

公告本

102 年 4 月 17 日修正本

102 年 4 月 17 日修正替換頁

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94138062

C07D 21/94 (2006.01)

※申請日期：94.10.31

※IPC 分類：

C07D 21/44 (2006.01)

C07D 21/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07D 21/54 (2006.01)

合成 N-烷氧胺的方法

C08K 5/3435 (2006.01)

Process for the Synthesis of N-alkoxyamines

C08K 5/3492 (2006.01)

C09K 15/20 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

汽巴特用化學品控股公司

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.

代表人：(中文/英文)

1. 漢斯-培特. 威特林 / WITTLIN, HANS-PETER

2. 沛卓 庫菲爾 / QUERFELD, PETRA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士，4057 巴賽爾城，克律貝街 141 號

Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, SWITZERLAND

國 籍：(中文/英文)

瑞士 / Switzerland

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 馬克斯 弗雷 / FREY, MARKUS

2. 凡勒瑞 雷斯特 / RAST, VALÉRIE

3. 法蘭西斯寇 馬汀尼茲 / MARTINEZ, FRANCISCO

4. 達凡德 奧文西 / ALVISI, DAVIDE

國 籍：(中文/英文)

1. 瑞士 / Switzerland

2. 瑞士 / Switzerland
3. 西班牙 / Spain
4. 義大利 / Italy

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

歐洲專利；2004.11.02；04105456.0

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明關於新穎轉化相對應氧－哌啶為羥基或胺基取代的立體位阻胺醚製備立體位阻胺醚及製備 N-丙氧基或 N-丙烯氧基取代的立體位阻胺之方法，和一些由此方法製得的新穎的化合物。由此方法製得的化合物穩定聚合物組成物防止因光、氧及/或熱導致的有害影響及用作聚合物的阻燃劑是特別有效的。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to novel processes for the preparation of a sterically hindered amine ethers by the transformation of a corresponding oxo-piperidin to a hydroxy or animo substituted sterically hindered amine ether and the preparation of a N-propoxy or N-propenoxy substituted sterically hindered amine and some novel compounds obtainable by these processes. The compounds made by these processes are particularly effective in the stabilization of polymer compositions against harmful effects of light, oxyen and/or heat and as flame-retardants for polymers.

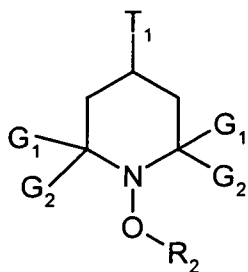
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(100)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於新穎經轉化相對氧-哌啶為羥基或胺基取代的立體位阻胺醚而製備立體位阻胺醚的方法，及製備 N-丙氧基或 N-丙烯氧基取代的立體位阻胺，及一些由此方法製得的新穎的化合物。由這些方法製得的化合物於穩定聚合物組成物，防止光，氧及/或熱的有害影響是特別有效的，且可用作聚合物的阻燃劑。

【先前技術】

WO 01/92228 描述一種製備胺醚的方法，如 N-煙氧基取代的位阻胺化合物，此方法是藉由相對應 N-氧基中間物和碳氫化合物，在有機氫過氧化物及銅觸媒存在下進行反應。

WO 03/045919 描述一種製備胺醚的方法，如 N-煙氧基取代的位阻胺化合物，此方法是藉由相對應 N-氧基中間物和碳氫化合物，在一有機氫過氧化物及一碘化物觸媒存在下進行反應。

DE19907945A 描述由氧化方法，從 1-烯丙基取代的立體位阻胺形成 1-烯丙氧基取代的立體位阻胺。

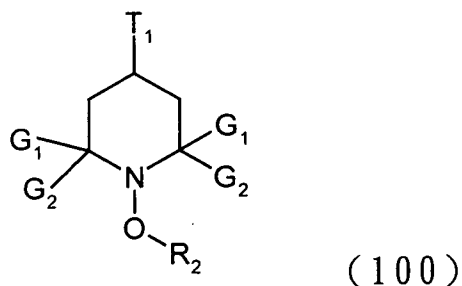
WO 98/54174 和 US 5,844,026 描述還原胺化 N-環己氧基-2,2,6,6-四甲基-4-氧-哌啶為相對應的胺。

【發明內容】

在習知技藝方法的問題是其會產生不欲的副產物，且其不易從所欲產物中移除，原因是胺氧化物不會選擇性地

和飽和碳氮化合物反應。本發明的方法可避免此問題，原因是具不飽和碳-碳鍵的碳氮化合物比飽和碳氮化合物反應選擇性更佳，亦即由本發明方法製得的化合物較純。本發明方法的轉化產物可輕易地以標準方法，像蒸餾純化。氮化不飽和碳-碳鍵，及羰基的還原反應或還原胺化反應（單一步驟反應）較傳統技藝可節省一個反應步驟，且所需的溶劑及反應劑較少，亦即此反應是以二個不同的反應步驟進行。

本發明關於一種製備式(100)立體位阻胺醚的方法



其中

G_1 和 G_2 分別是 C_1-C_4 烷基；

R_2 是 C_3-C_{18} 烷基或 C_5-C_{12} 環烷基；

T_1 是羥基， $-NT_2T_3$ ， $-OT_{22}$ ， T_{20} 或一式(102)基團；

T_2 是氫， C_5-C_{12} 環烷基或 R_{42} ；或 T_2 是經 C_1-C_{18} 烷氧基、芳基、羥基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ 或 $-O-CO-R_{42}$ 取代的 R_{42} ；

T_3 是氫， C_5-C_{12} 環烷基， R_{42} ，芳基， $-Q-NHT_2$ 或 $-Q-NT_2T_{21}$ ；或 T_3 是經 C_1-C_{18} 烷氧基、芳基、羥基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ 或 $-O-CO-R_{42}$ 取代的 R_{42} ；或 T_3 是經 C_1-C_{18} 烷氧基、芳基、羥基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ 、 $-O-CO-R_{42}$ 或鹵素取代的芳基；

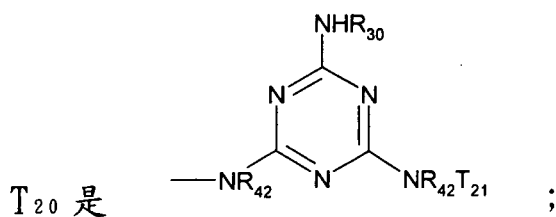
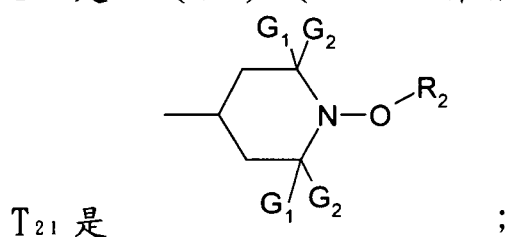
或 T_2 和 T_3 一起形成 C_4-C_{11} 伸烷基或經 C_1-C_{18} 烷氧基、芳基、羥基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ 或 $-O-CO-R_{42}$ 取代的 C_4-C_{11} 伸烷基；

但其前提是 T_2 和 T_3 不是苯甲基；

R_{42} 是 C_1-C_{18} 烷基；

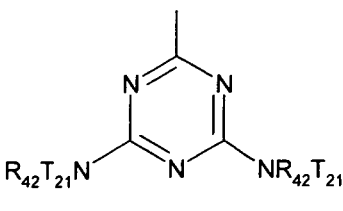
Q 是 C_2-C_{18} 伸烷基， C_5-C_{12} 伸環烷基或伸苯基；

T_{22} 是 $-(CO)-(C_1-C_{16} \text{ 伸烷基})_0 \text{ 或 } 1-(CO)-O-T_{21}$ ；



R_{30} 是 R_{42} 或 R_{42} (經羥基取代的)；或 R_{30} 是 $-(CH_2)_n-NT_{23}-(CH_2)_p-NT_{23}-(CH_2)_n-NHT_{23}$ ，其中一個 T_{23} 取代基

是氫，和二個 T_{23} 取代基是

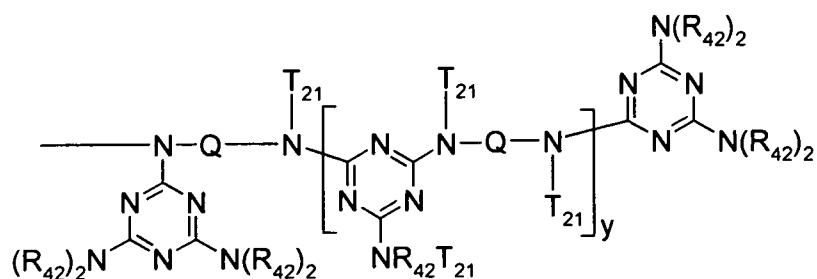


;

n 是 1 至 4；

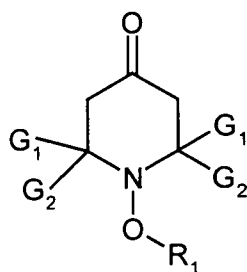
p 是 1 至 3；

式(102)基團是



y 是 2 至 20；

其包括在氫及一觸媒存在下，以單一反應步驟轉化式 (101) 化合物，



(101)

其中

R_1 是 C_3 - C_{18} 烯基或 C_5 - C_{12} 環烯基，

為式 (100) 化合物，其中 T_1 是羥基或 $-NT_2T_3$ ；

對於製得其中 $T_1 = -NT_2T_3$ 的化合物，此轉化是在一式 HNT_2T_{30} 的胺存在下進行；

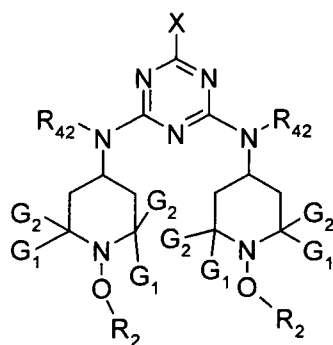
T_{30} 是氫， C_5 - C_{12} 環烷基， R_{42} ，芳基或 $-Q-NHT_2$ ；或 T_{30} 是經 C_1 - C_{18} 烷氧基、芳基、羥基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ 或 $-O-CO-R_{42}$ 取代的 R_{42} ；或 T_{30} 是經 C_1 - C_{18} 烷氧基、芳基、羥基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ 、 $-O-CO-R_{42}$ 或鹵素取代的芳基；

或 T_2 和 T_{30} 一起形成 C_4 - C_{11} 伸烷基或經 C_1 - C_{18} 烷氧基、芳基、羥基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ 或 $-O-CO-R_{42}$ 取代的 C_4 - C_{11} 伸烷基；

但其前提是 T_{30} 不是苯甲基；

及對於製得其中 $T_1 = -OT_{22}$ 的式(100)化合物，讓一式(100)化合物(其中 $T_1 =$ 羥基)和 $-HOO C-(C_1-C_{16}$ 伸烷基)₀ 或 $-COOH$ 或其鹵化物或其甲基酯反應；

對於製得式(100)化合物(其中 $T_1 = T_{20}$ ，和 $R_{30} = R_{42}$ 或 R_{42} (經羥基取代的))，讓一式(100)化合物(其中 $T_1 = -NT_2T_3$ ， $T_2 = H$ ， $T_3 = R_{42}$)和一氰尿醯鹵化物反應，製得一式(103)化合物[步驟 a1]，接著和 $R_{42}NH_2$ 或羥基-取代的 $R_{42}NH_2$ 反應[步驟 a2]；



(103)

其中

X 是鹵素；

對於製備其中 $T_1 = T_{20}$ 和 $R_{30} = - (CH_2)_n - NT_{23} - (CH_2)_p - NT_{23} - (CH_2)_n - NHT_{23}$ 的式(100)化合物，

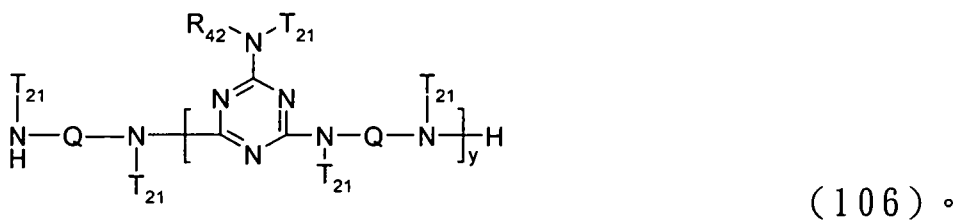
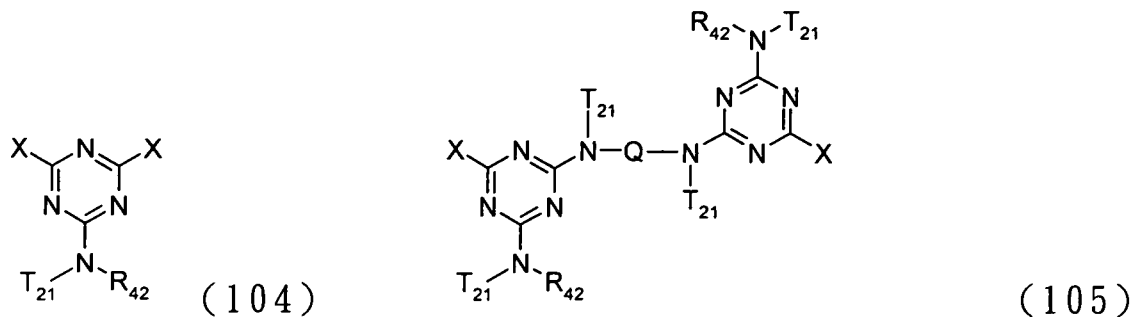
讓一式(103)化合物和 $H_2N - (CH_2)_n - NH - (CH_2)_p - NH - (CH_2)_n - NH_2$ 反應；及

對於製備其中 $T_1 =$ 式(102)基團的式(100)化合物，讓一式(100)化合物(其中 $T_1 = -NT_2T_3$ ， $T_2 = H$ ， $T_3 = R_{42}$)和氰尿醯鹵化物反應，製得一式(104)化合物 [步驟 b1]，

接著和一式(100)(其中 $T_1 = -NT_2T_3$ ， $T_2 = H$ ， $T_3 = -Q - NHT_{21}$)反應，得到一式(105)化合物[步驟 b2]，

接著和一式(100)化合物(其中 $T_1 = -NT_2T_3$, $T_2 = H$, $T_3 = -Q-NHT_{21}$)反應, 得到一式(106)化合物[步驟 b3],

接著和一化合物 2-X-4, 6-雙((R_{42})₂ 胺基)-s-三吡反應[步驟 b4]



【實施方式】

除非特別指明, 此處所描述的反應方便地是在接近常壓下進行, 如在 0.5 和 1.5 bar 間, 尤其是在約常壓下。

用於轉化反應至式(100)化合物(其中 $T_1 =$ 羥基或 $-NT_2T_3$)的觸媒較佳地是固著於焦碳上的 Rh, Ir, Ru, Pt 或 Pd, 或雷尼鎳(Raney-Ni)或一還原劑, 像氫化硼。在此反應中使用 0.0001-0.1 當量, 較佳地 0.0005-0.01 當量, 尤其是 0.0005-0.005 當量的觸媒(當量是指式 101 化合物的莫耳當量)。

此轉化反應較佳地是在溫度 35 - 120°C 及氫壓力 6 - 100 bar 間進行, 例如在溫度 45 - 110°C 和氫壓力 8 - 60 bar 間進行; 也是有利的為在溫度 45 - 110°C 及氫壓力 40 -

60 bar 間進行。

此轉化反應可是在一溶劑中進行，較佳地在有機溶劑，或 $\text{HNT}_2\text{T}_{30}$ 中，例如 $\text{HNT}_2\text{T}_{30}$ ，甲醇，乙醇，THF，丙醇，i-丙醇，丁醇，2-丁醇，i-丁醇，t-丁基甲基醚，1, 2-二甲氧基乙烷，二噁烷，二-i-丙基醚，環己烷，己烷或庚烷。

一式(100)化合物(其中 $\text{T}_1 = -\text{OT}_{22}$)可是得自一式(100)化合物(其中 $\text{T}_1 = \text{羥基}$)和一 $\text{HOO}-(\text{C}_1-\text{C}_{16} \text{伸烷基})_0$ 或 $1-\text{COOH}$ 或其鹵化物或其甲基酯的反應；此反應為例如描述於 C. Ferri, *Reaktionen der organischen Synthese*, Stuttgart 1978, Georg Thieme Verlag, 特別是 p. 204 和 447-450 或描述於 R. Larock, *廣泛地有機轉化*, New York 1989, VCH Verlag, p. 985-987 和其中所引述的文獻。

和鹵化物的反應可是在一中性，酸性或鹼性介質中進行，例如於一鹼性介質中進行，像稀釋的 NaOH ，且較佳地是超量的。

碳酸可在一觸媒存在下反應，像無機酸，三氟乙酸，芳烴磺酸， ZnCl_2 ，酸性陽離子交換劑， SnCl_2 或 2-鹵素-1-甲基吡啶鹽。所得的水或二酯可由反應混合物中以蒸餾法移除。此反應可在觸媒不存在下進行；在此情況下，此反應可在碳二醯亞胺的存在下進行，像二環己基碳二醯亞胺。

和甲基酯的反應可在一觸媒存在下進行，如 NaOAc NaCN ，酸性觸媒， $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOR}$ 或 Ti- ， Zr- 或 Al- 烷氧化物。有利的是此反應可在高溫下進行，例如 $50-200^\circ$ 或 50° 至混合物的沸點。式(100)化合物(其中 $\text{T}_1 = \text{羥基}$)可使用

相等莫耳量或是過量的，例如 2-10，較佳地 3-5 莫耳當量。

所使用的觸媒可是 0.5 - 0.01 莫耳當量，較佳地 0.25 - 0.1 莫耳當量（當量是式(100)化合物（其中 T_1 = 羥基）的莫耳當量）。

式(100)化合物（其中 $T_1 = T_{20}$ ，和 $R_{30} = R_{42}$ 或 R_{42} （經羥基取代的））是得自一式(100)化合物（其中 $T_1 = -NT_2T_3$ ， $T_2 = H$ ， $T_3 = R_{42}$ ）和一氰尿醯鹵化物的反應，製得一式(103)化合物[步驟 a1]，接著和 $R_{42}NH_2$ 或羥基-取代的 $R_{42}NH_2$ 反應 [步驟 a2]。

步驟 a1（例如描述於 EP455588；當量是為式(100)化合物（其中 $T_1 = -NT_2T_3$ ， $T_2 = H$ ， $T_3 = R_{42}$ ）的莫耳當量）：

此氰尿醯鹵化物可是一氰尿醯鹵化物（如 0.1-1 當量，尤其是 0.4-0.6 當量）。此反應可在一有機溶劑中（像二甲苯，甲苯或環己烷），在鹼存在下（像 NaOH，KOH， $NaHCO_3$ 或 Na_2CO_3 ，例如 0.5-1.5 當量，尤其是 0.9-1.1 當量），及選擇性地在相-轉移觸媒存在下（像 Bu_4NHSO_4 ，如 0.0001-0.1 當量，例如 0.001-0.01 當量）進行。反應溫度可是 60 - 80°C。

步驟 a2（例如描述於 US 5,216,156；當量是步驟 a1 產量的莫耳當量）：

$R_{42}NH_2$ 或羥基-取代的 $R_{42}NH_2$ 可使用 0.5 - 5 當量。此反應可是在一有機溶劑中（像二甲苯，或二甲苯和甲苯或環己烷的混合物）進行。選擇性地，此反應可在一鹼的存在下（像 NaOH，KOH， $NaHCO_3$ 或 Na_2CO_3 ，例如 0.1-1 當量，尤其

是 0.4-0.6 當量)及 / 或一相 - 轉移觸媒存在下 (像 Bu_4NHSO_4 , 0.0001-0.1 當量, 例如 0.001-0.01 當量)進行。反應溫度可是 100-130°。

式 (100) 化合物 (其中 $T_1 = T_{20}$ 和 $R_{30} = -(\text{CH}_2)_n-\text{NT}_{23}-(\text{CH}_2)_p-\text{NT}_{23}-(\text{CH}_2)_n-\text{NHT}_{23}$) 可是如描述於 EP889085A 的方法, 由 2 至 4 當量的式 (103) 化合物和 1 當量的 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_p-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 反應製得; 例如此反應是在一具酸接受劑的碳氫化合物溶劑中進行, 像氫氧化鈉水溶液, 以中和此反應所產生的氫氯酸。

例如, 2.5 至 3 當量的式 (103) 化合物, 尤其是 3 當量的式 (103) 化合物和 1 當量的 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_p-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 反應。此反應可在二甲苯或在二甲苯和甲苯或環己烷的混合物中進行。在此反應中可使用鹼, 像 NaOH , KOH , NaHCO_3 或 Na_2CO_3 (如 2-4 當量), 及選擇性地使用相 - 轉移觸媒 (如 Bu_4NHSO_4 , 例如 0.02-0.04 當量) (當量是為 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_p-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 的莫耳當量)。反應溫度可是 100-200° C。此反應可在壓力 0.5-20 bar, 例如 0.5-10 bar, 尤其是 0.5-5 bar, 例如在約常壓下進行。

對於製備一其中 T_1 =式 (102) 基團的式 (100) 化合物, 所有的反應步驟是以如描述於 DE19907945 的方法進行。

步驟 b1 (當量是式 (100) 化合物 (其中 $T_1 = -\text{NT}_2\text{T}_3$, $T_2 = \text{H}$, $T_3 = \text{R}_{42}$) 的莫耳當量):

氰尿醯鹵化物, 像氰尿醯氯化物的使用量為 0.5-1.5

當量，尤其是 0.9-1.1 當量。適當溶劑的例子是二甲苯，甲苯或環己烷。在此反應中可存在一鹼，像 NaOH, KOH, NaHCO₃ 或 Na₂CO₃，數量為例如 0.5-1.5 當量，尤其是 0.9-1.1 當量，及選擇性的存在一相-轉移觸媒，像 Bu₄NHSO₄，數量為 0.001-0.1 當量，例如 0.005-0.05 當量可。反應溫度可是 0 - 40°。

步驟 b2 (當量為步驟 b1 產物的莫耳當量)：

步驟 b1 的產物，式(100)化合物(其中 T₁ = -NT₂T₃，T₂ = H，T₃ = -Q-NHT₂₁)，數量 0.1-1 當量，尤其是 0.4-0.6 當量，和鹼，像 NaOH, KOH, NaHCO₃ 或 Na₂CO₃，數量為例如 0.5-1.5 當量，尤其是 0.9-1.1 當量可在溫度 60 - 80°間反應。

步驟 b3 (當量數是步驟 b2 產物的莫耳當量數)：

步驟 b2 的產物可和一式(100)化合物(其中 T₁ = -NT₂T₃，T₂ = H，T₃ = -Q-NHT₂₁) (如 0.5-1.5 當量，尤其是 0.9-1.1 當量)，及選擇性地和一鹼，像 NaOH, KOH, NaHCO₃ 或 Na₂CO₃ (例如 0.5-1.5 當量，尤其是 0.9-1.1 當量)，在反應溫度例如 100-200°間進行反應。

步驟 b4 (當量數是步驟 b3 產物的莫耳當量)：

步驟 b3 的產物是和 2-X-4, 6-雙((R₄₂)₂ 胺基-s-三吡 (如 0.1-1 當量，尤其是 0.4-0.6 當量)反應，且反應時是選擇性地在一鹼存在下，像 NaOH, KOH, NaHCO₃ 或 Na₂CO₃ (例如 0.1-1 當量，尤其是 0.4-0.6 當量)，反應溫度為例如 100-200°。

步驟 b3 和 b4 可在壓力 0.5-20 bar 間進行，例如 0.5-10

bar，尤其是 0.5-5 bar，例如在約常壓下進行。

有利的方法是，其中

R_2 是 C_3 - C_{10} 烷基或 C_5 - C_7 環烷基；

T_2 是氫；

T_3 是 R_{42} ， $-Q-NHT_2$ 或 $-Q-NT_2T_{21}$ ；

R_{42} 是 C_1 - C_8 烷基；

Q 是 C_2 - C_8 伸烷基；

T_{22} 是 $-(CO)-C_4-C_{10}$ 伸烷基 $-(CO)-O-T_{21}$ ；

n 是 2 至 4；

y 是 2 至 10

R_1 是 C_3 - C_{10} 烯基或 C_5 - C_7 環烯基，及

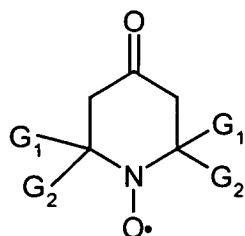
X 是氯，溴或碘。

例如， X 是氯。

技術上有利的是 R_2 為 C_3 或 C_8 烷基或 C_6 環己基，和 R_1 是 C_3 或 C_8 烯基或 C_6 環己烯基。

有利的是 R_2 為 C_3 烷基， R_1 是 C_3 烯基和 T_1 是 $-NT_2T_3$ 。

本發明的一個具體實例是關於一種方法，其中式(101)化合物是得自式(200)化合物和 C_3 - C_{18} 鏈烯或 C_5 - C_{12} 環烯烴的反應。



(200)

C_3 - C_{18} 鏈烯可是不含支鏈的鏈烯，例如 C_3 - C_{18} 鏈-1-烯。有利的是 C_3 - C_{10} 鏈烯或 C_5 - C_7 鏈烯，例如 C_3 或 C_8 鏈烯或

基烷基磷碘化物。

其它觸媒能夠鍵結至有機或無機機聚合物主幹中，產生一均一或異質的催化系統。

前述其它觸媒可包含一般在過渡金屬複合物化學領域內熟知的陰離子配位基，像氫化物離子 (H^-) 或衍生自無機或有機酸的陰離子，例子是鹵化物，如 F^- ， Cl^- ， Br^- 或 I^- ， BF_4^- ， PF_6^- ， SbF_6^- 或 AsF_6^- 型式的氟複合物，氧酸，醇酸酯或乙醯化物的陰離子或環戊二烯或氧化物的陰離子。

氧酸的陰離子是，例如，硫酸酯，磷酸酯，高氯酸酯，高溴酸酯，高碘酸酯，銻酸酯，砷酸酯，硝酸酯，碳酸酯， C_1 - C_8 羧酸的陰離子，像甲酸酯，乙酸酯，丙酸酯，丁酸酯，苯甲酸酯，苯基乙酸酯，單-，二-或三氯-或-氟乙酸酯，磺酸酯，例如甲基磺酸酯，乙基磺酸酯，丙基磺酸酯，丁基磺酸酯，三氟甲基磺酸酯 (triflate)，未經取代的或 C_1 - C_4 烷基-， C_1 - C_4 烷氧基-或鹵-，尤其是氟-，氯-或溴-取代的苯基磺酸酯或苯甲基磺酸酯，例如甲苯磺酸酯，甲磺酸酯 (mesylate)，對溴苯磺酸酯，p-甲氧基-或 p-乙氧基苯基磺酸酯，五氟苯基磺酸酯或 2, 4, 6-三異丙基磺酸酯，膦酸酯例如甲基膦酸酯，乙基膦酸酯，丙基膦酸酯，丁基膦酸酯，苯基膦酸酯，p-甲基苯基膦酸酯或苯甲基膦酸酯，衍生自 C_1 - C_8 羧酸的羧酸酯，例如甲酸酯，乙酸酯，丙酸酯，丁酸酯，苯甲酸酯，苯基乙酸酯，單-，二-或三氯-或-氟乙酸酯，和 C_1 - C_{12} -醇酸酯，像直鏈或含支鏈的 C_1 - C_{12} -醇酸酯，如甲醇酸酯或乙醇酸酯。氧化物也是可能的。

陰離子和中性配位體也可依據其它觸媒複合陽離子較佳配位數目而存在，尤其是四，五或六個。其它負電荷是由陽離子平衡的，尤其是單價陽離子，像 Na^+ , K^+ , NH_4^+ 或 $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{烷基})_4\text{N}^+$ 。

前述其它觸媒也可含有中性配位體，像在過渡金屬複合化學領域中熟知的無機或有機中性配位體。適當的無機配位體是選自包括水 (H_2O)，胺基，氮，一氧化碳和亞硝鹽的族群。適當的有機配位體是選自包括磷，如 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ ， $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$ ， $(\text{C}_5\text{H}_9)_3\text{P}$ 或 $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ ，二-，三-，四-和羥基胺，像乙二胺，乙二胺基四乙酸酯 (EDTA)，N，N-二甲基-N'，N'-雙(2-二甲基胺基乙基)-乙二胺 (Me_6TREN)，鄰苯二酚，N，N'-二甲基-1，2-苯二胺，2-(甲基胺基)酚，3-(甲基胺基)-2-丁醇或 N，N'-雙(1，1-二甲基乙基)-1，2-乙烷二胺，N，N，N'，N'，N'-五甲基二乙基三胺 (PMDTA)， $\text{C}_1\text{-C}_8$ -二醇或甘油酯，如乙或丙二醇或其衍生物，如二-，三-或四甘醇二甲醚，和單配位基或雙配位基的雜環 e^- 供應配位體的族群。

其它觸媒能進一步包括雜環 e^- 供應配位體，其是衍生自，例如，未經取代的或經取代的雜芳烯，這些雜芳烯是選自包含呋喃，四氫噻吩，吡咯，吡啶，雙-吡啶，皮考基亞胺，g-吡喃，g-噻喃，菲咯啉，嘧啶，雙-嘧啶，吡嗪，吡啶，苯並呋喃，硫茚，吡嗪，二苯並呋喃，二苯並噻吩，吡嗪，咪唑，苯並咪唑，吡嗪，噻唑，雙-噻唑，異吡嗪，異噻唑，喹啉，雙-喹啉，異喹啉，雙-異喹啉，吡啶，苯

並吡喃，吩吡，吩噁吡，吩噻吡，三吡，噻噁，噻吩，雙-咪唑和雙-噁唑。

立體位阻胺基氧化物(在本發明方法中也稱作 N-氧基離析物，包括具至少一個式(200)基團的化合物)在此技藝領域內大部份是習知的；它們可以一適當的氧供應劑氧化相對等 N-H 位阻胺製得，如以過氧化氫和相對等 N-H 位阻胺，及鎢酸鈉的反應製得，如描述於 E. G. Rozantsev 等人之 Synthesis, 1971, 192；或和第三-丁基過氧化氫及鉬(VI)的反應，如教示於美國專利第 4,691,015 號，或以類似的方法製得。

C₃-C₁₈ 鏈烯或 C₅-C₁₂ 環烯的量基本上是 1 至 100 莫耳的 C₅-C₁₈ 鏈-1-烯/每莫耳的式(200)化合物，較佳的比例是 1 至 50 莫耳/每莫耳的式(200)化合物，最佳的比例是 1 至 30 莫耳的 C₅-C₁₈ 鏈-1-烯/每莫耳的式(200)化合物。

例如，有機過氧化氫的量是 0.5 至 20 莫耳/每莫耳的式(200)化合物，較佳的量是 0.5 至 5 莫耳的過氧化物/每莫耳的式(200)化合物，最佳的量是 0.5 至 3 莫耳的過氧化物/每莫耳的式(200)化合物。

用於本發明方法的有機過氧化氫能是式 R-OOH 的化合物，其中 R 通常是一含有 1-18 個，較佳地 3-18 個碳原子的碳氫化合物。R 有利地是脂肪系，例如烷基，較佳地 C₁-C₁₂ 烷基。最佳地，此有機過氧化氫是第三-丁基-過氧化氫或枯基過氧化氫。

其它觸媒的較佳量是從約 0.0001 至 0.5，尤其是

0.0005 至 0.1 莫耳當量/每莫耳的式(200)化合物，比例為 0.001 至 0.05 莫耳的其它觸媒/每莫耳的式(200)化合物是最佳的。

此反應較佳地是在 0° 至 100°C 間進行；較佳地在 20° 至 100°C 間，尤其是在 20 至 80°C 間進行。

$\text{C}_5\text{-C}_{18}$ 鏈烯或 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烯可同時用作反應劑及溶劑的兩種功能。此反應也可在使用惰性有機或無機溶劑的情況下進行。

這些可使用的溶劑，尤其是假使其它觸媒不是非常可溶於 $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ 鏈-1-烯時。基本的惰性溶劑是乙腈，芳香系的碳氫化合物，像苯，氯苯， CCl_4 ，醇類（如甲醇，乙醇，乙二醇，乙二醇單甲基醚），或烷類，像己烷，癸烷等，或其混合物。無機溶劑，像水也是可能的。

本發明的方法能在空氣中，或在惰性氣體中操作，像氮或氬氣中操作。本發明的方法能在大氣壓，減壓或升壓下操作。

本發明的方法有數個變數，其中一個變數係關於加入一有機過氧化氫的溶液至 N-氧基位阻胺， $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ 鏈烯或 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 環烯和溶劑（假使使用）的混合物中，且其它觸媒是選擇性的升溫至所欲的反應溫度。正確的溫度可由控制過氧化物的加入速率，及/或使用加熱或冷卻浴維持。在過氧化氫加入後，方便地可攪拌反應混合物直至起始胺氧化物消失，或不再轉化為所欲產物為止，如轉化為式(101)化合物。此反應能以此項技藝領域內熟知的方法監控，像 UV-VIS

光譜，薄層層析，氣體層析或液體層析。當反應仍進行時，其它部份的觸媒能夠加入。在起始的過氧化氫完全加入至反應混合物中後，更多的過氧化氫能夠以液滴的方式加入，使得反應完成。

本發明方法的第二個變數為同時加入不同過氧化氫和式(200)化合物的溶液至 C_5-C_{18} 鏈烯或 C_5-C_{12} 環烯，溶劑(假使使用)和選擇性其它觸媒的混合物中。式(200)化合物可溶於水或此反應中所使用的溶劑，例如醇。一些式(200)化合物可在起始過氧化物加入前就導入反應混合物，且所有的式(200)化合物應在過氧化物加入完成前就加入。

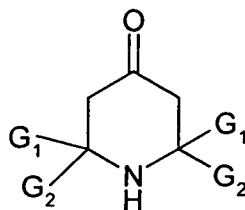
本發明方法的其它變數係關於同時加入不同過氧化氫溶液，及其它觸媒的水溶液或溶劑溶液至式(200)化合物， C_5-C_{18} 鏈-1-烯或 C_5-C_{12} 環烯，和溶劑(假使使用)的混合物中。一些其它觸媒可在起始過氧化物加入前就導入至反應混合物中。

本發明方法的又另一變數是同時加入不同過氧化氫的溶液，硝鹼化合物的水溶液或溶劑溶液，和其它觸媒的水溶液或溶劑溶液至此 C_5-C_{18} 鏈-1-烯或 C_5-C_{12} 環烯和溶液(假使使用)中。一部份的式(200)化合物及/或觸媒可在開始加入過氧化氫前就先導入至反應混合物中。所有的式(200)化合物應在完全加入過氧化氫前就已加入。

在反應終了時，殘留的過氧化氫可在單離出任何產物前小心的分解。

本發明的另一具體實例是一種方法，其中式(200)化合

物是得自氧化式(201)化合物。



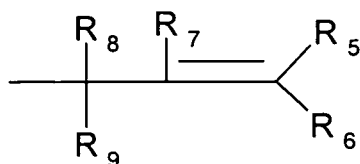
(201)

立體位阻胺基氧化物(包括式(200)化合物)在此技藝領域內是熟知的；它們可以適當的氧供應劑氧化相對等的 N-H 位阻胺製得，如以過氧化氫及鎢酸鈉和相對等的 N-H 位阻胺反應製得，如描述於 E. G. Rozantsev 等人之 *Synthesis*, 1971, 192；或和第三-丁基過氧化氫和鉬(VI)反應，如教示於美國專利第 4,691,015 號，或以類似的方法製得。起始式(201)化合物在此技藝領域中是習知的，且部份已商品化，或能依據此項技術領域內熟知的步驟合成而得，例如描述於 US 4,734,502 的步驟。

前述方法可包括轉化式(201)化合物為式(100)化合物，不需要單離出中間產物。

例如，前述方法可包括轉化式(200)化合物為式(100)化合物，不需要單離出中間產物。

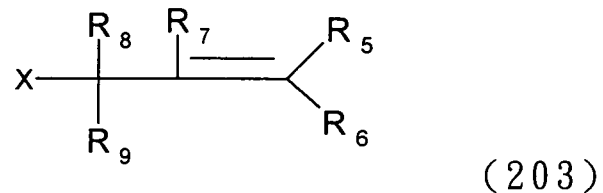
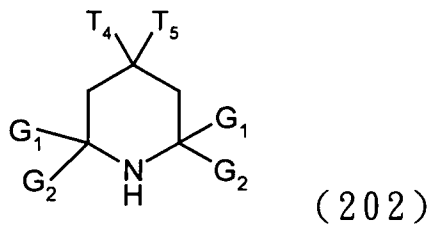
式(101)化合物，其中 R_1 是一下式的基團



其中

R_5 , R_6 , R_7 , R_8 和 R_9 (彼此互不相關的) 是 H, C_1 - C_8 烷基, C_2 - C_8 烯基；和 R_7 和 R_8 一起也可形成一化學鍵；

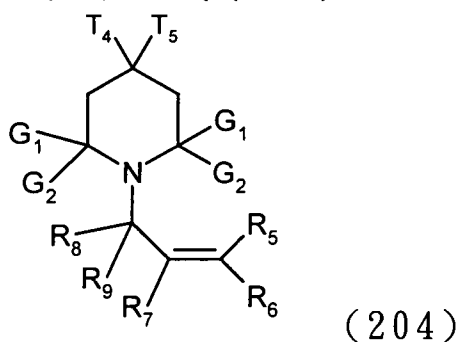
其是得自涉及下述步驟的方法：使一式(202)化合物和一式(203)化合物反應，



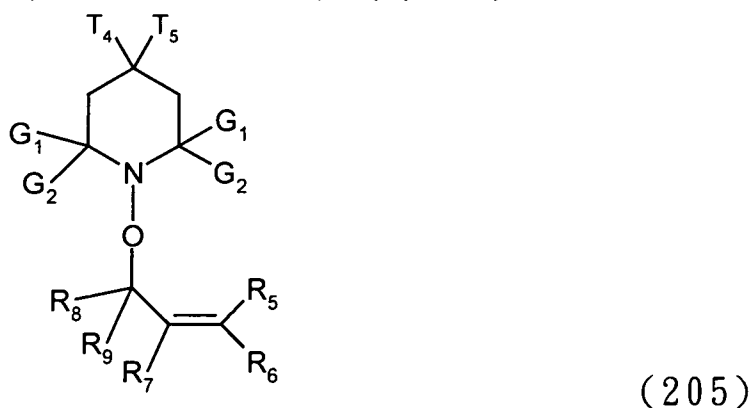
其中 T_4 和 T_5 分別是 C_1-C_{18} 烷氧基；或 T_4 是羥基和 T_5 是氫；

X 是鹵素；

得到一式(204)化合物；



在氧，過氧化物，過錳酸鹽或氯酸鹽的存在下氧化式(204)化合物，可得式(205)化合物；及



去乙酰化式(205)化合物(其中 T_4 和 T_5 互不相關地分別是 C_1-C_{18} 烷氧基)或氧化式(205)化合物(其中 T_4 = 羥基和

T₅ = 氫)。

起始(202)化合物在此技藝領域中是習知的，且部份已商品化，或能由此項技術領域內熟知的步驟合成而得，例如描述於 EP0748849 A 的方法。

式(204)化合物可是得自式(202)和(203)化合物，如描述於 C. Ferri, Reaktionen der organischen Synthese, Stuttgart 1978, Georg Thieme Verlag, 特別是 p. 211-212 和其中所引述的文獻。式(202)化合物對式(203)化合物的莫耳比例是 0.5 至 4，較佳地 1 至 3，最佳地 1.5 至 2.5。可使用催化量的觸媒，如 Cu 或 Pd 粉，Cu 或 Pd 鹽或其膦複合物或四級銨鹽，像 Bu₄N⁺鹽，例如 Bu₄NHSO₄。此反應可是在溶劑中，或不在溶劑中進行。適當的溶劑能是碳氫化合物(如二甲苯或甲苯)，醇類(尤其是甲醇或乙醇)，醚(如四氫呋喃)或莫耳溶劑，像二甲基甲醯胺或 N-甲基-2-吡咯烷酮。反應溫度可是 20 - 150°，例如 50 - 120°或者從 50°至該溶劑的沸點。選擇性地，可存在一鹼，像鹼金屬碳酸鹽，碳酸氫或氫氧化物，例如 Na₂CO₃，NaHCO₃ 或 NaOH 當作反應劑。

X 在式(203)中較佳地是氯，溴或碘，最佳地是溴或碘。

由式(204)化合物氧化製得式(205)化合物的氧化反應能使用習知的氧化劑進行，如氧，過氧化物或其它氧化劑，像硝酸鹽，過錳酸鹽，氯酸鹽；較佳的是過氧化物，像過氧化氫系統，尤其是過酸類，像過苯甲酸或過乙酸。氧化劑方便的使用量是化學計量或過量，如使用 1-2 莫耳的活

性氧原子 / 每一個式(204)化合物。

此反應能在適當溶劑存在下進行，例如一芳香系或脂肪系碳氫化合物，醇，酯，鹽胺，醚，或鹵化碳氫化合物；例子是苯，甲苯，二甲苯，三甲基苯，甲醇，乙醇，丙醇，丁醇，二甲基甲鹽胺，二甲基亞砷，二氯甲烷；較佳的是 C_1 - C_4 醇，苯，甲苯，二甲苯，或鹵化 C_1 - C_6 碳氫化合物。

溫度和壓力不是關鍵的，且主要是依據所使用的氧化劑系統而定；較佳地，溫度在反應期間是保持在 -20°C 和 $+40^{\circ}\text{C}$ 的範圍內。方便地，壓力是保持在接近常壓，如在 0.5 和 1.5 bar 之間；當氧化反應是以氣態氧完成時，氧或氧/惰性氣體的壓力可超過常壓。

式(205)化合物(其中 T_4 和 T_5 分別是 C_1 - C_{18} 烷氧基)的去乙醯化反應可以習知的方法進行，例如描述於 C. Ferri, *Reaktionen der organischen Synthese*, Stuttgart 1978, Georg Thieme Verlag, 特別是 p. 241 或 J. March, *Advanced organic chemistry*, 第 3 版, New York 1985, Wiley-Interscience, 特別是 p. 329-331 或描述於 Th. Greene, *protective groups in organic synthesis*, John Wiley & Sons Inc., New York 1991, p. 180-183 和這些文獻中所引述的參考資料。此去乙醯化反應可是在一有機溶劑中進行，例如四氫呋喃(在水及酸的存在下)。酸可是 HCl, HBr 或 HI, 尤其是 HCl。水的使用量可是過量的，亦即超過 1 莫耳的水/每莫耳的式(205)化合物。乙醯化反應可在溼乙腈中以 LiBF_4 進行，或在非水溶液條件下，以

Me_3SiI /二氯甲烷或氯仿進行。技術上有利地，該去乙醯化反應是使用 $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ 。可使用 1-100 當量，較佳地 10-50 當量的水，0.01-10 當量，較佳的 0.1-1 當量的 HCl 和一協同溶劑，像 THF，MeOH 或 EtOH。反應溫度可是 0 - 80°，較佳地 20-50°C。

氧化式(205)化合物(其中 T_4 = 羥基和 T_5 = 氫)可以習知的方法進行，像描述於 J. March, *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1992, p. 1167 - 1171 的方法，及其中所引述的文獻。

主要的氧化劑可是(但非限定於)那些工業上具吸引力的，這是因為其同時兼具價格便宜及環保的優點，像如選自包含下列組成的族群的觸媒及其它物質：氧，過氧化氫，次氯酸鹽，烷基過氧化氫和羰基化合物：

a) 氧和觸媒，像硝基氧 (2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-N-氧化物 (TEMPO)，4-[C_1 - C_{16} 烷氧基， C_1 - C_{16} 烷醯氧基或芳醯氧基]-TEMPO，Chimassorb® 944 或實例 12 的化合物 K')，N-羥基酞醯亞胺，N，N，N-三羥基異氰尿酸或 N-羥基糖精，配合一種或多種以下的協同-觸媒：聚氧金屬酸或其鹼金屬或四烷基銨鹽(如 $\text{H}_5[\text{PMO}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$)；鎢酸鹽，鎢酸磷，鎢酸矽，鎢酸硼，釩酸鹽，鉬酸鹽，磷鉬酸鹽，矽鉬酸鹽，鈦酸鹽或矽鈦酸鹽)；第 VIIA，VIIIA 或 IB 族金屬，其氧化物，其鹽類(如氯化物，溴化物，乙酸鹽或乙醯基丙酮酸鹽)或其複合物(如 $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_2\text{Cl}_2$ ， $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$ ， $\text{Ru}[\text{PPh}_3]_4\text{H}_2$ ， $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ 或 $\text{Cu}[1, 10\text{-二氮雜菲}]\text{Cl}$)；酶類，像氣過氧

化物酶；其它協同-觸媒或協同-添加劑可是鹼金屬，鹼土族金屬或四烷基銨碘化物；均-二羧乙氧基肼或二乙基偶氮二羧酸鹽；苯甲酸，3-氯苯甲酸，酞酸或異-酞酸；鹼金屬碳酸氫鹽或碳酸鹽；對苯二酚或 p-苯醌；抗壞血酸。

b) 過氧化氫和觸媒，像以上所述的聚氧金屬酸鹽(如 Na_2WO_4)或酶(如氯過氧化物酶)，配合一個或多個以下的協同-觸媒：以上所定義的硝基氧，或其去氧化先質(胺)；相轉移劑，像四烷基銨鹵化物(尤其是氯化物，溴化物，碘化物或硫酸氫鹽，如三辛基甲基銨硫酸氫鹽)。

c) 次氯酸鹽和觸媒，像以上所定義的硝基氧，配合一種協同觸媒，像鹼金屬或鹼土族金屬溴化物或碘化物或鹼金屬硼酸鹽。

d) 烷基過氧化氫(如 t-丁基過氧化氫或枯基過氧化氫)和觸媒，像 Al-，Zr-或 Ti-烷氧化物(例如 n-丙氧化物，i-丙氧化物或 t-丁氧化物，如 $\text{Zr}[\text{O}^n\text{Pr}]_4$ ， $\text{Zr}[\text{O}^i\text{Pr}]_4$ 或 $\text{Zr}[\text{O}^t\text{Bu}]_4$)， $\text{ZrO}(\text{OAc})_2$ 或酶(如氯過氧化物酶)。

e) 羰基化合物像酮類(如丙酮，2-丁酮，3-戊酮，4-甲基-2-戊酮，環己酮)和觸媒，像 Al-，Zr-或 Ti-烷氧化物(如 $\text{Al}[\text{O}^n\text{Pr}]_3$ ， $\text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}]_3$ 或 $\text{Al}[\text{O}^t\text{Bu}]_3$ ，金屬(如 Pt，Pd，Ru 或雷尼鎳)或 Ru 複合物(如 $\text{Ru}[\text{PPh}_3]_4\text{H}_2$ 或 $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$)。

催化反應可是均一相或多相的，和此反應可是均一相(單一相)或多相的(二-或多相)。

在反應 a) 至 e) 中，除非特別指明，當量(eq.)是式(205)化合物的莫耳當量，其中 T_4 = 羥基和 T_5 = 氫。

氧和觸媒的例子是：

a1) 由 R. Neumann 等人，於 J. Org. Chem. 66，8650-8653 (2001)所描述者：

0.001-0.1，較佳地 0.005-0.05 當量的 $H_5[PMO_{10}V_2O_{40}]$ ；
0.001-0.1，較佳地 0.005-0.05，尤其是 0.02-0.04 當量的 TEMPO；此反應可是在一溶劑中進行，像在丙酮或丙酮和 2-丁酮，3-戊酮，4-甲基-2-酮或環酮的混合物中；氧的壓力可是 1-10，例如 1.5-5，約 1.5-2.5 atm；反應溫度可是 25-125°，較佳地 50-110°，尤其是 90-110°。

a2) 由 A. Sheldon 等人於 J. Am. Chem. Soc. 123，6826-6833 (2001)所描述者：

0.001-0.1，較佳地 0.005-0.05 當量的 $RuCl_2(PPh_3)_3$ ；
0.001-0.2，較佳地 0.015-0.15 當量的 TEMPO；此反應可是在一溶劑中進行，像在氯苯中進行；氧的壓力可是 1-20，較佳地 5-15，例如 8-12 bar；反應溫度可是 25-125°，較佳地 50-110°，尤其是 90-110°。

a3) 由 Y. Ishii 等人於 J. Org. Chem. 65，6502-6507 (2000)中所描述者：

0.01-0.2，較佳地 0.05-0.15 當量的 N-羥基酞醯亞胺；
0.001-0.1，較佳地 0.002-0.05 當量的 $Co(OAc)_2$ ；
0.01-0.5，較佳地 0.02-0.1 當量的 m-氯苯甲酸；此反應可是在一溶劑中進行，像乙基乙酸酯或乙基乙酸酯和氯苯，乙腈或甲基乙酸酯的混合物；氧的壓力可是 0.5-50，較佳地 0.5-25，例如 0.5-2 bar；反應溫度可是 0-100°，較佳

地 20-50°，尤其是 20-30°。

a4) 由 I. Marko 等人於 J. Org. Chem. 64, 2433-2439 (1999) 中所描述者：

0.01-0.5，較佳地 0.02-0.1 當量的 Cu[1, 10-二氮雜菲]Cl；0.01-0.5，較佳地 0.02-0.1 當量的均-二羰乙氧基肼或二乙基偶氮二羧酸鹽；0.1-4，較佳地 1-3 當量的 K₂CO₃；此反應可是在一溶劑中進行，像甲苯或甲苯及氯苯，乙腈，乙基乙酸酯或甲基乙酸酯的混合物；氧的壓力可是 0.5-50，較佳地 0.5-25，尤其是 0.5-1.5 bar；反應溫度可是 25-120°，較佳地 50-100°，尤其是 80-100°。

過氧化氫和觸媒的例子是由 R. Noyori 等人於 Chem. Commun. 2003, 1977-1986 中所描述者：

0.001-0.1，較佳地 0.0015-0.05 當量的 Na₂WO₄；0.001-0.1，較佳地 0.0015-0.05 當量的三辛基甲基銨氫硫酸鹽；1-5，較佳地 1-2 當量的 H₂O₂（如 25-35% 水溶液）；反應溫度可是 25-100°，較佳地 50-100°，尤其是 85-95°。

次氯酸鹽和觸媒的例子是由 H. van Bekkum 等人於 Synthesis 10, 1153-1174 (1996) 中所描述者：

0.001-0.1，較佳地 0.005-0.05 當量的 4-甲氧基-TEMPO；0.01-0.3，較佳地 0.05-0.2 當量的 KBr；1-3，較佳地 1.1-1.75 當量的 NaOCl（如 0.35 莫耳）；此反應可是在一溶劑中進行，像二氯甲烷或二氯甲烷和 1, 2-二氯乙烷，乙基乙酸酯，甲基乙酸酯，氯苯或甲苯的混合物；反應溫度可是 -10 至 50°，較佳地 -5 至 30°，尤其是 -5 至 10°。

烷基過氧化氫和觸媒的例子是由 H. Adam 等人於 J. Org. Chem. 61, 1467-1472 (1996)中所描述者：

0.01-1, 較佳地 0.05-0.5 當量的 $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$ 或 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$; 1-5, 較佳地 1.5-3 當量的 $t\text{-BuOOH}$ (如無水的); 此反應可是在一溶劑中進行, 像甲苯或甲苯和環己烷, 己烷, 二氯甲烷, 氯仿, 1, 2-二氯乙烷, 乙基乙酸酯或甲基乙酸酯的混合物; 此反應選擇性地是在分子篩的存在下進行; 反應溫度可是 -25 至 100° , 較佳地 $0-80^\circ$, 尤其是 $20-50^\circ$ 。

羰基化合物和觸媒的例子是：

e1) 由 J. Bäckvall 等人於 J. Org. Chem. 61, 6587-6590 (1996)中所描述者：

0.001-0.05, 較佳地 0.0015-0.03 當量的 $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$; 羰基化合物的例子是丙酮, 2-丁酮, 3-戊酮, 4-甲基-2-戊酮和環己酮, 其中丙酮也可用作溶劑; 反應溫度可是 $25-120^\circ$, 較佳地 $50-100^\circ$, 尤其是約反應混合物的迴流溫度。

e2) 由 Houben-Weyl 於 Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, vol. 7/2a, p. 714-718 和 Org. Synth. IV, 192-195 (1963)中所描述者：

0.01-0.8, 較佳地 0.05-0.6 當量, 尤其是 0.4-0.6 當量的 $\text{Al}(\text{OtBu})_3$ 或 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$; 羰基化合物的例子是環己酮, 丙酮, 2-丁酮, 3-戊酮和 4-甲基-2-戊酮, 通常使用 1-50, 較佳地 10-30 當量的羰基化合物; 甲苯和氯苯混合物, THF,

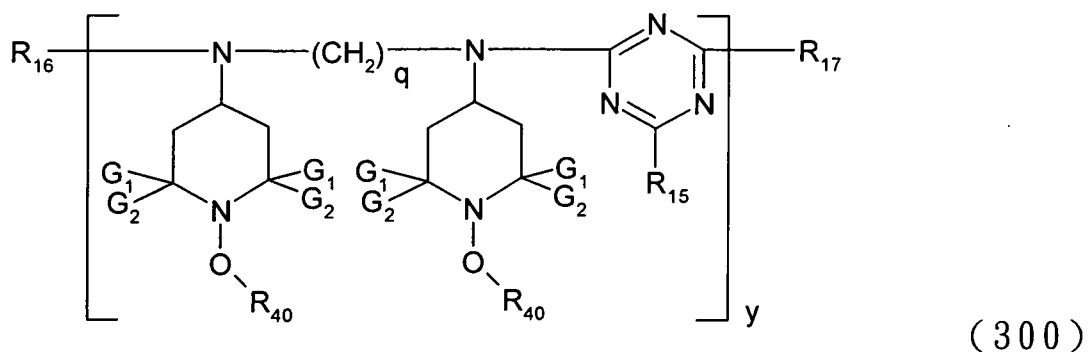
1, 4-二噁烷或 1, 2-二氯乙烷可用作溶劑；反應溫度可是 25-130°，較佳地 50-120°，尤其是約迴流溫度。

較佳地是在如上所述的烷基過氧化氫和觸媒存在下進行反應。

式(205)化合物也可得自式(202)化合物，以類似式(201)化合物至式(200)化合物的反應，用一連串的反應製得式(101)化合物。氧化式(202)化合物，所得產物以如上所述的方式和 C₃-C₁₈ 鏈烯或 C₅-C₁₂ 環烯烴反應。此反應見於實例 11。

式(205)化合物可由起始所形成的亞胺，經氫化反應直接轉化為式(100)化合物。此反應可以如 Sc(OTf)₃ 或 by La(OTf)₃ 催化。此反應是描述於，例如 H. Heaney 等人之 Synlett. 1998, 640-642。

本發明也關於一種製備式(300)化合物的方法，



其中

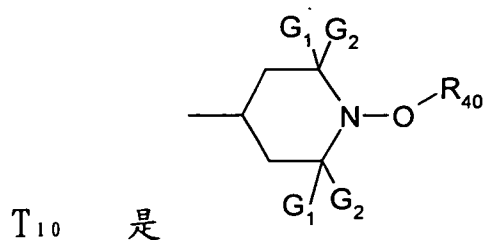
G₁ 和 G₂ 分別是 C₁-C₄ 烷基；

R₄₀ 是丙基或 2-丙烯基；

y 是 2 至 20；

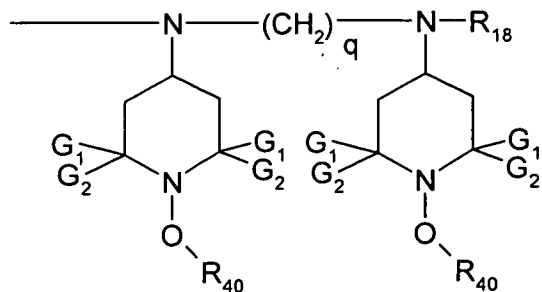
q 是 2 至 8；

R_{15} 是嗎啉代，哌啶基，1-哌啶基，1 至 8 個碳原子的烷基胺基， $-N(C_1-C_8 \text{ 烷基})T_{10}$ ，或 $-N(\text{烷基})_2$ (2 至 16 個碳原子)，



R_{16} 是氫， C_2-C_4 醯基，氨基甲醯(經 C_1-C_4 烷基取代的)，s-三吡啶基(經氮取代一次和經 R_{15} 取代一次的)，或 s-三吡啶基(經 R_{15} 取代二次的，但其條件是該二個 R_{15} 取代基可是不同的)；

R_{17} 是氯，胺基(經 C_1-C_8 烷基或 T_{10} 取代的)， $-N(C_1-C_8 \text{ 烷基})T_{10}$ ， $-N(\text{烷基})_2$ (2 至 16 個碳原子)，或 T_{13} 基團，



R_{18} 是氫， C_2-C_4 醯基，氨基甲醯(經 C_1-C_4 烷基取代的)，s-三吡啶基(經 $-N(\text{烷基})_2$ (2 至 16 個碳原子)取代二次的)或 s-三吡啶基(經 $-N(C_1-C_8 \text{ 烷基})T_{10}$ 取代二次的)；

包括氧化式(300)化合物(其中 $>N-O-R_{40}$ 是 $>N-H$)為式(300)化合物(其中 $-O-R_{40}$ 是 $-O\bullet$)，接著和丙烯反應；

及氫化此化合物，得到一式(300)化合物(其中 R_{40} = 丙

基)。

技術上有利的式(300)化合物為其中 R_{15} 是 $-N(C_1-C_8 \text{ 烷基})T_{10}$ ， R_{16} 是 s-三吡基(經 $R_{15} = -N(\text{烷基})_2$ (2 至 16 個碳原子)取代二次的)， R_{17} 是 T_{13} ， R_{18} 是 s-三吡基(經 $-N(\text{烷基})_2$ (2 至 16 個碳原子)取代二次的)。

起始式(300)化合物(其中 $>N-O-R_{40}$ 是 $>N-H$)在此技術領域內是習知的，且部份是已商品化的，或能依據此項技術領域內熟知的方法合成而得，例如描述於 DE19959619 或 CA2191832 的方法。

相對等的胺氧化物(式(300)化合物，其中 $-O-R_{40}$ 是 $-O\bullet$)可以前述獲得式(200)化合物的方法製得。

式(300)化合物(其中 $R_{40} = \text{丙烯基}$)可以如描述於由式(200)化合物製得式(101)化合物的方法製得。

可能需要添加一些配位體，像 4,4'-二-第三-丁基-2,2'-二吡啶基至其它觸媒，以獲得所欲產物。

有利地，式(300)化合物的氫化反應(其中 $R_{40} = \text{丙烯基}$)可在氫化觸媒存在下進行。

此氫化觸媒較佳地是選自包含下列組成的族群：鉑，鈀，鈳，銻，Lindlar 觸媒，鉑化合物，鈀化合物，鈳化合物，銻化合物，銻化合物，鎳化合物，鋅化合物和鈷化合物。

氫化觸媒能是鍵結至有機或無機有機聚合物主幹上，產生一均一或異質的催化系統。氫化反應也能以轉移氫化反應的方法進行，S. Murashi 等人於 Chem. Rev. (1998)，

98, 2599-2660 所描述者，或以其它氫化方法像描述於 Larock，可理解有機轉移方法 (comprehensive organic transformations)。

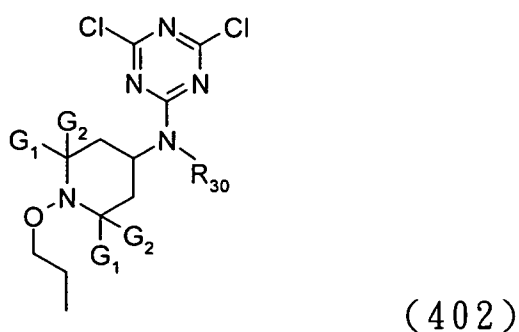
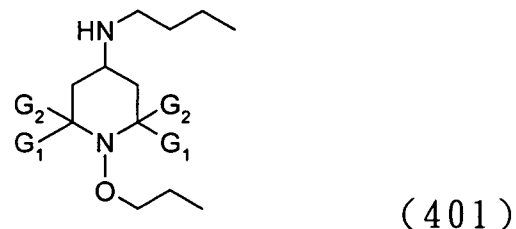
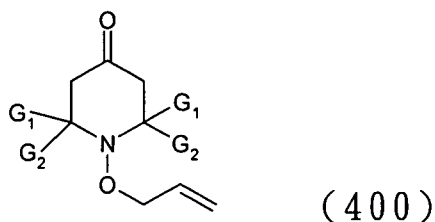
更佳地，氫化觸媒是選自鉑，鈀，鈳，鉑化合物，鈀化合物和鈳化合物。

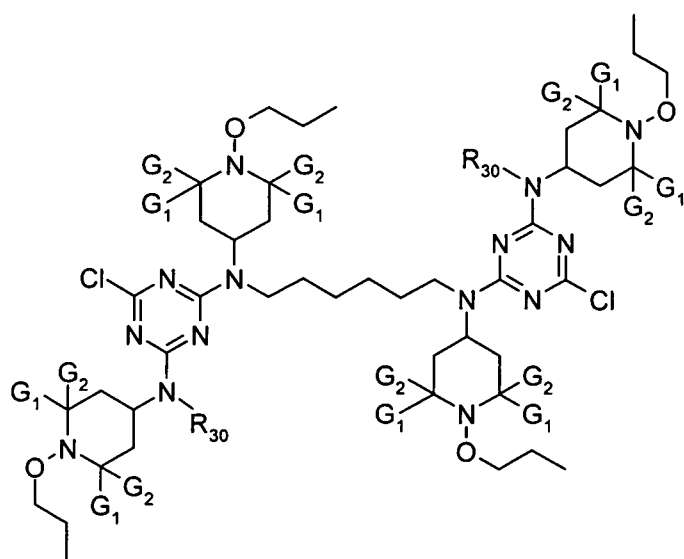
最佳地，氫化反應觸媒是選自鉑，鈀和鈳；鉑，鈀和鈳 / 固著在碳上； PtO_2 ， $\text{Pd}-\text{CaCO}_3-\text{PbO}$ ， $\text{RuClH}[\text{PPh}_3]_3$ ， $\text{RhCl}[\text{PPh}_3]_3$ 和 $\text{RuH}_2[\text{P}(\text{Ph})_3]_4$ 。

氫化觸媒較佳量為 0.0001-0.2 莫耳 / 每莫耳的不飽和胺醚基。氫化反應較佳地是在 0 至 80°C 間操作；尤其是在 20-60°C 間。氫壓力較佳地是 1-20 atm，例如 1-5 atm。

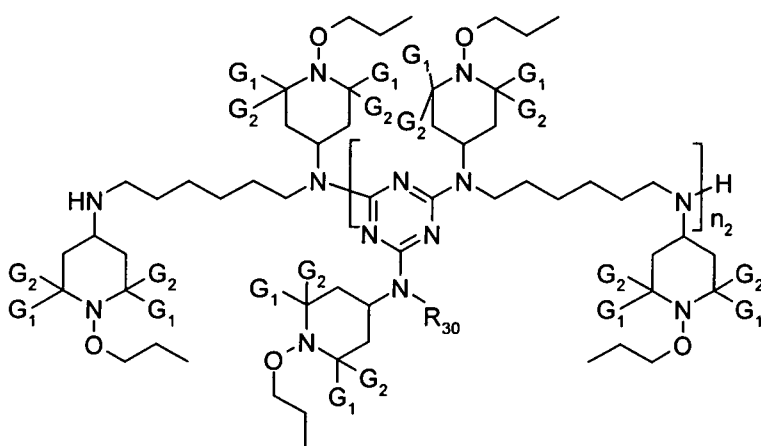
在前述方法中， G_1 和 G_2 為例如甲基。

一些本發明方法製得的化合物是新穎的，且是本發明的另一具體實例。這些化合物是式 (400) 至 (407)

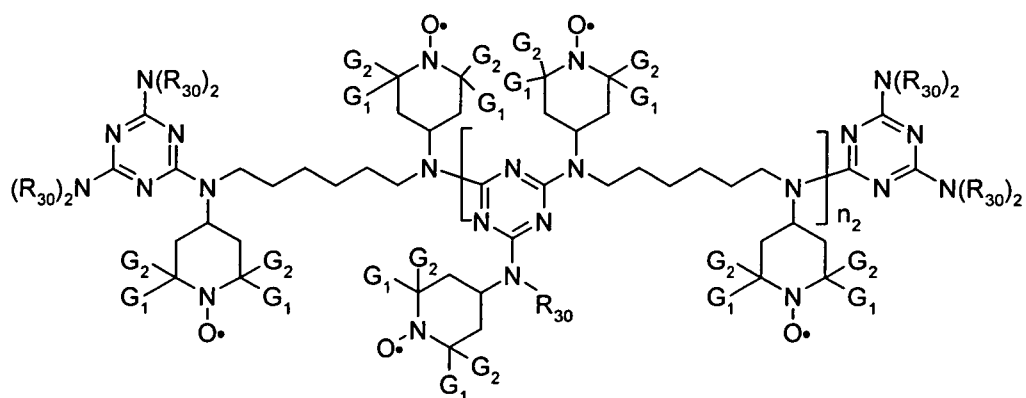




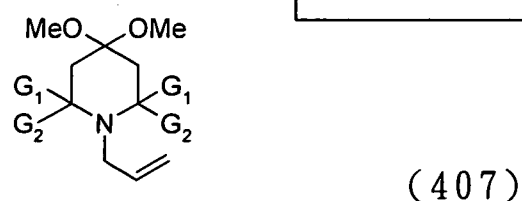
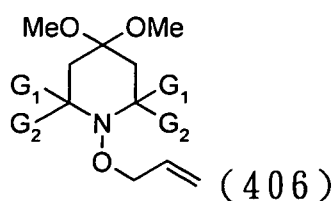
(403)



(404)



(405)

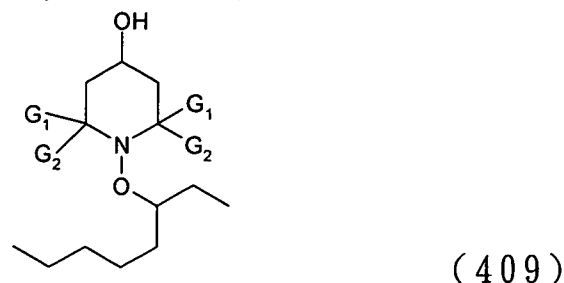
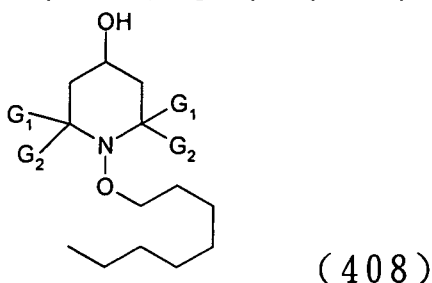


其中 G_1 和 G_2 分別是 C_1 - C_4 烷基；

R_{30} 是 C_1 - C_8 烷基，及

n_2 是 2 至 20。

有利的是式 (408) 和 (409) 化合物的混合物，



其中 G_1 和 G_2 分別是 C_1 - C_4 烷基。

較佳式 (408) 和 (409) 化合物的混合物為其中式 (408) 化合物對式 (409) 化合物的比例是從 1:9 to 7:3，特別是從 1:4 至 3:2，例如 3:7 至 1:1，最佳地從 7:13 至 9:11。

有利的化合物，或化合物的混合物為其中 G_1 和 G_2 是甲基。

有利的是 R_{30} 為丁基。

本發明化合物可依據本發明方法之一製得。

在所述定義中，鏈烯一詞包括例如丙烯，和丁烯，戊烯，己烯，庚烯，辛烯，壬烯，癸烯，十一碳烯和十二碳烯之含支鏈及不含支鏈的異構物。鏈烯一詞也包括具有超過一個雙鍵的殘基，其可是共軛或非共軛的，例如可包括

一個雙鍵。

一些環烯的例子是環戊烯，環己烯，甲基環戊烯，二甲基環戊烯和甲基環己烯。環烯可包括一個以上的雙鍵，其可是共軛或非共軛的，例如可包括一個雙鍵。

在所述定義中，烷基一詞包括(在所定義碳原子數內)例如甲基，乙基，丙基，異丙基，n-丁基，第二-丁基，異丁基，第三-丁基，2-乙基丁基，n-戊基，異戊基，1-甲基戊基，1，3-二甲基丁基，n-己基，1-甲基己基，n-庚基，2-甲基庚基，1，1，3，3-四甲基丁基，1-甲基庚基，3-甲基庚基，n-辛基，2-乙基己基，1，1，3-三甲基己基，1，1，3，3-四甲基戊基，壬基，癸基，十一碳烷基，1-甲基十一碳烷基或十二碳烷基。

烯基的例子是(在所定義碳原子數內)乙烯基，烯丙基，和丁烯基，戊烯基，己烯基，庚烯基，辛烯基，壬烯基，癸烯基，十一碳烯基和十二碳烯的含支鏈及不含支鏈的異構物。烯基一詞也包括超過一個以上的雙鍵，其可是共軛或非共軛的，例如可包括一個雙鍵。

伸烷基的例子是(在所定義碳原子數內)伸乙烯基，伸烯丙基，伸丁基，伸戊基，伸己基，伸庚基，伸辛基，伸壬基，伸癸基，伸十一基和伸十二基之含支鏈或不含支鏈的異構物。

一些環烷基的例子是環戊基，環己基，甲基環戊基，二甲基環戊基和甲基環己基。

一些環烯基的例子是環戊烯基，環己烯基，甲基環戊

烯基，二甲基環戊烯基和甲基環己烯基。環烯基可包括超過一個以上的雙鍵，其可是共軛或非共軛的，例如可包括一個雙鍵。

芳基為例如苯基或萘基。

烷氧基一詞可包括(在所定義碳原子數內)例如甲氧基和乙氧基和丙氧基，丁氧基，戊氧基，己氧基，庚氧基，辛氧基，壬氧基，癸氧基，十一碳烷氧基，十二碳烷氧基，十三碳烷氧基，十四碳烷氧基，十五碳烷氧基，十六碳烷氧基，十七碳烷氧基和十八碳烷氧基的含支鏈及不含支鏈的異構物。

鹵素一詞可包括氯，溴和碘；例如鹵素是氯(不包括在式(203)中)。

本發明也關於本發明之至少一個化合物，或化合物的混合物當作一有機物質之穩定劑，防止因光，氧及/或熱導致降解的用途，或用作有機聚合物之阻燃劑的用途。

例如，本發明關於本發明之至少一個化合物當作一有機物質之穩定劑，防止因光，氧及/或熱導致降解的用途，或用作有機聚合物之阻燃劑的用途。

例如，本發明關於本發明化合物的混合物當作一有機物質之穩定劑，防止因光，氧及/或熱導致降解的用途或用作有機聚合物之阻燃劑的用途。

本發明也關於一種阻燃一有機聚合物的方法，或穩定一有機聚合物，防止因光，氧及/或熱導致降解的方法，此方法包括施用或加入本發明之至少一個化合物，或化合物

的混合物至該聚合物中。

例如，本發明關於一種阻燃一有機聚合物的方法，或穩定一有機聚合物，防止因光，氧及/或熱導致降解的方法，此方法包括施用或加入本發明之至少一個化合物至該聚合物中。

例如，本發明關於一種阻燃一有機聚合物的方法，或穩定一有機聚合物，防止因光，氧及/或熱導致降解的方法，此方法包括施用或加入本發明之化合物的混合物至該聚合物中。

本發明進一步關於組成物，包括

A) 一對於氧化，熱及/或光化性降解是敏感的有機聚合物，和 B) 至少一本發明的化合物或其化合物。

有利的是天然，半-合成的或合成的有機聚合物，尤其是一種聚烯烴或聚烯烴共聚物，例如聚烯烴。

能以本發明化合物保護聚合物的例子是以下所列者：

1. 單烯烴和二烯烴的聚合物，例如聚丙烯，聚異丁烯，聚丁-1-烯，聚-4-甲基戊-1-烯，聚乙烯基環己烷，聚異戊間二烯或聚丁二烯，以及環烯烴的聚合物，例如環戊烯或原冰片烯，聚乙烯（其能夠選擇性經交聯的），例如高密度聚乙烯（HDPE），高密度和高分子量聚乙烯（HDPE-HMW），高密度和超高分子量聚乙烯（HDPE-UHMW），中密度聚乙烯（MDPE），低密度聚乙烯（LDPE），線性低密度聚乙烯（LLDPE），（VLDPE）和（ULDPE）。

聚烯烴，亦即前一段落敘述單烯烴的聚合物，較佳地

聚乙炔和聚丙炔，能夠以不同的方法製得，尤其是以下的方法：

a) 游離反應基聚合化（通常是在高壓和高溫下）。

b) 使用一觸媒之觸媒聚合反應，此觸媒通常包含一種或超過一種週期表上 I V b , V b , V I b 或 V I I I 族的金屬，這些金屬通常具有一種或多種型式，典型的為氧化物，鹵化物，醇酯，酯，醚，胺，烷基化物，烯基化物及／或芳基化物，其可是 π - 或 σ - 共價的。這些金屬複合物可是游離狀態或固定在基質上，典型上是在活化氯化鎂，氯化鈦（ I I I ），鋁或矽氧化物。這些觸媒可溶於或不溶於聚合界質中，且這些觸媒可其自己在聚合反應中使用，或可使用活化劑，典型的為金屬烷基化物，金屬氮化物，金屬烷基鹵化物，金屬烷基氧化物或金屬烷基噁烷，該金屬可是週期表之 I a , I I a , 和／或 I I I A 族的元素，活化劑可進一步用酯，醚，胺或矽烷基醚方便的改質，這些觸媒系統通常稱作 Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (- Natta), TNZ (DuPont), 金屬烯或單反應點觸媒 (S S C) 。

2. 前述第 1) 段所提及聚合物的混合物，例如聚丙炔和聚異丁炔的聚合物，聚丙炔和聚乙炔的混合物（例如 PP/HDPE , PP/LDPE）和不同型式聚乙炔的混合物（例如 LDPE/HDPE）。

3. 單烯烴和二烯烴彼此形成的共聚物或和其它乙烯基單體形成的共聚物，例如乙烯/丙炔共聚物，線性低密度

聚 乙 烯 (LLDPE)和 其 和 低 密 度 聚 乙 烯 (LDPE)的 混 合 物， 丙 烯 /丁 - 1 - 烯 共 聚 物， 丙 烯 /異 丁 烯 共 聚 物， 乙 烯 /丁 - 1 - 烯 共 聚 物， 乙 烯 /己 烯 共 聚 物， 乙 烯 /甲 基 戊 烯 共 聚 物， 乙 烯 /庚 烯 共 聚 物， 乙 烯 /辛 烯 共 聚 物， 乙 烯 /乙 烯 基 環 己 烷 共 聚 物， 乙 烯 /環 烯 烴 共 聚 物 (如 乙 烯 /原 冰 片 烯， 像 COC)， 乙 烯 /1 - 烯 烴 共 聚 物， 其 中 該 1 - 烯 烴 是 原 位 置 產 生； 丙 烯 /丁 二 烯 共 聚 物， 異 丁 烯 /異 戊 間 二 烯 共 聚 物， 乙 烯 /乙 烯 基 環 己 烯 共 聚 物， 乙 烯 /烷 基 丙 烯 酸 酯 共 聚 物， 乙 烯 /烷 基 甲 丙 烯 酸 酯 共 聚 物， 乙 烯 /乙 烯 基 乙 酸 酯 共 聚 物 或 乙 烯 /丙 烯 酸 共 聚 物 和 其 鹽 類 (離 子 體)， 以 及 乙 烯 和 丙 烯 及 二 烯 的 三 聚 物， 像 己 二 烯， 二 環 戊 二 烯 或 乙 叉 - 原 冰 片 烯； 和 這 些 共 聚 物 彼 此 間， 及 和 前 述 第 1)段 提 及 的 聚 合 物 之 混 合 物， 例 如 聚 丙 烯 /乙 烯 - 丙 烯 共 聚 物， LDPE/乙 烯 - 乙 烯 基 乙 酸 酯 共 聚 物 (EVA)， LDPE/乙 烯 - 丙 烯 酸 共 聚 物 (EAA)， LLDPE/EVA， LLDPE/EAA 和 交 錯 或 散 亂 聚 烯 烴 /一 氧 化 碳 共 聚 物， 和 其 和 其 它 聚 合 物 形 成 的 混 合 物， 例 如 聚 醯 胺。

4. 碳 氫 化 合 物 樹 脂 (例 如 $C_5 - C_9$) 包 括 其 氫 化 改 質 物 (如 稠 化 劑) 和 聚 烷 和 澱 粉 的 混 合 物。

5. 聚 苯 乙 烯， 聚 (p-甲 基 苯 乙 烯)， 聚 (α -甲 基 苯 乙 烯)。

6. 苯 乙 烯 或 α -甲 基 苯 乙 烯 及 二 烯 或 丙 烯 酸 衍 生 物 的 共 聚 物， 例 如 苯 乙 烯 /丁 二 烯， 苯 乙 烯 /丙 烯 腈， 苯 乙 烯 /烷 基 甲 丙 烯 酸 酯， 苯 乙 烯 /丁 二 烯 /烷 基 丙 烯 酸 酯， 苯 乙 烯 /丁 二 烯 /烷 基 甲 丙 烯 酸 酯， 苯 乙 烯 /順 丁 烯 二 酸 酐， 苯 乙 烯 /丙 烯 腈 /甲 基 丙 烯 酸 酯； 高 衝 擊 強 度 苯 乙 烯 共 聚 物 和 另 一

聚合物的混合物，例如聚丙烯酸酯，二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三聚物；和苯乙烯的嵌段共聚物，像苯乙烯/丁二烯/苯乙烯，苯乙烯/異戊間二烯/苯乙烯，苯乙烯/乙烯/丁二烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯/丙烯/ 苯乙烯。

7. 乙烯基芳香系單體的接枝共聚物，像苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物，例如苯乙烯接至聚丁二烯上，苯乙烯接至聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物上；苯乙烯和丙烯腈（或甲丙烯腈）接至聚丁二烯上；苯乙烯，丙腈和甲基甲丙烯酸酯接至聚丁二烯上；苯乙烯和順丁烯二酸酐接至聚丁二烯上；苯乙烯，丙烯腈和順丁烯二酸酐或順丁烯亞胺接至聚丁二烯上；苯乙烯和順丁烯亞胺接至聚丁二烯上；苯乙烯和烷基丙烯酸酯或甲丙烯酸酯接至聚丁二烯上；苯乙烯和丙烯腈接至乙烯/丙烯/二烯三聚物上；苯乙烯和丙烯腈接至聚烷基丙烯酸酯或聚烷基甲丙烯酸酯上，苯乙烯和丙烯腈接至丙烯酸酯/丁二烯共聚物上，以及其和前述第6)項共聚物的混合物，例如習知的共聚物 ABS，MBS，ASA 或 AES 聚合物。

8. 含鹵素聚合物，像聚氯戊間二烯，氯化橡膠，異丁烯異戊二烯的氯化和溴化共聚物（鹵化丁基橡膠），氯化或硫氯化聚乙烯，乙烯和氯化乙烯共聚物，表氯醇均一及共聚物，特別是含鹵素乙烯化合物的聚合物，例如，聚乙烯氯化物，聚乙二烯氯化物，聚乙烯氯化物，聚乙二烯氯化物，及其共聚物，像乙烯氯化物/乙二烯氯化物，乙烯氯化物/乙烯醋酸酯或乙二烯氯化物/乙烯乙酸酯共聚

物。

9. 由 α , β - 不飽和酸和其衍生物製備而得的聚合物，像聚丙烯酸酯和聚甲丙烯酸酯；聚甲基甲丙烯酸酯，聚丙醯胺和聚丙烯腈，以丙烯酸丁酯成衝擊改質者。

10. 上述第 9) 段單體之間和其他未飽和單體所形成的共聚物，例如丙烯腈／丁二烯共聚物，丙烯腈／烷基丙烯酸酯共聚物，丙烯腈／烷氧烷基丙烯酸酯或丙烯腈／乙烯鹵化物之共聚物或丙烯腈／烷基甲丙烯酸酯／丁二烯三聚物。

11. 由不飽和醇和胺衍生而得的聚合物或其醯化衍生物或其縮醛，例如，聚乙烯醇，聚乙烯乙酸酯，聚乙烯硬脂酸酯，聚乙烯苯甲酸酯，聚乙烯順丁烯二酸酯，聚乙丁縮醛，聚烯丙基酞酸酯或聚烯丙基密胺；及其和上述第 1) 點中所提之烯烴的共聚物。

12. 環醚的均聚物和共聚物，像聚二醇，聚乙烯氧化物，聚丙烯氧化物，或其和雙縮水甘油基醚的共聚物。

13. 聚縮醛，像聚甲醛和那些含有環氧乙烷當作共單體的聚甲醛；以熱塑性的聚氨基甲酸乙酯丙烯酸酯或 MBS 改質的聚縮醛。

14. 聚苯醚和硫物，和聚苯醚和苯乙烯聚合物或聚醯胺的混合物。

15. 由羥基終端的聚醚衍生而得的聚氨基甲酸乙酯，聚酯或聚丁二烯在一邊，且脂肪族或芳香族聚異氰酸酯在另一邊，及其先質。

16. 聚醯胺和由二胺和二羧酸及／或由胺基羧酸或對等內醯胺衍生而得的共聚物，例如，聚醯胺 4，聚醯胺 6，聚醯胺 6／6，6／10，6／9，6／12，4／6，12／12，聚醯胺 11，聚醯胺 12，由 m-二甲苯二胺和己二酸起始的芳香族聚醯胺；由六亞甲二胺和異酞酸或／及對酞酸衍生而得的聚醯胺，其具有或不具有彈性體當作改質劑，例如，聚-2，4，4-三甲基六亞甲對酞醯胺或聚-m-苯烯異酞醯胺；及上述聚醯胺和聚烯烴，烯烴共聚物，離子化物，或化學鍵結或接枝彈性體；或和聚醚，如和聚乙二醇，聚丙二醇或聚四亞甲二醇的嵌段共聚物；及以 EPDM 或 ABS 改質的聚醯胺或共聚醯胺；及在製備過程（RIM 聚醯胺系統）中濃縮的聚醯胺。

17. 聚尿素，聚醯亞胺，聚醯胺-醯亞胺及聚苯咪唑。

18. 由二羧酸和二醇及／或由羥基羧酸或對等的內酯衍生而得的聚酯，例如，聚對苯二甲酸乙二酯，聚對苯二甲酸丁二酯，聚-1，4-二甲醇環己烷對苯二酸酯及聚羥基苯甲酸酯，及由羥基-終端之聚醚衍生而得的嵌段共聚醚酯；和以聚碳酸酯改質或 MBS 改質之聚酯。

19. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

20. 聚砜，聚醚砜和聚醚酮類。

21. 一邊衍生自醛，及另一邊衍生自酚，尿素和蜜胺的交聯聚合物，像酚／甲醛樹脂，尿素／甲醛樹脂和蜜胺／甲醛樹脂。

22. 乾燥和非乾燥的醇酸樹脂。

23. 衍生自飽和和不飽和二羧酸及多元醇，及以乙烯基化合物為交聯劑的共聚酯之不飽和聚酯樹脂，和也包括其低可燃性的含鹵素改質物。

24. 衍生自經取代的丙烯酸酯的可交聯丙烯酸樹脂，例如環氧基丙烯酸酯，氨基甲酸乙酯丙烯酸酯或丙烯酸酯聚酯。

25. 以蜜胺樹脂，尿素樹脂，異氰酸酯，異氰尿酸酯，聚異氰酸酯或環氧基樹脂交聯的醇酸樹脂，聚酯樹脂和丙烯酸酯樹脂。

26. 衍生自脂肪系，環脂肪系，雜環系或芳香系縮水甘油基化合物的交聯環氧樹脂，如雙酚 A 及雙酚 F 的二縮水甘油基醚之產物，其是以傳統硬化劑交聯，像酞類或胺類，且其可含有或不含有加速劑。

27. 前述聚合物的混合物(聚混物)，例如 PP/EPDM，聚醯胺/EPDM 或 ABS，PVC/EVA，PVC/ABS，PVC/MBS，PC/ABS，PBTP/ABS，PC/ASA，PC/PBT，PVC/CPE，PVC/丙烯酸酯，POM/熱塑性 PUR，PC/熱塑性 PUR，POM/丙烯酸酯，POM/MBS，PPO/HIPS，PPO/PA 6.6 和共聚物，PA/HDPE，PA/PP，PA/PPO，PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC。

特別有利的是式(400)至(407)化合物，或式(408)和(409)化合物的混合物當作合成有機聚合物穩定劑的應用，例如由其所形成的塗覆物或本體聚合物或物品，尤其是於熱塑性聚合物和相對組成物以及於塗覆組成物，例如於酸或金屬催化塗覆組成物。在本發明組成物中，最重要

的熱塑性聚合物是聚烯烴 (TPO)和其共聚物，像列於前述第 1-3 項者，熱塑性聚氨基甲酸酯 (TPU)，熱塑性橡膠 (TPR)，聚碳酸酯，像於前述第 19 項中所敘述者，和摻合物，像於前述第 27 項中所述者。最重要的是聚乙烯 (PE)，聚丙烯 (PP)，聚碳酸酯 (PC)和聚碳酸酯摻合物，像 PC/ABS 摻合物。

一般而言，式(400)至(407)化合物或(408)和(409)化合物的混合物加入至欲被穩定有機聚合物的量為從 0.01 至 10 %，較佳地從 0.01 至 5 %，特別從 0.01 至 2 % (基於欲被穩定有機聚合物的量計算)。特別佳地，式(400)至(407)化合物或(408)和(409)化合物的混合物的使用量為從 0.05 至 1.5 %，尤其是從 0.1 至 0.5 %。當式(400)至(407)化合物或(408)和(409)化合物的混合物是用作阻燃劑時，其劑量通常是較高，如 0.1 至 25 重量%，主要是從 0.1 至 10 % 之欲被穩定及保護防止燃燒有機聚合物的重量。

加入至有機聚合物中的操作方式為，例如，以此項技藝領域內熟知的混合或施用方法加入式(400)至(407)化合物或(408)和(409)化合物的混合物，其它添加劑(假使需要)。加入時機可在成型操作前或成型時，或施用已溶解或分散的化合物或混合物至聚合物中，接著再蒸發溶劑，或者不需要。在彈性體的情況下，這些能以膠乳的型式穩定。另一種可能加入式(400)至(407)化合物或(408)和(409)化合物的混合物至聚合物中的時機為在相對單體聚合化反應前，聚合化時或之後立刻加入，或在交聯前加入。在本文

中，式(400)至(407)化合物或(408)和(409)化合物的混合物能以其本身既有的型式加入，或包覆型式加入(例如包覆於蠟，油或聚合物中)。

式(400)至(407)化合物或(408)和(409)化合物的混合物也能以含有該化合物特定濃度(例如從 2.5 至 25 重量%)型式的母體加入至欲被穩定的聚合物中。

式(400)至(407)化合物或(408)和(409)化合物的混合物能以下述方法適當地加入：

- 當作乳液或分散液(如膠乳或聚合物乳液)，
- 在混合其它成份或聚合物混合物時當作乾燥混合物，
- 直接加入至加工裝置中(如擠出器，密閉式混合器，等)，
- 當作溶液或熔融物。

此新穎的聚合物組成物能以各種型式應用及/或加工製成各種產品，例如(製成)薄膜，纖維，帶狀物，模製組成物，型材，或塗覆物質的黏合劑，黏著劑或油灰。

有利的組成物為包括其它添加劑。

特別有利的組成物為包括用作其它添加劑之酚及/或胺抗氧化劑，位阻胺光穩定劑，UV-吸收劑，亞磷酸酯，亞磷酸酯 苯並呋喃酮，金屬硬脂酸鹽，金屬氧化物，顏料，染料，有機磷化合物，羥基胺或阻燃劑和其混合物。

其它添加劑的例子是：

1. 抗氧化劑

1.1. 烷基化的單酚，例如 2，6-二-第三-丁基-4-甲基

酚，2-第三-丁基-4，6-二甲基酚，2，6-二-第三-丁基-4-乙基酚，2，6-二-第三-丁基-4-n-丁基酚，2，6-二-第三-丁基-4-異丁基酚，2，6-二環戊基-4-甲基酚，2-(α -甲基環己基)-4，6-二甲基酚，2，6-二-十八碳烷基-4-甲基酚，2，4，6-三環己基酚，2，6-二-第三-丁基-4-甲氧基甲基酚，壬基酚(其是直鏈或在側邊是含支鏈的)，例如，2，6-二-壬基-4-甲基酚，2，4-二甲基-6-(1'-甲基十一碳烷-1'-基)酚，2，4-二甲基-6-(1'-甲基十七碳烷-1'-基)酚，2，4-二甲基-6-(1'-甲基十三碳烷-1'-基)酚和其混合物。

1.2. 烷基硫代甲基酚，例如 2，4-二辛基硫代甲基-6-第三-丁基酚，2，4-二辛基硫代甲基-6-甲基酚，2，4-二辛基硫代甲基-6-乙基酚，2，6-二-十二碳烷基硫代甲基-4-壬基酚。

1.3. 對苯二酚和烷基化的對苯二酚，例如 2，6-二-第三-丁基-4-甲氧基酚，2，5-二-第三-丁基對苯二酚，2，5-二-第三-戊基對苯二酚，2，6-二苯基-4-十八碳烷氧基酚，2，6-二-第三-丁基對苯二酚，2，5-二-第三-丁基-4-羥基茴香醚，3，5-二-第三-丁基-4-羥基茴香醚，3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基硬脂酸酯，雙-(3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)己二酸酯。

1.4. 生育酚，例如 α -生育酚， β -生育酚， γ -生育酚， δ -生育酚和其混合物(維他命 E)。

1.5. 羥基化的硫代二苯基醚，例如 2，2'-硫代雙(6-

第三-丁基-4-甲基酚)，2，2'-硫代雙(4-辛基酚)，4，4'-硫代雙(6-第三-丁基-3-甲基酚)，4，4'-硫代雙(6-第三-丁基-2-甲基酚)，4，4'-硫代雙(3，6-二-第二-戊基酚)，4，4'-雙(2，6-二甲基-4-羥基苯基)二硫化物。

1.6. 亞烷雙酚，例如 2，2'-亞甲雙(6-第三-丁基-4-甲基酚)，2，2'-亞甲雙(6-第三-丁基-4-乙基酚)，2，2'-亞甲雙[4-甲基-6-(α -甲基環己基)酚]，2，2'-亞甲雙(4-甲基-6-環己基酚)，2，2'-亞甲雙(6-壬基-4-甲基酚)，2，2'-亞甲雙(4，6-二-第三-丁基酚)，2，2'-亞乙雙(4，6-二-第三-丁基酚)，2，2'-亞乙雙(6-第三-丁基-4-異丁基酚)，2，2'-亞甲雙[6-(α -甲基苯甲基)-4-壬基酚]，2，2'-亞甲雙[6-(α ， α -二甲基苯甲基)-4-壬基酚]，4，4'-亞甲雙(2，6-二-第三-丁基酚)，4，4'-亞甲雙(6-第三-丁基-2-甲基酚)，1，1-雙(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)丁烷，2，6-雙(3-第三-丁基-5-甲基-2-羥基苯甲基)-4-甲基酚，1，1，3-三(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)丁烷，1，1-雙(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲基-苯基)-3-n-十二碳烷基巰基丁烷，乙二醇 雙[3，3-雙(3'-第三-丁基-4'-羥基苯基)丁酸酯]，雙(3-第三-丁基-4-羥基-5-甲基-苯基)二環戊二烯，雙[2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-甲基苯甲基)-6-第三-丁基-4-甲基苯基]對苯二酸酯，1，1-雙-(3，5-二甲基-2-羥基苯基)丁烷，2，2-雙-(3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙烷，2，2-雙-(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-4-n-十二碳烷基巰基丁烷，1，1，5，5-四-(5-

第三-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)戊烷。

1.7. 0-, N-和 S-苯甲基化合物，例如 3, 5, 3', 5'-四-第三-丁基-4, 4'-二羥基二苯甲基醚，十八碳烷基-4-羥基-3, 5-二甲基苯甲基巰基乙酸酯，十三碳烷基-4-羥基-3, 5-二-第三-丁基苯甲基巰基乙酸酯，三(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基)胺，雙(4-第三-丁基-3-羥基-2, 6-二甲基苯甲基)二硫對苯二酸酯，雙(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基)硫化物，異辛基-3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基巰基乙酸酯。

1.8. 羥基苯甲基化的丙二酸酯，例如二-十八碳烷基-2, 2-雙-(3, 5-二-第三-丁基-2-羥基苯甲基)-丙二酸酯，二-十八碳烷基-2-(3-第三-丁基-4-羥基-5-甲基苯甲基)-丙二酸酯，二-十二碳烷基巰基乙基-2, 2-雙-(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基)丙二酸酯，雙[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)苯基]-2, 2-雙(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基)丙二酸酯。

1.9. 芳香系的羥基苯甲基化合物，例如 1, 3, 5-三-(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基)-2, 4, 6-三甲基苯，1, 4-雙(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基)-2, 3, 5, 6-四甲基苯，2, 4, 6-三(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基)酚。

1.10. 三吡化合物，例如 2, 4-雙(辛基巰基)-6-(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯胺基)-1, 3, 5-三吡，2-辛基巰基-4, 6-雙(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯胺基)-1, 3, 5-

三吡，2-辛基巰基-4，6-雙(3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯氧基)-1，3，5-三吡，2，4，6-三(3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯氧基)-1，2，3-三吡，1，3，5-三-(3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基)異氰尿酸酯，1，3，5-三(4-第三-丁基-3-羥基-2，6-二甲基苯甲基)異氰尿酸酯，2，4，6-三(3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基乙基)-1，3，5-三吡，1，3，5-三(3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基丙基)-六氫-1，3，5-三吡，1，3，5-三(3，5-二環己基-4-羥基苯甲基)異氰尿酸酯。

1.11. 苯甲基膦酸酯，例如二甲基-2，5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基膦酸酯，二乙基-3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基膦酸酯，二-十八碳烷基 3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基膦酸酯，二-十八碳烷基-5-第三-丁基-4-羥基-3-甲基苯甲基膦酸酯，3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基膦酸單乙酯的鈣鹽。

1.12. 鹽胺基酚，例如 4-羥基月桂鹽替苯胺，4-羥基硬脂鹽替苯胺，辛基 N-(3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)氨基甲酸酯。

1.13. β -(3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸和單-或多氫醇的酯類，如和甲醇，乙醇，n-辛醇，i-辛醇，十八碳醇，1，6-己二醇，1，9-壬二醇，乙二醇，1，2-丙二醇，新戊二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基)異氰尿酸酯，N，N'-雙(羥基乙基)乙二鹽二胺，3-硫雜十一碳醇，3-硫雜十五碳醇，三甲基

己二醇，三甲醇丙烷，4-羥基甲基-1-磷雜-2，6，7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷。

1.14. β -(5-第三-丁基-4-羥基-3-甲基苯基)丙酸和單-或多氫醇的酯類，如和甲醇，乙醇，n-辛醇，i-辛醇，十八碳醇，1，6-己二醇，1，9-壬二醇，乙二醇，1，2-丙二醇，新戊二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基)異氰尿酸酯，N，N'-雙(羥基乙基)乙二醯二胺，3-硫雜十一碳醇，3-硫雜十五碳醇，三甲基己二醇，三甲醇丙烷，4-羥基甲基-1-磷雜-2，6，7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷；3，9-雙[2-{3-(3-第三-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基}-1，1-二甲基乙基]-2，4，8，10-四氧雜螺[5.5]十一碳烷。

1.15. β -(3，5-二環己基-4-羥基苯基)丙酸和單-或多氫醇的酯類，如和甲醇，乙醇，辛醇，十八碳醇，1，6-己二醇，1，9-壬二醇，乙二醇，1，2-丙二醇，新戊二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基)異氰尿酸酯，N，N'-雙(羥基乙基)乙二醯二胺，3-硫雜十一碳醇，3-硫雜十五碳醇，三甲基己二醇，三甲醇丙烷，4-羥基甲基-1-磷雜-2，6，7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷。

1.16. 3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基乙酸和單-或多氫醇的酯類，如和甲醇，乙醇，辛醇，十八碳醇，1，6-己二醇，1，9-壬二醇，乙二醇，1，2-丙二醇，新戊二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基)異氰尿酸酯，N，N'-雙(羥基乙基)乙二醯二胺，3-硫

雜十一碳醇，3-硫雜十五碳醇，三甲基己二醇，三甲醇丙烷，4-羥基甲基-1-磷雜-2，6，7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷。

1.17. β -(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸的鹽胺，如 N, N'-雙(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基丙鹽基)六亞甲二鹽胺，N, N'-雙(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基丙鹽基)三亞甲二鹽胺，N, N'-雙(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基丙鹽基)鹽肼，N, N'-雙[2-(3-[3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基]丙鹽氧基)乙基]乙二鹽二胺(Naugard®XL-1，由 Uniroyal 供應)。

1.18. 抗壞血酸 (維生素 C)。

1.19. 胺抗氧化劑，例如 N, N'-二-異丙基-p-苯二胺，N, N'-二-第二-丁基-p-苯二胺，N, N'-雙(1, 4-二甲基戊基)-p-苯二胺，N, N'-雙(1-乙基-3-甲基戊基)-p-苯二胺，N, N'-雙(1-甲基庚基)-p-苯二胺，N, N'-二環己基-p-苯二胺，N, N'-二苯基-p-苯二胺，N, N'-雙(2-萘基)-p-苯二胺，N-異丙基-N'-苯基-p-苯二胺，N-(1, 3-二甲基丁基)-N'-苯基-p-苯二胺，N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-p-苯二胺，N-環己基-N'-苯基-p-苯二胺，4-(p-甲苯氮磺鹽)二苯基胺，N, N'-二甲基-N, N'-二-第二-丁基-p-苯二胺，二苯基胺，N-烯丙基二苯基胺，4-異丙氧基二苯基胺，N-苯基-1-萘基胺，N-(4-第三-辛基苯基)-1-萘基胺，N-苯基-2-萘基胺，辛基化的二苯基胺，例如 p, p'-二-第三-辛基二苯基胺，4-n-丁基胺基酚，4-丁鹽胺基酚，4-壬鹽胺基酚，4-十二碳鹽胺基酚，4-十八碳鹽胺基酚，雙(4-甲氧基

苯基)胺，2，6-二-第三-丁基-4-二甲基胺基甲基酚，2，4'-二胺基二苯基甲烷，4，4'-二胺基二苯基甲烷，N，N，N'，N'-四甲基-4，4'-二胺基二苯基甲烷，1，2-雙[(2-甲基苯基)胺基]乙烷，1，2-雙(苯基胺基)丙烷，(o-甲苯基)雙胍，雙[4-(1'，3'-二甲基丁基)苯基]胺，第三-辛基化的 N-苯基-1-萘基胺，單-和二烷基化的第三-丁基/第三-辛基二苯基胺的混合物，單-和二烷基化的壬基二苯基胺的混合物，單-和二烷基化的十二碳烷基二苯基胺的混合物，單-和二烷基化的異丙基/異己基二苯基胺的混合物，單-和二烷基化的第三-丁基二苯基胺的混合物，2，3-二氫-3，3-二甲基-4H-1，4-苯噻吡，吩噻吡，單-和二烷基化的第三-丁基/第三-辛基吩噻吡的混合物，單-和二烷基化的第三-辛基吩噻吡的混合物，N-烯丙基吩噻吡，N，N，N'，N'-四苯基-1，4-二胺基丁-2-烯，N，N-雙(2，2，6，6-四甲基哌啶-4-基-六亞甲二胺，雙(2，2，6，6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯，2，2，6，6-四甲基哌啶-4-酮，2，2，6，6-四甲基哌啶-4-醇。

2. UV 吸收劑和光穩定劑

2.1. 2-(2'-羥基苯基)苯並三唑，例如 2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)-苯並三唑，2-(3'，5'-二-第三-丁基-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(5'-第三-丁基-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(2'-羥基-5'-(1，1，3，3-四甲基丁基)苯基)苯並三唑，2-(3'，5'-二-第三-丁基-2'-羥基苯基)-5-氯-苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-甲基苯基)-5-氯-苯

並三唑，2-(3'-第三-丁基-5'-第三-丁基-2'-羥基苯基)苯
 並三唑，2-(2'-羥基-4'-辛氧基苯基)苯並三唑，2-(3'，
 5'-二-第三-戊基-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(3'，5'-雙
 -(α ， α -二甲基苯甲基)-2'-羥基苯基)苯並三唑，2-(3'-
 第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯
 -苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)-
 羰基乙基]-2'-羥基苯基)-5-氯-苯並三唑，2-(3'-第三-
 丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯並
 三唑，2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羰基乙
 基)苯基)苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-
 辛氧基羰基乙基)苯基)苯並三唑，2-(3'-第三-丁基
 -5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羥基苯基)苯並三
 唑，2-(3'-十二碳烷基-2'-羥基-5'-甲基苯基)苯並三
 唑，2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-異辛氧基羰基乙
 基)苯基)苯並三唑，2，2'-亞甲-雙[4-(1，1，3，3-四甲
 基丁基)-6-苯並三唑-2-基酚]；2-[3'-第三-丁基
 -5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羥基苯基]-2H-苯並三唑
 和聚乙二醇 300 的轉酯產物； $\left[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2 \right]_2$ 其中 R
 = 3'-第三-丁基-4'-羥基-5'-2H-苯並三唑-2-基苯基，
 2-[2'-羥基-3'-(α ， α -二甲基苯甲基)-5'-(1，1，3，3-
 四甲基丁基)-苯基]苯並三唑；2-[2'-羥基-3'-(1，1，3，
 3-四甲基丁基)-5'-(α ， α -二甲基苯甲基)-苯基]苯並三
 唑。

2.2. 2-羥基苯並苯酮，例如 4-羥基，4-甲氧基，4-

辛氧基，4-癸氧基，4-十二碳烷氧基，4-苯甲氧基，4，2'，4'-三羥基和 2'-羥基-4，4'-二甲氧基衍生物。

2.3. 經取代的和未經取代的苯甲酸的酯類，例如 4-叔丁基-苯基水楊酸酯，苯基水楊酸酯，辛基苯基水楊酸酯，二苯甲醯間苯二酚，雙(4-第三-丁基苯甲醯)間苯二酚，苯甲醯間苯二酚，2，4-二-第三-丁基苯基 3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲酸酯，十六碳烷基 3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲酸酯，十八碳烷基 3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲酸酯，2-甲基-4，6-二-第三-丁基苯基 3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲酸酯。

2.4. 丙烯酸酯，例如乙基 α -氰基- β ， β -二苯基丙烯酸酯，異辛基 α -氰基- β ， β -二苯基丙烯酸酯，甲基 α -甲氧甲醯肉桂酸酯，甲基 α -氰基- β -甲基-p-甲氧基-肉桂酸酯，丁基 α -氰基- β -甲基-p-甲氧基-肉桂酸酯，甲基 α -甲氧甲醯-p-甲氧基肉桂酸酯和 N-(β -甲氧甲醯- β -氰基乙烯基)-2-甲基二氫吲哚。

2.5. 鎳化合物，例如 2，2'-硫代-雙[4-(1，1，3，3-四-甲基丁基)酚]的鎳複合物，像 1:1 或 1:2 複合物，具有或不具有其它配位基，像 n-丁基胺，三乙醇胺或 N-環己基二乙醇胺，二丁基二硫代氨基甲酸乙鎳，單烷基酯的鎳鹽，如 4-羥基-3，5-二-第三-丁基苯甲基磷酸單烷基酯的甲基或乙基酯，酮肟的鎳複合物，像 2-羥基-4-甲基苯基十一碳烷基酮肟的鎳複合物，1-苯基-4-月桂醯-5-羥基吡啶的鎳複合物(具有或不具有其它配位

基)。

2.6. 其它立體位阻胺，例如雙(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯，雙(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)丁二酸酯，雙(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯，雙(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯，雙(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基) n-丁基-3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基丙二酸酯，1-(2-羥基乙基)-2, 2, 6, 6-四甲基-4-羥基哌啶和丁二酸的凝縮產物，N, N'-雙(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六亞甲二胺和 4-第三-辛基胺基-2, 6-二氯-1, 3, 5-三吡的直鏈或環狀凝縮產物，三(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)次氮基三乙酸酯，四(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 2, 3, 4-丁烷-四羧酸酯，1, 1'-(1, 2-乙烷二基)-雙(3, 3, 5, 5-四甲基哌啶酮)，4-苯甲醯-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶，4-硬脂醯氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶，雙(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)-2-n-丁基-2-(2-羥基-3, 5-二-第三-丁基苯甲基)丙二酸酯，3-n-辛基-7, 7, 9, 9-四甲基-1, 3, 8-三吡螺[4.5]癸-2, 4-二酮，雙(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)癸二酸酯，雙(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)丁二酸酯，N, N'-雙-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六亞甲二胺和 4-嗎啉代-2, 6-二氯-1, 3, 5-三吡的直鏈或環狀凝縮產物，2-氯-4, 6-雙(4-n-丁基胺基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)-1, 3, 5-三吡和 1, 2-雙(3-胺基丙基胺基)乙烷的凝縮產物，2-氯-4, 6-二-(4-n-丁基胺基-1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)-1, 3,

5-三吡和 1, 2-雙-(3-胺基丙基胺基)乙烷的凝縮產物, 8-乙醯基-3-十二碳烷基-7, 7, 9, 9-四甲基-1, 3, 8-三吡螺[4.5]癸烷-2, 4-二酮, 3-十二碳烷基-1-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2, 5-二酮, 3-十二碳烷基-1-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2, 5-二酮, 4-十六碳烷氧基-和 4-硬脂醯氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶的混合物, N, N'-雙(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六亞甲二胺和 4-環己基胺基-2, 6-二氯-1, 3, 5-三吡的凝縮產物, 1, 2-雙(3-胺基丙基胺基)乙烷和 2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三吡以及 4-丁基胺基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶的凝縮產物(CAS Reg. No. [136504-96-6]); N-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-n-十二碳烷基丁二醯亞胺, N-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)-n-十二碳烷基丁二醯亞胺, 2-十一碳烷基-7, 7, 9, 9-四甲基-1-氧雜-3, 8-二吡-4-氧-螺[4, 5]癸烷, 7, 7, 9, 9-四甲基-2-環十一碳烷基-1-氧雜-3, 8-二吡-4-氧螺[4, 5]癸烷和表氯醇的反應產物, 1, 1-雙(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶氧基羰基)-2-(4-甲氧基苯基)乙烯, N, N'-雙-甲醯-N, N'-雙(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六亞甲二胺, 4-甲氧基-亞甲-丙二酸和 1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-羥基哌啶的二酯, 聚[甲基丙基-3-氧基-4-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)]矽氧烷, 順丁烯二酸酐- α -烯烴-共聚物和 2, 2, 6, 6-四甲基-4-胺基哌啶或 1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-胺基哌啶的反應產物, 2, 4-雙[N-(1-環己氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)-N-丁基-胺

基]-6-(2-羥基乙基)胺基-1, 3, 5-三吡。

2.7. 乙二醯二胺，例如 4, 4'-二辛氧基草醯替苯胺，2, 2'-二乙氧基草醯替苯胺，2, 2'-二辛氧基-5, 5'-二-第三-丁氧醯替苯胺，2, 2'-二-十二碳烷氧基-5, 5'-二-第三-丁氧醯替苯胺，2-乙氧基-2'-乙基草醯替苯胺，N, N'-雙(3-二甲基胺基丙基)乙二醯二胺，2-乙氧基-5-第三-丁基-2'-乙草醯替苯胺和其和 2-乙氧基-2'-乙基-5, 4'-二-第三-丁氧醯替苯胺的混合物，o-和 p-甲氧基-二取代草醯替苯胺的混合物，和 o-和 p-乙氧基-二取代草醯替苯胺的混合物。

2.8. 2-(2-羥基苯基)-1, 3, 5-三吡，例如 2, 4, 6-三(2-羥基-4-辛氧基苯基)-1, 3, 5-三吡，2-(2-羥基-4-辛氧基苯基)-4, 6-雙(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三吡，2-(2, 4-二羥基苯基)-4, 6-雙(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三吡，2, 4-雙(2-羥基-4-丙氧基苯基)-6-(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三吡，2-(2-羥基-4-辛氧基苯基)-4, 6-雙(4-甲基苯基)-1, 3, 5-三吡，2-(2-羥基-4-十二碳烷氧基苯基)-4, 6-雙(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三吡，2-(2-羥基-4-十三碳烷氧基苯基)-4, 6-雙(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三吡，2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-丁氧基-丙氧基)苯基]-4, 6-雙(2, 4-二甲基)-1, 3, 5-三吡，2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-辛氧基-丙氧基)苯基]-4, 6-雙(2, 4-二甲基)-1, 3, 5-三吡，2-[4-(十二碳烷氧基/十三碳烷氧基-2-羥基丙氧基)-2-羥基-苯基]-4, 6-雙(2, 4-二甲基苯

基)-1, 3, 5-三吡, 2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-十二碳烷氧基-丙氧基)苯基]-4, 6-雙(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三吡, 2-(2-羥基-4-己氧基)苯基-4, 6-二苯基-1, 3, 5-三吡, 2-(2-羥基-4-甲氧基苯基)-4, 6-二苯基-1, 3, 5-三吡, 2, 4, 6-三[2-羥基-4-(3-丁氧基-2-羥基-丙氧基)苯基]-1, 3, 5-三吡, 2-(2-羥基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1, 3, 5-三吡, 2-{2-羥基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羥基丙氧基]苯基}-4, 6-雙(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三吡, 2-{2-羥基-4-[1-辛氧基羰基-乙氧基]苯基}-4, 6-雙(4-苯基苯基)-1, 3, 5-三吡, 其中該辛基是一不同異構物的混合物。

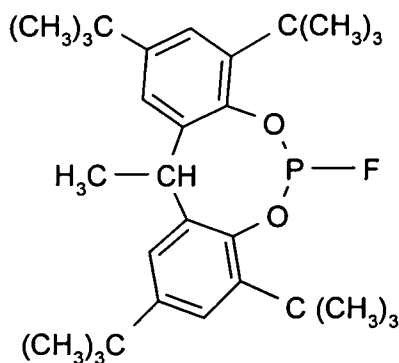
3. 金屬去活性劑, 例如 N, N'-二苯基乙二酸二醯胺, N-水楊醛-N'-水楊醯肼, N, N'-雙(水楊醯)肼, N, N'-雙(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基丙醯基)肼, 3-水楊醯胺基-1, 2, 4-三唑, 雙(苯甲叉)乙二酸二醯肼, 草醯替苯胺, 異酞酸二醯肼, 癸二酸雙-苯基醯肼, N, N'-二乙醯基己二酸二醯肼, N, N'-雙-(水楊醯)乙二醯二醯肼, N, N'-雙-(水楊醯)硫代丙酸二醯肼。

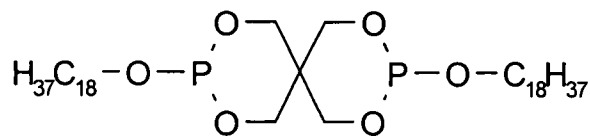
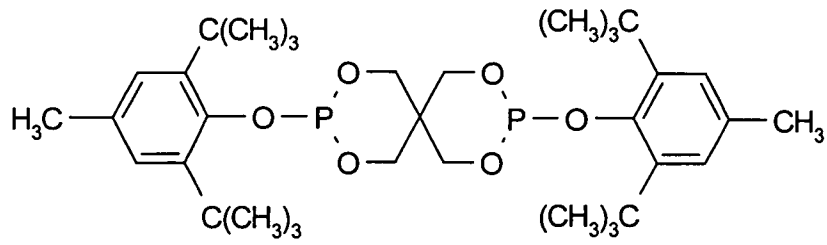
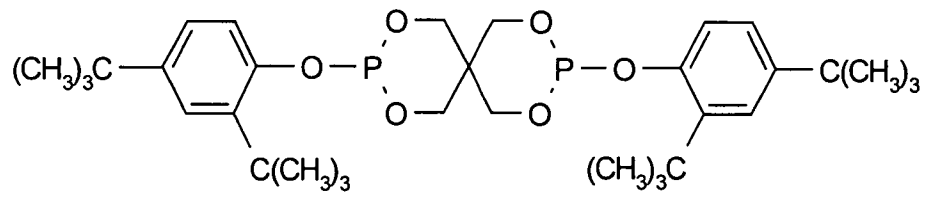
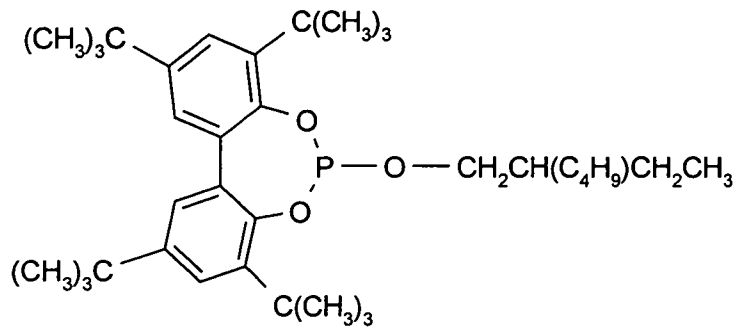
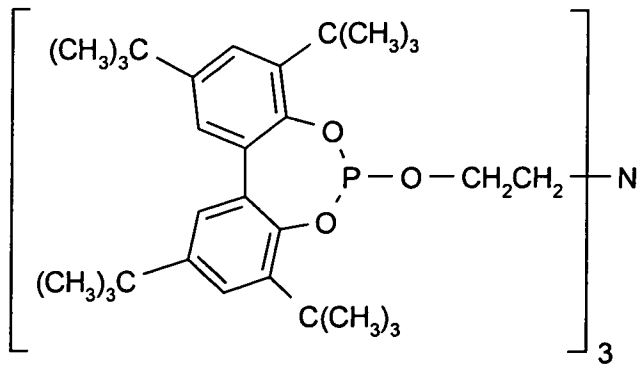
4. 亞磷酸酯和亞膦酸酯, 例如三-苯基亞磷酸酯, 二苯基烷基亞磷酸酯苯基二烷基亞磷酸酯 三(壬基苯基)亞磷酸酯, 三月桂基亞磷酸酯, 三-十八碳烷基亞磷酸酯, 二硬脂醯季戊四醇二亞磷酸酯, 三(2, 4-二-第三-丁基苯基)亞磷酸酯, 二異癸基季戊四醇二亞磷酸酯, 雙(2, 4-二-第三-丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯, 雙(2, 6-二-第三-丁

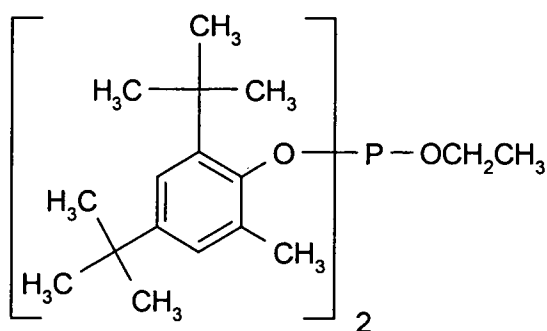
基-4-甲基苯基)-季戊四醇二亞磷酸酯，二異癸氧基季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2，4-二-第三-丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2，4，6-三(第三-丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，三硬脂醯山梨糖醇三亞磷酸酯，四(2，4-二-第三-丁基苯基)4，4'-二仲苯基二亞磷酸酯，6-異辛氧基-2，4，8，10-四-第三-丁基-12H-二 [d，g]-1，3，2-二氧雜磷辛(dioxaphosphocin)，6-氟-2，4，8，10-四-第三-丁基-12-甲基-二苯[d，g]-1，3，2-二氧雜磷辛，雙(2，4-二-第三-丁基-6-甲基苯基)甲基亞磷酸酯，雙(2，4-二-第三-丁基-6-甲基苯基)乙基亞磷酸酯，2，2'，2''-次氮基[三乙基三(3，3'，5，5'-四-第三-丁基-1，1'-二苯基-2，2'-二基)亞磷酸酯]，2-乙基己基(3，3'，5，5'-四-第三-丁基-1，1'-二苯基-2，2'-二基)亞磷酸酯。

尤其是較佳的是下述的亞磷酸酯：

三(2，4-二-第三-丁基苯基)亞磷酸酯(Irgafos[®]168，Ciba Specialty Chemicals)，三(壬基苯基)亞磷酸酯，







5. 羥基胺，例如，N，N-二苯甲基羥基胺，N，N-二乙基羥基胺，N，N-二辛基羥基胺，N，N-二月桂基羥基胺，N，N-二-十四碳烷基羥基胺，N，N-二-十六碳烷基羥基胺，N，N-二-十八碳烷基羥基胺，N-十六碳烷基-N-十八碳烷基羥基胺，N-十七碳烷基-N-十八碳烷基羥基胺，衍生自氫化動物脂肪胺的 N，N-二烷基羥基胺。

6. 硝酮，例如，N-苯甲基- α -苯基-硝酮，N-乙基- α -甲基-硝酮，N-辛基- α -庚基-硝酮，N-月桂基- α -十一碳烷基-硝酮，N-十四碳烷基- α -十三碳烷基-硝酮，N-十六碳烷基- α -十五碳烷基-硝酮，N-十八碳烷基- α -十七碳烷基-硝酮，N-十六碳烷基- α -十七碳烷基-硝酮，N-十八碳烷基- α -十五碳烷基-硝酮，N-十七碳烷基- α -十七碳烷基-硝酮，N-十八碳烷基- α -十六碳烷基-硝酮，由氫化動物脂肪胺製得的 N，N-二烷基羥基胺衍生而得的硝酮。

7. 硫代協乘劑，例如二月桂基硫代二丙酸酯或二硬脂醯 硫代二丙酸酯。

8. 過氧化物－清潔劑，例如 β -硫代-二丙酸的酯類，例如月桂基，硬脂基，十四碳烷基或十三碳烷基酯，巰基苯咪唑，2-巰基苯咪唑的鋅鹽，二丁基二硫代氨基甲

酸乙鋅，二—十八碳烷基二硫化物，季戊四醇 四—(β —十二碳烷基巰基)丙酸酯。

9. 聚醯胺穩定劑，例如銅鹽及碘化物，及/或磷化合物和二價錳鹽的組合。

10. 鹼性協同-穩定劑，例如蜜胺，聚乙烷基吡咯烷酮，二氰二醯胺，三烯丙基氰尿酸酯，尿素衍生物，胍衍生物，胺，聚醯胺，聚氨基甲酸乙酯類，較高碳數脂肪酸的鹼金屬和鹼土族金屬鹽，例如硬脂酸鈣，硬脂酸鋅，廿二酸鎂，硬脂酸鎂，蓖麻酸鈉，棕櫚酸鉀，焦兒茶酸銻或焦兒茶酸鋅。

11. 核晶劑，例如無機物質，像滑石，金屬氧化物，像二氧化鈦或氧化鎂，較佳地鹼土族金屬的磷酸鹽，碳酸鹽或硫酸鹽；有機化合物，像單-或聚羧酸和其鹽類，如 4-第三-丁基苯甲酸，己二酸，二苯基乙酸，丁二酸鈉或苯甲酸鈉；聚合化合物，像離子共聚物(離子體)。

12. 填充劑和補強劑，例如碳酸鈣，矽酸鹽，玻璃纖維，玻璃珠，滑石，高嶺土，雲母，硫酸鋇，金屬氧化物和氮氧化物，碳黑，石墨，木粉，和其它天然產物的粉末和纖維，合成纖維。

13. 其它添加劑，例如增塑劑，潤滑劑，乳化劑，顏料，流變添加劑，催化劑，流動改善劑，光學增亮劑，防火劑，抗靜電劑，發泡劑(blowing agents)。

14. 苯並呋喃酮和吡啶滿酮，例如那些揭示於 U.S. 4, 325, 863; U.S. 4, 338, 244; U.S. 5, 175, 312; U.S. 5,

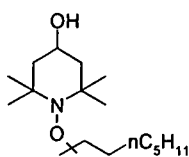
216,052; U.S. 5,252,643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839 或 EP-A-0591102 的物質，或 3-[4-(2-乙醯氧基乙氧基)苯基]-5,7-二-第三-丁基苯並呋喃-2-酮，5,7-二-第三-丁基-3-[4-(2-硬脂醯氧基乙氧基)苯基]苯並呋喃-2-酮，3,3'-雙[5,7-二-第三-丁基-3-(4-[2-羥基乙氧基]苯基)苯並呋喃-2-酮]，5,7-二-第三-丁基-3-(4-乙氧基苯基)苯並呋喃-2-酮，3-(4-乙醯氧基-3,5-二甲基苯基)-5,7-二-第三-丁基苯並呋喃-2-酮，3-(3,5-二甲基-4-特戊醯氧基苯基)-5,7-二-第三-丁基苯並呋喃-2-酮，3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二-第三-丁基苯並呋喃-2-酮，3-(2,3-二甲基苯基)-5,7-二-第三-丁基苯並呋喃-2-酮，3-(2-乙醯基-5-異辛基苯基)-5-異辛基苯並呋喃-2-酮。

傳統添加劑適當的使用量為 0.1-10 重量%，例如 0.2-5 重量%（依據被穩定有機聚合物的重量計算）。

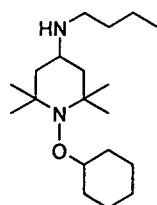
實例

NOR 建構嵌段的縮寫：

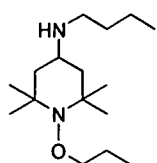
NOR 建構嵌段 A

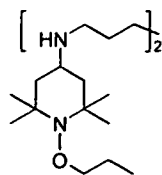


NOR 建構嵌段 B



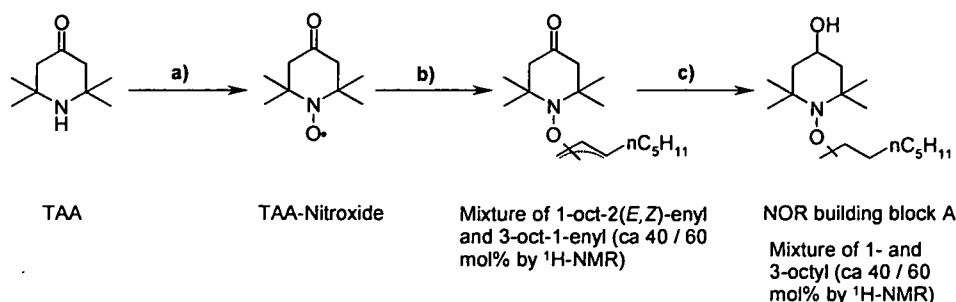
NOR 建構嵌段 C





NOR 建構嵌段 D

實例 1：以三步驟方法由三丙酮胺(TAA)製備 NOR 建構嵌段 A



a) 於一含有 41.1 克 (0.27 莫耳) 三丙酮胺，3.94 克 (0.01 莫耳) 鎢酸鈉二水合物和 250 毫升水的攪拌混合物中，在溫度 5°C 及 1 小時內加入 64.9 克 (0.57 莫耳) 30% 過氧化氫水溶液。加熱此橘色混合物至 25°C 和持續攪拌 21 小時。然後加入碳酸鉀，直至相分離發生為止，及該三丙酮胺-N-氧化物以總共 268 克 (2.39 莫耳) 的 1-辛烯萃取三次。

b) 在加入 0.64 克 (4.8 毫莫耳) 的氯化銅後，將結合的橘色相層的溫度上升 60°C 和緩慢加入 39.9 克 (0.31 莫耳) 的 t-丁基過氧化氫。維持混合物在 60°C 持續總共 5.6 小時。然後冷卻綠色懸浮液至 25°C，接著加入 198 克的 20% 亞硫酸鈉水溶液。在攪拌過夜後，分離出水溶液相層，和以己烷萃取。結合各個相層，及以水洗滌，和以一旋轉蒸發器濃縮。

c) 殘留物溶於 500 毫升甲醇，加入 9 克 Ru/焦碳 (5%)，和在 50°C / 45 bar 氫壓力下氫化 17 小時。經由一 Hyflo

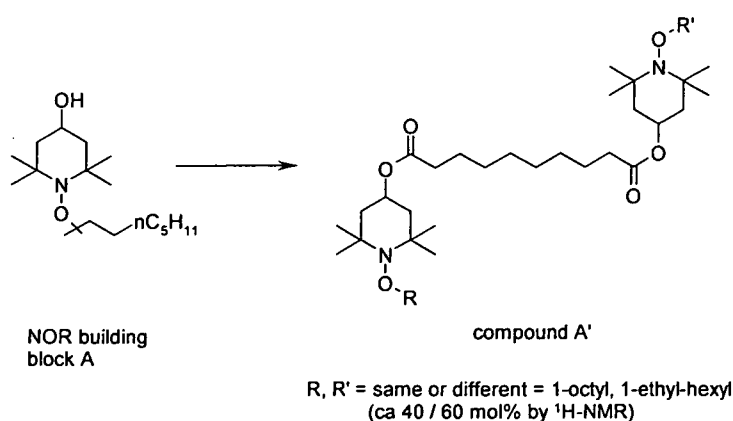
過濾混合物，和在一旋轉蒸發器上濃縮濾液。蒸餾殘留物，可得 40.4 克 (53.3%) 的淡紅色油 (bp 123°C / 0.4 mbar)，其包含 2, 2, 6, 6-四甲基-1-辛氧基-哌啶-4-醇 (約 40 莫耳%，由 $^1\text{H-NMR}$ 測得) 和 1-(1-乙基-己氧基)-2, 2, 6, 6-四甲基-哌啶-4-醇 (約 60 莫耳%，由 $^1\text{H-NMR}$ 測得) 的混合物。

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NO}_2$ (285.47) 的分析值：C 71.53%，H 12.36%，N 4.91%；發現值：C 70.62%，H 12.69%，N 4.90%。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)， δ (ppm，只有 O-C(n)H_x)：3.67 (類似 p， O-C(3)H)，3.72 (t， $J = \text{ca } 6.6 \text{ Hz}$ ， O-C(1)H_2)，3.95 (寬 m， C(4)HOH ，得自雜環)。

$^{13}\text{C}(\text{DEPT})\text{-NMR}$ (CDCl_3)， δ (ppm，只有 O-C(n)H_x)：63.15 和 63.24 (C(4)HOH ，得自雜環)，77.01 (O-C(1)H_2)，83.23 (O-C(3)H)。

實例 2：轉酯化反應 NOR 建構嵌段 A 及癸二酸二甲酯合成化合物 A'：



一混合物，含有 11.4 克 (40 毫莫耳) 的 NOR 建構嵌段 A，1.86 克 (8 毫莫耳) 的癸二酸二甲酯和 0.135 克 (1.6 毫莫耳) 的 LiOtBu ，在真空下加熱 (110°C，200 mbar) 22 小時。所

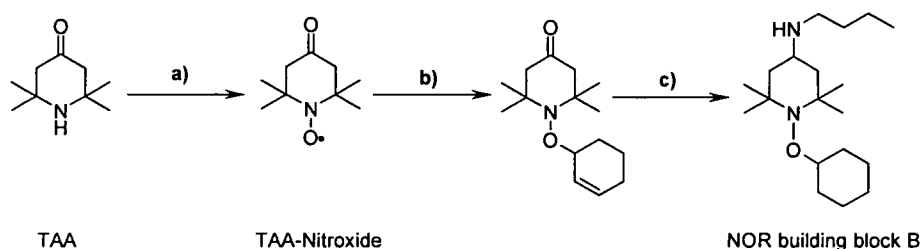
得混合物以乙酸乙酯稀釋，及洗滌至 Ph 值為中性，再於一旋轉蒸發器上濃縮有機相。閃光層析(矽膠，己烷 / 乙酸乙酯 9 / 1)，可得 4 克(68%)的淡橘色油。

$C_{44}H_{84}N_2O_6$ (737.16)的分析值：C 71.69%，H 11.49%，N 3.80%；發現值：C 71.47%，H 11.47%，N 3.69%。

1H -NMR ($CDCl_3$)， δ (ppm，只有 $O-C(n)H_x$)：3.67 (類似 p， $O-C(3)H$)，3.72 (t， $J = 6.8Hz$ ， $O-C(1)H_2$)。

^{13}C (DEPT)-NMR ($CDCl_3$)， δ (ppm，只有 $O-C(n)H_x$)：77.05 ($O-C(1)H_2$)，83.3 ($O-C(3)H$)。

實例 3：由三乙酮胺(TAA)製備 NOR 建構嵌段 B：



a)於一含有 76.8 克(0.49 莫耳) 三丙酮胺，7.1 克(0.02 莫耳)鎢酸鈉二水合物和 445 毫升水的攪拌混合物中，在溫度 $5^{\circ}C$ 及 1 小時內加入 122.5 克(1.08 莫耳)的 30% 過氧化氫水溶液。加熱所得橘色混合物至 $25^{\circ}C$ 和持續攪拌 18 小時。然後加入碳酸鉀，直至不同相層分離為止，和以總共量 371.5 克(4.52 莫耳)的環己烯萃取此三丙酮胺-N-氧化物四次。

b)在加入 1.01 克(4.5 毫莫耳) 的溴化銅後，加熱組合的有機液層至 $60^{\circ}C$ 和緩慢加入 49 克(0.38 莫耳)的 t-丁基過氧化氫。維持混合物的溫度在 $60^{\circ}C$ 持續總共 2.3 小時，然後冷卻此綠色懸浮液至 $25^{\circ}C$ ，接著加入 280 克的 20%亞硫

酸鈉水溶液。攪拌 1 小時後，分離山水溶液相，有機相層以水和鹽水洗滌，然後在一旋轉蒸發器上濃縮。

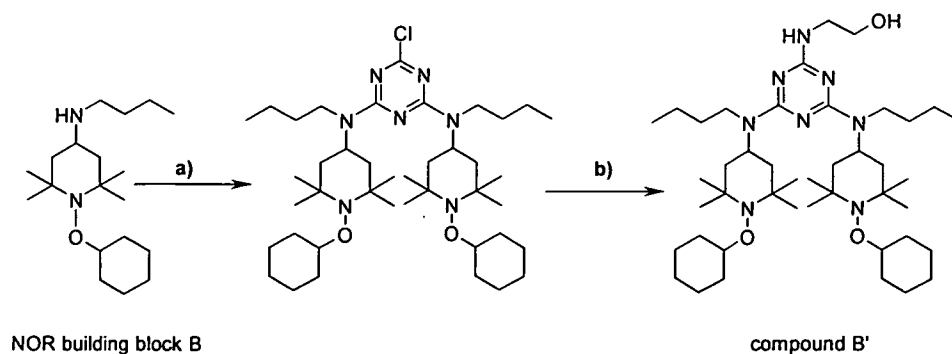
c) 殘留物溶於 1200 毫升的甲醇中，接著加入 35.8 克 (0.49 莫耳) 的丁基胺和 16.3 克的 Pd/焦碳 (10%)。所得混合物在 25°C 下攪拌 1.5 小時，然後在 50°C / 10 bar 氫的條件下氫化 1.5 小時。經由一 Hyflo 過濾混合物，和在一旋轉蒸發器上濃縮濾液。蒸餾殘留物，可得 112 克 (73%) 的黃色至淡橘色油 (bp 120°C / 0.8 mbar)。

$C_{19}H_{38}N_2O$ (310.53) 的分析：C 73.49%，H 12.33%，N 9.02%；發現值：C 73.09%，H 12.04%，N 8.93%。

1H -NMR ($CDCl_3$)， δ (ppm)：0.9 (t, 3H)，1.1–1.6 (m, 24H)，1.7 (m, 4H)，2.0 (m, 2H)，2.6 (t, 2H)，2.7 (m, 1H)，3.6 (m, 1H)。

^{13}C -NMR ($CDCl_3$)， δ (ppm)：14.04，20.58，21.17，25.05，25.97，32.81，32.84，34.60，46.74，47.22，48.20，59.76，81.69。

實例 4：由 NOR 建構嵌段 B 及氰尿鹽氯和乙醇胺反應合成化合物 B'：



a) 一溶液，含有 6.2 克 (20 毫莫耳) 的 NOR 建構嵌段 B 溶於 10 克的環己烷中，將其緩慢地在 25°C 下加至一含 1.9

克(10 毫莫耳)的氰尿醯氯懸浮於 8.4 克環己烷的攪拌懸浮液中。持續攪拌 30 分鐘，接著加入 2.7 克(20.4 毫莫耳)的 30% NaOH 水溶液。所得混合物加熱至 70°C 和攪拌直至反應完成為止。冷卻混合物至 25°C，過濾，分離出水溶液相層，和以鹽水洗滌有機相層和在一旋轉蒸發器上濃縮。

b) 加入過量的乙醇胺(4 克，65 毫莫耳)，和加熱所得溶液至 110°C。持續攪拌直至反應完成為止。冷卻混合物至 25°C，加入環己烷後分離出乙醇胺，和洗滌環己烷相層，及蒸發，可得一白色粉體。

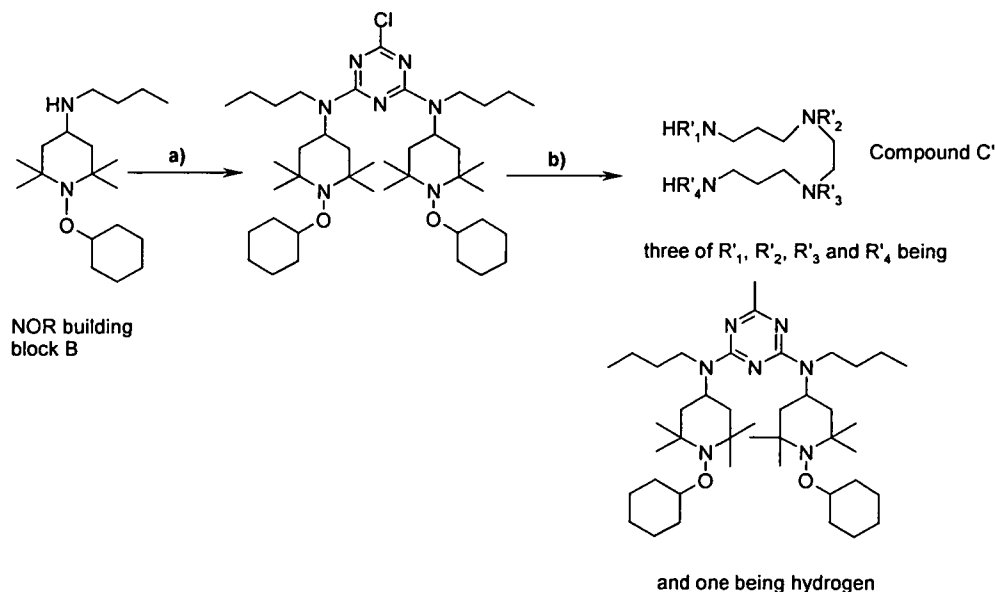
$C_{43}H_{80}N_8O_3$ (757.17) 的分析：C 68.21%，H 10.65%，N 14.80%；發現值：C 68.37%，H 10.60%，N 14.05%。

和傳統技藝物質相較，所製得的產物在單體含量及透射率方面存在有較高的品質：

化合物 B'	HPLC [面積%] ^{a)}	透射率[%] ^{b)}
習知技藝 (Tinuvin® 152; CAS-編號 150686-79-6))	53	85.5
依據實例 4 製得(反應劑 NOR 建構嵌段 B 沒有蒸餾)	42	76.4
依據實例 4 製得(反應劑 NOR 建構嵌段 B 蒸餾)	80	88.6

^{a)} 產物(單體)波峰(遲滯時間 28 分鐘)相對於總共波峰面積的比；條件：AAD-0004/2，具改良的管柱(ZORBAX Extend C-18 管柱，4.6mm x 250mm / 5 μm，AGILENT No. 770450-902；管柱在高 pH 值下存在提升的安定性)；^{b)} 425nm，10% w/v 之 m-二甲苯溶液。

實例 5：由 NOR 建構嵌段 B 及 氰尿鹽氯 和 N, N' - 雙(3-氨基丙基)乙二胺的反應合成化合物 C'：



a) 一溶液，含有 6.5 克的 NOR 建構嵌段 B 溶於 10 克的環己烷中，將其在 25°C 下緩慢的加至一含 1.9 克(10 毫莫耳)氰尿鹽氯懸浮於 10 克環己烷的攪拌懸浮液中。持續攪拌 30 分鐘，接著加入 2.7 克(20.4 毫莫耳)的 30% NaOH 水溶液。將混合物加熱至 70°C 和持續攪拌，直至反應完成為止。冷卻混合物至 25°C，過濾，分離出水溶液相和以鹽水洗滌有機相，及在一旋轉蒸發器上濃縮。

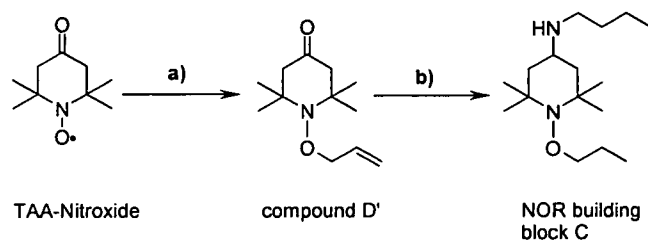
b) 一混合物，含有 6 克(8.2 毫莫耳)的前述粗產物，0.47 克(2.7 毫莫耳)的 N, N' - 雙(3-氨基丙基)乙二胺和 1.7 克 (8.5 毫莫耳)的 20% NaOH 水溶液，將其置於一玻璃加壓瓶中加熱至 125°C(17.5 小時內)。冷卻混合物至 25°C，以環己烷稀釋，和分離出水溶液相層。有機相層以鹽水洗滌和在一旋轉蒸發器上濃縮。所得粗油緩慢的加至一沸騰的甲醇中，可得一白色沈澱物。此懸浮液以一 Ultraturrax 處理，過濾和乾燥濾餅，可得白色粉體產物。

$C_{131}H_{241}N_{25}O_6$ (2262.51) 的分析：C 69.54%，H 10.74%，
N 15.48%；發現值：C 69.56%，H 10.60%，N 15.25%。

和傳統技藝物質相較，所製得的產物在透射率方面存在有較高的品質：

化合物 C'	透射率 [%] ^b		
	425nm	450nm	500nm
傳統技藝 (Flamestab® NOR 116；CAS-no. 191680-81-6)	68	75	84
依實例 5 製得	81	88	94

實例 6：由三乙酮胺 N-氧化物，以二步驟方法製備 NOR
建構嵌段 C：



a) 在一 300 毫升的不銹鋼反應鍋中，加入 5.01 克 (29.45 毫莫耳) 的三丙酮胺 N-氧化物，198 毫克 (0.9 毫莫耳) 的 $CuBr_2$ 和 286 毫克 (0.9 毫莫耳) 的 Bu_4NBr 。密封此反應鍋，及加入 38.6 克 (920 毫莫耳) 的丙烯。加熱反應物至 $70^\circ C$ (加壓至約 28 bar)。當溫度達到時，在 2.5 小時內加入 7.6 克 (58.8 毫莫耳) 的 $t-BuOOH$ (70% 水溶液)。持續攪拌反應物另 2 小時。整個反應中所測得的氣相中的氧濃度是不重要的 (<5%)，然後釋放反應鍋中的壓力，倒出反應鍋中的內容物，及以 50 毫升的二氯甲烷沖洗。反應混合物的 GLC 分析顯示約 90% 的轉化率。溶劑由此反應混合物中移除，和粗產物 (6.9 克) 以閃光層析法純化 (矽膠，己烷 / 乙

基乙酸酯 3/1)，可得 4.1 克(66%)的白色固體（熔點 50 - 51°C；沸點約 80°C / 1mbar）。

$C_{12}H_{21}NO_2$ (211.31) 的分析：C 68.21%，H 10.02%，N 6.63%；發現值：C 68.76%，H 10.15%，N 6.55%。

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$)， δ (ppm)：1.18 (s, 6H)，1.31 (s, 6H)，2.22 (d, $J = 12.8$ Hz, 2H)，2.57 (d, $J = 12.8$ Hz, 2H)，4.38 (d x t, $J = 5.6$ Hz / 1.2Hz, 2H)，5.17 (d x q, $J = 10.6$ Hz / 1.6Hz, 1H)，5.30 (d x q, $J = 17.4$ Hz / 1.6Hz, 1H)，5.88 - 5.95 (m, 1H)。

^{13}C -NMR (100MHz, $CDCl_3$)， δ (ppm)：22.4 (2 CH_3)，32.4 (2 CH_3)，53.2 (2 CH_2)，62.9 (2 CN)，78.4 (OCH_2)，116.6 (CH_2)，133.3 (CH)，207.8 (CO)。

LC/MS (m/z)：212 (MH^+)

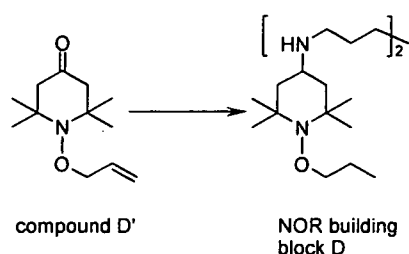
b)一混合物，含有 86.7 克(0.41 莫耳)的化合物 D'，35.2 克 (0.476 莫耳)的丁基胺和 0.8 克的 10% Pt/焦碳，在 80°C 和 50 bar 氫化過夜。過濾和蒸發揮發物，可得 104.2 克 (93.9%)的淡黃色油。

$C_{16}H_{34}N_2O$ (270.46) 的分析：C 71.06%，H 12.67%，N 10.36%；發現值：C 70.86%，H 12.54%，N 10.49%。

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$)， δ (ppm)：0.93 (q, 6H)，1.17 (s, 6H)，1.19 (s, 6H)，1.2-1.31 (m, 2H)，1.32-1.37 (m, 2H)，1.41-1.47 (m, 2H)，1.51-1.56 (m, 2H)，1.71-1.74 (m, 2H)，2.59 (t, 2H)，2.73-2.78 (m, 1H)，3.69 (t, 2H)。

$^{13}\text{C}(\text{DEPT})\text{-NMR}$ (100MHz, CDCl_3), δ (ppm): 10.95 (CH_3), 14.03 (CH_3), 20.6 (CH_2), 21.0 (CH_3), 21.8 (CH_2), 32.8 (CH_2), 33.3 (CH_3), 46.8 (CH_2), 48.2 (CH), 59.8 (C), 78.4 (CH_2)。

實例 7：以一步驟反應方法製備 NOR 建構嵌段 D：



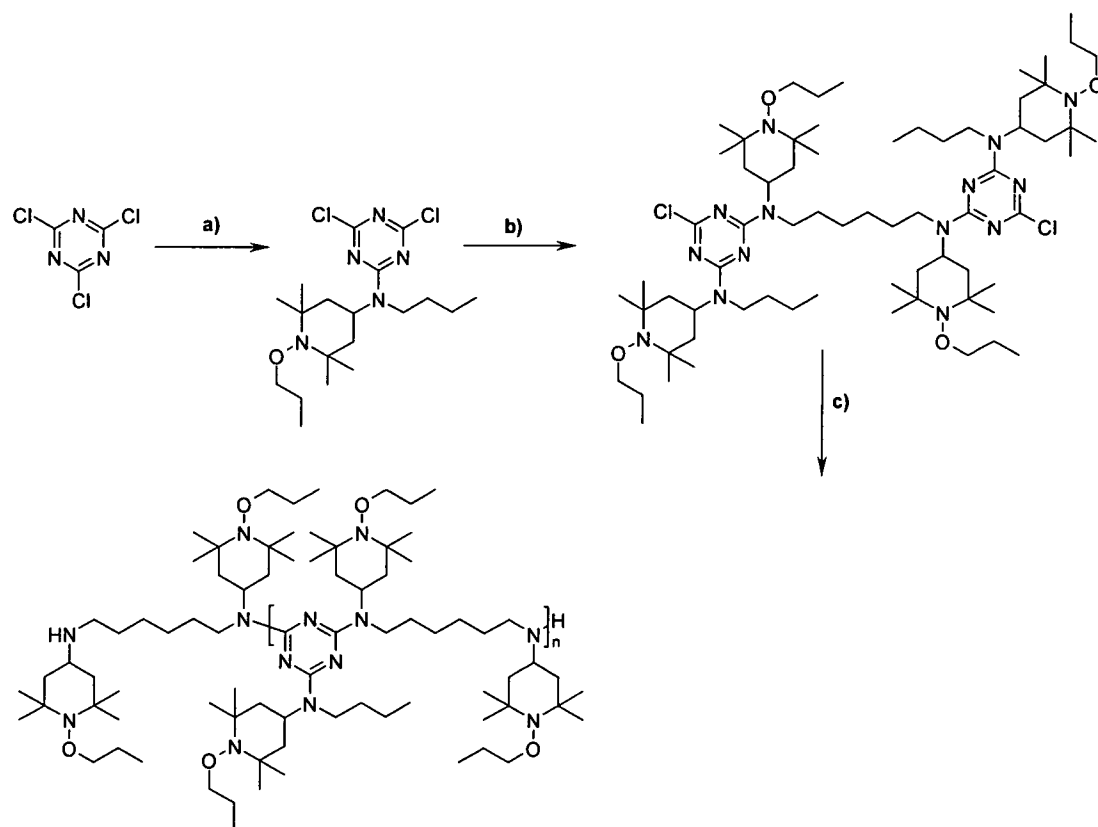
一混合物，含有 279 克 (1.32 莫耳) 的化合物 D'，71.8 克 (0.6 莫耳) 的 1,6-二胺基己烷，420 毫升的乙醇和 1.2 克 10% Pt/焦碳，在 100°C 和 50 bar 下氫化過夜。過濾反應混合物和蒸發揮發物，可得 315.5 克 (100%) 的淡橘色的黏稠油。

$\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_2$ (510.85) 的分析：C 70.54%，H 12.23%，N 10.97%；發現值：C 70.47%，H 12.39%，N 10.94%。

$^1\text{H}\text{-NMR}$ (400MHz, CDCl_3), δ (ppm): 0.95 (t, 6H), 1.15 (s, 12H), 1.18 (s, 12H), 1.20-1.26 (m, 4H), 1.34-1.36 (br m, 4H), 1.46-1.49 (m, 4H), 1.51-1.58 (m, 4H), 1.72-1.75 (m, 4H), 2.60 (t, 4H), 2.75-2.80 (m, 2H), 3.71 (t, 4H)。

$^{13}\text{C}(\text{DEPT})\text{-NMR}$ (100MHz, CDCl_3), δ (ppm): 10.95 (CH_3), 20.95 (CH_3), 21.96 (CH_2), 27.38 (CH_2), 30.57 (CH_2), 33.24 (CH_3), 46.63 (CH_2), 46.98 (CH_2), 48.14 (CH), 59.73 (C), 78.45 (CH_2)。

實例 8：氰尿醯氯和 NOR 建構嵌段 C 和 D 的反應



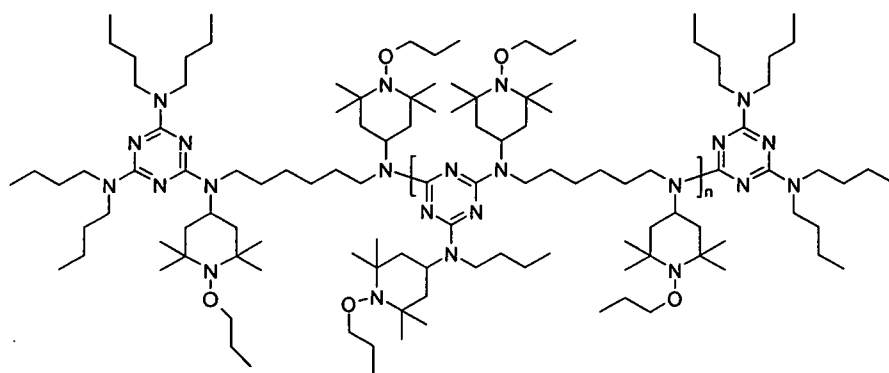
a) 於一含有 24 克 (0.13 莫耳) 氰尿醯氯懸浮於 125 毫升二甲苯的懸浮液中緩慢地在 5-10°C 下加入 35.2 克 (0.13 莫耳) 的 NOR 建構嵌段 C。讓混合物升溫至 40°C，接著加入 29 克 (0.145 莫耳) 的 NaOH (20% 水溶液)。在 40°C 下攪拌 1 小時後，取出樣品及分析。GLC 顯示 >90% 的轉化率。化學結構式由 NMR 確認。

b) 分離出水溶液相，加熱有機相至 70°C，接著緩慢加入 33.2 克 (0.065 莫耳) 的熔化 NOR 建構嵌段 D 和 33 克的水。在加入 NaOH (30% 水溶液，20 克，0.15 莫耳) 後，將混合物升溫至 80°C，且持續 1 小時。化學結構式由 NMR 確認。

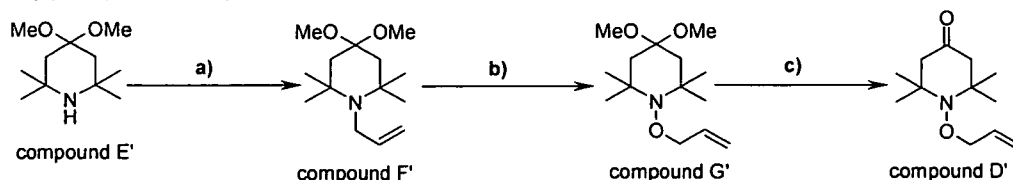
c) 分離出熱的水溶液相，冷卻有機相至 25°C 和倒入一加壓反應鍋中。在加入 66.4 克 (0.13 莫耳) 的 NOR 建構嵌段

D 和 28.6 克 (0.143 莫耳) NaOH (20% 水溶液) 後，密封反應鍋，及加熱至 175°C，且持續 4 小時。在冷卻至 25°C 後，倒出反應鍋的內容物，及分離出水溶液相 (80°C)。化學結構式可由 NMR 確認。Mn / Mw (GPC) 1700 / 3300 - 1900 / 3800。殘留 NOR 建構嵌段 D 的量約 10% (面積%)。

d) 進一步和 2-氯-4,6-雙(二丁基胺基)-s-三吡反應，可得：



實例 9：製備化合物 D'



a) 一混合物，含有 15.1 克 (75 毫莫耳) 的化合物 E' (依據 EP748849, Rhone-Poulenc 合成)，20 克 (150 毫莫耳) 的 NaOH (30% 水溶液)，1.27 克 (3.7 毫莫耳) 的 Bu₄NHSO₄ 和 18.3 克 (151.3 毫莫耳) 烯丙基溴化物，在 90°C 下攪拌 24 小時 (95% 的轉化率，由 GLC 測定)。冷卻混合物至 25°C，接著加入甲苯 (20 毫升)。分離出水溶液相，有機相層在一旋轉蒸發器上濃縮，蒸餾殘留物，可得 8.1 克 (45%) 的淡黃色油。

$C_{14}H_{27}NO_2$ (241.38) 的分析：C 69.67%，H 11.27%，N 5.80%；發現值：C 69.62%，H 10.95%，N 5.77%。

1H -NMR (300MHz, $CDCl_3$), δ (ppm): 1.10 (s, 12H), 1.72 (s, 4H), 3.18-3.21 (m, 2H), 3.19 (s, 6H), 4.94 (d x q, $J = 10.2$ Hz / 2Hz, 1H), 5.16 (d x q, $J = 17.1$ Hz / 2Hz, 1H), 5.80-5.92 (m, 1H)。

b)於一含 23 克 (95 毫莫耳) 化合物 F' 和 19.28 克 (182 毫莫耳) Na_2CO_3 溶於 200 毫升甲苯的混合物中，在溫度 - 5°C 及 40 分鐘內加入 20.48 克 (105 毫莫耳) 的 $AcOOH$ (39%之 $AcOH$ 溶液)。所得混合物在 0°C 攪拌 (6 小時；83% 的轉化率，由 GLC 測定)，然後過濾。所得濾液以 $NaOH$ 1M (3x20 毫升) 和鹽水 (3x20 毫升) 洗滌。乾燥有機相層 (Na_2SO_4)，過濾和蒸發溶劑。殘留物以矽膠 (己烷) 快速過濾，蒸溶劑後可得 15 克 (61%) 的黃色液體。

$C_{14}H_{27}NO_3$ (257.38) 的分析：C 65.33%，H 10.57%，N 5.44%；發現值：C 65.48%，H 10.80%，N 5.33%。

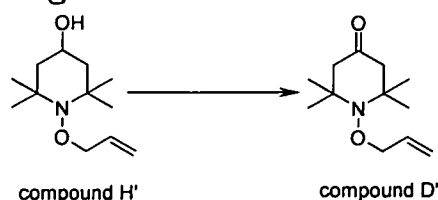
1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$), δ (ppm): 1.10 (s, 6H), 1.27 (s, 6H), 1.59 (d, $J = 13$ Hz, 2H), 1.94 (d, $J = 13$ Hz, 2H), 3.17 (s, 6H), 4.30 (d x t, $J = 5.2$ Hz / 1.6 Hz, 2H), 5.14 (d x q, $J = 10.4$ Hz / 1.6 Hz, 1H), 5.29 (d x q, $J = 17.4$ Hz / 1.6 Hz, 1H), 5.86-5.96 (m, 1H)。

c)一溶液，含有 1 克 (3.9 毫莫耳) 的化合物 G'，1 克的水和 1 滴 (巴斯德吸量管) 的 HCl (32% 水溶液) 溶於 6 毫升 THF，在 25°C 下攪拌，4 小時後 (97% 的轉化率，由 GLC 測定)，

加入 NaHCO_3 ，過濾混合物，及在一旋轉蒸發器上濃縮濾液，殘留物以己烷萃取，蒸發溶劑後可得 0.62 克 (75%) 的白色固體。

$^1\text{H-NMR}$ ：相同於實例 6a。

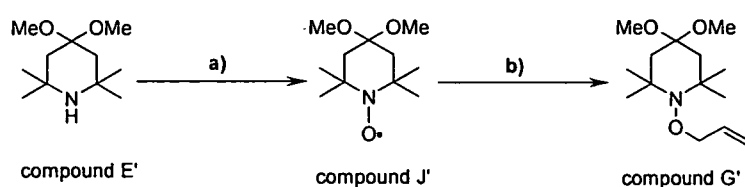
實例 10：製備化合物 D'，使用由 H. Adam 等人，於 J. Org. Chem. 61, 1467-1472 (1996) 公開之氧化方法



於一含有 5.05 克 (23.7 毫莫耳) 化合物 H' (依據 Ciba 專利 DE19907945 合成)，1.03 克 (2.7 毫莫耳) 的 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 和 9.5 克活化分子篩 (4Å) 溶於 45 毫升甲苯的混合物中，在 25°C 下緩慢的加入 10.66 克 (47.3 毫莫耳) 的 $t\text{-BuOOH}$ (40% 環己烷溶液)。在 25°C 下攪拌混合物 24 小時 (86% 的轉化率，由 GLC 測定)，然後以飽和酒石酸鈉鉀及鹽水洗滌。分離出水溶液相，乾燥有機相層 (Na_2SO_4)。蒸發溶劑後可得 3 克的淡橘色固體，加入 4, 4' -二-第三-丁基二苯基當作內標準，以 400MHz $^1\text{H-NMR}$ 分析。產率的計算是依據 $\text{NO-CH}_2\text{CH=CH}_2$ ($\delta = 4.38\text{ppm}$) 2.1 克 (42%)。

$^1\text{H-NMR}$ ：相同於實例 6a。

實例 11：製備化合物 G'



a) 於一含有 2.1 克(10 毫莫耳)的化合物 E' 和 0.16 克(0.48 毫莫耳) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶於 10 毫升水的混合物中，在溫度 5°C 下緩慢加入 2.7 克(24 毫莫耳)的 H_2O_2 (30%水溶液)。在溫度 25°C 下攪拌混合物，直至起始物質消失為止(6 小時)。加入二乙醚 (20 毫升)，及水溶液相層以 K_2CO_3 飽和，分離出水溶液相和以二乙醚洗滌。結合各個有機相層，蒸發溶劑，殘留物在一油泵上乾燥，可得 2.15 克(99%)的紅色液體。

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NO}_3$ (216.30) 的分析：C 61.08%，H 10.25%，N 6.48%；發現值：C 61.03%，H 10.08%，N 6.39%。

b) 化合物 G' 是以類似於實例 6a 的方法，由 6.35 克(29.4 毫莫耳)的化合物 J'，38.6 克(920 毫莫耳)的丙烯，0.328 克(0.9 毫莫耳) Bu_4NI 和 7.6 克(58.8 毫莫耳) $t\text{-BuOOH}$ (70%水溶液)合成製得。反應混合物的 GLC 分析顯示約 50%的轉化率。未反應的 CG43-0819 以閃光層析法分離(矽膠，己烷 / 乙基乙酸酯 8 / 2)，乾燥後的殘留物以 400MHz ^1H -NMR 分析(加入 4, 4' -二-第三-丁基二苯基當作內標準值)。產率的計算是基於 $\text{NO}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\delta = 4.30\text{ppm}$) 1.5 克(20%)。

^1H -NMR：相同於實例 9b。LC/MS (m/z)：258 (MH^+)

實例 12：以氧化 Chimassorb® 2020 的方式製備化合物 K'：

Chemical structure of compound K' is shown. It is a complex molecule featuring a central polyimide chain with multiple side chains. The side chains include a 4-tert-butyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl group (NBu₂), a 4-tert-butyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl group (NBu), and a 4-tert-butyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl group (NBu₂). The structure is labeled "compound K'".

於一含有 20 克 Chimassorb® 2020 (商品化的產物，得自 Ciba Specialty Chemicals; M_n (以 GPC 測定): 2819 克/莫耳，約 3.5 meq NH/g; CAS-no. 192268-64-7) 和 35.5 克 (336.5 毫莫耳) 的 Na_2CO_3 溶於 40 毫升的 CH_2Cl_2 混合物，在溫度 -5°C 下緩慢加入 26.6 克 (136.5 毫莫耳) 的 AcOOH (39% AcOH 溶液)。持續攪拌此混合物，同時緩慢加入總共量 90 毫升的水。然後在溫度 20°C 下攪拌混合物過夜，及分離出水溶液相層。水溶液相層以 CH_2Cl_2 萃取，及結合各個有機液層，及以 NaOH 和鹽水洗滌，乾燥 (MgSO_4) 和蒸發溶劑，可得 18 克的紅色粉體。

分析：發現有 C 65.17%，H 10.00%，N 16.84%，O 6.64%。

實例 13：從化合物 K'，經 t-BuOOH 由丙烯減除氫製備化合物 L'：

Chemical structure of compound L' is shown. It is a complex molecule featuring a central poly(1,3,5-triazine) core. The core consists of a repeating unit $[-N=N-N=N-N=N-]$ with a subscript n . The triazine rings are substituted with various groups: NBu_2 groups, NBu groups, and NBu_2 groups. The structure also includes several N -allyloxymethyl groups and N -allyloxymethyl groups attached to the triazine rings. The overall structure is symmetrical and highly branched.

在一反應鍋中加入 2.23 克的化合物 K' (約 3.3meq NO₂/g), 0.081 克 (0.22 毫莫耳) 的 Bu₄NI 和 10 毫升的氯苯。

密封此反應鍋，接著加入 19.3 克(458.6 毫莫耳)的丙烯。然後加熱此系統至 70°C (約 22bar)，之後以泵緩慢將 2.85 克 (22.1 毫莫耳)的 t-BuOOH (70%水溶液)緩慢加入，時間為 2 小時。維持反應混合物的溫度在 70°C 又另 30 分鐘，然後冷卻至 25°C (約 10bar)。釋放壓力，及倒出反應鍋中的混合物，在一旋轉蒸發器上移除揮發性物質和乾燥殘留物，可得化合物 L'，其為一黃色粉體。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3), δ (ppm, 只有 NO- CH_2CHCH_2):
4.3 (br s)。

【圖式簡單說明】

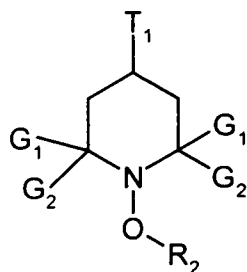
無

【主要元件符號說明】

無

十、申請專利範圍：

1. 一種製備式(100)立體位阻胺醚的方法



(100)

其中

G_1 和 G_2 分別是 C_1-C_4 烷基；

R_2 是 C_3-C_{18} 烷基或 C_5-C_{12} 環烷基；

T_1 是羥基， $-NT_2T_3$ ， $-OT_{22}$ ， T_{20} 或一式(102)基團；

T_2 是氫， C_5-C_{12} 環烷基或 R_{42} ；或 T_2 是經 C_1-C_{18} 烷氧基、芳基、羥基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ 或 $-O-CO-R_{42}$ 取代的 R_{42} ；

T_3 是氫， C_5-C_{12} 環烷基， R_{42} ，芳基， $-Q-NHT_2$ 或 $-Q-NT_2T_{21}$ ；或 T_3 是經 C_1-C_{18} 烷氧基、芳基、羥基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ 或 $-O-CO-R_{42}$ 取代的 R_{42} ；或 T_3 是經 C_1-C_{18} 烷氧基、芳基、羥基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ ， $-O-CO-R_{42}$ 或鹵素取代的芳基；

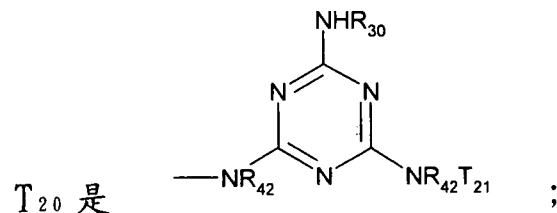
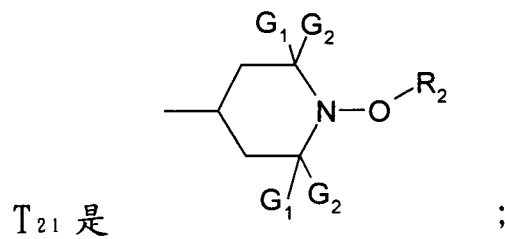
或 T_2 和 T_3 一起形成 C_4-C_{11} 伸烷基或經 C_1-C_{18} 烷氧基、芳基、羥基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ 或 $-O-CO-R_{42}$ 取代的 C_4-C_{11} 伸烷基；

但其前提是 T_2 和 T_3 不是苯甲基；

R_{42} 是 C_1-C_{18} 烷基；

Q 是 C_2-C_{18} 伸烷基， C_5-C_{12} 伸環烷基或伸苯基；

T_{22} 是 $-(CO)-(C_1-C_{16} \text{伸烷基})_0 \text{ 或 } 1-(CO)-O-T_{21}$ ；



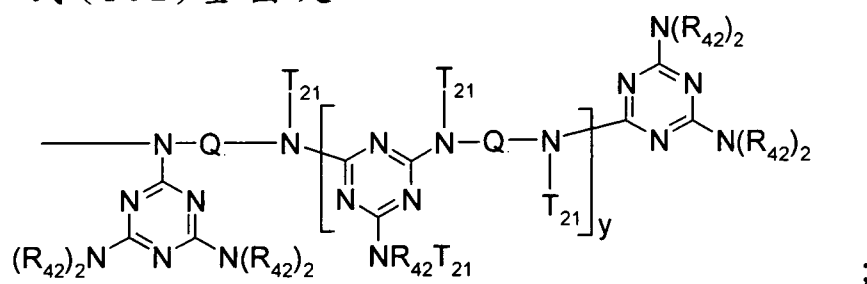
R_{30} 是 R_{42} 或 R_{42} (經 羥 基 取 代 的) ; 或 R_{30} 是 $-(CH_2)_n-NT_{23}-(CH_2)_p-NT_{23}-(CH_2)_n-NHT_{23}$, 其中一個 T_{23} 取代基



n 是 1 至 4 ;

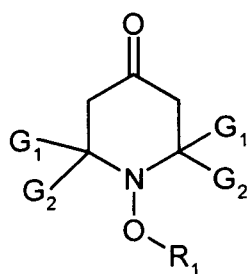
p 是 1 至 3 ;

式 (102) 基 團 是



y 是 2 至 20 ;

其 包 括 在 氫 及 一 觸 媒 存 在 下, 以 單 一 反 應 步 驟 轉 化 式 (101) 化 合 物 為 式 (100) 化 合 物 (其 中 T_1 是 羥 基 或 $-NT_2T_3$)



(101)

其中

R_1 是 C_3-C_{18} 烯基或 C_5-C_{12} 環烯基，

對於製得其中 $T_1 = -NT_2T_3$ 的化合物，此轉化是在一式 HNT_2T_{30} 的胺存在下進行；

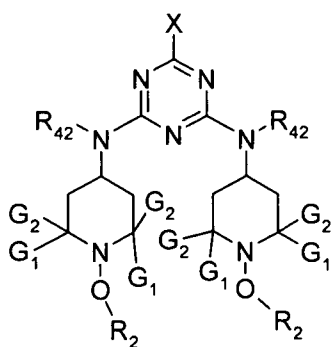
T_{30} 是氫， C_5-C_{12} 環烷基， R_{42} ，芳基或 $-Q-NHT_2$ ；或 T_{30} 是經 C_1-C_{18} 烷氧基、芳基、羥基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ 或 $-O-CO-R_{42}$ 取代的 R_{42} ；或 T_{30} 是經 C_1-C_{18} 烷氧基、芳基、羥基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ 、 $-O-CO-R_{42}$ 或鹵素取代的芳基；

或 T_2 和 T_{30} 一起形成 C_4-C_{11} 伸烷基或經 C_1-C_{18} 烷氧基、芳基、羥基、羧基、 $-CO-O-R_{42}$ 或 $-O-CO-R_{42}$ 取代的 C_4-C_{11} 伸烷基；

但其前提是 T_{30} 不是苯甲基；

及對於製得其中 $T_1 = -OT_{22}$ 的式(100)化合物，讓一式(100)化合物(其中 $T_1 =$ 羥基)和一 $HOOC-(C_1-C_{16}$ 伸烷基)₀ 或 $i-COOH$ 或其鹵化物或其甲基酯反應；

對於製得式(100)化合物(其中 $T_1 = T_{20}$ ，和 $R_{30} = R_{42}$ 或 R_{42} (經羥基取代的))，讓一式(100)化合物(其中 $T_1 = -NT_2T_3$ ， $T_2 = H$ ， $T_3 = R_{42}$)和一氰尿酸鹵化物反應，製得一式(103)化合物，接著和 $R_{42}NH_2$ 或羥基-取代的 $R_{42}NH_2$ 反應；



(103)

其中

X 是鹵素；

對於製備其中 $T_1 = T_{20}$ 和 $R_{30} = -(\text{CH}_2)_n-\text{NT}_{23}-(\text{CH}_2)_p-\text{NT}_{23}-(\text{CH}_2)_n-\text{NHT}_{23}$ 的式(100)化合物，

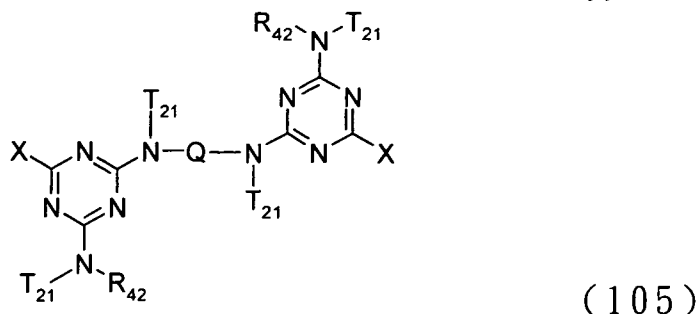
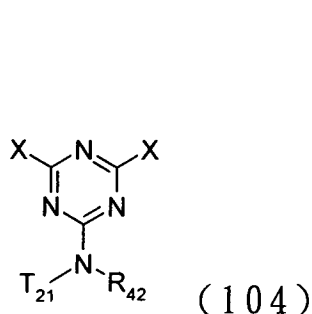
讓一式(103)化合物和 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_p-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 反應；及

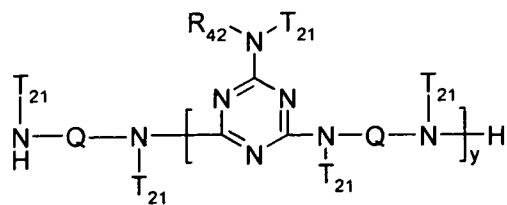
對於製備其中 $T_1 =$ 式(102)基團的式(100)化合物，讓一式(100)化合物(其中 $T_1 = -\text{NT}_2\text{T}_3$ ， $T_2 = \text{H}$ ， $T_3 = \text{R}_{42}$)和氰尿酸鹵化物反應，製得一式(104)化合物，

接著和一式(100)(其中 $T_1 = -\text{NT}_2\text{T}_3$ ， $T_2 = \text{H}$ ， $T_3 = -\text{Q}-\text{NHT}_{21}$)反應，得到一式(105)化合物，

接著和一式(100)化合物(其中 $T_1 = -\text{NT}_2\text{T}_3$ ， $T_2 = \text{H}$ ， $T_3 = -\text{Q}-\text{NHT}_{21}$)反應，得到一式(106)化合物，

接著和一化合物 2-X-4,6-雙((R_{42})₂ 胺基)-s-三吡反應





(106)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒是 Ru，Pt 或 Pd/焦碳或雷尼鎳。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該轉化反應是在溫度 35 - 120°C 和氫氣壓力 6 - 100 bar 間進行。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該溫度是 45 - 110°C 和該氫氣壓力是 8 - 60 bar。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中

R₂ 是 C₃-C₁₀ 烷基或 C₅-C₇ 環烷基；

T₂ 是氫；

T₃ 是 R₄₂，-Q-NHT₂ 或 -Q-NT₂T₂₁；

R₄₂ 是 C₁-C₈ 烷基；

Q 是 C₂-C₈ 伸烷基；

T₂₂ 是 -(CO)-C₄-C₁₀ 伸烷基 -(CO)-O-T₂₁；

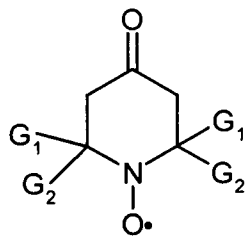
n 是 2 至 4；

y 是 2 至 10

R₁ 是 C₃-C₁₀ 烯基或 C₅-C₇ 環烯基，及

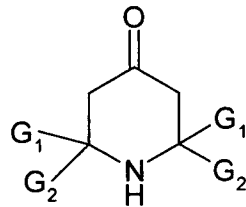
X 是氯，溴或碘。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中式(101)化合物是得自一式(200)化合物和一 C₃-C₁₈ 鏈烯或 C₅-C₁₂ 環烯的反應



(200)。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該式(200)化合物是得自式(201)化合物的氧化

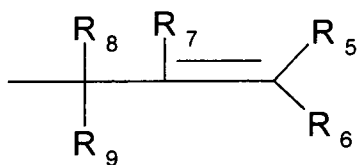


(201)。

8. 如申請專利範圍第 1，6 或 7 項中任一項之方法，包括轉化式(201)化合物為式(100)化合物，其中沒有單離出中間產物。

9. 如申請專利範圍第 1 或 6 項之方法，包括轉化式(200)化合物為式(100)化合物，其中沒有單離出中間產物。

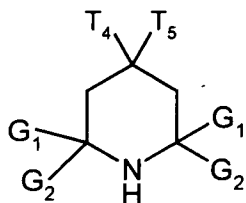
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中式(101)化合物 (R_1 是一下式基團



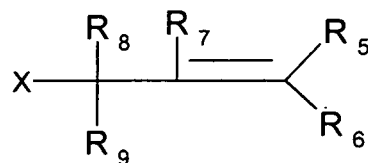
其中

R_5 ， R_6 ， R_7 ， R_8 和 R_9 (彼此互不相關的) 是 H， C_1 - C_8 烷基， C_2 - C_8 烯基；和 R_7 和 R_8 一起也可形成一化學鍵)

是得自式(202)化合物和式(203)化合物的反應，



(202)

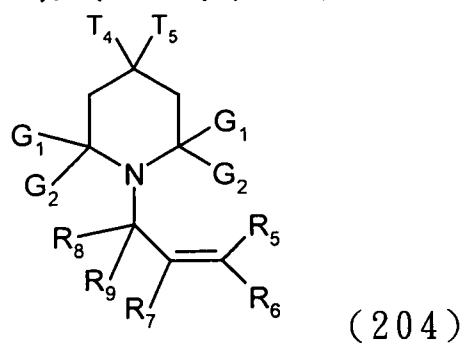


(203)

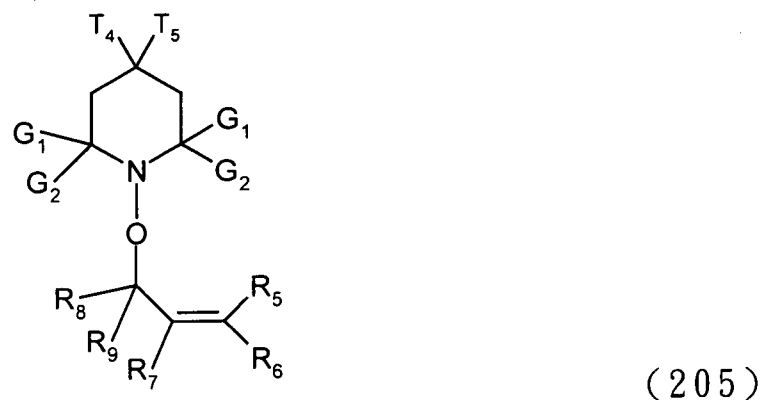
其中 T_4 和 T_5 分別是 C_1-C_{18} 烷氧基；或 T_4 是羥基和 T_5 是氫；

X 是鹵素；

製得一式(204)化合物；



在氧、過氧化物、過錳酸鹽或氯酸鹽的存在下氧化式(204)化合物，得到式(205)化合物；及



去乙酰化式(205)化合物(其中 T_4 和 T_5 互不相關地分別是 C_1-C_{18} 烷氧基)或氧化式(205)化合物(其中 T_4 = 羥基和 T_5 = 氫)。

十一、圖式：

無