden umgesetzt und eine gelbe viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 10600 Mw = 21200 Polydispersität (PD) = 2,0

65-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (310) bei 130°C (erfinderisch)

[0329] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,389 g (1,17 mMol) Verbindung (310) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 130°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 130°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 5,5 g (55%) Monomer werden umgesetzt und eine gelbe viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 5300 Mw = 9000 Polydispersität (PD) = 1,7

66-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (313) bei 145°C (erfinderisch)

[0330] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,422 g (1,17 mMol) Verbindung (313) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 9,2 g (92%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 7900 Mw = 12600 Polydispersität (PD) = 1,6

67-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (313) bei 120°C (erfinderisch)

[0331] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,422 g (1,17 mMol) Verbindung (313) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 120°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 120°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 4 g (40%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 4300 Mw = 6000 Polydispersität (PD) = 1,4

68-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (316) bei 145°C (erfinderisch)

[0332] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,438 g (1,17 mMol) Verbindung (316) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 9,2 g (92%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 7700 Mw = 11500 Polydispersität (PD) = 1,5

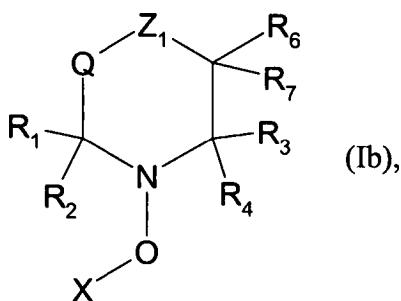
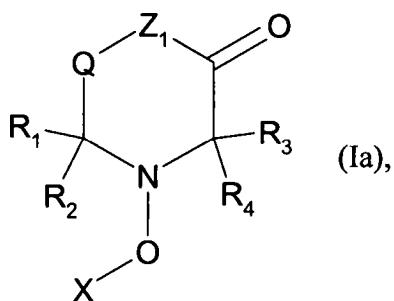
69-P) Gesteuerte Polymerisation von n-Butylacrylat mit der Verbindung (316) bei 120°C (erfinderisch)

[0333] Ein 50 ml-Dreihalsrundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,438 g (1,17 mMol) Verbindung (316) und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat beschickt und entgast. Die farblose Lösung wird dann unter Argon auf 120°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 120°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 5,3 g (53%) Monomer werden umgesetzt und eine farblose viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 5400 Mw = 7000 Polydispersität (PD) = 1,3

Patentansprüche

1. Polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend
 - a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer, und
 - b) eine Verbindung der Formel (Ia) oder (Ib)



mit der Maßgabe, daß wenn Q in Formel (Ia) -CH₂- oder CO darstellt, mindestens einer der Reste von R₁, R₂, R₃ oder R₄ sich von Methyl unterscheidet;

R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₃-Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert ist, darstellen; oder R₁ und R₂ und/oder R₃ und R₄ zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C₅-C₆-Cycloalkylrest bilden;

R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt;

R₆ und R₇ unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

Z₁ O oder NR₈ darstellt;

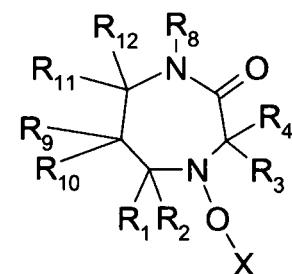
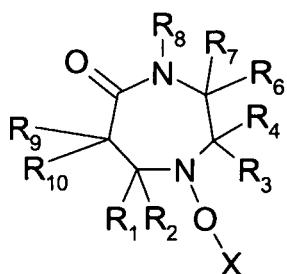
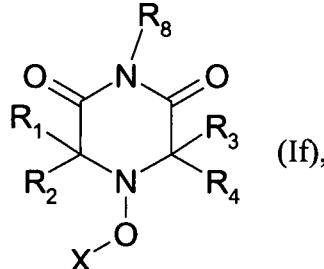
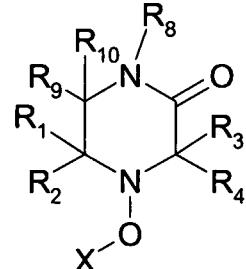
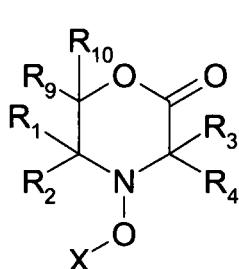
Q einen zweiseitigen Rest CH₂, CH₂CH₂, CH₂-CH₂-CH₂, C(O), CH₂C(O) oder CH₂-CH-CH₃ darstellt;

R₈ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt; und

X aus der Gruppe, bestehend aus CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (CH₃)₂CCN, CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, ausgewählt ist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei in Formel (Ia) und (Ib) mindestens zwei der Reste von R₁, R₂, R₃ und R₄ Ethyl oder Propyl darstellen und die übrigen Reste Methyl darstellen; oder R₁ und R₂ oder R₃ und R₄ zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C₅-C₆-Cycloalkylrest bilden und einer der übrigen Substituenten Ethyl oder Propyl darstellt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Verbindung die Formel (Id), (Ie), (If), (Ig) oder (Ih)



wobei R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₃-Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert ist, darstellen, oder R₁ und R₂ und/oder R₃ und R₄ zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C₅-C₆-Cycloalkylrest bilden;

R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt;

R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

R₈ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt;

R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ unabhängig Wasserstoff oder C₁-Alkyl darstellen; und

X aus der Gruppe, bestehend aus CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (CH₃)₂CCN, CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, ausgewählt ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei die Verbindung die Formel (Id), (Ie), (Ig) oder (Ih) aufweist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei die Verbindung die Formel (le) aufweist;

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_3 -Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)- R_5 substituiert ist, darstellen,

R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt,

R₈ Wasserstoff; C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt;

R₂ und R₁₀ Wasserstoff darstellen; und

R_9 und R_{10} Wasserstoff darstellen, und X aus der Gruppe bestehend aus $\text{CH}_2\text{-Phenyl}$, $\text{CH}_2\text{-CH-Phenyl}$, $(\text{CH}_2)_2\text{C-Phenyl}$, $(\text{CH}_2)_3\text{C-}$

\times aus der Gruppe, bestehend aus CH₂CH=CH- ausgewählt ist

$\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, ausgewählt ist.

6. Zusammensetzung nach Anwendung

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das ethylenisch ungesättigte Monomer oder Oligomer aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen, Propylen, n-Butylen, i-Butylen, Styrol, substituiertem Styrol, konjugierten Dienen, Acrolein, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Maleinsäureanhydrid, (Alkyl)acrylsäureanhydri- den, (Alkyl)acrylsäuresalzen, (Alkyl)acrylsäureestern, (Meth)acrylnitrilen, (Alkyl)acrylamiden, Vinylhalogeniden oder Vinylidenhalogeniden, ausgewählt ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, wobei die ethylenisch ungesättigten Monomere Ethylen, Propylen, n-Butylen, i-Butylen, Isopren, 1,3-Butadien, α -C₅-C₁₈-Alken, Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol oder eine Verbindung der Formel CH₂=C(R_a)-(C=Z)-R_b, worin R_a Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt, R_b NH₂, O⁻(Me⁺), Glycidyl, unsubstituiertes C₁-C₁₈-Alkoxy, C₂-C₁₀₀-Alkoxy, das durch mindestens ein N- und/oder O-Atom unterbrochen ist, oder Hydroxy-substituiertes C₁-C₁₈-Alkoxy, unsubstituiertes C₁-C₁₈-Alkylamino, Di(C₁-C₁₈-alkyl)amino, Hydroxy-substituiertes C₁-C₁₈-Alkylamino oder Hydroxy-substituiertes Di(C₁-C₁₈-alkyl)amino, -O-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ oder -O-CH₂-CH₂-N⁺H(CH₃)₂ An⁻ darstellt, sind,
An⁻ ein Anion einer einwertigen organischen oder anorganischen Säure darstellt;
Me ein einwertiges Metallatom oder das Ammoniumion darstellt;
Z Sauerstoff oder Schwefel darstellt.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 6, wobei das ethylenisch ungesättigte Monomer ein Gemisch aus einem Methacrylat und einem Acrylat darstellt.

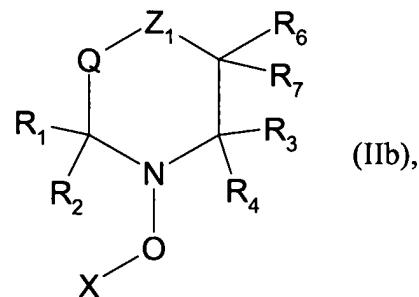
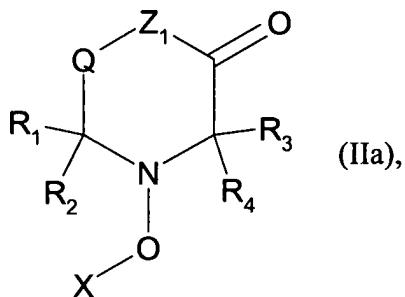
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Verbindung der Formel (Ia) oder (Ib) in einer Menge von 0.01 Mol-% bis 30 Mol-%, bezogen auf das Monomer oder Monomerengemisch, vorliegt.

10. Verfahren zur Herstellung eines Oligomers, eines Cooligomers, eines Polymers oder eines Copolymers, insbesondere eines Blockcopolymers oder eines statistischen Copolymers, durch radikalische Polymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder Oligomer, das (Co)polymerisieren des Monomers oder der Monomeren/Oligomeren in Gegenwart einer Starterverbindung der Formel (Ia) oder (Ib) nach Anspruch 1 unter Reaktionsbedingungen, die Spaltung der O-X-Bindung zur Bildung von zwei freien Radikalen bewirken können, wobei das Radikal \cdot X die Polymerisation starten kann, umfaßt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Spaltung der O-X-Bindung durch Ultraschallbehandlung, Erhitzen oder Aussetzen elektromagnetischer Strahlung im Bereich von γ -Strahlen bis Mikrowellen bewirkt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Spaltung der O-X-Bindung durch Erhitzen bewirkt wird und bei einer Temperatur zwischen 50°C und 160°C stattfindet.

13. Verbindung der Formel (IIa) oder (IIb)



worin

R_1, R_2, R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1P-C_3 -Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert ist, darstellen; oder R_1 und R_2 und/oder R_3 und R_4 zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C_5-C_6 -Cycloalkylrest bilden;

R_5 Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl darstellt;

R_6 und R_7 unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

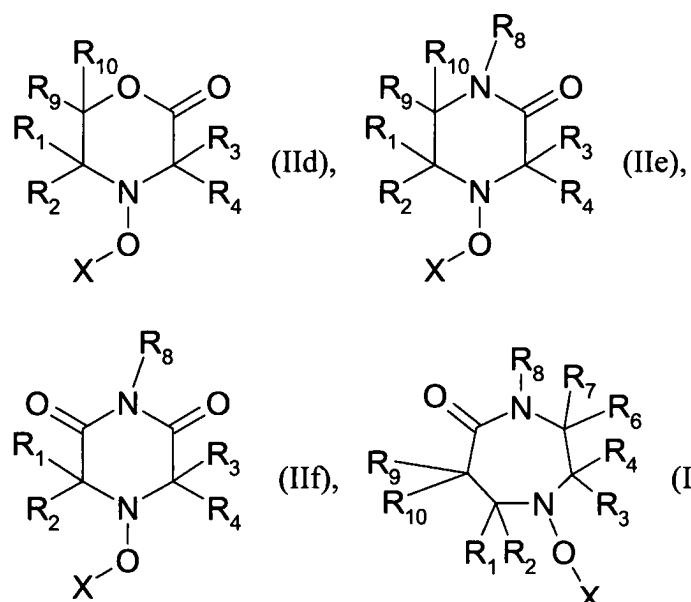
Z_1 O oder NR_8 darstellt;

Q einen zweiwertigen Rest $CH_2, CH_2CH_2, CH_2-CH_2-CH_2, C(O), CH_2C(O)$ oder $CH_2-CH-CH_3$ darstellt;

R_8 Wasserstoff; C_1-C_4 -Alkyl; C_1-C_4 -Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt; und

X aus der Gruppe, bestehend aus CH_2 -Phenyl, CH_3CH -Phenyl, $(CH_3)_2C$ -Phenyl, $(CH_3)_2CCN$, $CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH-CH=CH_2$, ausgewählt ist, mit der Maßgabe, daß wenn Q in Formel (Ia) - CH_2- oder CO darstellt, mindestens einer der Reste von R_1, R_2, R_3 oder R_4 sich von Methyl unterscheidet.

14. Verbindung nach Anspruch 13 der Formel (IId), (IIe), (IIf), (IIg) oder (IIh)



wobei R_1, R_2, R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1-C_3 -Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)-R₅ substituiert ist, darstellen, oder R_1 und R_2 und/oder R_3 und R_4 zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C_5-C_6 -Cycloalkylrest bilden;

R_5 Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl darstellt;

R_6 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

R_8 Wasserstoff; C_1-C_4 -Alkyl; C_1-C_4 -Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt;

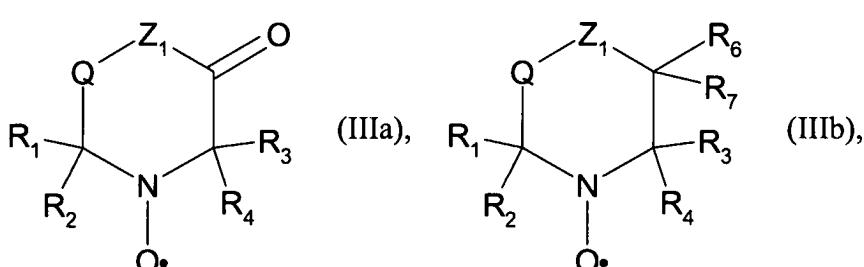
R_9, R_{10}, R_{11} und R_{12} unabhängig Wasserstoff oder C_1 -Alkyl darstellen; und

X aus der Gruppe, bestehend aus CH_2 -Phenyl, CH_3CH -Phenyl, $(CH_3)_2C$ -Phenyl, $(CH_3)_2CCN$, $CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH-CH=CH_2$, ausgewählt ist.

15. Polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer, und

b) eine Verbindung der Formel (IIIa) oder (IIIb)



worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_3 -Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)- R_5 substituiert ist, darstellen; oder R_1 und R_2 und/oder R_3 und R_4 zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C_5 - C_6 -Cycloalkylrest bilden;

R_5 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellt;

R_6 und R_7 unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

Z_1 O oder NR_8 darstellt;

Q einen zweiwertigen Rest CH_2 , CH_2CH_2 , $CH_2-CH_2-CH_2$, C(O), $CH_2C(O)$ oder $CH_2-CH-CH_3$ darstellt;

R_8 Wasserstoff; C_1 - C_4 -Alkyl; C_1 - C_4 -Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt; und

X aus der Gruppe, bestehend aus CH_2 -Phenyl, CH_3CH -Phenyl, $(CH_3)_2C$ -Phenyl, $(CH_3)_2CCN$, $CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH-CH=CH_2$, ausgewählt ist,

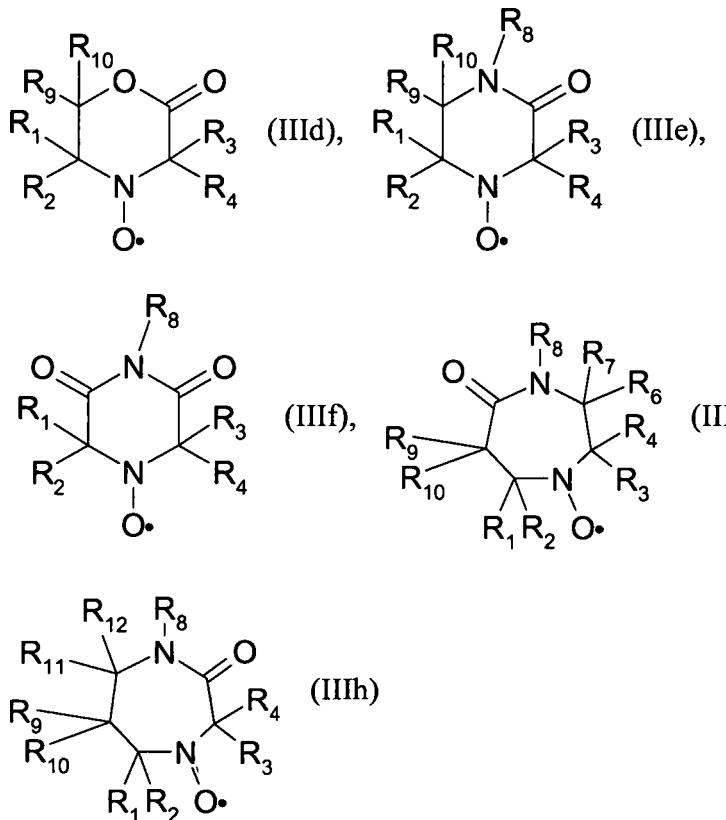
mit der Maßgabe, daß in Formel (IIIa)

wenn Q CH_2 darstellt und Z_1 O darstellt, mindestens einer der Reste von R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 höheres Alkyl als Methyl darstellt;

oder wenn Q CH_2 oder C(O) darstellt und Z_1 NR_8 darstellt, mindestens zwei der Reste von R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 höheres Alkyl als Methyl darstellen oder einer höheres Alkyl als Methyl darstellt und R_1 und R_2 oder R_3 und R_4 zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C_5 - C_6 -Cycloalkylrest bilden;

c) eine Quelle für freie Radikale, die die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren starten können.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, wobei die Verbindung die Formel (IIId), (IIIe), (IIIf), (IIIfg) oder (IIIfh)



aufweist, wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_3 -Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)- R_5 substituiert ist, darstellen, oder R_1 und R_2 und/oder R_3 und R_4 zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C_5 - C_6 -Cycloalkylrest bilden;

R_5 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellt;

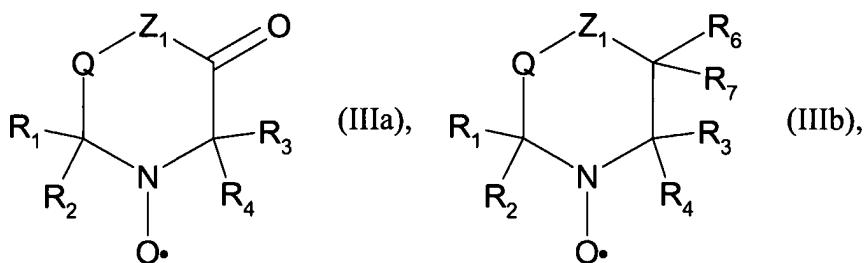
R_6 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

R_8 Wasserstoff; C_1 - C_4 -Alkyl; C_1 - C_4 -Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt;

R_9 , R_{10} , R_{11} und R_{12} unabhängig Wasserstoff oder C_1 -Alkyl darstellen; und

X aus der Gruppe, bestehend aus CH_2 -Phenyl, CH_3CH -Phenyl, $(CH_3)_2C$ -Phenyl, $(CH_3)_2CCN$, $CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH-CH=CH_2$, ausgewählt ist.

17. Verbindung der Formel (IIIa) oder (IIIb)



worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_3 -Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)- R_5 substituiert ist, darstellen; oder R_1 und R_2 und/oder R_3 und R_4 zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C_5 - C_6 -Cycloalkylrest bilden;

R_5 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellt;

R_6 und R_7 unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

Z_1 O oder NR_8 darstellt;

Q einen zweiwertigen Rest CH_2 , CH_2CH_2 , $CH_2-CH_2-CH_2$, $C(O)$, $CH_2C(O)$ oder $CH_2-CH-CH_3$ darstellt;

R_8 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl; C_1 - C_4 -Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt;

mit der Maßgabe, daß in Formel (IIIa)

wenn Q CH_2 darstellt und Z_1 O darstellt, mindestens einer der Reste von R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 höheres Alkyl als Methyl darstellt;

oder wenn Q CH_2 oder $C(O)$ darstellt und Z_1 NR_8 darstellt, mindestens zwei Reste von R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 höheres Alkyl als Methyl darstellen oder einer höheres Alkyl als Methyl darstellt und R_1 und R_2 oder R_3 und R_4 zusammen mit dem verbindenden Kohlenstoffatom einen C_5 - C_6 -Cycloalkylrest bilden.

18. Verbindung nach Anspruch 17, wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_3 -Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)- R_5 substituiert ist, darstellen;

R_5 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellt,

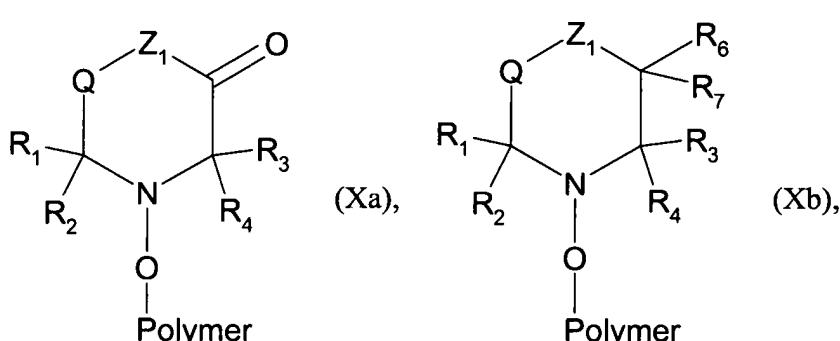
R_6 und R_7 unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

Z_1 O oder NR_8 darstellt;

Q einen zweiwertigen Rest CH_2 , CH_2CH_2 , $CH_2-CH_2-CH_2$, $C(O)$, $CH_2C(O)$ oder $CH_2-CH-CH_3$ darstellt;

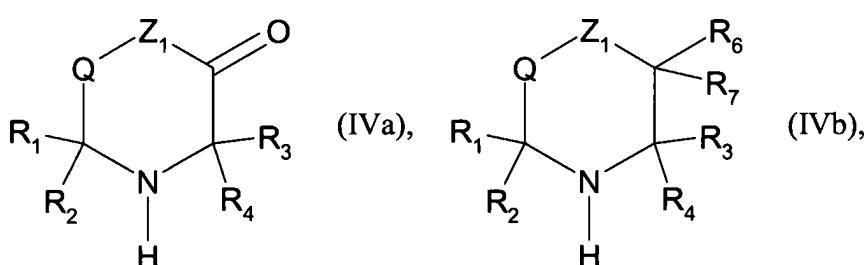
R_8 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt.

19. Polymer oder Oligomer mit mindestens einer daran gebundenen Oxyamingruppe der Formel (Xa) oder (Xb)



worin R_1 bis R_7 , Q und Z_1 wie in Anspruch 1 definiert sind.

20. Verbindung der Formel (IVa) oder (IVb)



worin

R_1, R_2, R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_3 -Alkyl, das unsubstituiert oder mit OH oder einer Gruppe -O-C(O)- R_5 substituiert ist, darstellen;

R_5 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellt;

R_6 und R_7 unabhängig Wasserstoff, Methyl oder Ethyl darstellen;

Z_1 O oder NR_8 darstellt;

Q einen zweiwertigen Rest CH_2 , CH_2CH_2 , $CH_2-CH_2-CH_2$, C(O), $CH_2C(O)$ oder $CH_2-CH-CH_3$ darstellt;

R_8 Wasserstoff; C_1 - C_4 -Alkyl; C_1 - C_4 -Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Benzyl darstellt;

mit der Maßgabe, daß wenn die Verbindungen der Formel (IVa) oder (IVb) einen 6- oder 7-gliedrigen Ring wiedergeben, mindestens zwei der Reste von R_1, R_2, R_3 und R_4 von Methyl verschieden sind und die Substitutionsmuster R_1, R_2, R_3, R_4 Methyl, Methyl, Butyl, Butyl oder Methyl, Ethyl, Methyl, Ethyl ausgeschlossen sind.

21. Verbindung nach Anspruch 20, worin mindestens drei Reste von R_1, R_2, R_3 und R_4 von Methyl verschiedenen sind.

22. Verwendung einer Verbindung der Formel (Ia) oder (Ib) nach Anspruch 1 für die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren oder Oligomeren.

23. Verwendung einer Verbindung der Formel (IIIa) oder (IIIb) nach Anspruch 15 zusammen mit einer Quelle für freie Radikale für die Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere oder Oligomere.

Es folgen keine Zeichnungen