

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-516905

(P2005-516905A)

(43) 公表日 平成17年6月9日(2005.6.9)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C O 7 D 211/94

C O 7 D 211/94

4 C O 5 0

C O 7 D 401/12

C O 7 D 401/12

4 C O 5 4

C O 7 D 405/12

C O 7 D 405/12

4 C O 6 3

C O 7 D 491/20

C O 7 D 491/20

4 H O 3 9

// C O 7 B 61/00

C O 7 B 61/00 3 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 56 頁)

(21) 出願番号 特願2003-547371 (P2003-547371)

(86) (22) 出願日 平成14年11月19日 (2002.11.19)

(85) 翻訳文提出日 平成16年7月26日 (2004.7.26)

(86) 国際出願番号 PCT/EP2002/012957

(87) 国際公開番号 W02003/045919

(87) 国際公開日 平成15年6月5日 (2003.6.5)

(31) 優先権主張番号 01811143.5

(32) 優先日 平成13年11月26日 (2001.11.26)

(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 396023948

チバ スペシャルティ ケミカルズ ホー
ルディング インコーポレーテッドC i b a S p e c i a l t y C h e m
i c a l s H o l d i n g I n c .スイス国、4 0 5 7 バーゼル、クリベツ
クシュトラーセ 1 4 1

(74) 代理人 100078662

弁理士 津国 肇

(74) 代理人 100075225

弁理士 篠田 文雄

(72) 発明者 フレイ, マルクス

スイス国、ツェーハー 4 3 1 0 ライン
フェルデン、アルテ・ザリーネ 1 2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二級アミノオキシドからのアミンエーテルの合成方法および使用

(57) 【要約】

対応する N-オキシル立体障害性アミン前駆体から、有機ペルオキシドおよびヨウ化物の存在下での炭化水素との反応により、立体障害性アミンのアミンエーテルが良好な収率で得られる。本方法の生成物は、重合調整剤および／または有機材料の光安定剤として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応を有機ヒドロペルオキシドおよびヨウ化物の存在下に行うことを特徴とする、対応する立体障害性アミノキシドを脂肪族炭化水素化合物と反応させることによる立体障害性アミンのアミンエーテルの製造方法。

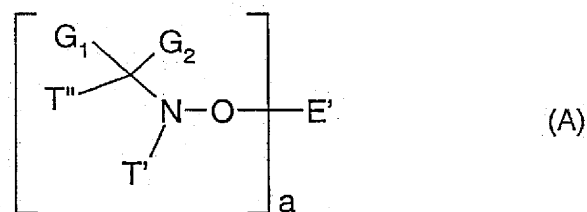
【請求項 2】

反応を有機ヒドロペルオキシドおよび触媒量のヨウ化物の存在下に行うことを特徴とする、対応する立体障害性アミノキシドを炭化水素化合物と反応させることによる立体障害性アミンのアミンエーテルを製造するための、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

アミンエーテルが、式 (A) :

【化 1】



10

20

〔式中、

a は 1 または 2 であり；

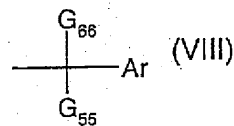
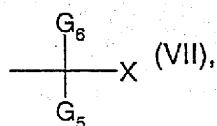
a が 1 であるとき、E' は E であり、

a が 2 であるとき、E' は L であり；

E は C₁～C₃₆ アルキル；C₃～C₁₈ アルケニル；C₂～C₁₈ アルキニル；C₅～C₁₈ シクロアルキル；C₅～C₁₈ シクロアルケニル；炭素原子 7～12 個の飽和もしくは不飽和の脂肪族二環性または三環性炭化水素の基；ハロゲン、C₁～C₈ アルコキシもしくはフェノキシで置換された、C₂～C₇ アルキルまたは C₃～C₇ アルケニル；C₄～C₁₂ ヘテロシクロアルキル；C₄～C₁₂ ヘテロシクロアルケニル；各々が非置換または C₁～C₄ アルキルもしくはフェニルで置換された、C₇～C₁₅ アラルキルまたは C₄～C₁₂ ヘテロアラルキルであるか；あるいは E は式 (VII) または (VIII) :

30

【化 2】



の基

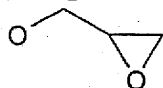
〔式中、Ar は C₆～C₁₀ アリールまたは C₅～C₉ ヘテロアリールであり；

X はフェニル、ナフチルまたはビフェニルであり、それは 1、2、3 または 4 個の D で置換されており、そして場合によりさらに NO₂、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、シアノ、カルボキシ、C₁～C₄ アルコキシ、C₁～C₄ アルキルチオ、C₁～C₄ アルキルアミノまたはジ (C₁～C₄ アルキル) アミノで置換されており；

40

D は

【化 3】



の基、基 C (O) - G₁₃、または基 C (O) - G₉ - C (O) - G₁₃ であり；

50

G_1 および G_2 は、互いに独立に、水素、ハロゲン、 NO_2 、シアノ、 $-CONR_5R_6$ 、 $-(R_9)COOR_4$ 、 $-C(O)-R_7$ 、 $-OR_8$ 、 $-SR_8$ 、 $-NHR_8$ 、 $-N(R_{18})_2$ 、カルバモイル、ジ($C_1 \sim C_{18}$ アルキル)カルバモイル、 $-C(=NR_5)(NHR_6)$ 、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル； $C_3 \sim C_{18}$ アルケニル； $C_3 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_2 \sim C_{12}$ ヘテロシクロアルキル；OH、ハロゲン、 NO_2 、アミノ、シアノ、カルボキシ、 $COOR_{21}$ 、 $C(O)-R_{22}$ 、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノもしくはジ($C_1 \sim C_4$ アルキル)アミノまたは基 $-O-C(O)-R_7$ で置換された、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_3 \sim C_{18}$ アルケニルまたは $C_3 \sim C_{18}$ アルキニルまたは $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_2 \sim C_{12}$ ヘテロシクロアルキル；少なくとも1個のO原子および／または NR_5 基で中断された、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキルであるか；あるいは $C_6 \sim C_{10}$ アリール；または $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシ、カルボキシ、 $COOR_{21}$ 、 $C(O)-R_{22}$ 、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノもしくはジ($C_1 \sim C_4$ アルキル)アミノで置換された、フェニルまたはナフチルであるか；あるいは G_1 および G_2 は結合している炭素原子と一緒に $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル基を形成し；

10

G_5 および G_6 は、互いに独立に、Hまたは CH_3 であり；

G_9 は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレンまたは直接結合であり；

G_{13} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；

G_{14} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、炭素原子2～18個を含む脂肪族もしくは不飽和脂肪族カルボン酸もしくはカルバミン酸のアシル基、炭素原子7～12個を含む脂環式カルボン酸もしくはカルバミン酸のアシル基、または炭素原子7～15個を含む芳香族酸のアシル基であり；

20

G_{55} は、H、 CH_3 またはフェニルであり；

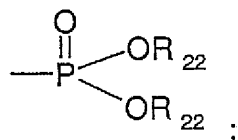
G_{66} は、 $-CN$ または式 $-COOR_4$ または $-CONR_5R_6$ または $-CH_2-O-G_{14}$ の基である）；

Lは、炭素原子1～18個のアルキレン、炭素原子5～8個のシクロアルキレン、炭素原子5～8個のシクロアルケニレン、炭素原子3～18個のアルケニレン、フェニルでか、または炭素原子1～4個のアルキルで置換されたフェニルで置換された、炭素原子1～12個のアルキレンであるか；あるいは COO および／またはフェニレンで中断された、炭素原子4～18個のアルキレンであり；

30

T' は、三級 $C_4 \sim C_{18}$ アルキルまたはフェニルであり、その各々は、非置換またはハロゲン、OH、 $COOR_{21}$ もしくは $C(O)-R_{22}$ で置換されているか；あるいは T' は、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル；少なくとも1個のOまたは $-NR_{18}-$ で中断された、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル；炭素原子7～18個を有する多環性アルキル基、または少なくとも1個のOもしくは $-NR_{18}-$ で中断された当該基であるか；あるいは T' は、 $-C(G_1)(G_2)-T''$ ；あるいは

【化4】



40

で置換された、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルであり；

T'' は、水素、ハロゲン、 NO_2 、シアノであるか、または炭素原子1～50個を含む1価の有機基であり；

あるいは T'' と T' は一緒に、2価の有機連結基を形成し、立体障害性アミンの窒素原子と G_1 および G_2 で置換された四級炭素原子と一緒に、場合により置換された5員環または6員環構造を完成し；

そして

50

R_4 は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、フェニル、アルカリ金属カチオンまたはテトラアルキルアンモニウムカチオンであり；

R_5 および R_6 は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、ヒドロキシで置換された $C_2 \sim C_{18}$ アルキルであるか、あるいは一緒になって、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン架橋またはOもしくは／および $N R_{18}$ で中断された $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン架橋を形成し；

R_7 は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_6 \sim C_{10}$ アリールであり；

R_8 は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_2 \sim C_{18}$ ヒドロシアルキルであり；

R_9 は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレンまたは直接結合であり；

R_{18} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたはフェニルであり、これらは非置換またはハロゲン、O、H、 $COOR_{21}$ もしくは $C(O)-R_{22}$ で置換されており；

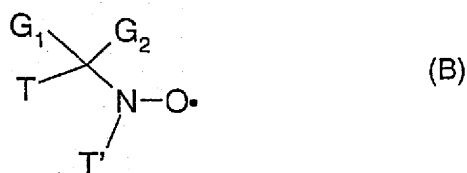
R_{21} は、水素、アルカリ金属原子または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；そして

R_{22} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルである]

であり；

アミノオキシドは、式(B)：

【化5】



であり；

そして炭化水素は式(IV)または(V)：

【化6】



のものである(式中、E、 G_1 、 G_2 、L、TおよびT'は式(A)について定義されたとおりである)、

請求項1に記載の方法。

【請求項4】

本発明の方法において使用される有機ヒドロペルオキシドが、炭素原子3～18個を含むペルオキシアルコール、特にトーチルヒドロペルオキシドである、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

アミノオキシド1モル当たり、炭化水素1～100モル、有機ヒドロペルオキシド1～20モル、およびヨウ化物触媒0.001ミリモル～0.5モルを用いる、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

銅または銅化合物の不存在下に行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

炭化水素が過剰に用いられ、そして反応の反応物および溶媒の両方として働き、および／またはさらなる不活性な有機もしくは無機溶媒が用いられる、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

反応が、相間移動触媒の存在下に行われる、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

触媒が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のヨウ化物、ヨウ化アンモニウムおよびヨウ化ホスホニウムから、特にヨウ化テトラアルキルアンモニウム、ヨウ化テトラフェニ

10

20

30

40

50

ルホスホニウムおよびヨウ化トリフェニルアルキルホスホニウムから選択される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

式 (A) および (B) において、T および T' は一緒に、炭素原子 2 ～ 500 個と、酸素、リン、イオウ、ケイ素、ハロゲンおよび三級窒素としての窒素から選択されるヘテロ原子 0 ～ 200 個とを含み、そしてそれが直接結合している炭素原子および窒素原子と一緒に、場合により置換された 5 員環、6 員環または 7 員環構造を形成する有機連結基である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 11】

脂肪族炭化水素化合物がエチレン性二重結合を含み、そして生成物が引き続いて水素化 10 される、請求項 1 に記載の方法。

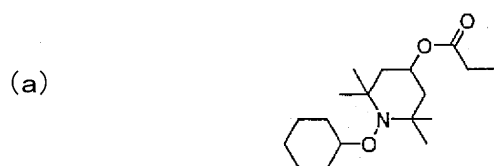
【請求項 12】

その N-オキシル前駆体から立体障害性アミンエーテルを製造するための、ヨウ化物および脂肪族炭化水素化合物と一緒に、有機ヒドロペルオキシドの使用。

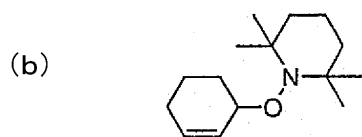
【請求項 13】

式 (a)、(b)、(c) または (d) :

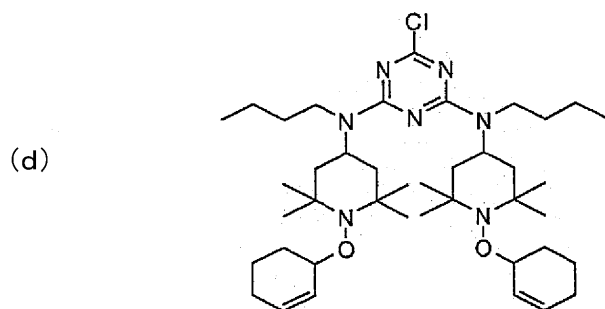
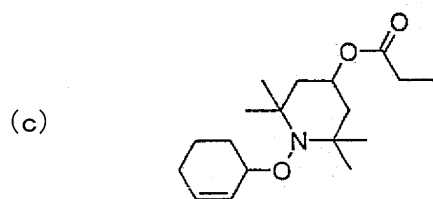
【化 7】



20



30



40

の化合物。

【請求項 14】

50

光、酸素および／または熱による劣化に対する有機材料の安定剤としての、あるいは重合調節剤としての、請求項 1～10 のいずれかにより得られた立体障害性アミンエーテルの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機ヒドロペルオキシドおよびヨウ化物の存在下での、対応する N-オキシ中間体と炭化水素との反応による、アミンエーテル、例えば N-ヒドロカルビルオキシ置換立体障害性アミン化合物の製造方法に関する。

【0002】

4-ヒドロキシ-1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンおよび 4-オキソ-1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンは、ある種の炭素中心ラジカルのスカベンジャーとして記載されている (S. Nigam ら、J. Chem. Soc., Trans. Faraday Soc., 1976, (72), 2324 および K.-D. Asmus ら、Int. J. Radiat. Biol., 1976, (29), 211)。

【0003】

D. H. R. Barton ら、Tetrahedron, 1966, (52), 10301 には、N-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン (TEMPO) の存在下での、炭化水素と鉄 (II) および鉄 (III) 種、過酸化水素および種々の共添加剤との反応において、ある種の N-アルコキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン誘導体が生成することが記載されている

【0004】

米国特許第 5, 374, 729 号には、金属塩の存在下に過酸化水素水を分解することにより、あるいはジ-tert-ブチルペルオキシドの熱分解によりジメチルスルホキシドから製造されたメチルラジカルと、対応する N-オキシル化合物との反応から、立体障害性アミンの N-メトキシ誘導体を製造する方法が記載されている。

【0005】

米国特許第 4, 921, 962 号には、ヒドロペルオキシドとモリブデン触媒の存在下に立体障害性アミンまたは N-オキシル置換立体障害性アミンを炭化水素溶媒と反応させる、立体障害性アミンの N-ヒドロカルビルオキシ誘導体の生成方法が記載されている。

【0006】

N-ヒドロカルビルオキシ置換立体障害性アミンが、有機ヒドロペルオキシドおよびヨウ化物触媒の存在下に、N-オキシル中間体と炭化水素から最も好適に製造できることがここに見出された。本発明の方法では、触媒量のみのヨウ化物が使用され、高い温度は不必要である。

【0007】

このように、本発明は、有機ヒドロペルオキシドおよび、好ましくは触媒量で用いられる、ヨウ化物の存在下に、反応を行うことを特徴とする、対応する立体障害性アミンオキシドを脂肪族炭化水素化合物と反応させることによる、立体障害性アミンのアミンエーテルの製造方法に関する。

【0008】

脂肪族炭化水素化合物は、アルカン、アルケン、アルキン、またはこれらの環状もしくは多環状類縁体から選択される任意の化合物であり、そして場合により、例えば、アリール、ハロゲン、アルコキシ等で置換されていてもよいが、ただし、脂肪族の CH (または CH₂、CH₃) 部分が含まれている。

【0009】

有利には、本発明の方法は、銅または銅化合物の不存在下に、好ましくは一切の重金属または重金属化合物の不存在下に行われる。重金属とは、遷移金属であるか、またはカルシウムよりも高分子量のすべての金属のことであると理解すべきである。本方法において、有利にはその存在が避けられるべき金属化合物には、それらの塩、錯体、溶液、および

10

20

30

40

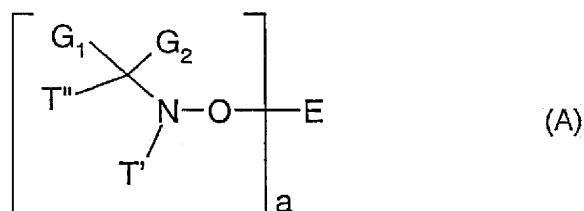
50

分散液のようないかなる形態も包含される。本発明の方法で許容されるこれらの化合物の量は、好ましくは触媒量より十分に少ない量、例えばニトロシル基 1 モルあたり 0.0001 モル当量より少ない量、より好ましくは ppm レベル以下（全反応混合物百万重量部あたり重金属 1000 重量部まで）である。

【0010】

好ましくは、式 (A) :

【化 8】



10

【0011】

〔式中、

a は 1 または 2 であり；

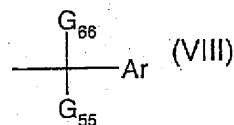
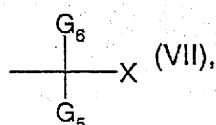
a が 1 であるとき、E は E' であり、

a が 2 であるとき、E は L であり；

E' は C₁～C₃₆ アルキル；C₃～C₁₈ アルケニル；C₂～C₁₈ アルキニル；C₅～C₁₈ シクロアルキル；C₅～C₁₈ シクロアルケニル；炭素原子 7～12 個の飽和もしくは不飽和の脂肪族二環性または三環性炭化水素の基；ハロゲン、C₁～C₈ アルコキシもしくはフェノキシで置換された、C₂～C₇ アルキルまたは C₃～C₇ アルケニル；C₄～C₁₂ ヘテロシクロアルキル；C₄～C₁₂ ヘテロシクロアルケニル；各々が非置換または C₁～C₄ アルキルもしくはフェニルで置換された、C₇～C₁₅ アラルキルまたは C₄～C₁₂ ヘテロアラルキルであるか；あるいは E' は式 (VII) または (VIII)

【0012】

【化 9】



30

の基

【0013】

〔式中、Ar は C₆～C₁₀ アリールまたは C₅～C₉ ヘテロアリールであり；

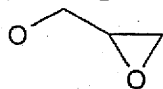
X はフェニル、ナフチルまたはビフェニルであり、1、2、3 または 4 個の D で置換されており、そして場合によりさらに NO₂、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、シアノ、カルボキシ、C₁～C₄ アルコキシ、C₁～C₄ アルキルチオ、C₁～C₄ アルキルアミノまたはジ(C₁～C₄ アルキル)アミノで置換されており；

40

D は

【0014】

【化 10】



【0015】

の基、基 C(O) - G₁₃、または基 C(O) - G₉ - C(O) - G₁₃ であり；

G₁ および G₂ は、互いに独立に、水素、ハロゲン、NO₂、シアノ、-CONR₅R₆、-(R₉)COOR₄、-C(O) - R₇、-OR₈、-SR₈、-NHR₈、-N(R₁₈)₂、

50

カルバモイル、ジ ($C_1 \sim C_{18}$ アルキル) カルバモイル、 $-C(=NR_5)(NHR_6)$ 、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル； $C_3 \sim C_{18}$ アルケニル； $C_3 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_2 \sim C_{12}$ ヘテロシクロアルキル；OH、ハロゲン、 NO_2 、アミノ、シアノ、カルボキシ、 $COOR_{21}$ 、 $C(O)-R_{22}$ 、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノもしくはジ ($C_1 \sim C_4$ アルキル) アミノまたは基 $-O-C(O)-R_7$ で置換された、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_3 \sim C_{18}$ アルケニルまたは $C_3 \sim C_{18}$ アルキニルまたは $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_2 \sim C_{12}$ ヘテロシクロアルキル；少なくとも 1 個の O 原子および／または NR_5 基で中断された $C_2 \sim C_{18}$ アルキルであるか；あるいは $C_6 \sim C_{10}$ アリール；または $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシ、カルボキシ、 $COOR_{21}$ 、 $C(O)-R_{22}$ 、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノまたはジ ($C_1 \sim C_4$ アルキル) アミノで置換されたフェニルまたはナフチルであるか；あるいは G_1 および G_2 は結合している炭素原子と一緒に $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル基を形成し；

10

20

30

40

50

G_5 および G_6 は、互いに独立に、H または CH_3 であり；

G_9 は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレンまたは直接結合であり；

G_{13} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；

G_{14} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、炭素原子 2 ～ 18 個を含む脂肪族もしくは不飽和脂肪族カルボン酸もしくはカルバミン酸のアシル基、炭素原子 7 ～ 12 個を含む脂環式カルボン酸もしくはカルバミン酸のアシル基、または炭素原子 7 ～ 15 個を含む芳香族酸のアシル基であり；

G_{55} は、H、 CH_3 またはフェニルであり；

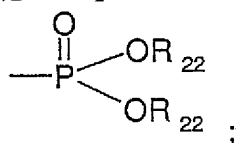
G_{66} は、 $-CN$ または式 $-COOR_4$ または $-CONR_5R_6$ または $-CH_2-O-G_{14}$ の基である）；

L は、炭素原子 1 ～ 18 個のアルキレン、炭素原子 5 ～ 8 個のシクロアルキレン、炭素原子 5 ～ 8 個のシクロアルケニレン、炭素原子 3 ～ 18 個のアルケニレン、フェニルでか、または炭素原子 1 ～ 4 個のアルキルで置換されたフェニルで置換された、炭素原子 1 ～ 12 個のアルキレンであるか；あるいは COO および／またはフェニレンで中断された炭素原子 4 ～ 18 個のアルキレンであり；

T' は、三級 $C_4 \sim C_{18}$ アルキルまたはフェニルであり、その各々は、非置換またはハロゲン、OH、 $COOR_{21}$ もしくは $C(O)-R_{22}$ で置換されているか；あるいは T' は、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル；少なくとも 1 個の O または $-NR_{18}-$ で中断された、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル；炭素原子 7 ～ 18 個を有する多環性アルキル基、または少なくとも 1 個の O もしくは $-NR_{18}-$ で中断された当該基であるか；あるいは T' は、 $-C(G_1)(G_2)-T''$ ；あるいは

【0016】

【化11】



【0017】

で置換された、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルであり；

T'' は、水素、ハロゲン、 NO_2 、シアノであるか、または炭素原子 1 ～ 50 個を含む 1 価の有機基であり；

あるいは T'' と T' は一緒に、2 価の有機連結基を形成し、立体障害性アミンの窒素原子と、 G_1 および G_2 で置換された四級炭素原子と一緒に、場合により置換された 5 員環または 6 員環構造を完成し；

そして

R_4 は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、フェニル、アルカリ金属カチオンまたはテトラアルキ

ルアンモニウムカチオンであり；

R₅およびR₆は、水素、C₁～C₁₈アルキル、ヒドロキシで置換されたC₂～C₁₈アルキルであるか、あるいは一緒になって、C₂～C₁₂アルキレン架橋またはOもしくは／およびNR₁₈で中断されたC₂～C₁₂アルキレン架橋を形成し；

R₇は、水素、C₁～C₁₈アルキルまたはC₆～C₁₀アリールであり；

R₈は、水素、C₁～C₁₈アルキルまたはC₂～C₁₈ヒドロキシアルキルであり；

R₉は、C₁～C₁₂アルキレンまたは直接結合であり；

R₁₈は、C₁～C₁₈アルキルまたはフェニルであり、これらは非置換またはハロゲン、O、H、COOR₂₁もしくはC(O)－R₂₂で置換されており；

R₂₁は、水素、アルカリ金属原子またはC₁～C₁₈アルキルであり；そして

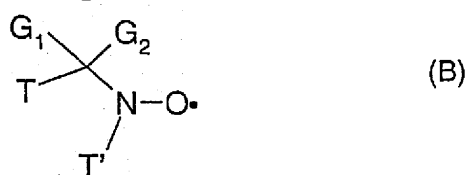
R₂₂は、C₁～C₁₈アルキルである]

のアミンエーテルの製造方法であって、

【0018】

その方法は、式(B)：

【化12】



【0019】

のN-オキシルアミンを、式(IV)または(V)：

【化13】



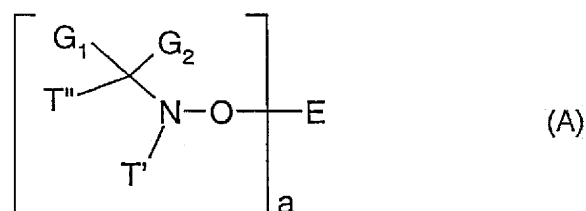
【0020】

の化合物と、有機ヒドロペルオキシドおよび触媒量のヨウ化物の存在下に反応させることを含む。

【0021】

より具体的には、本発明は、式(A)

【化14】



【0022】

[式中、

aは1または2であり；

aが1であるとき、EはE'であり、

aが2であるとき、EはLであり；

E'はC₁～C₃₆アルキル；C₃～C₁₈アルケニル；C₂～C₁₈アルキニル；C₅～C₁₈シクロアルキル；C₅～C₁₈シクロアルケニル；炭素原子7～12個の飽和もしくは不飽和の脂肪族二環性または三環性炭化水素の基；ハロゲンで置換された、C₂～C₇アルキルまたはC₃～C₇アルケニル；C₇～C₁₅アラルキルであるか、またはC₁～C₄アルキルもしくはフェニルで置換されたC₇～C₁₅アラルキルであるか；あるいはE'はs式(VII)

【0023】

10

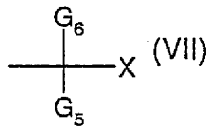
20

30

40

50

【化 1 5】



の基

【0 0 2 4】

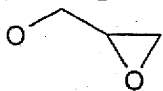
(式中、Xはフェニル、ナフチルまたはビフェニルであり、これらは1、2、3または4個のDで置換されており、そして場合によりさらにNO₂、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、シアノ、カルボキシ、C₁~C₄アルコキシ、C₁~C₄アルキルチオ、C₁~C₄アルキルアミノまたはジ(C₁~C₄アルキル)アミノで置換されており；

10

Dは

【0 0 2 5】

【化 1 6】



【0 0 2 6】

の基、基C(O)-G₁₃、または基C(O)-G₉-C(O)-G₁₃であり；
 G₁およびG₂は、互いに独立に、水素、ハロゲン、NO₂、シアノ、-CONR₅R₆、-(R₉)COOR₄、-C(O)-R₇、-OR₈、-SR₈、-NHR₈、-N(R₁₈)₂、カルバモイル、ジ(C₁~C₁₈アルキル)カルバモイル、-C(=NR₅)(NHR₆)、C₁~C₁₈アルキル；C₃~C₁₈アルケニル；C₃~C₁₈アルキニル、C₇~C₉フェニルアルキル、C₃~C₁₂シクロアルキルまたはC₂~C₁₂ヘテロシクロアルキル；OH、ハロゲン、NO₂、アミノ、シアノ、カルボキシ、COOR₂₁、C(O)-R₂₂、C₁~C₄アルコキシ、C₁~C₄アルキルチオ、C₁~C₄アルキルアミノもしくはジ(C₁~C₄アルキル)アミノまたは基-O-C(O)-R₇で置換された、C₁~C₁₈アルキルまたはC₃~C₁₈アルケニルまたはC₃~C₁₈アルキニルまたはC₇~C₉フェニルアルキル、C₃~C₁₂シクロアルキルまたはC₂~C₁₂ヘテロシクロアルキル；少なくとも1個のO原子および／またはNR₅基で中断された、C₂~C₁₈アルキルであるか；あるいはC₆~C₁₀アリール；またはC₁~C₄アルキル、C₁~C₄アルコキシ、C₁~C₄アルキルチオ、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシ、カルボキシ、COOR₂₁、C(O)-R₂₂、C₁~C₄アルキルアミノまたはジ(C₁~C₄アルキル)アミノで置換された、フェニルまたはナフチルであるか；あるいはG₁およびG₂は結合している炭素原子と一緒にC₃~C₁₂シクロアルキル基を形成し；

20

30

G₅およびG₆は、互いに独立に、HまたはCH₃であり；

G₉は、C₁~C₁₂アルキレンまたは直接結合であり；

G₁₃は、C₁~C₁₈アルキルである)；

Lは、炭素原子1~18個のアルキレン、炭素原子5~8個のシクロアルキレン、炭素原子5~8個のシクロアルケニレン、炭素原子3~18個のアルケニレン、フェニルでか、または炭素原子1~4個のアルキルで置換されたフェニルで置換された、炭素原子1~12個のアルキレンであり；

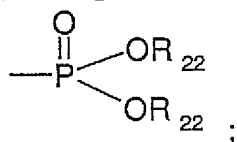
40

T'は、三級C₄~C₁₈アルキルまたはフェニルであり、その各々は、非置換またはハロゲン、OH、COOR₂₁もしくはC(O)-R₂₂で置換されているか；あるいはT'は、C₅~C₁₂シクロアルキル；少なくとも1個のOまたは-NR₁₈-で中断された、C₅~C₁₂シクロアルキル；炭素原子7~18個を有する多環性アルキル基、または少なくとも1個のOまたは-NR₁₈-で中断された当該基であるか；あるいはT'は、-C(G₁)(G₂)-T''；または

【0 0 2 7】

50

【化 1 7】



【0028】

で置換された、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルであり；

T'' は、水素、ハロゲン、 NO_2 、シアノであるか、または炭素原子 1 ～ 50 個を含む 1 価の有機基であり；

あるいは T'' と T' は一緒に、2 価の有機連結基を形成し、立体障害性アミンの窒素原子と G_1 および G_2 で置換された四級炭素原子と一緒に、場合により置換された 5 員環または 6 員環構造を完成し；

そして

R_4 は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、フェニル、アルカリ金属カチオンまたはテトラアルキルアンモニウムカチオンであり；

R_5 および R_6 は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、ヒドロキシで置換された $C_2 \sim C_{18}$ アルキルであるか、あるいは一緒になって、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン架橋または O もしくは $/$ および NR_{18} で中断された $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン架橋を形成し；

R_7 は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_6 \sim C_{10}$ アリールであり；

R_8 は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_2 \sim C_{18}$ ヒドロキシアルキルであり；

R_9 は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレンまたは直接結合であり；

R_{18} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたはフェニルであり、これは非置換またはハロゲン、 OH 、 COOR_{21} もしくは $\text{C}(\text{O})-\text{R}_{22}$ で置換されており；

R_{21} は、水素、アルカリ金属原子または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；そして

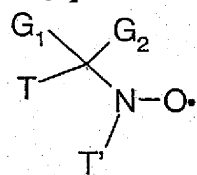
R_{22} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルである]

のアミンエーテルの製造方法であって、

【0029】

その方法は、式 (B)：

【化 1 8】



(B)

30

【0030】

の N -オキシルアミンを、式 (IV) または (V)：

【化 1 9】

 $\text{E}'\text{-H}$

(IV)

 H-L-H

(V)

40

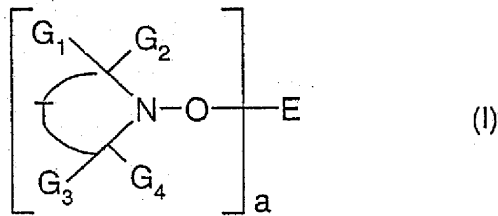
【0031】

の炭化水素と、有機ヒドロペルオキシドおよび触媒量のヨウ化物の存在下に反応させることを含む。

【0032】

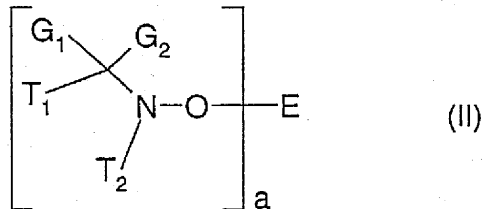
特に、本発明は、式 (I) または (II)：

【化 2 0】



【0 0 3 3】

【化 2 1】



【0 0 3 4】

〔式中、

G_1 、 G_2 、 G_3 および G_4 は、互いに独立に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル； $C_3 \sim C_{18}$ アルケニル； $C_3 \sim C_{18}$ アルキニル；OH、ハロゲンまたは基 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}_5$ で置換された、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_3 \sim C_{18}$ アルケニルまたは $C_3 \sim C_{18}$ アルキニル；少なくとも1個のO原子および／または NR_5 基で中断された、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキルであるか；あるいは $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル；または $C_6 \sim C_{10}$ アリールであるか；あるいは G_1 と G_2 、および／または G_3 と G_4 は、結合している炭素原子と一緒に、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル基を形成し；

20

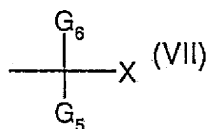
30

a は1または2であり；

a が1であるとき、 E は E' であり、ここで、 E' は $C_1 \sim C_{36}$ アルキル； $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル； $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル； $C_5 \sim C_{18}$ シクロアルキル； $C_5 \sim C_{18}$ シクロアルケニル；炭素原子7～12個の飽和もしくは不飽和の脂肪族二環性または三環性炭化水素の基；ハロゲンで置換された、 $C_2 \sim C_7$ アルキルまたは $C_3 \sim C_7$ アルケニル； $C_7 \sim C_{15}$ アラルキルであるか、または $C_1 \sim C_4$ アルキルもしくはフェニルで置換された $C_7 \sim C_{15}$ アラルキルであるか；あるいは E' は式(VII)：

【0 0 3 5】

【化 2 2】



の基

40

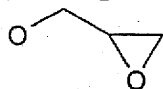
【0 0 3 6】

〔式中、 X はフェニル、ナフチルまたはビフェニルであり、これらは1、2、3または4個のDで置換されており、そして場合によりさらに NO_2 、ハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、シアノ、カルボキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノまたはジ($C_1 \sim C_4$ アルキル)アミノで置換されており；

Dは

【0 0 3 7】

【化 2 3】



【0038】

の基、基 $C(O)-G_{13}$ 、または基 $C(O)-G_9-C(O)-G_{13}$ であり；

a が 2 であるとき、E は L であり；

G_5 および G_6 は、互いに独立に、H または CH_3 であり；

G_9 は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレンまたは直接結合であり；

G_{13} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；

L は、炭素原子 1 ～ 18 個のアルキレン、炭素原子 5 ～ 8 個のシクロアルキレン、炭素原子 5 ～ 8 個のシクロアルケニレン、炭素原子 3 ～ 18 個のアルケニレン、フェニルでか、または炭素原子 1 ～ 4 個のアルキルで置換されたフェニルで置換された、炭素原子 1 ～ 12 個のアルキレンであり；

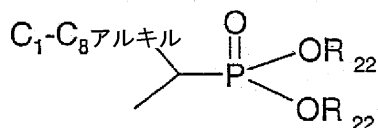
T は、立体障害性アミンの窒素原子と、 G_1 および G_2 でか、または G_3 および G_4 で置換された 2 個の四級炭素原子と一緒に、5 員環または 6 員環構造を完成するために必要な 2 価の有機基であり；

T_1 は、水素、ハロゲン、 NO_2 、シアノ、 $-(R_9)COOR_4$ 、 $-(R_9)C(O)-R_7$ 、 $-OR_8$ 、非置換の $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_2 \sim C_{12}$ ヘテロシクロアルキルであるか；あるいは T_1 は、 NO_2 、ハロゲン、ヒドロキシ、シアノ、カルボキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルカノイル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシで置換された、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキニル、 $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_2 \sim C_{12}$ ヘテロシクロアルキル；あるいは非置換または $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ、ハロゲン、シアノ、ヒドロキシ、カルボキシで置換された、フェニル、ナフチルであるか；あるいは T_1 は、残基 $-CH_2-O-R_{10}$ または $-CH_2-NR_{18}-R_{10}$ または $-C(=CH_2)-R_{11}$ または $-C(=O)-R_{12}$ であり；

T_2 は、三級 $C_4 \sim C_{18}$ アルキルまたはフェニルであり、これらは、非置換またはハロゲン、OH、 $COOR_{21}$ もしくは $C(O)-R_{22}$ で置換されているか；あるいは T_2 は、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル；少なくとも 1 個の O で中断された、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル；炭素原子 7 ～ 18 個を有する多環性アルキル基、または少なくとも 1 個の O 原子で中断された当該基であるか；あるいは T_2 は、 $-C(G_1)(G_2)-T_1$ ；または

【0039】

【化 2 4】



であり；

【0040】

R_4 は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、フェニル、アルカリ金属カチオンまたはテトラアルキルアンモニウムカチオンであり；

R_5 は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_6 \sim C_{10}$ アリールであり；

R_7 は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたはフェニルであり；

R_8 は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_2 \sim C_{18}$ ヒドロキシアルキルであり；

R_9 は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレンまたは直接結合であり；

R_{10} は、水素、ホルミル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキルカルボニル、ベンゾイル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、O または NR_{18} で中断された $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルで

10

20

30

40

50

あるか、あるいは非置換またはハロゲン、OH、COOR₂₁もしくはC(O)－R₂₂で置換された、ベンジルまたはフェニルであり；

R₁₁は、OH、C₁～C₁₈アルコキシ、ベンジルオキシ、O－C(O)－(C₁～C₁₈)アルキル、N(R₁₈)₂、または基C(O)R₂₅であり；

R₁₂は、OH、O(アルカリ金属)、C₁～C₁₈アルコキシ、ベンジルオキシ、N(R₁₈)₂であり；

R₁₈は、C₁～C₁₈アルキルまたはC₂～C₁₈ヒドロキシアルキルであり；

R₂₁は、水素、アルカリ金属原子またはC₁～C₁₈アルキルであり；そして

R₂₂は、C₁～C₁₈アルキルであり；

R₂₅はOH、C₁～C₁₈アルコキシ、ベンジルオキシ、N(R₁₈)₂である]

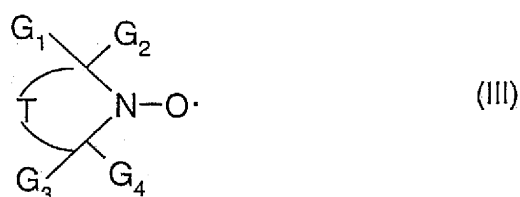
のアミンエーテルの製造方法であって、

10

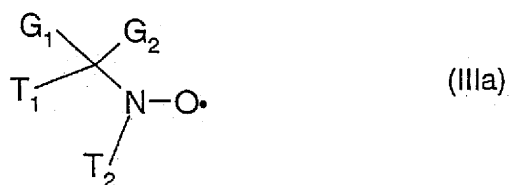
【0041】

その方法は、式(III)または(IIIa)：

【化25】



20



のN-オキシルアミンを、式(IV)または(V)：

【0042】

【化26】



30

の炭化水素と、有機ヒドロペルオキシドおよび触媒量のヨウ化物の存在下に反応させることを含む。

【0043】

本発明の記載において、用語アルキルとしては、例えば、メチル、エチル、ならびにプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシルおよびドデシルの各々の異性体が挙げられる。アリール置換アルキル(アラルキル)の例は、ベンジル、α-メチルベンジルまたはクミルである。アルコキシの例は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、オクチルオキシ等である。アルケニルの例は、ビニル、そして特に、アリルである。アルキリデンを含むアルキレンの例は、エチレン、n-プロピレンまたは1,2-プロピレンである。

40

【0044】

シクロアルキルのいくつかの例は、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロペンチル、ジメチルシクロペンチルおよびメチルシクロヘキシルである。

【0045】

アリールの例は、フェニルおよびナフチルである。置換アリールの例は、メチルー、ジメチルー、トリメチルー、メトキシーまたはフェニル置換フェニルである。

50

【0046】

脂肪族カルボン酸のいくつかの例は、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ステアリン酸である。脂環式カルボン酸の例は、シクロヘキサン酸である。芳香族カルボン酸の例は、安息香酸である。リン含有酸の例は、メチルホスホン酸である。脂肪族ジカルボン酸の例は、マロニル、マレオイルもしくはスクシニル、またはセバシン酸である。芳香族ジカルボン酸の残基の例は、フタロイルである。

【0047】

ヘテロシクロアルキルまたはヘテロシクロアルケニル基は1個または2個のヘテロ原子を含み、そしてヘテロアリール基は1～4個のヘテロ原子を含み、ヘテロ原子は好ましくは、窒素、イオウ、および酸素よりなる群から選択される。ヘテロシクロアルキルのいくつかの例は、テトラヒドロフリル、ピロリジニル、ピペラジニルおよびテトラヒドロチエニルである。ヘテロアリールのいくつかの例は、フリル、チェニル、ピロリル、ピリゾルおよびピリミジニルである。C₂～C₁₂ヘテロシクロアルキルのいくつかの例は、典型的には、オキシラン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクタム、オキシラン、アジリジン、ジアジリジン、ピロール、ピロリジン、チオフェン、フラン、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、オキサゾリジン、チアゾール、ピラン、チオピラン、ピペリジンまたはモルホリンである。

10

【0048】

1価のシリル基の例は、トリメチルシリルである。

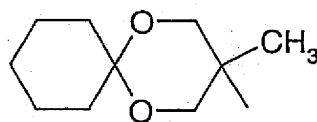
【0049】

少なくとも1個の酸素または窒素で中断されていてもよい多環性アルキル基は、アダマンタン、キュバン、ツイスタン、ノルボルナン、ビスクロ〔2.2.2〕オクタン、ビスクロ〔3.2.1〕オクタン、ヘキサメチレンテトラミン（ウロトロピン）または基

20

【0050】

【化27】



30

である。

【0051】

モノカルボン酸のアシル基は、記載の内では、式-CO-R''（式中、R''は特に、定義されたようなアルキル、アルケニル、シクロアルキルまたはアリール基を意味する）の残基である。好ましいアシル基としては、アセチル、ベンゾイル、アクリロイル、メタクリロイル、プロピオニル、ブチリル、バレロイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、オクタノイル、ノナノイル、デカノイル、ウンデカノイル、ドデカノイル、ペンタデカノイル、ステアロイルが挙げられる。多価酸のポリアシル基は、式(-CO)_n-R''（式中、nは価数、例えば2、3、4、5または6である）のものである。そのような残基のいくつかの好ましい例は、他の箇所に示されている。

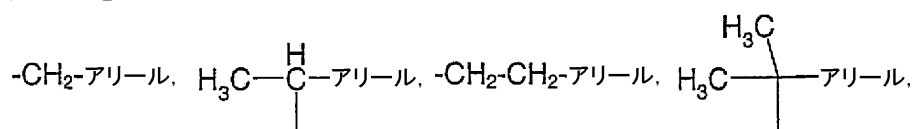
40

【0052】

本方法の好ましい生成物において、E'は、

【0053】

【化28】



【0054】

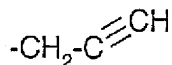
(C₅～C₆シクロアルキル)₂CCN、(C₁～C₁₂アルキル)₂CCN、-CH₂CH=CH-

50

H₂、(C₁~C₁₂) アルキル-CR₃₀-C(O)-(C₁~C₁₂) アルキル、(C₁~C₁₂) アルキル-CR₃₀-C(O)-(C₆~C₁₀) アリール、(C₁~C₁₂) アルキル-CR₃₀-C(O)-(C₁~C₁₂) アルコキシ、(C₁~C₁₂) アルキル-CR₃₀-C(O)-フェノキシ、(C₁~C₁₂) アルキル-CR₃₀-C(O)-N-ジ(C₁~C₁₂) アルキル、(C₁~C₁₂) アルキル-CR₃₀-CO-NH(C₁~C₁₂) アルキル、(C₁~C₁₂) アルキル-CR₃₀-CONH₂、-CH₂CH=CH-CH₃、-CH₂C(CH₃)=CH₂、-CH₂CH=CH-フェニル、

【0055】

【化29】



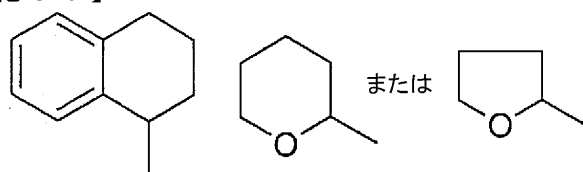
10

【0056】

(C₁~C₁₂) アルキル-CR₃₀-CCN、

【0057】

【化30】



20

【0058】

(式中、

R₃₀は水素またはC₁~C₁₂アルキルであり；

アリール基は、非置換またはC₁~C₁₂アルキル、ハロゲン、C₁~C₁₂アルコキシ、ホルミル、C₂~C₁₂アルキルカルボニル、グリシジルオキシ、OH、-COOHもしくは-COOC₁~C₁₂アルキルで置換された、フェニルまたはナフチルである。より好ましくは、E'は、-CH₂-フェニル、CH₃CH-フェニル、(CH₃)₂C-フェニル、(C₅~C₆シクロアルキル)₂CCN、(CH₃)₂CCN、-CH₂CH=CH₂、CH₃CH-CH=CH₂、(C₁~C₈アルキル)CR₃₀-C(O)フェニル、(C₁~C₈)アルキル-CR₃₀-C(O)-(C₁~C₈)アルコキシ、(C₁~C₈)アルキル-CR₃₀-C(O)-(C₁~C₈)アルキル、(C₁~C₈)アルキル-CR₃₀-C(O)-N-ジ(C₁~C₈)アルキル、(C₁~C₈)アルキル-CR₃₀-CO-NH(C₁~C₈)アルキル、(C₁~C₈)アルキル-CR₃₀-C(O)-NH₂、(C₁~C₁₂)アルキル-CR₃₀-CN (式中、R₃₀は水素またはC₁~C₈アルキルである) よりなる群から選択される。

30

【0059】

G₁とG₂および／またはG₃とG₄は、結合している炭素原子と一緒にC₃~C₁₂シクロアルキル基を形成し、好ましくはC₅~C₁₂シクロアルキル基、特にシクロペンチレン、シクロヘキシレンまたはシクロヘプチレンを形成する。

【0060】

G₁、G₂、G₃およびG₄は独立に、好ましくは炭素原子1~4個のアルキルであり、または隣接する基G₁とG₂および／またはG₃とG₄は一緒にペンタメチレンである。より好ましくは、G₁、G₂、G₃およびG₄は独立に、メチルまたはエチルまたはプロピル、特にメチルまたはエチルである。最も好ましい生成物において、G₁およびG₃は各々メチルであり、一方、G₂およびG₄は独立にメチル、エチルまたはプロピルである。

40

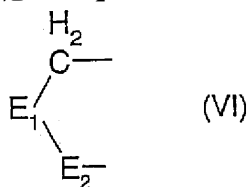
【0061】

Tは通常、炭素原子2~500個を含む有機連結基であり、それが直接結合している炭素原子および窒素原子と一緒に、置換された、5員環、6員環または7員環構造を形成し；Tは、好ましくは、場合により窒素、酸素、リン、イオウ、ケイ素およびハロゲンから選択される、ヘテロ原子1~200個を含む、C₂~C₅₀₀炭化水素であり、そこにおけるTは、6員環構造の一部でありうる。より好ましくは、Tは式：

50

【0062】

【化31】



【0063】

(式中、

10

E_2 は $-\text{CO}-$ または $-(\text{CH}_2)_b-$ であり、 b は0、1または2であり；

E_1 は、2個の残基 R_{24} および R_{25} を有する炭素原子であるか、または $>\text{N}-\text{R}_{25}$ であるか、または酸素であり、そして R_{24} および R_{25} は水素または有機残基であり、連結基 T は合計で、炭素原子2～500個を含み、そしてそれが直接結合している炭素原子および窒素原子と一緒に、置換された、5員環、6員環または7員環構造を形成することを特徴とし、または R_{24} および R_{25} は一緒に $=\text{O}$ であるか、または R_{24} は水素であり、そして R_{25} は水素もしくははヒドロキシである)の有機連結基である。 T は、最も好ましくは、2-ヒドロキシ-1, 3-プロパンジイルまたは2-オキソ-1, 3-プロパンジイルである。

【0064】

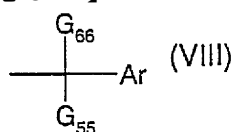
式(I)の好ましい生成物は、 G_1 、 G_2 、 G_3 および G_4 は、互いに独立に、メチル、エチル、フェニルまたは COOR_4 であり；

20

E は、 $\text{C}_7\sim\text{C}_{11}$ フェニルアルカンまたは $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ ピリジルアルカン；または $\text{C}_5\sim\text{C}_{12}$ シクロアルカン；または $\text{C}_5\sim\text{C}_{12}$ シクロアルケン；またはオキサシクロヘキサンもしくははオキシシクロヘキセン；または $\text{C}_3\sim\text{C}_8$ アルケン；またはフェノキシ置換 $\text{C}_3\sim\text{C}_8$ アルケン；または $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルと、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルコキシ、グリシジルもしくははグリシジルオキシから選択されるさらなる置換基とで置換されたベンゼンから形成される、炭素中心ラジカルであるか；または E は、式(VIII)：

【0065】

【化32】



30

【0066】

(式中、

Ar は $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ アリールまたは $\text{C}_5\sim\text{C}_9$ ヘテロアリールであり；

G_{14} は、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル、または炭素原子2～4個を含む脂肪族カルボン酸のアシル基、またはベンゾイルであり；

G_{55} は、 H 、 CH_3 またはフェニルであり；

G_{66} は、 $-\text{CN}$ または式 $-\text{COOR}_4$ もしくはは $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{G}_{14}$ の基であり；

40

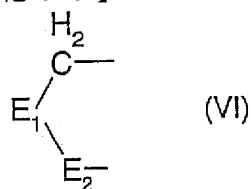
R_4 は、水素または $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ アルキルである)の基であり；

L は、プロパン、ブタン、ペンタン、2, 2-ジメチル-プロパン、キシレンから形成される、炭素中心ラジカルであり；そして

T は、フェニレンまたは式

【0067】

【化 3 3】



【0068】

(式中、

E_2 は $-\text{CO}-$ または $-(\text{CH}_2)_b-$ であり、 b は0、1または2であり；

10

E_1 は、2個の残基 R_{24} および R_{25} を有する炭素原子であるか、または $>\text{N}-\text{R}_{25}$ であるか、または酸素であり、そして R_{24} および R_{25} は水素または有機残基であり、連結基 T は合計で、炭素原子2～500個を含み、そしてそれが直接結合している炭素原子および窒素原子と一緒に、置換された、5員環、6員環または7員環構造を形成することの特徴とし、または R_{24} および R_{25} は一緒に $=\text{O}$ であるか、または R_{24} は水素であり、そして R_{25} は水素もしくはヒドロキシである；

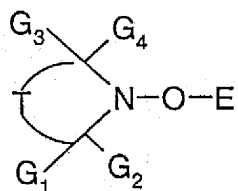
あるいは E_1 および E_2 は一緒に1, 2-フェニレンである)の有機連結基である、ものである。

【0069】

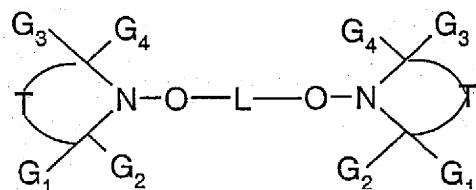
式(A)の生成物は、最も好ましくは、式(X)、(XI)、(XII)、(XIII)または(XIV)：

20

【化 3 4】

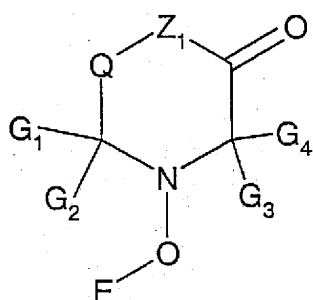


(X)



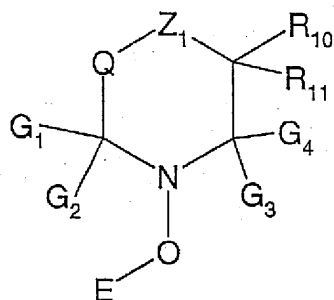
(XI)

10



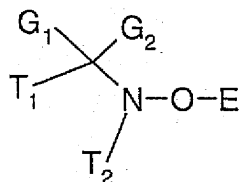
(XII)

20



(XIII),

30



(XIV)

【0070】

(式中、

40

G_1 、 G_2 、 G_3 および G_4 は、互いに独立に、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル； $C_3 \sim C_{18}$ アルケニル； $C_3 \sim C_{18}$ アルキニル；OH、ハロゲンまたは基 $-O-C(O)-R_5$ で置換された、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $C_3 \sim C_{18}$ アルケニルまたは $C_3 \sim C_{18}$ アルキニル；Oで中断された、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキル； $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル；またはフェニルであるか；あるいは G_1 と G_2 および／または G_3 と G_4 は結合している炭素原子と一緒に $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル基を形成し；

【0071】

 Z_1 はOまたは NR_8 であり；

R_8 は、水素、OH、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_3 \sim C_{18}$ アルキニルであるか、1個以上のOH、ハロゲンまたは基 $-O-C(O)-R_5$ で置換された、 $C_1 \sim C$

50

C_{18} アルキル、 $C_3 \sim C_{18}$ アルケニル、 $C_3 \sim C_{18}$ アルキニルであるか、少なくとも1個のO原子および／または NR_5 基で中断された、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキルであるか、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキルまたは $C_6 \sim C_{10}$ アリール、 $C_7 \sim C_9$ フェニルアルキル、 $C_5 \sim C_{10}$ ヘテロアリール、 $-C(O)-C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $-O-C_1 \sim C_{18}$ アルキルまたは $-COOC_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；

Qは、直接結合または2価の基 CR_9R_{10} 、 $CR_9R_{10}-CR_{11}R_{12}$ 、 $CR_9R_{10}CR_{11}R_{12}CR_{13}R_{14}$ 、 $C(O)$ または $CR_9R_{10}C(O)$ であり；

R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は独立に、水素、フェニル、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり；

Tは、 $CH_2-C(R_{24})(R_{25})-CH_2$ （式中、 R_{24} および R_{25} は一緒に $=O$ であるか、または独立に、H、OHもしくは有機残基であり、連結基Tは合計で、炭素原子2～500個を含み、そして場合により酸素、リン、イオウ、ケイ素、ハロゲンおよび三級窒素から選択される、ヘテロ原子1～200個を含むことを特徴とする）の一つに対応する。 10

【0072】

式(B)、(III)または(IIIa)の化合物を包含する、本方法の、N-オキシルエダクトとも呼ばれる、立体障害性アミノキシドは、大部分、この分野で公知であり；それらは、対応するN-H立体障害性アミンを適切な酸素供給体で酸化することにより、例えば、対応するN-H立体障害性アミンを、E. G. RozantsevらによりSynthesis, 1971, 192に記載されているように過酸化水素とタングステン酸ナトリウムと、あるいは米国特許第4,691,015号明細書に教示されているようにt-ブチルヒドロペルオキシドとモリブデン(VI)と反応させることにより製造されうるし、あるいは類似の方法で得ることができる。 20

【0073】

本方法に対して炭化水素の好ましい量は、ある程度、炭化水素反応体上の反応性水素と立体障害性アミノキシド化合物の相対的な量に依存する。反応は、典型的には、ニトロキシル基1モルあたり炭化水素1～100モルの比で行われ、好ましい比はニトロキシル基1モルあたり1～50モルであり、より好ましい比はニトロキシル基1モルあたり炭化水素1～30モルである。

【0074】

有機ヒドロペルオキシドの好ましい量は、ニトロキシル基1モルあたり1～20モルであり、より好ましい量は、ニトロキシル基1モルあたりペルオキシド1～5モルであり、最も好ましい量は、ニトロキシル基1モルあたりペルオキシド1～3モルである。 30

【0075】

本発明の方法で用いられる有機ヒドロペルオキシドは、式 $R-O-OH$ のものであることができ、ここでRは通常、炭素原子1～18個を含む。有機ヒドロペルオキシドは好ましくは、炭素原子3～18個を含むペルオキシアルコールである。Rは、しばしば脂肪族、好ましくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルである。最も好ましい有機ヒドロペルオキシドはt-ブチルペルオキシドである。

【0076】

ヨウ化物触媒の好ましい量は、ニトロキシル基1モルあたり約0.0001～0.5モル当量、特に0.0005～0.1モル当量であり、ニトロキシル基1モルあたりヨウ化物0.001～0.05モルの比が最も好ましい。 40

【0077】

反応は、好ましくは $0^\circ C \sim 100^\circ C$ 、より好ましくは $20^\circ C \sim 100^\circ C$ 、特に $20 \sim 80^\circ C$ の範囲で行われる。

【0078】

より具体的には、本方法は、式(B)の化合物のようなN-オキシル化合物1モルあたり、炭化水素（例えば式(IV)または(V)）1～100モル、有機ヒドロペルオキシド1～20モル、およびヨウ化物触媒0.001ミリモル～0.5モル（1ミリモルは0. 50

0 0 1 モル) の混合物の反応を含んでいる。好ましくは、N-オキシ化合物 1 モルあたりのヨウ化物のモル比は、1 : 1 0 0 ~ 1 : 1 0 0 0 0 0、特に 1 : 3 0 0 ~ 1 : 1 0 0 0 0 0 の範囲である。

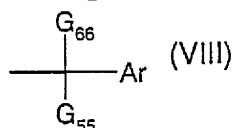
【0 0 7 9】

E は、 $C_7 \sim C_{11}$ フェニルアルカンまたは $C_6 \sim C_{10}$ ピリジルアルカン；または $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルカン；または $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルケン；またはオキサシクロヘキサンもしくはオキシシクロヘキセン；または $C_3 \sim C_8$ アルケン；またはフェノキシ置換 $C_3 \sim C_8$ アルケン；または $C_1 \sim C_4$ アルキルと、および $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、グリシジルもしくはグリシジルオキシから選択されるさらなる置換基とで置換された、ベンゼンから形成される、炭素中心ラジカルであるか；または E は、式 (VIII)：

10

【0 0 8 0】

【化 3 5】



【0 0 8 1】

(式中、

Ar は $C_6 \sim C_{10}$ アリールまたは $C_5 \sim C_9$ ヘテロアリールであり；

20

G_{14} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、または炭素原子 2 ~ 4 個を含む脂肪族カルボン酸のアシル基、またはベンゾイルであり；

G_{55} は、H、 CH_3 またはフェニルであり；

G_{66} は、 $-CN$ または式 $-COOR_4$ もしくは $-CH_2-O-G_{14}$ の基であり；

R_4 は、水素または $C_1 \sim C_8$ アルキルである) の基であり；

L は、プロパン、ブタン、ペンタン、2, 2-ジメチルプロパン、キシレンから形成される、炭素中心ラジカルである。

【0 0 8 2】

純粋な炭化水素である、それらのエダクトが重要である。

【0 0 8 3】

30

式 (IV) または (V) の化合物のような、エダクト炭化水素は、反応に対して、反応体として及び溶媒としての両方の二つの働きをする。反応は、不活性な有機または無機溶媒を用いて行うこともできる。炭化水素が、本方法において反応性である非等価の炭素-水素結合 (複数) を含む場合には、生成物の混合物が得られる。例えば、シクロヘキサンはただ一つの生成物を与えるが、イソペンタンは三つの異なる反応生成物を与える。

【0 0 8 4】

通常、炭化水素反応体、例えば式 (IV) または (V) の化合物は、その最も反応性の脂肪族炭素-水素結合で反応する。

【0 0 8 5】

特に、例えば式 (IV) または (V) の化合物のような炭化水素が反応の温度で固体である場合、または触媒が炭化水素にそれほど可溶性ではない場合、溶媒を用いてもよい。不活性溶媒は、より活性の低い炭素-水素結合を有する必要がある；典型的な不活性溶媒は、アセトニトリル、ベンゼン、クロロベンゼンのような芳香族炭化水素、 CCl_4 、アルコール (例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル) であり、または特にアルキル化芳香族もしくはアルケンのような活性化炭化水素との反応に対しては、また、ヘキサン、デカン等のアルカンまたはこれらの混合物でもある。水のような無機溶媒も同様に可能である。反応は、ひとつの液相で、あるいは分離相で行うことができる。

40

【0 0 8 6】

四級アンモニウムまたはホスホニウム塩のような相関移動触媒を用いると、良好な結果

50

を達成することができる。例えば、四級アンモニウムまたはホスホニウムハロゲン化物、例えば塩化物または臭化物が、この目的で使用される。アンモニウムまたはホスホニウムカチオンの構造は、それほど重要ではなく；通常、四級アンモニウムまたはホスホニウムカチオンは、中心の窒素またはリン原子に結合した4つの炭化水素残基を含み、それらは、例えばアルキル、フェニルアルキルまたはフェニル基でありうる。いくつかの容易に入手しうる材料は、テトラC₁～C₁₂アルキル化物である。

【0087】

ヨウ化物触媒は、有機および無機ヨウ化物化合物を含む、任意のヨウ化物化合物から選択しうる。例としては、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属ヨウ化物、またはヨウ化アンモニウムもしくはホスホニウムもしくはスルホニウム等のオニウムヨウ化物である。好適な金属ヨウ化物は、特に、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムまたはカルシウムのヨウ化物である。

10

【0088】

有機溶媒に可溶なオニウムヨウ化物を用いると、特に良好な結果を達成することができる。好適なオニウムヨウ化物として、四級アンモニウム、ホスホニウムまたはスルホニウムヨウ化物が挙げられる。オニウムカチオンの構造は、有機溶媒中での溶解度が十分高い限りは、それほど重要ではなく；溶解度は、オニウムカチオンに結合した炭化水素残基の疎水性が増加すると増大する。いくつかの容易に入手しうる材料は、テトラC₁～C₁₂アルキル化アンモニウムヨウ化物および／または以下の化合物である。

テトラブチルアンモニウムヨージド；

20

テトラオクチルアンモニウムヨージド；

テトラ（ヘキサデシル）アンモニウムヨージド；

トトラドデシルアンモニウムヨージド；

テトラヘキシルアンモニウムヨージド；

ジオクタデシルジメチルアンモニウムヨージド；

ヘキサデシルベンジルジメチルアンモニウムヨージド；

トリブチルメチルアンモニウムヨージド^{A)}；

ジテトラデシルジメチルアンモニウムヨージド；

トリオクチルプロピルアンモニウムヨージド；

オクチルベンジルジメチルアンモニウムヨージド；

30

トリオクチルメチルアンモニウムヨージド^{B)}；

ヘキサデシルピリジニウムヨージド；

ジオクチルジメチルアンモニウムヨージド；

オクチルトリメチルアンモニウムヨージド；

テトラエチルアンモニウムヨージド；

ジオクチルメチルスルホニウムヨージド；

テトラフェニルホスホニウムヨージド；

トリフェニルイソプロピルホスホニウムヨージド；

トリフェニルエチルホスホニウムヨージド；

トリフェニルヘキシルホスホニウムヨージド；

40

テトラブチルホスホニウムヨージド；

トリブチルヘキサデシルホスホニウムヨージド；

テトラオクチルホスホニウムヨージド；

トリフェニルメチルホスホニウムヨージド；

ジフェニルジメチルホスホニウムヨージド；

テトラエチルホスホニウムヨージド；

フェニルトリメチルホスホニウムヨージド；

トリフェニル（CH₂CO₂CH₃）ホスホニウムヨージド；

トリフェニルベンジルホスホニウムヨージド。

【0089】

50

A) アリコート (ALIQUAT (登録商標)) 175 のヨウ化物型

B) アリコート (ALIQUAT (登録商標)) 336 のヨウ化物型

【0090】

好ましい実施態様において、ヨウ化物触媒は、同時に、相関移動触媒として作用し、例えば、ヨウ化テトラブチルアンモニウム等の四級アンモニウムまたはホスホニウムヨウ化物を触媒として用いた場合である。これらの化合物は公知であり、多くのものが市販されている。

【0091】

オニウムヨウ化物は、他の任意のオニウム塩（例えば、水酸化物、硫酸塩、硫酸水素塩、フッ化物、酢酸塩、塩化物、シアン化物、臭化物、硝酸塩、亜硝酸塩、過塩素酸塩など）から、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属ヨウ化物等の水溶性の無機ヨウ化物、他のヨウ素含有塩または単体ヨウ素を用いる、インサITCHUでのアニオン交換を経て、生成することができる。例えば、アリコート (ALIQUAT (登録商標)) シリーズの市販オニウム塩化物を、インサITCHUアニオン交換により、好適に、上記のヨウ化物型に誘導しうる。

10

【0092】

オニウムヨウ化物は、有機または無機ポリマー主鎖に結合させることが可能であり、均一なまたは不均一な触媒系とすることができる。

【0093】

好ましくは、水相がもし存在するならば、その pH は反応中、7～11、特に9～10、最も好ましくは9に保たれる。

20

【0094】

四級アンモニウムまたはホスホニウムヨウ化物、特にヨウ化テトラアルキルアンモニウムが好ましい。

【0095】

本方法は、空气中または窒素やアルゴンのような不活性雰囲気中で行うことができる。本方法は、大気圧下で、また、減圧または加圧下で行うことができる。加圧は、大気圧および反応温度の下で気体状である炭化水素との反応において特に有用であり；この場合、炭化水素が液相を形成するか、または少なくとも部分的に適当な溶媒に溶解する、圧力／温度条件が好都合である。

30

【0096】

本方法には、いくつかの変法が存在する。一つの変法は、有機ヒドロペルオキシドの溶液を、所望の反応の温度にした、N-オキシル立体障害性アミン、炭化水素と共溶媒（使用する場合）および触媒の混合物に添加することを含む。適切な温度は、ペルオキシドの添加速度を調節することにより、および／または加熱もしくは冷却浴を用いることにより維持される。ヒドロペルオキシドを添加後、反応混合物は便利には、原料のN-オキシル、例えば式 (III) の化合物が消失してしまうまで、または所望の生成物、例えば式 (I) および／または (II) の化合物にもはや変換されなくなるまで、攪拌される。反応は、この分野で公知の方法、例えばUV-可視分光法、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィーまたは液体クロマトグラフィーによりモニターすることができる。触媒の追加分を反応の進行中に加えることができる。最初のヒドロペルオキシド供給分を反応混合物に添加したのちに、さらなるヒドロペルオキシドを滴下して、反応を完結させることができる。

40

【0097】

本方法の第二の変法は、ヒドロペルオキシドとニトロシル化合物の別々の溶液を、炭化水素、共溶媒（存在する場合）および触媒の混合物に同時に添加することである。ニトロシル化合物は、水または反応で使用するアルコールに溶解される。ニトロシル化合物のいくらかをペルオキシドの添加前に反応混合物に入れてもよく、そしてすべてのニトロシル化合物はペルオキシドの添加が完了する前に加える必要がある。

【0098】

50

本方法の他の変法は、ヒドロペルオキシドと触媒の溶液の水性またはアルコール別々の溶液を、ニトロシル化合物、炭化水素および共溶媒（存在する場合）の混合物に同時に加えることを含む。金属のいくらかを、ペルオキシドの添加前に反応混合物に入れてもよい。

【0099】

本方法のさらに他の変法は、ヒドロペルオキシド、ニトロシル化合物の水性またはアルコール溶液、および触媒の水性またはアルコール溶液の別々の溶液を、炭化水素および共溶媒（存在する場合）に同時に加えることである。ニトロシル化合物および／または触媒の一部をヒドロペルオキシドの添加前に反応混合物に入れてもよい。すべてのニトロシル化合物はヒドロペルオキシドの添加が完了する前に加える必要がある。

10

【0100】

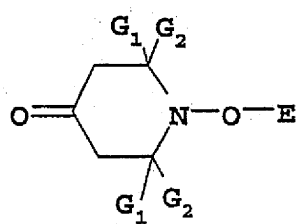
反応の最後に、残留しているヒドロペルオキシドを、すべての生成物を単離する前に、注意深く分解すべきである。

【0101】

本発明の方法で有利に取得できる化合物の例は、式（1）～（28）の化合物である。

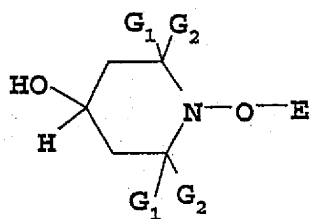
【0102】

【化36】



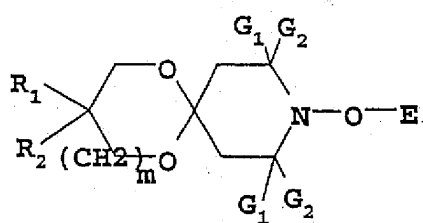
20

(1)

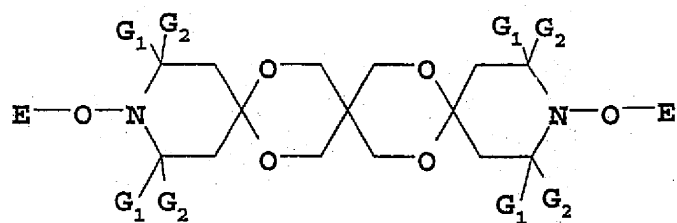


30

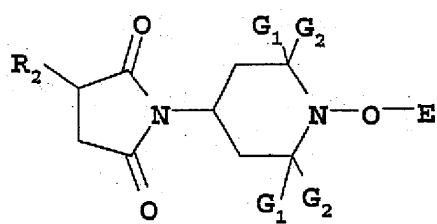
(2)



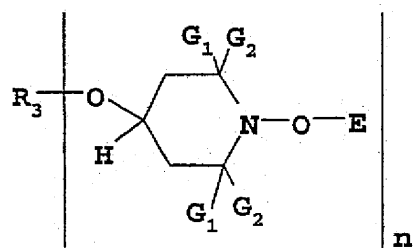
(3)



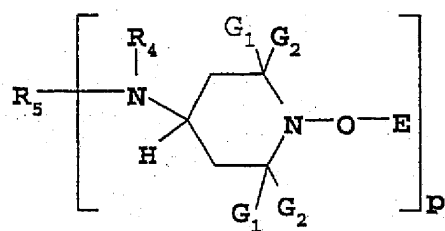
(4)



(5)



(6)

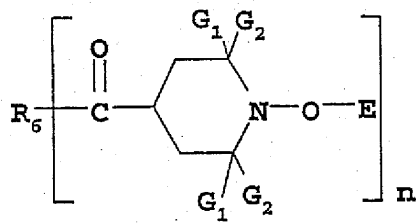


(7)

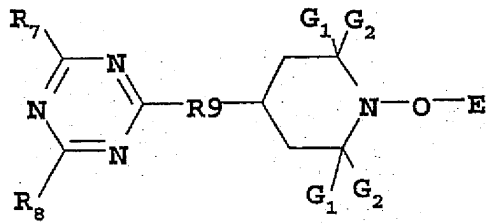
10

20

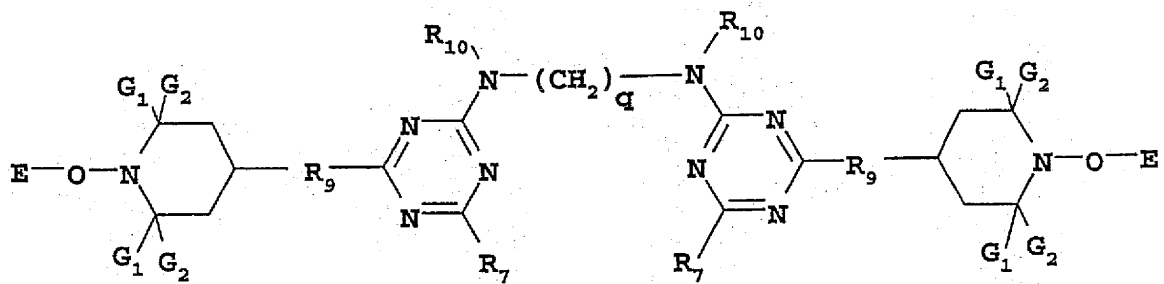
30



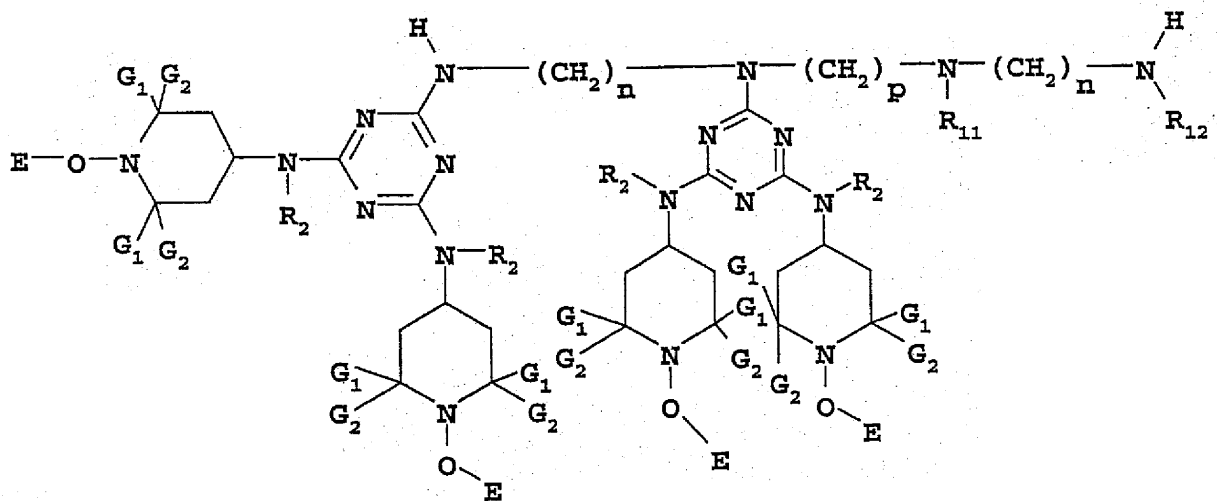
(8)



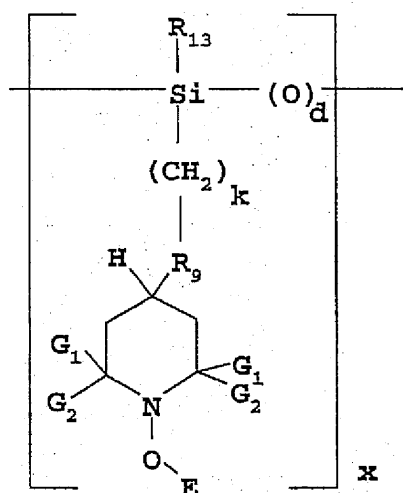
(9)



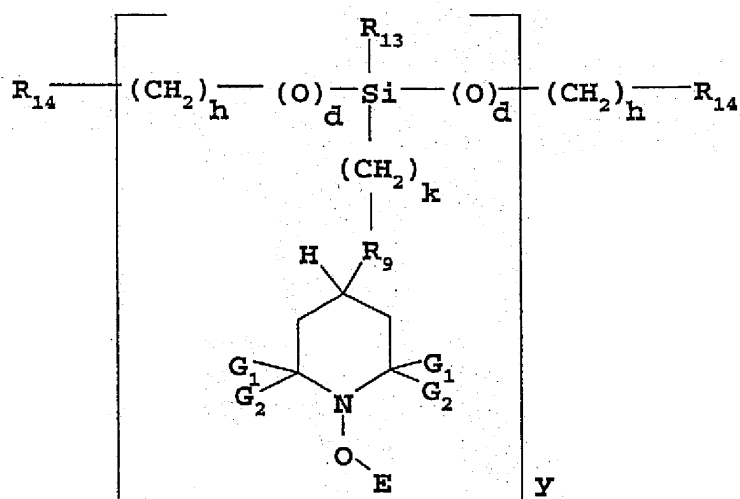
(10)



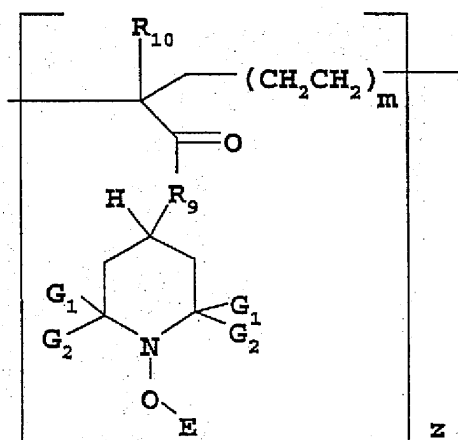
(11)



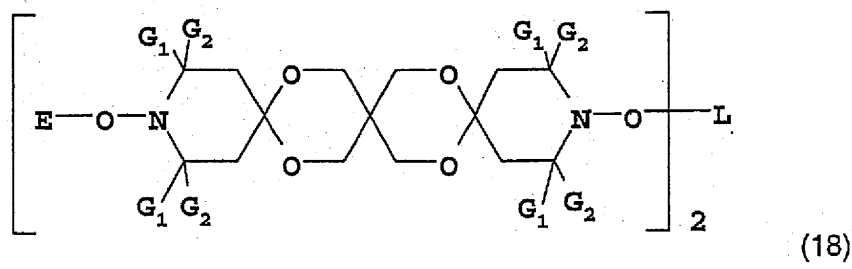
(12)

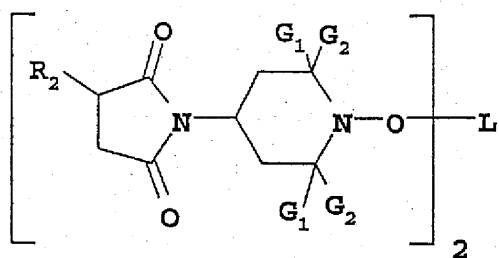


(13)

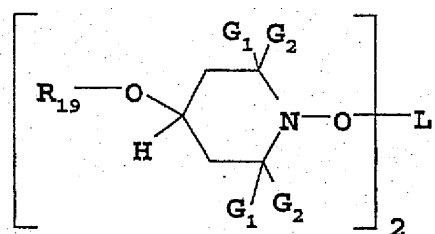


(14)

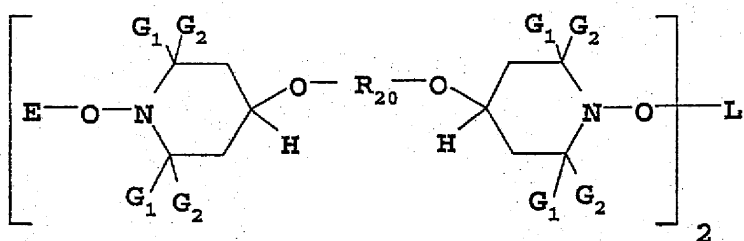




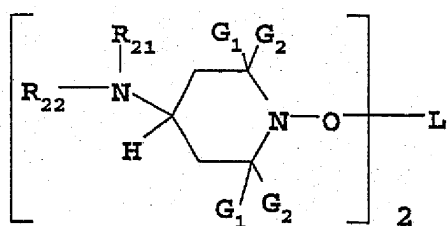
(19)



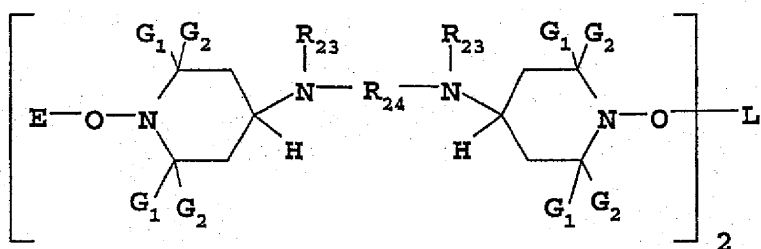
(20)



(21)



(22)



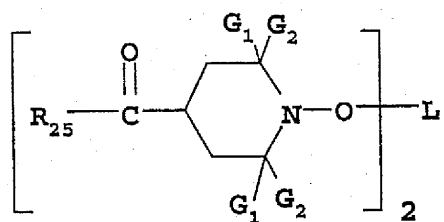
(23)

10

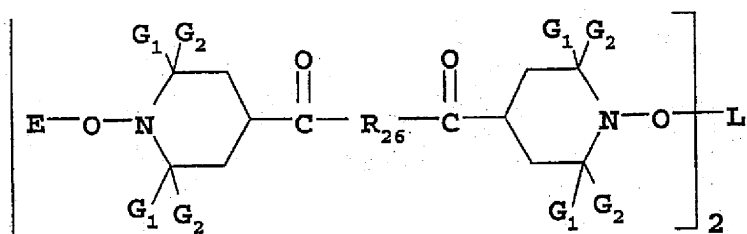
20

30

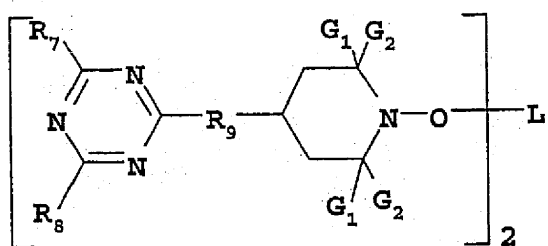
40



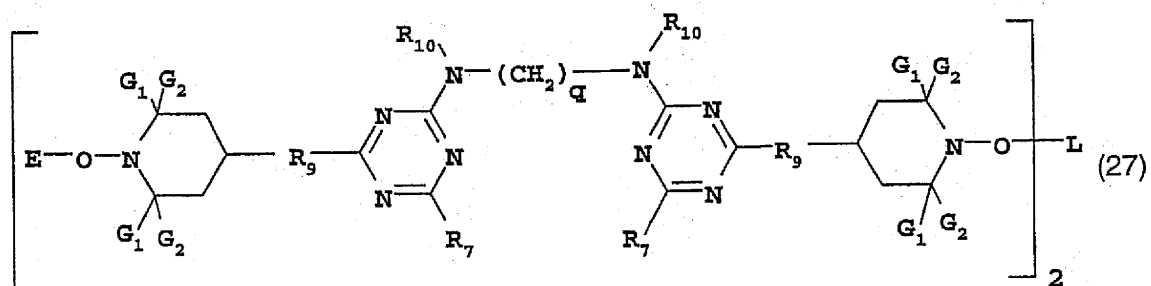
(24)



(25)



(26)

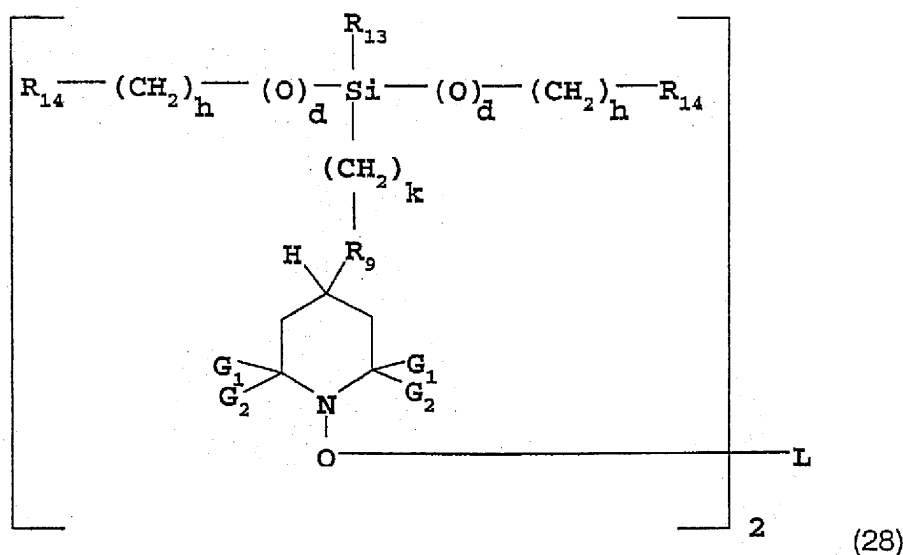


(27)

10

20

30



【0103】

〔式(1)～(15)中、

mは0または1であり；

R₁は、水素、ヒドロキシまたはヒドロキシメチルであり；

R₂は、水素、炭素原子1～12個のアルキルまたは炭素原子2～12個のアルケニルであり；

nは1～4であり；

【0104】

nが1である場合、

R₃は、炭素原子1～18個のアルキル、炭素原子4～18個のアルコキシカルボニルアルキレンカルボニル、炭素原子2～18個のアルケニル、グリシジル、2,3-ジヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシもしくは2-(ヒドロキシメチル)が置換した炭素原子3～12個のアルキルであって、アルキルが酸素で中断しているもの、炭素原子2～18個を含む脂肪族もしくは不飽和脂肪族カルボン酸またはカルバミン酸のアシル基、炭素原子7～12個を含む脂環式カルボン酸またはカルバミン酸のアシル基、あるいは炭素原子7～15個を含む芳香族酸のアシル基であり；

【0105】

nが2である場合、

R₃は、炭素原子2～18個のアルキレン、炭素原子2～18個を含む脂肪族もしくは不飽和脂肪族ジカルボン酸またはジカルバミン酸の2価のアシル基、炭素原子7～12個を含む脂環式ジカルボン酸またはジカルバミン酸の2価のアシル基、あるいは炭素原子8～15個を含む芳香族ジカルボン酸の2価のアシル基であり；

【0106】

nが3である場合、

R₃は、炭素原子6～18個を含む脂肪族もしくは不飽和脂肪族トリカルボン酸の3価のアシル基、または炭素原子9～15個を含む芳香族トリカルボン酸の3価のアシル基であり；

【0107】

nが4である場合、

R₃は、脂肪族もしくは不飽和脂肪族テトラカルボン酸、特に1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-ブター-2-エンテトラカルボン酸、1,2,3,5-ペンタンテトラカルボン酸および1,2,4,5-ペンタンテトラカルボン酸の4価のアシル基、またはR₃は、炭素原子10～18個を含む芳香族テトラカルボン酸の4価のアシル基であり；

【0108】

p は 1 ～ 3 であり、

R₄ は、水素、炭素原子 1 ～ 18 個のアルキルまたは炭素原子 2 ～ 6 個のアシル基であり；

【0109】

p が 1 である場合、

R₅ は、炭素原子 1 ～ 18 個のアルキル、炭素原子 2 ～ 18 個を含む脂肪族もしくは不飽和脂肪族カルボン酸またはカルバミン酸のアシル基、炭素原子 7 ～ 12 個を含む脂環式カルボン酸またはカルバミン酸のアシル基、あるいは炭素原子 7 ～ 15 個を含む芳香族酸のアシル基であるか、あるいは R₄ と R₅ は一緒に、 $-(CH_2)_5CO-$ 、フタロイルまたはマレイン酸の 2 価のアシル基であり；

10

【0110】

p が 2 である場合、

R₅ は、炭素原子 2 ～ 12 個のアルキレン、炭素原子 2 ～ 18 個を含む脂肪族もしくは不飽和脂肪族ジカルボン酸またはジカルバミン酸の 2 価のアシル基、炭素原子 7 ～ 12 個を含む脂環式ジカルボン酸またはジカルバミン酸の 2 価のアシル基、あるいは炭素原子 8 ～ 15 個を含む芳香族ジカルボン酸の 2 価のアシル基であり；

【0111】

p が 3 である場合、

R₅ は、炭素原子 6 ～ 18 個を含む脂肪族もしくは不飽和脂肪族トリカルボン酸の 3 価のアシル基、または炭素原子 9 ～ 15 個を含む芳香族トリカルボン酸の 3 価のアシル基であり；

20

【0112】

n が 1 である場合、

R₆ は、炭素原子 1 ～ 18 個のアルコキシ、炭素原子 2 ～ 18 個のアルケニルオキシ、炭素原子 1 ～ 18 個の $-NH$ アルキルまたは炭素原子 2 ～ 36 個の $-N$ (アルキル)₂ であり、

【0113】

n が 2 である場合、

R₆ は、炭素原子 2 ～ 18 個のアルキレンジオキシ、炭素原子 2 ～ 18 個のアルケニレンジオキシ、炭素原子 2 ～ 18 個の $-NH$ アルキレン $-NH-$ または炭素原子 2 ～ 18 個の $-N$ (アルキル) $-$ アルキレン $-N$ (アルキル) $-$ であるか、あるいは R₆ は 4-メチル-1, 3-フェニレンジアミノであり、

30

【0114】

n が 3 である場合、

R₆ は、炭素原子 3 ～ 18 個を含む飽和または不飽和脂肪族トリオール of 3 価のアルコキシ基であり、

【0115】

n が 4 である場合、

R₆ は、炭素原子 4 ～ 18 個を含む飽和または不飽和脂肪族テトラオール of 4 価のアルコキシ基であり、

40

【0116】

R₇ および R₈ は、独立に、塩素、炭素原子 1 ～ 18 個のアルコキシ、 $-O-T_1$ 、2-ヒドロキシエチルで置換されたアミノ、炭素原子 1 ～ 18 個の $-NH$ (アルキル)、炭素原子 1 ～ 18 個のアルキルを有する $-N$ (アルキル) T_1 、または炭素原子 2 ～ 36 個の $-N$ (アルキル)₂ であり、

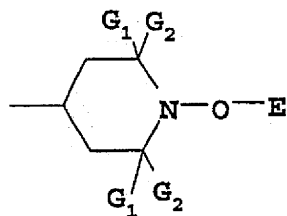
【0117】

R₉ は酸素であるか、あるいは R₉ は、水素、炭素原子 1 ～ 12 個のアルキルまたは T₁ のいずれかで置換された窒素であり、T₁ は

【0118】

50

【化 3 7】



であり、

10

【0 1 1 9】

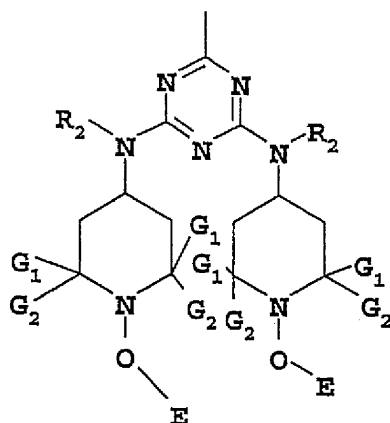
R₁₀は水素またはメチルであり、

qは2～8であり、

R₁₁およびR₁₂は独立に、水素または基T₂

【0 1 2 0】

【化 3 8】



20

であり、

30

【0 1 2 1】

R₁₃は、水素、フェニル、炭素原子1～18個の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル、炭素原子1～12個のアルコキシ、フェニルで置換された炭素原子1～4個の直鎖もしくは分枝鎖のアルキル、炭素原子5～8個のシクロアルキル、炭素原子5～8個のシクロアルケニル、炭素原子2～12個のアルケニル、グリシジル、アリルオキシ、炭素原子1～4個の直鎖もしくは分枝鎖のヒドロキシアルキル、または水素で、フェニルで、炭素原子1～4個のアルキルで、もしくは炭素原子1～4個のアルコキシで独立に3回置換されたシリルもしくはシリルオキシであり；

【0 1 2 2】

R₁₄は、水素、または水素で、フェニルで、炭素原子1～4個のアルキルで、もしくは炭素原子1～4個のアルコキシで独立に3回置換されたシリルであり；

40

【0 1 2 3】

dは0または1であり；

hは0～4であり；

kは0～5であり；

xは3～6であり；

yは1～10であり；

zは、化合物が1000～4000 amuの分子量を有するような整数であり、例えばzは3～10の範囲からのものであり；

【0 1 2 4】

50

R_{15} は、モルホリノ、ピペリジノ、1-ピペリジニル、炭素原子1～8個のアルキルアミノ、特にtert-オクチルアミノのような炭素原子3～8個の分枝鎖アルキルアミノ、炭素原子1～8個のアルキルを有する-N(アルキル) T_1 、または炭素原子2～16個の-N(アルキル) $_2$ であり；

【0125】

R_{16} は、水素、炭素原子2～4個のアシル、炭素原子1～4個のアルキルで置換されたカルバモイル、塩素で1回および R_{15} で1回置換されたs-トリアジニル、または2個の R_{15} が異なるという条件で R_{15} で2回置換されたs-トリアジニルであり；

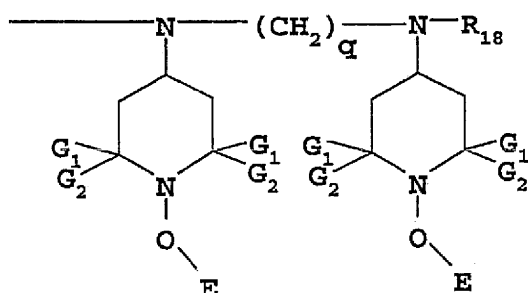
【0126】

R_{17} は、塩素、炭素原子1～8個のアルキルもしくは T_1 で置換されたアミノ、炭素原子1～8個のアルキルを有する-N(アルキル) T_1 、炭素原子2～16個の-N(アルキル) $_2$ 、または基 T_3

10

【0127】

【化39】



20

であり；

【0128】

R_{18} は、水素、炭素原子2～4個のアシル、炭素原子1～4個のアルキルで置換されたカルバモイル、炭素原子2～16個の-N(アルキル) $_2$ で2回置換されたs-トリアジニル、または炭素原子1～8個のアルキルを有する-N(アルキル) T_1 で2回置換されたs-トリアジニルであり；

30

【0129】

式(16)～(28)において、 R_1 、 R_2 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 d 、 h 、 k 、 m 、 q 、および T_1 は式(1)～(15)におけると同じ意味を有し；

【0130】

R_{19} は、水素、炭素原子1～18個のアルキル、炭素原子2～18個のアルケニル、グリシジル、2,3-ジヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシもしくは2-(ヒドロキシメチル)が置換した炭素原子3～12個のアルキルであって、アルキルが酸素で中断しているもの、炭素原子2～18個を含む脂肪族もしくは不飽和脂肪族カルボン酸またはカルバミン酸のアシル基、炭素原子7～12個を含む脂環式カルボン酸またはカルバミン酸のアシル基、あるいは炭素原子7～15個を含む芳香族酸のアシル基であり；

40

【0131】

R_{20} は、炭素原子2～18個のアルキレン、炭素原子2～18個を含む脂肪族もしくは不飽和脂肪族ジカルボン酸またはジカルバミン酸の2価のアシル基、炭素原子7～12個を含む脂環式ジカルボン酸またはジカルバミン酸の2価のアシル基、あるいは炭素原子8～15個を含む芳香族ジカルボン酸の2価のアシル基であり；

【0132】

R_{21} は、水素、炭素原子1～18個のアルキルまたは炭素原子2～6個のアシル基であり；

【0133】

R_{22} は、水素、炭素原子1～18個のアルキル、炭素原子2～18個を含む脂肪族もし

50

くは不飽和脂肪族カルボン酸またはカルバミン酸のアシル基、炭素原子 7～12 個を含む脂環式カルボン酸またはカルバミン酸のアシル基、あるいは炭素原子 7～15 個を含む芳香族酸のアシル基であるか、あるいは R_4 と R_5 は一緒に、 $-(CH_2)_5CO-$ 、フタロイルまたはマレイン酸の 2 価のアシル基であり；

【0134】

R_{23} は、水素、炭素原子 1～4 個のアルキルまたは炭素原子 2～6 個のアシル基であり；

【0135】

R_{24} は、炭素原子 2～18 個のアルキレン、炭素原子 2～18 個を含む脂肪族もしくは不飽和脂肪族ジカルボン酸またはジカルバミン酸の 2 価のアシル基、炭素原子 7～12 個を含む脂環式ジカルボン酸またはジカルバミン酸の 2 価のアシル基、あるいは炭素原子 8～15 個を含む芳香族ジカルボン酸の 2 価のアシル基であり；

10

【0136】

R_{25} は、炭素原子 1～18 個のアルコキシ、炭素原子 2～18 個のアルケニルオキシ、炭素原子 1～18 個の $-NH$ アルキルまたは炭素原子 2～36 個の $-N$ (アルキル)₂ であり、

【0137】

R_{26} は、炭素原子 2～18 個のアルキレンジオキシ、炭素原子 2～18 個のアルケニレンジオキシ、炭素原子 2～18 個の $-NH$ アルキレン $-NH$ または炭素原子 3～18 個の $-N$ (アルキル) アルキレン $-N$ (アルキル) である。]

20

【0138】

E は、好ましくは $C_7 \sim C_{11}$ フェニルアルカン、特にトルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン；または $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルカン、特にシクロヘキサン；または $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルケン、特にシクロヘキセン；または $C_3 \sim C_8$ アルケン、特にプロペン；または $C_1 \sim C_4$ アルキルと、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、グリシジルもしくはグリシジルオキシから選択されるさらなる置換基とで置換されたベンゼンから形成される、炭素中心ラジカルである。

【0139】

L は、プロパン、ブタン、ペンタン、2, 2-ジメチルプロパン、キシレン、ジエチルベンゼンから形成される、炭素中心ラジカルである。

30

【0140】

好ましくは、化合物 E-H または H-L-H における反応部位は、活性化された炭素-水素結合であり、その炭素は、例えば、電子供与性官能基あるいは炭素-水素結合の開裂後に生成するラジカルを安定化しうる官能基に結合している。E-H または H-L-H 中に電子吸引性基が存在する場合には、好ましくは、反応部位に直接は結合していない。

【0141】

本発明の方法の生成物は、光、酸素および／または熱の損傷作用に対して有機材料を安定化するために、特に合成有機ポリマーまたはそれらを含む組成物を安定化するために、有利に使用することができる。それらは、熱安定性、基材適合性および基材中での良好な持続性が顕著である。

40

【0142】

本方法で製造された化合物は、光、酸素および／または熱の有害な作用に対するポリマー組成物の安定化において特に効果的であり；それらはまた、単独重合体、ランダム共重合体、ブロック共重合体、多ブロック共重合体、グラフト共重合体等を、より速い重合速度で、かつより高いモノマーのポリマーへの変換率で提供する、ラジカル重合プロセスに対する開始剤または調節剤として有用である。

【0143】

特に興味深いものは、合成有機ポリマー、例えばそれから生成されたコーティングまたはバルクポリマーまたは物品、特に熱可塑性ポリマーおよび対応する組成物ならびにコーティング組成物における安定剤としての本方法の生成物の使用である。本組成物における

50

最も重要な熱可塑性ポリマーは、ポリオレフィンおよびそれらの共重合体、熱可塑性ポリオレフィン（ＴＰＯ）、熱可塑性ポリウレタン（ＴＰＵ）、熱可塑性ゴム（ＴＰＲ）、上記の項目１９におけるようなポリカーボネート、ならびに上記の項目２８におけるようなブレンドである。最高に重要なものは、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリカーボネート（ＰＣ）およびＰＣ／ＡＢＳのようなポリカーボネートブレンド、ならびに酸または金属で触媒されたコーティング組成物においてである。

【０１４４】

一般に、本発明の生成物は、（安定化されるべき材料に対して）０．１～１０％、好ましくは０．０１～５％、特に０．０１～２％の量で、安定化されるべき材料に添加される。特に好ましくは、０．０５～１．５％、特に０．１～０．５％の量でその新規化合物を使用することである。本発明の化合物を難燃剤として使用する場合は、使用量は通常、より多く、例えば、燃焼に対して安定化および保護されるべき有機材料の０．１～２５重量％、主に０．１～１０重量％である。

10

【０１４５】

重合調節剤または開始剤として重合性組成物中で使用する場合は、好ましくは、調節剤／開始剤化合物は、モノマーまたはモノマー混合物に対して、０．０１～３０モル％の量で、より好ましくは０．１～２０モル％の量で、最も好ましくは０．５～１０モル％の量で存在する。

【０１４６】

以下の実施例は例示の目的だけであって、いかなるようにも本発明を限定するものではない。記載の％は、他に指示がないならば、通常、重量％である。使用された略語：

20

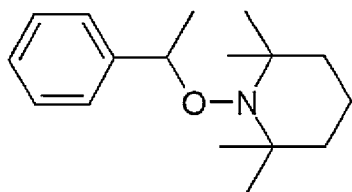
m i n . 分；
H P L C 高速液体クロマトグラフィー；
G C ガスクロマトグラフィー；
B u ブチル；
P h フェニル；
M e メチル；
O c t オクチル；
H e x ヘキシル；
E t エチル；
B z ベンジル；
P y １－ピリジニウム；
T E M P O ２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－Ｎ－オキシド；
e q . 当量（他に指示がないならば、ニトロキシドの）。

30

【０１４７】

実施例１：式：

【化４０】



40

の化合物の製造

【０１４８】

２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－Ｎ－オキシド（ＴＥＭＰＯ）５ｇ（３２ミリモル）、エチルベンゼン３４ｇ（３２０ミリモル）およびヨウ化テトラブチルアンモニウム０．１２ｇ（０．３２ミリモル）の攪拌混合物に、ｔ－ブチルヒドロペルオキシド（７０％水溶液）６．２ｇ（４８ミリモル）を６０℃で３０分以内に加えた。すべてのＴＥ

50

M P Oが反応してしまうまで、温度を60℃で25分間維持した。反応混合物を25℃まで冷却し、過剰の α -ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、 Na_2SO_3 の水溶液(10%) 61gと共に攪拌した。次いで、水相を分離し、そしてエチルベンゼンで洗浄した。合わせた有機相をラインで洗浄し、 MgSO_4 で乾燥し、ろ過し、そして溶媒をロータリーエバポレーターで留去した。粗生成物をフラッシュクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン：酢酸エチル 9：1)で精製し、黄色油状物5g(理論量の60%)を得た。

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}$ (261.41)に必要な分析：C 78.11%, H 10.41%, N 5.36%; 実測値：C 78.04%, H 10.46%, N 5.26%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 0.66 (br s, 3H), 1.03-1.52 (m, 15H), 1.48 (d, $J = 8\text{Hz}$, 3H), 4.78 (q, $J = 8\text{Hz}$, 1H), 7.21-7.33 (m, 5H)。

10

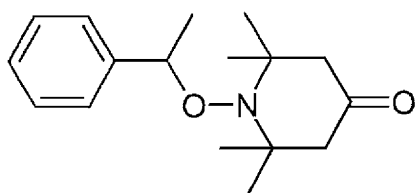
【0149】

実施例2：

32ミリモルの2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシドを当量の2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-オン-N-オキシドで置き換えた以外は、実施例1を繰り返して、式：

【0150】

【化41】



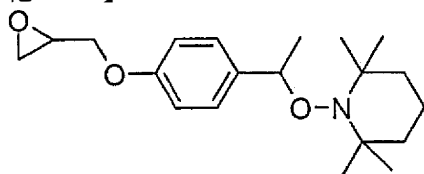
20

の化合物を得た。

【0151】

実施例3：式

【化42】



30

の化合物の製造

【0152】

TEMPO 0.5g (3.2ミリモル)、2-(4-エチルフェノキシメチル)-オキシラン 1.14g (6.4ミリモル)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム 0.0118g (0.032ミリモル) および α -ブチルヒドロペルオキシド(70%水溶液) 0.62g (4.8ミリモル)の攪拌混合物を60℃にした。すべてのTEMPOが反応してしまうまで、温度を60℃に4時間、維持した。反応混合物を25℃まで冷却し、過剰の α -ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、10% Na_2SO_3 水溶液20gと共に攪拌した。次いで、水相を分離し、そしてエチルベンゼンで洗浄した。合わせた有機相をシリカゲルのプラグを通過させ、ラインで洗浄し、 MgSO_4 で乾燥し、ろ過し、そして溶媒をロータリーエバポレーターで留去し、無色油状物0.9gを得た。定量HPLC分析より、生成物濃度が65% w/wであることが判明し、全収率54.8%に対応した。

40

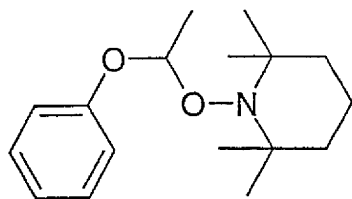
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm; 2-(4-エチルフェノキシメチル)-オキシランは示されず)：0.63 (broad s, 3H), 1.01-1.56 (m, 15H), 1.45 (d, $J = 8\text{Hz}$, 3H), 2.75-2.76 (m, 1H), 2.89-2.91 (m, 1H), 3.34-3.36 (m, 1H), 3.95-3.99 (m, 1H), 4.17-4.21 (m, 1H), 4.73 (q, $J = 8\text{Hz}$, 1H), 6.84-6.88 (m, 2H), 7.21-7.26 (m, 2H)。

50

【0153】

実施例4：式

【化43】



10

の化合物の製造

【0154】

TEMPO 5 g (32ミリモル)、フェネトール 39.1 g (320ミリモル) およびヨウ化テトラブチルアンモニウム 0.12 g (0.32ミリモル) の攪拌混合物に、*t*-ブチルヒドロペルオキシド (70%水溶液) 12.37 g (96ミリモル) を 60℃ で 60分以内に加えた。すべての TEMPO が反応してしまうまで、温度を 60℃ で 21時間維持した。反応混合物を 25℃ まで冷却し、過剰の *t*-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、10% Na₂SO₃ 水溶液 121 g と共に攪拌した。次いで、水相を分離し、そしてシクロヘキサンで洗浄した。合わせた有機相をブラインで洗浄し、MgSO₄ で乾燥し、ろ過し、そして溶媒をロータリーエバポレーターで留去した。粗生成物をフラッシュ

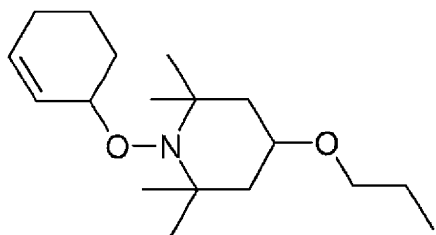
20

クロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン：酢酸エチル 9：1) で精製し、淡黄色油状物 4.6 g (理論量の 51.8%) を得た。
C₁₇H₂₇N O₂ (277.41) に必要な分析：C 73.61%, H 9.81%, N 5.05%; 実測値：C 73.15%, H 9.89%, N 4.95%. ¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 1.13 (s, 3H), 1.16 (s, 3H), 1.19 (s, 6H), 1.30-1.69 (m, 6H), 1.47 (d, J = 8Hz, 3H), 5.58 (q, J = 8Hz, 1H), 6.92-6.96 (m, 1H), 7.01-7.03 (m, 2H), 7.24-7.28 (m, 2H)。

【0155】

実施例5：式

【化44】



30

の化合物の製造

【0156】

4-プロポキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド 50ミリモル、シクロヘキサン 41.1 g (500ミリモル) およびヨウ化テトラブチルアンモニウム 0.18 g (0.5ミリモル) の攪拌混合物に、*t*-ブチルヒドロペルオキシド (70%水溶液) 7.4 g (58ミリモル) を 55℃ で 30分以内に加えた。反応混合物を 25℃ まで冷却し、過剰の *t*-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、20% Na₂SO₃ 水溶液 63 g と共に攪拌した。次いで、水相を分離し、そしてシクロヘキサンで洗浄した。合わせた有機相をシリカゲルのプラグを通過させ、ブラインで洗浄し、MgSO₄ で乾燥し、ろ過し、そして溶媒をロータリーエバポレーターで留去した。粗生成物を蒸留で精製し、標題生成物を得た。

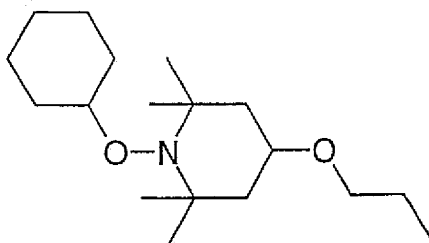
40

【0157】

実施例6：実施例5の生成物の水素化による、

50

【化 4 5】



の製造

10

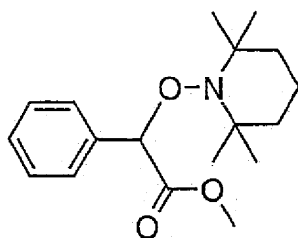
【0158】

メタノール 10 ml 中の実施例 5 の生成物 4 ミリモルと Pd / チャコール (10%) 0.2 g の混合物を 25 °C、水素 4 バールで水素化した。ろ過および溶媒のエバポレーションにより、標題生成物を淡橙色油状物として得た。

【0159】

実施例 7 : 式

【化 4 6】



20

の化合物の製造

【0160】

TEMPO 5.5 g (35 ミリモル)、フェニル酢酸メチルエステル 10.5 g (70 ミリモル) およびヨウ化テトラブチルアンモニウム 0.13 g (0.35 ミリモル) の攪拌混合物に、*t*-ブチルヒドロペルオキシド (70% 水溶液) 6.75 g (52.5 ミリモル) を 60 °C で 25 分以内に加えた。温度を 60 °C で 46 時間維持した。反応混合物を 25 °C まで冷却し、過剰の *t*-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、10% Na₂SO₃ 水溶液 66 g と共に攪拌した。次いで、水相を分離し、そしてエチルベンゼンで洗浄した。合わせた有機相をブラインで洗浄し、MgSO₄ で乾燥し、ろ過し、そして溶媒をロータリーエバポレーターで留去した。粗生成物をフラッシュクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン : 酢酸エチル 9 : 1) で精製し、白色結晶性固体として標題生成物 6 g (理論量の 56%) を得た。mp 85 °C ~ 87 °C。

30

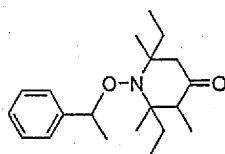
C₁₈H₂₇NO₃ (305.42) に必要な分析 : C 70.79%, H 8.91%, N 4.59%; 実測値 : C 70.60%, H 9.13%, N 4.53%. ¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 0.72 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.23 (s, 3H), 1.28 - 1.58 (m, 6H), 3.65 (s, 3H), 5.21 (s, 1H), 7.27 - 7.35 (m, 3H), 7.43 - 7.45 (d-like, 2H)。

40

【0161】

実施例 8 : 式

【化 4 7】



50

の化合物の製造

【0162】

2, 6-ジエチル-2, 3, 6-トリメチル-ピペリジン-4-オン-N-オキシド 6.8 g (32ミリモル)、エチルベンゼン 34 g (320ミリモル) およびヨウ化テトラブチルアンモニウム 0.12 g (0.32ミリモル) の攪拌混合物に、*t*-ブチルヒドロペルオキシド (70%水溶液) 6.2 g (48ミリモル) を 60℃ で 30分以内に加えた。温度を 60℃ で 13時間維持し、その後、さらに *t*-ブチルヒドロペルオキシド 6.2 g およびヨウ化テトラブチルアンモニウム 0.12 g を加えた。温度を 60℃ でさらに 24時間維持し、25℃ まで冷却し、そして過剰の *t*-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、10% Na₂SO₃ 水溶液 120 g と共に攪拌した。次いで、水相を分離し、そしてエチルベンゼンで洗浄した。合わせた有機相をブラインで洗浄し、MgSO₄ で乾燥し、ろ過し、そして溶媒をロータリーエバポレーターで留去した。粗生成物をフラッシュクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン：酢酸エチル 9：1) で精製し、黄色油状物として標題生成物を得た。

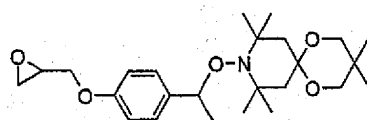
C₂₀H₃₁NO₂ (317.48) に必要な分析： C 75.67%, H 9.84%, N 4.41%; 実測値： C 74.01%, H 9.76%, N 4.30%. ¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm, 0-CH₃ のみ): 4.83 (p-様, 1H)。

10

【0163】

実施例 9：式

【化 48】



20

の化合物の製造

【0164】

3, 3, 8, 8, 10, 10-ヘキサメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ [5. 5] ウンデカン-N-オキシド 6.4 g (25ミリモル)、2-(4-エチルフェノキシ)メチル)-オキシラン 8.9 g (50ミリモル) およびヨウ化テトラブチルアンモニウム 0.09 g (0.25ミリモル) の攪拌混合物に、*t*-ブチルヒドロペルオキシド (70%水溶液) 3.4 g (37.5ミリモル) を 60℃ で 30分以内に加えた。温度を 60℃ で 17.6時間維持した。反応混合物を 25℃ まで冷却し、過剰の *t*-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、10% Na₂SO₃ 水溶液 47 g と共に攪拌した。次いで、水相を分離し、そしてシクロヘキサンで洗浄した。合わせた有機相をブラインで洗浄し、MgSO₄ で乾燥し、ろ過し、そして溶媒をロータリーエバポレーターで留去して、低温で部分的に結晶化する褐色がかった油状物 12.2 g を得た。標題生成物をオフホワイトの固体として得た。mp 106℃ ~ 110℃。

30

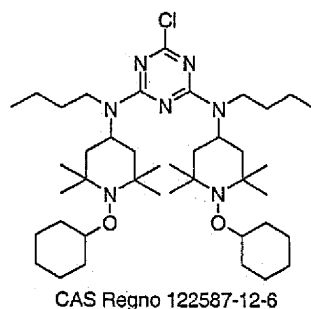
C₂₅H₃₉NO₅ (433.59) に必要な分析： C 69.25%, H 9.07%, N 3.23%; 実測値： C 68.24%, H 9.04%, N 2.87%. ¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 0.63 (br s, 3H), 0.93 (br s, 3H), 0.95 (br s, 3H), 1.14 (br s, 3H), 1.30 (br s, 6H), 1.45 - 1.48 (m, 4H), 1.53 - 1.60 (m, 1H), 2.05 - 2.09 (d-様, 1H), 2.16 - 2.20 (d-様, 1H), 2.75 - 2.76 (m, 1H), 2.89 - 2.91 (m, 1H), 3.34 - 3.36 (m, 1H), 3.45 (s, 4H), 3.94 - 3.99 (m, 1H), 4.18 - 4.21 (m, 1H), 4.74 (q, J = 8Hz, 1H), 6.84 - 6.87 (d-様, 2H), 7.22 - 7.25 (d-様, 2H)。

40

【0165】

実施例 10：式

【化 4 9】



10

の化合物の製造

【0166】

N, N'-ジブチル-6-クロロ-N, N'-ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル-N-オキシド)-[1, 3, 5]-トリアジン-2, 4-ジアミン 1.42 g (2.5ミリモル)、シクロヘキサン 4.2 g (50ミリモル)、ヨウ化テトラブチルアンモニウム 0.018 g (0.05ミリモル)、および t-ブチルヒドロペルオキシド (70%水溶液) 1.93 g (15ミリモル) の攪拌混合物を 68℃ にした。温度を 68℃ で 22 時間維持した。反応混合物を 25℃ まで冷却し、過剰の t-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、10% Na₂SO₃ 水溶液 18.9 g と共に攪拌した。次いで、水相を分離し、そしてシクロヘキサンで洗浄した。合わせた有機相をブラインで洗浄し、MgSO₄ で乾燥し、ろ過し、そして溶媒をロータリーエバポレーターで留去して、赤みがかった固体 1.1 g を得た。フラッシュクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン：酢酸エチル 9：1) で精製して、白色固体として標題生成物を得た。mp 86℃ ~ 90℃。

20

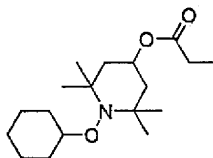
C₄₁H₇₄ClN₇O₂ (732.55) に必要な分析： C 67.23%, H 10.18%, Cl 4.84%, N 13.38%; 実測値： C 67.16%, H 10.08%, Cl 4.91%, N 12.86%. ¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 0.88 - 0.96 (m, 6H), 1.05 - 1.4 (m, 42H), 1.45 - 1.60 (m, 6H), 1.63 - 1.80 (m, 8H), 2.0 - 2.1 (m, 4H), 3.25 - 3.35 (m, 4H), 3.55 - 3.65 (m, 2H), 4.9 - 5.1 (m, 2H)。

30

【0167】

実施例 11：式

【化 5 0】



の化合物の製造

【0168】

プロピオン酸-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル-N-オキシドエステル 8 g (35ミリモル)、シクロヘキサン 29.5 g (350ミリモル) およびヨウ化テトラブチルアンモニウム 0.13 g (0.35ミリモル) の攪拌混合物に、t-ブチルヒドロペルオキシド (70%水溶液) 13.5 g (105ミリモル) を 60℃ で 20 分以内に加えた。温度を 60℃ で 2.8 時間維持した。反応混合物を 25℃ まで冷却し、過剰の t-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、10% Na₂SO₃ 水溶液 132 g と共に攪拌した。次いで、水相を分離し、そしてシクロヘキサンで洗浄した。合わせた有機相をブラインで洗浄し、MgSO₄ で乾燥し、ろ過し、そして溶媒をロータリーエバポレーターで留去して、赤みがかった油状物 10 g を得た。フラッシュクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン：酢酸エチル 9：1) で精製して、黄色がかった油状物として標

40

50

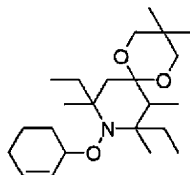
題生成物を得た。

$C_{18}H_{33}NO_3$ (311.47) に必要な分析： C 69.41%, H 10.68%, N 4.50%; 実測値： C 69.32%, H 10.57%, N 4.40%. 1H -NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 1.09 (t, $J = 8Hz$, 3H), 1.10 - 1.26 (m, 17H), 1.52 - 1.57 (m, 3H), 1.74 - 1.84 (m, 4H), 2.03 - 2.05 (m, 2H), 2.28 (q, $J = 8Hz$, 2H), 3.56 - 3.62 (m, 1H), 4.98 - 5.06 (m, 1H)。

【0169】

実施例12：式

【化51】



10

の化合物の製造

【0170】

8, 10-ジエチル-3, 3, 7, 8, 10-ペンタメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザスピロ[5.5]ウンデカン-N-オキシド 8.95 g (30ミリモル)、シクロヘキセン 24.6 g (300ミリモル) およびヨウ化テトラブチルアンモニウム 0.11 g (0.3ミリモル) の攪拌混合物に、*t*-ブチルヒドロペルオキシド (70%水溶液) 5.8 g (45ミリモル) を 65℃ で 20分以内に加えた。すべてのN-オキシドが反応してしまうまで、温度を 65℃ で 15分間維持した。反応混合物を 25℃ まで冷却し、過剰の *t*-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、10% Na_2SO_3 水溶液 57 g と共に攪拌した。次いで、水相を分離し、そしてシクロヘキサンで洗浄した。合わせた有機相をブラインで洗浄し、 $MgSO_4$ で乾燥し、ろ過し、そして溶媒をロータリーエバポレーターで留去して、淡橙色油状物 10.5 g (理論値の 92%) を得た。フラッシュクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル 8/2) で精製して、粘稠な無色油状物として標題生成物 9.7 g (理論値の 85%) を得た。

20

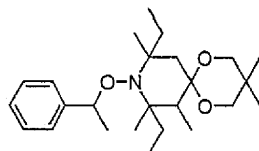
$C_{23}H_{41}NO_3$ (379.58) に必要な分析： C 72.78%, H 10.89%, N 3.69%; 実測値： C 72.61%, H 10.65%, N 3.66%。

30

【0171】

実施例13：化合物

【化52】



の製造

40

【0172】

8, 10-ジエチル-3, 3, 7, 8, 10-ペンタメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザスピロ[5.5]ウンデカン-N-オキシド 9.1 g (30ミリモル)、エチルベンゼン 31.9 g (300ミリモル) およびヨウ化テトラブチルアンモニウム 0.11 g (0.3ミリモル) の攪拌混合物に、*t*-ブチルヒドロペルオキシド (70%水溶液) 5.8 g (45ミリモル) を 60℃ で 25分以内に加えた。すべてのN-オキシドが反応してしまうまで、温度を 60℃ で 15分間維持した。反応混合物を 25℃ まで冷却し、過剰の *t*-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、10% Na_2SO_3 水溶液 57 g と共に攪拌した。次いで、水相を分離し、そしてエチルベンゼンで洗浄した。合わせた有機相をブラインで洗浄し、 $MgSO_4$ で乾燥し、ろ過し、そして溶媒をロータリーエバポレータ

50

ーで留去して、淡黄色油状物 12.4 g (理論値の 102%) を得た。フラッシュクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン／酢酸エチル 9.5／0.5) で精製して、粘稠な無色油状物として標題生成物 10 g (理論値の 82.6%) を得た。

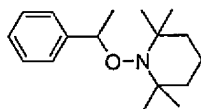
$C_{25}H_{41}NO_3$ (403.61) に必要な分析: C 74.40%, H 10.24%, N 3.47%; 実測値: C 74.29%, H 10.47%, N 3.36%。

【0173】

実施例 14: Bu_4NCl / NaI からインサイチュで生成した触媒 Bu_4NI を用いる、実施例 1 の化合物の製造; HPLC による収率測定

【0174】

【化53】



10

【0175】

2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド (TEMPO) 0.5 g (3.2 ミリモル)、エチルベンゼン 3.8 g (35.6 ミリモル)、塩化テトラブチルアンモニウム 0.0092 g (0.032 ミリモル) および水 1 ml に溶解したヨウ化ナトリウム 0.0048 g (0.032 ミリモル) の攪拌混合物に、t-ブチルヒドロペルオキシド (70% 水溶液) 0.62 g (4.8 ミリモル) を 50℃ で加えた。温度を 50℃ で 80 分間維持し、その後、試料を取り出し、定量 HPLC で分析した。収率は 78% であった。

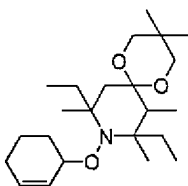
20

【0176】

実施例 15: 固定化オニウムヨウ化物を用いる、実施例 12 の化合物の製造。これは、反応後、触媒をろ去することを可能にする。

【0177】

【化54】



30

【0178】

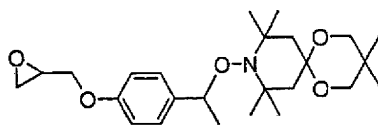
8, 10-ジエチル-3, 3, 7, 8, 10-ペンタメチル-1, 5-ジオキサ-9-アザースピロ[5.5]ウンデカン-N-オキシド 8.95 g (30 ミリモル)、シクロヘキセン 24.6 g (300 ミリモル) およびポリスチレンに結合したヨウ化トリブチルメチルアンモニウム (1 meq ヨウ化物/g) 0.3 g (0.3 ミリモル) の攪拌混合物に、t-ブチルヒドロペルオキシド (70% 水溶液) 5.8 g (45 ミリモル) を 70℃ で 35 分以内に加えた。すべてのニトロキシドが反応してしまうまで、温度を 70℃ で 18.5 時間維持した。反応混合物を 25℃ まで冷却し、そして触媒をろ去した。過剰の t-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、ろ液を 10% Na_2SO_3 水溶液 57 g と共に攪拌した。次いで、水相を分離し、そしてシクロヘキサンで洗浄した。合わせた有機相をブラインで洗浄し、 $MgSO_4$ で乾燥し、ろ過し、そして溶媒をロータリーエバポレーターで留去して、淡橙色油状物として標題生成物 10.7 g (理論値の 94%) を得た。

40

【0179】

実施例 16: 実施例 9 の化合物の製造

【化 5 5】



【0180】

3, 3, 8, 8, 10, 10-ヘキサメチル-1, 5-ジオキサー9-アザースピロ〔5. 5〕ウンデカン-N-オキシド 0. 769 g (3ミリモル)、2-(4-エチルフェノキシメチル)-オキシラン 1. 6 g (9ミリモル、3 eq)、ビフェニル (内部標準) 0. 046 g (0. 3ミリモル、0. 1 eq) およびオニウムヨウ化物 0. 03ミリモル (0. 01 eq) の攪拌混合物に、t-ブチルヒドロペルオキシド (70%水溶液) 0. 579 g (4. 5ミリモル、1. 5 eq) を60℃で加えた。温度を60℃に維持した。試料を取り出し、定量HPLCで分析した。

10

オニウムヨウ化物としてBu₄N Iを用いて、22時間後に理論値の82%を得た (ニトロキシド変換率: 97%)。

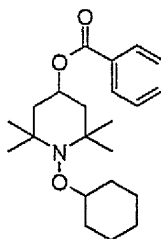
2-(4-エチルフェノキシメチル)-オキシランの量を、2、1. 5または1 eqに減らした場合;あるいは1 eqの2-(4-エチルフェノキシメチル)-オキシランを用いて、触媒を当量のPh₄P IもしくはOct₃Me N Iに置き換えた、またはBu₄N Iの量を0. 15ミリモル (0. 05 eq) に増やした場合にも、良好な結果が達成された。

20

【0181】

実施例17: 化合物

【化 5 6】



CAS Regno 117174-66-0

30

の製造

【0182】

安息香酸-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル-N-オキシドエステル 0. 829 g (3ミリモル)、シクロヘキサン 2. 53 g (30ミリモル、10 eq)、ビフェニル (内部標準) 0. 046 g (0. 3ミリモル、0. 1 eq) およびオニウムヨウ化物 0. 03ミリモル (0. 01 eq) の攪拌混合物に、t-ブチルヒドロペルオキシド (70%水溶液) 0. 579 g (4. 5ミリモル、1. 5 eq) を60℃で加えた。温度を一定に保った。22時間後、試料を取り出し、定量HPLCで分析した。結果を下記の表に示す。

40

【0183】

表: 種々の温度での22時間反応後の収率およびニトロキシド変換率

【表 1】

触媒	反応温度	生成物収率 [%]	ニトロキシド 変換率[%]
Bu ₄ NI	60°C	33	38
Oct ₃ MeNI	60°C	31	35
Bu ₄ NI	70°C	43	48
Bu ₄ NI	80°C	46	52

10

【0184】

オニウムヨウ化物触媒の量または t -ブチルヒドロペルオキシドの量を2倍にした場合にも、良好な結果が達成された。

【0185】

表：9ミリモル（3eq）の t -ブチルヒドロペルオキシドを用いて、80°Cで22時間反応させた後の生成物収率およびニトロキシド変換率

【表 2】

触媒	生成物収率[%]	ニトロキシド変換率 [%]
Bu ₄ NI	63	69
Oct ₄ NI	59	67
Hexadecyl ₄ NI	59	68
Dodecyl ₄ NI	58	67
Hex ₄ NI	58	68
Octadecyl ₂ Me ₂ NI	57	64
HexadecylBzMe ₂ NI	57	63
Tetradecyl ₂ Me ₂ NI	56	63
Oct ₃ PrNI	56	65
OctBzMe ₂ NI	56	63
Oct ₃ MeNI	54	63
HexadecylPyl	54	59
Oct ₂ Me ₂ NI	53	62
OctMe ₃ NI	52	57
Et ₄ N	38	42
Oct ₂ MeSI	12	17
Ph ₄ PI	74	88
Ph ₃ iPrPI	71	87
Ph ₃ EtPI	63	74
Ph ₃ HexPI	61	71
Bu ₄ PI	61	68
Bu ₃ HexadecylPI	61	68
Oct ₄ PI	58	66
Ph ₃ MePI	57	65
Ph ₂ Me ₂ PI	51	56
Et ₄ PI	46	50
PhMe ₃ PI	39	44
Ph ₃ (CH ₂ CO ₂ Me)PI	36	35
Ph ₃ BzPI	34	40

10

20

30

40

【0186】

略語：Me メチル、Et エチル、Pr n-プロピル、iPr イソ-プロピル、Bu n-ブチル、Hex n-ヘキシル、Oct n-オクチル、Ph フェニル、Bz ベンジル、Py 1-ピリジニウム

【0187】

広範囲の触媒を用いて、本方法はN-オキシドを所望の生成物に有効に変換するものであり、副生成物は低いレベルでのみ生成する。

【0188】

50

実施例 18 : Ph_4PI を触媒として用いる、実施例 17 の化合物の製造

【0189】

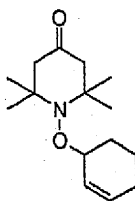
安息香酸-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル-N-オキシドエステル 8.3 g (30 ミリモル)、シクロヘキサン 25.4 g (300 ミリモル) およびヨウ化テトラフェニルホスホニウム 0.14 g (0.3 ミリモル) の攪拌混合物に、*t*-ブチルヒドロペルオキシド (70% 水溶液) 11.6 g (90 ミリモル) を 80 °C で 30 分以内に加えた。温度を 80 °C で 19.3 時間維持した。反応混合物を 25 °C まで冷却し、過剰の *t*-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、10% Na_2SO_3 水溶液と共に攪拌した。次いで、水相を分離し、そしてシクロヘキサンで洗浄した。合わせた有機相をブラインで洗浄し、 MgSO_4 で乾燥し、ろ過し、そして溶媒をロータリーエバポレーターで留去して、赤色油状物 9 g を得た。フラッシュクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル 9/1) で精製して、粘稠な無色油状物として生成物 6.8 g (理論値の 63%) を得た。

$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{NO}_3$ (359.51) に必要な分析: C 73.50%, H 9.25%, N 3.90%; 実測値: C 72.68%, H 9.39%, N 3.85%。

【0190】

実施例 19 : 化合物

【化 57】



CAS Regno 264224-73-9

の製造

【0191】

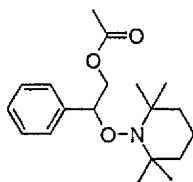
トリアセトンアミン-N-オキシド 7.7 g (45 ミリモル)、シクロヘキセン 37.3 g (450 ミリモル) およびヨウ化テトラブチルアンモニウム 0.17 g (0.45 ミリモル) の攪拌混合物に、*t*-ブチルヒドロペルオキシド (70% 水溶液) 17.4 g (135 ミリモル) を 60 °C で 1 時間以内に加えた。温度を 60 °C で 21.7 時間維持した。さらに触媒 (0.24 g、ヨウ化トリオクチルメチルアンモニウム 0.45 ミリモル) および *t*-ブチルヒドロペルオキシド (17.4 g、135 ミリモル) を加えたのち、その温度をさらに 24 時間維持した。次いで、反応混合物を 25 °C まで冷却し、そして過剰の *t*-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、10% Na_2SO_3 水溶液と共に攪拌した。水相を分離し、そしてシクロヘキサンで洗浄した。合わせた有機相をブラインで洗浄し、 MgSO_4 で乾燥し、ろ過し、そして溶媒をロータリーエバポレーターで留去して、橙色油状物 11.7 g を得た。フラッシュクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル 9/1) で精製して、無色油状物として標題生成物を得た。

$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ (251.37) に必要な分析: C 71.67%, H 10.02%, N 5.57%; 実測値: C 71.33%, H 10.03%, N 5.78%。

【0192】

実施例 20 : 化合物

【化 5 8】



の製造

【0193】

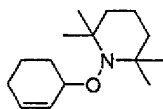
TEMPO 5 g (32 ミリモル)、酢酸 2-フェニルエチル 52.5 g (320 ミリモル) およびヨウ化テトラブチルアンモニウム 0.12 g (0.32 ミリモル) の攪拌混合物に、*t*-ブチルヒドロペルオキシド (70% 水溶液) 12.37 g (96 ミリモル) を 60℃ で 25 分以内に加えた。すべての TEMPO が反応してしまうまで、温度を 60℃ で 18.67 時間維持した。反応混合物を 25℃ まで冷却し、過剰の *t*-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、10% Na₂SO₃ 水溶液 121 g と共に攪拌した。次いで、水相を分離し、そしてエチルベンゼンで洗浄した。合わせた有機相をブラインで洗浄し、MgSO₄ で乾燥し、ろ過し、そして溶媒をロータリーエバポレーターで留去した。粗生成物をフラッシュクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル 9/1) で精製し、無色油状物として標題生成物を得た。

C₁₉H₂₉N O₃ (319.45) の分析: C 71.44%, H 9.15%, N 4.38%; 実測値: C 71.36%, H 9.20%, N 4.21%. ¹H-NMR (CDCl₃), d (ppm): 0.66 (br s, 3H), 1.08-1.60 (m, 15H), 1.95 (s, 3H), 4.23-4.30 (m, 1H), 4.57-4.61 (m, 1H), 4.91 (t, J = 8Hz, 1H), 7.28-7.37 (m, 5H)。

【0194】

実施例 21: 化合物

【化 5 9】



の製造

【0195】

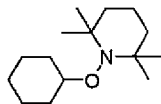
TEMPO 7.8 g (50 ミリモル)、シクロヘキセン 41.1 g (500 ミリモル) およびヨウ化テトラブチルアンモニウム 0.18 g (0.5 ミリモル) の攪拌混合物に、*t*-ブチルヒドロペルオキシド (70% 水溶液) 7.4 g (58 ミリモル) を 55℃ で 30 分以内に加えた。反応混合物を 25℃ まで冷却し、過剰の *t*-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、20% Na₂SO₃ 水溶液 63 g と共に攪拌した。次いで、水相を分離し、そしてシクロヘキサンで洗浄した。合わせた有機相をシリカゲルのプラグを通過させ、ブラインで洗浄し、MgSO₄ で乾燥し、ろ過し、そして溶媒をロータリーエバポレーターで留去した。粗生成物を蒸留で精製し、橙色の油状物として標題生成物 8 g (理論値の 67.4%) を得た (bp 62℃ ~ 65℃ / 0.04 ミリバール)。

C₁₅H₂₇N O (237.39) に必要な分析: C 75.90%, H 11.46%, N 5.90%; 実測値: C 75.69%, H 11.99%, N 5.75%. ¹H-NMR (CDCl₃), d (ppm): 1.13-2.07 (m, 24H), 4.24 (br s, 1H), 5.77-5.81 (m, 1H), 5.91-5.95 (m, 1H)。

【0196】

実施例 22: 実施例 21 の生成物の水素化

【化 6 0】



【0 1 9 7】

メタノール 10 ml 中の 1-(シクロヘキサ-2-エニルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 0.95 g (4 ミリモル) とチャコール上の Pd (10%) 0.2 g の混合物を 25 °C、水素 4 バールで水素化した。ろ過および溶媒の留去により、標題生成物を淡橙色油状物として得た。

10

C₁₅H₂₉N (239.40) の分析: C 75.26%, H 12.21%, N 5.85%; 実測値: C 74.53%, H 12.07%, N 5.90%. ¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 1.12-1.39 (m, 19H), 1.40-1.65 (m, 7H), 1.74 (br s, 1H), 2.04 (br s, 1H), 3.58 (m, 1H)。

【0 1 9 8】

実施例 23: 実施例 21 の粗生成物の水素化

メタノール 120 ml 中の実施例 21 の粗生成物 (10.87 g、理論値の 91.6%) とチャコール上の Pd (10%) 2.4 g の混合物を実施例 22 に記載のように水素化した。ろ過および溶媒の留去により、淡黄色油状物 6.8 g を得た。

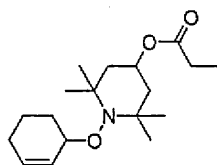
C₁₅H₂₉N (239.40) に必要な分析: C 75.26%, H 12.21%, N 5.85%; 実測値: C 74.53%, H 12.07%, N 5.90%. ¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 1.12-1.39 (m, 19H), 1.40-1.65 (m, 7H), 1.74 (br s, 1H), 2.04 (br s, 1H), 3.58 (m, 1H)。

20

【0 1 9 9】

実施例 24: 化合物

【化 6 1】



30

の製造

【0 2 0 0】

プロピオン酸-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル-N-オキシドエステル 7.3 g (32 ミリモル)、シクロヘキセン 26.3 g (320 ミリモル) およびヨウ化テトラブチルアンモニウム 0.12 g (0.32 ミリモル) の攪拌混合物に、t-ブチルヒドロペルオキシド (70% 水溶液) 6.2 g (48 ミリモル) を 55 °C で 25 分以内に加えた。すべての TEMPO が反応してしまうまで、温度を 55 °C で 5 分間維持した。反応混合物を 25 °C まで冷却し、過剰の t-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、10% Na₂SO₃ 水溶液 61 g と共に攪拌した。次いで、水相を分離し、そしてシクロヘキサンで洗浄した。合わせた有機相をシリカゲルのプラグを通過させ、ブラインで洗浄し、MgSO₄ で乾燥し、ろ過し、そして溶媒をロータリーエバポレーターで留去して、淡橙色油状物として上記の生成物 8.7 g (理論値の 87.9%) を得た。

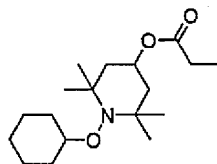
40

C₁₈H₃₁NO₃ (309.45) に必要な分析: C 69.87%, H 10.10%, N 4.53%; 実測値: C 69.36%, H 10.03%, N 4.45%. ¹H-NMR (CDCl₃), δ (ppm): 1.12 (t, J = 8Hz, 3H), 1.20-1.26 (m, 12H), 1.52-1.58 (m, 4H), 1.73-2.1 (m, 6H), 2.29 (q, J = 8Hz, 2H), 4.23 (m, 1H), 5.05 (m, 1H), 5.79-5.82 (m, 1H), 5.90-5.94 (m, 1H)。

【0 2 0 1】

実施例 25: 実施例 24 の生成物の水素化

【化 6 2】



【0 2 0 2】

ヘキサン 30 ml 中の CG 40-1201 (1 g、3.19 ミリモル) とチャコール上の Pd (10%) 0.17 g の混合物を実施例 6 に記載のように水素化した。ろ過および溶媒の留去により、淡黄色油状物 0.9 g (理論値の 90.6%) を得た。

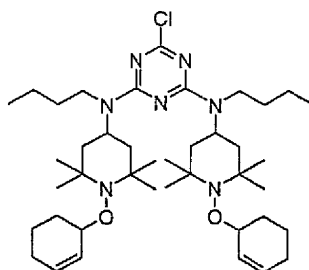
$C_{18}H_{33}NO_3$ (311.47) に必要な分析: C 69.41%, H 10.68%, N 4.50%; 実測値: C 69.20%, H 10.76%, N 4.42%. 1H -NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 1.09 (t, $J = 8$ Hz, 3H), 1.10 - 1.26 (m, 17H), 1.52 - 1.57 (m, 3H), 1.74 - 1.84 (m, 4H), 2.03 - 2.05 (m, 2H), 2.28 (q, $J = 8$ Hz, 2H), 3.56 - 3.62 (m, 1H), 4.98 - 5.06 (m, 1H)。

10

【0 2 0 3】

実施例 26: 化合物

【化 6 3】



20

の製造

【0 2 0 4】

N, N'-ジブチル-6-クロロ-N, N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチルペリジンを4-イル-N-オキシド)-[1,3,5]-トリアジン-2,4-ジアミン 14.2 g (25 ミリモル)、シクロヘキセン 41 g (500 ミリモル) およびヨウ化テトラブチルアンモニウム 0.18 g (0.5 ミリモル) の攪拌混合物に、t-ブチルヒドロペルオキシド (70% 水溶液) 9.7 g (75 ミリモル) を 57°C で 30 分以内に加えた。すべての TEMPO が反応してしまうまで、温度を 57°C で 5 分間維持した。反応混合物を 25°C まで冷却し、過剰の t-ブチルヒドロペルオキシドが消失するまで、10% Na_2SO_3 水溶液 63 g と共に攪拌した。次いで、水相を分離し、そしてシクロヘキサンで洗浄した。合わせた有機相をブラインで洗浄し、 $MgSO_4$ で乾燥し、ろ過し、そして溶媒をロータリーエバポレーターで留去して、淡黄色固体 14.5 g (理論値の 79.6%) を得た。アセトン/ヘキサンから結晶化して、白色固体 12.2 g (67%) を得た。mp 83°C ~ 87°C。

30

$C_{41}H_{70}ClN_7O_2$ (728.51) に必要な分析: C 67.60%, H 9.69%, Cl 4.87%, N 13.46%; 実測値: C 67.27%, H 9.63%, Cl 4.97%, N 13.34%. 1H -NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 0.89 - 0.96 (m, 6H), 1.22 - 1.32 (m, 26H), 1.49 - 1.56 (m, 12H), 1.73 - 1.78 (m, 8H), 1.89 - 2.04 (m, 6H), 3.31 - 3.32 (m, 4H), 4.24 - 4.26 (m, 2H), 4.99 - 5.06 (m, 2H), 5.80 - 5.83 (m, 2H), 5.92 - 6.02 (m, 2H)。

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 02/12957

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07D211/94 C07D401/14 C07D493/10 C07C239/20 C09K15/20 C08K5/3435 C08K5/3492 C08F2/38		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07D C07C C09K C08K C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EP0-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 921 962 A (GALBO JAMES P ET AL) 1 May 1990 (1990-05-01) cited in the application examples	1-12
A	GB 2 335 190 A (CIBA GEIGY AG) 15 September 1999 (1999-09-15) page 30; example 6 --- -/--	1-12
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 February 2003		Date of mailing of the international search report 05.06.03
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2046, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schmid, J-C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/12957

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	AHN K-H ET AL: "OXIDATION OF ENOLATE ANION BY HYPERVALENT IODINE COMPOUNDS: SYNTHESIS OF ALPHA-TEMPO CARBONYL COMPOUND, A NEW LIVING RADICAL POLYMERIZATION INITIATOR" SYNTHETIC COMMUNICATIONS, MARCEL DEKKER, INC., BASEL, CH, vol. 29, no. 24, 1999, pages 4361-4366, XP000942767 ISSN: 0039-7911 the whole document	1-12
A	--- HAWKER C J ET AL: "RADICAL CROSSOVER IN NITROXIDE MEDIATED LIVING FREE RADICAL POLYMERIZATIONS" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 118, no. 46, 1996, pages 11467-11471, XP000960412 ISSN: 0002-7863 see preparation of (18) page 11471	1-12
A	--- BRASLAW REBECCA ET AL: "Low-Temperature Preparations of Unimolecular Nitroxide Initiators for Living Free Radical Polymerizations" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, vol. 30, 1997, pages 6445-6450, XP002178415 ISSN: 0024-9297 see scheme 5 page 6449	1-12
P,A	--- WO 01 92228 A (KIRNER HANS JUERG ;SCHAAF PAUL ADRIAAN V D (CH); SCHWARZENBACH FRA) 6 December 2001 (2001-12-06) the whole document -----	1-12

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 02/12957**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-12

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/EP 02/12957

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-12

process for the preparation of an amine ether of a sterically hindered amine

2. Claims: 13,14

sterically hindered amine-ethers and uses of sterically hindered amine-ethers

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 02/12957

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4921962	A	01-05-1990	NONE	
GB 2335190	A	15-09-1999	AT 408655 B	25-02-2002
			AT 38799 A	15-06-2001
			AU 754927 B2	28-11-2002
			AU 1863699 A	23-09-1999
			AU 2929699 A	27-09-1999
			BE 1012399 A3	03-10-2000
			BR 9900977 A	21-03-2000
			CA 2321792 A1	16-09-1999
			CN 1228424 A	15-09-1999
			CZ 9900789 A3	15-09-1999
			DE 19909767 A1	16-09-1999
			WO 9946261 A1	16-09-1999
			EP 1071681 A1	31-01-2001
			ES 2155014 A1	16-04-2001
			FR 2777892 A1	29-10-1999
			IT M1990453 A1	05-09-2000
			JP 11322714 A	24-11-1999
			JP 2002506070 T	26-02-2002
			NL 1011493 C2	28-10-1999
			NL 1011493 A1	10-09-1999
			SG 82601 A1	21-08-2001
			US 2002107397 A1	08-08-2002
			US 6353107 B1	05-03-2002
			US 6566468 B1	20-05-2003
WO 0192228	A	06-12-2001	AU 6745201 A	11-12-2001
			CZ 20024133 A3	16-04-2003
			WO 0192228 A2	06-12-2001
			EP 1284966 A2	26-02-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ラスト, ヴァレリ

スイス国、ツェーハー 4 0 5 6 バーゼル、ザンクト・ヨハンス・パルクヴェーク 1 8

Fターム(参考) 4C050 AA04 BB07 CC18 EE01 FF02 HH01 HH02

4C054 AA02 BB03 CC07 DD04 DD08 EE01 FF01 FF23 FF25 FF26

4C063 AA01 BB09 CC10 DD43 EE10

4H039 CA99 CD10