

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5060122号  
(P5060122)

(45) 発行日 平成24年10月31日(2012.10.31)

(24) 登録日 平成24年8月10日(2012.8.10)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C07D 215/38</b>	<b>(2006.01)</b>	C 07 D 215/38	C S P
<b>C07D 215/40</b>	<b>(2006.01)</b>	C 07 D 215/40	
<b>C10M 133/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C 10 M 133/12	
<b>C10M 133/40</b>	<b>(2006.01)</b>	C 10 M 133/40	
<b>C07D 319/18</b>	<b>(2006.01)</b>	C 07 D 319/18	

請求項の数 27 外国語出願 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2006-343423 (P2006-343423)

(22) 出願日

平成18年12月20日 (2006.12.20)

(65) 公開番号

特開2007-169282 (P2007-169282A)

(43) 公開日

平成19年7月5日 (2007.7.5)

審査請求日

平成21年12月17日 (2009.12.17)

(31) 優先権主張番号

11/316258

(32) 優先日

平成17年12月21日 (2005.12.21)

(33) 優先権主張国

米国(US)

(73) 特許権者 598037547

シェブロン・オロナイト・カンパニー・エルエルシー

アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94  
583、サン・ラモン、ボリンジャー・キヤニオン・ロード 6001

(74) 代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

(72) 発明者 リチャード・イー・チャーベック  
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94  
931、コタチ、サイプレス・アベニュー  
8962

最終頁に続く

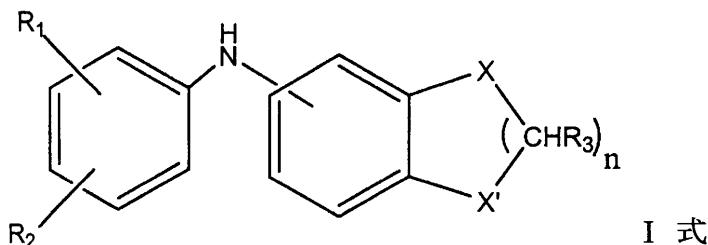
(54) 【発明の名称】ベンゾ [b] ペルヒドロ複素環アリールアミンおよび潤滑油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 I 式に従う化合物：

【化 1】



10

[式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は各々独立に、水素、炭素原子数1～20のアルキル、-OR、-SRおよび-NRR'（ただし、RおよびR'は独立に水素または炭素原子数1～6のアルキルである）からなる群より選ばれるか、あるいはR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が互いに隣接している場合には一緒に、各々炭素原子数1～20の一又は二個のアルキル基で任意に置換されていてもよい五乃至六員の脂肪族環又は芳香環を形成していてもよく、

R<sub>3</sub>はそれぞれ、水素または炭素原子数1～6のアルキルであり、

XおよびX'は独立に、-CHR<sub>4</sub>-、酸素、硫黄またはNR<sub>5</sub>（ただし、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>

20

は独立に水素または炭素原子数 1 ~ 6 のアルキルである)から選ばれるが、X および X' のうちの少なくとも一方は N R<sub>5</sub> であり、X または X' のうちの少なくとも一方は架橋窒素原子に対してオルト又はパラ位に位置するヘテロ原子であり、また X または X' が窒素含有基であるときには、R<sub>1</sub> または R<sub>2</sub> はヒドロキシルではなく、更に X または X' のうちの一方が - C H R<sub>4</sub> - であるときには、他的一方は酸素ではない、そして n は、1 または 2 の整数である]。

## 【請求項 2】

X が - C H R<sub>4</sub> - であり、そして X' が N R<sub>5</sub> である請求項 1 に記載の化合物。

## 【請求項 3】

n が 2 である請求項 2 に記載の化合物。

10

## 【請求項 4】

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> および R<sub>5</sub> が各々水素である請求項 3 に記載の化合物。

## 【請求項 5】

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> が各々独立に、水素および炭素原子数 1 ~ 20 のアルキルからなる群より選ばれるか、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> が互いに隣接している場合には一緒に、各々炭素原子数 1 ~ 20 の 1 又は 2 個のアルキル基で任意に置換されてもよい五乃至六員の脂肪族環又は芳香環を形成している請求項 2 に記載の化合物。

## 【請求項 6】

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> が各々独立に、水素および炭素原子数 1 ~ 20 のアルキルからなる群より選ばれる請求項 5 に記載の化合物。

20

## 【請求項 7】

X および X' のうちの一方が硫黄である請求項 1 に記載の化合物。

## 【請求項 8】

X および X' のうちの一方が酸素である請求項 1 に記載の化合物。

## 【請求項 9】

R<sub>3</sub> が水素である請求項 1 に記載の化合物。

## 【請求項 10】

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> が互いに隣接していて、一緒に、各々炭素原子数 1 ~ 20 の一又は二個のアルキル基で任意に置換されてもよい五乃至六員の芳香環を形成している請求項 1 に記載の化合物。

30

## 【請求項 11】

R<sub>1</sub> が水素であり、そして R<sub>2</sub> が、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル、- O R、- S R および - N R R' (ただし、R および R' は独立に水素または炭素原子数 1 ~ 6 のアルキルである) からなる群より選ばれる請求項 1 に記載の化合物。

## 【請求項 12】

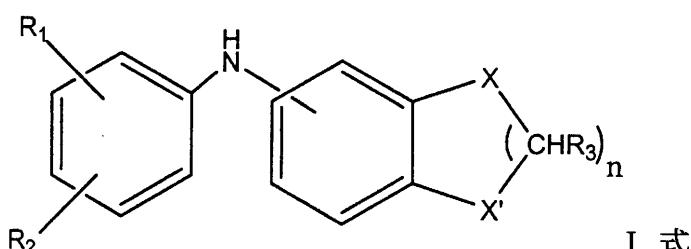
R<sub>2</sub> が - N R R' (ただし、R および R' は炭素原子数 1 ~ 6 のアルキルである) である請求項 11 に記載の化合物。

## 【請求項 13】

主要量の潤滑粘度の油、および下記 I 式に従う化合物を含む潤滑油組成物：

## 【化 2】

40



[式中、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は各々独立に、水素、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル、- O R、-

50

S R および - N R R' (ただし、R および R' は独立に水素または炭素原子数 1 ~ 6 のアルキルである) からなる群より選ばれるか、あるいは R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> が互いに隣接している場合には一緒に、各々炭素原子数 1 ~ 20 の一又は二個のアルキル基で任意に置換されていてもよい五乃至六員の脂肪族環又は芳香環を形成していてもよく、

R<sub>3</sub> はそれぞれ、水素または炭素原子数 1 ~ 6 のアルキルであり、

X および X' は独立に、- C H R<sub>4</sub> - 、酸素、硫黄または N R<sub>5</sub> (ただし、R<sub>4</sub> および R<sub>5</sub> は独立に水素または炭素原子数 1 ~ 6 のアルキルである) から選ばれるが、X または X' のうちの少なくとも一方は架橋窒素原子に対してオルト又はパラ位に位置するヘテロ原子であり、また X または X' が窒素含有基であるときには、R<sub>1</sub> または R<sub>2</sub> はヒドロキシルではなく、更に X または X' のうちの一方が - C H R<sub>4</sub> - であるときには、他の一方は酸素ではない、そして

n は、1 または 2 の整数である】。

【請求項 14】

X および X' のうちの少なくとも一方が、N R<sub>5</sub> および酸素から選ばれる請求項 13 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 15】

X および X' のうちの少なくとも一方が N R<sub>5</sub> である請求項 14 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 16】

X が - C H R<sub>4</sub> - であり、そして X' が N R<sub>5</sub> である請求項 15 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 17】

n が 2 である請求項 16 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 18】

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> および R<sub>5</sub> が各々水素である請求項 17 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 19】

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> が各々独立に、水素、および炭素原子数 1 ~ 20 のアルキルからなる群より選ばれるか、あるいは R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> が互いに隣接している場合には一緒に、各々炭素原子数 1 ~ 20 の一又は二個のアルキル基で任意に置換されていてもよい五乃至六員の脂肪族環又は芳香環を形成している請求項 17 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 20】

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> が各々独立に、水素および炭素原子数 1 ~ 20 のアルキルからなる群より選ばれる請求項 19 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 21】

X および X' のうちの少なくとも一方が硫黄である請求項 13 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 22】

X および X' が独立に、酸素、硫黄または N R<sub>5</sub> (ただし、R<sub>5</sub> は水素または炭素原子数 1 ~ 6 のアルキルである) から選ばれる請求項 13 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 23】

X および X' が酸素である請求項 22 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 24】

R<sub>3</sub> が水素である請求項 13 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 25】

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> が互いに隣接して一緒に、各々炭素原子数 1 ~ 20 の 1 又は 2 個のアルキル基で任意に置換されていてもよい五乃至六員の芳香環を形成している請求項 13 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 26】

R<sub>1</sub> が水素であり、そして R<sub>2</sub> が、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル、- O R、- S R および - N R R' (ただし、R および R' は独立に水素または炭素原子数 1 ~ 6 のアルキルである) からなる群より選ばれる請求項 13 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 27】

10

20

30

40

50

R<sub>2</sub>が - N R R' (ただし、RおよびR'は炭素原子数1～6のアルキルである)である請求項1～3に記載の潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

ベンゾ[b]ペルヒドロ複素環アリールアミン化合物は、機能液の酸化を軽減するのに有用であることが判明した。従って、本発明は、置換及び非置換ベンゾ[b]ペルヒドロ複素環アリールアミン化合物、およびそれを含む潤滑油組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ジアリールアミン酸化防止剤は公知であり、各種機械装置に使用される多数の製品の熱酸化安定性および/または光誘起分解を改善するために広く使用されていて、例えば、二、三の例を挙げると潤滑剤、油圧作動液、金属加工油剤、燃料または高分子の性能特性を改善することができる。

【0003】

一般に、これらのジアリールアミンはアルキル化されている、例えば、ジフェニルアミンのアルキル化の改良方法が開示されている特許文献1、および安定剤としてアルキル化ジフェニルアミンが開示されている特許文献2を参照されたい。アルカリール置換ジフェニルアミン及びフェニルナフチルアミン(例、-メチルスチリル-ジフェニルアミン)は、例えば特許文献3、4及び5に開示されている。置換パラフェニレンジアミンも、鉄触媒による酸化反応が起こりうる潤滑剤のための酸化防止剤として特許文献6に開示されている。

【0004】

さらに、アルキル置換1,2-ジヒドロキノリンおよびその重合体は酸化防止剤として用いられることが特許文献7に開示されている。一方、特許文献8には、アルキル置換1,2-ジヒドロキノリンとジアリールアミンとの反応生成物が開示されている。テトラヒドロキノンおよび置換テトラヒドロキノンも酸化防止剤として、例えば特許文献9、10、11及び12に開示されている。同様に、デカヒドロキノリンおよび置換デカヒドロキノリンも酸化防止剤として用いらることが、特許文献13及び14に開示されている。

【0005】

【特許文献1】米国特許第2943112号明細書

【特許文献2】米国特許第3655559号明細書

【特許文献3】米国特許第3533992号明細書

【特許文献4】米国特許第3452056号明細書

【特許文献5】米国特許第3660290号明細書

【特許文献6】米国特許第5232614号明細書

【特許文献7】米国特許第3910918号明細書

【特許文献8】米国特許第5310491号明細書

【特許文献9】米国特許第2794020号明細書

【特許文献10】米国特許第3362929号明細書

【特許文献11】米国特許第4692258号明細書

【特許文献12】米国特許第4965006号明細書

【特許文献13】米国特許第2998468号明細書

【特許文献14】米国特許第4069195号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

酸化抑制の改善を要求するもっと厳しい作動条件や新規な用途を満たすために、酸化を軽減する新規な化合物の絶え間ない開発が最大の関心事となっている。本発明の化合物は、有機塩基で非常に優れた性能を示し、よって絶え間ない要求を満足させることができる

10

20

30

40

50

。

## 【課題を解決するための手段】

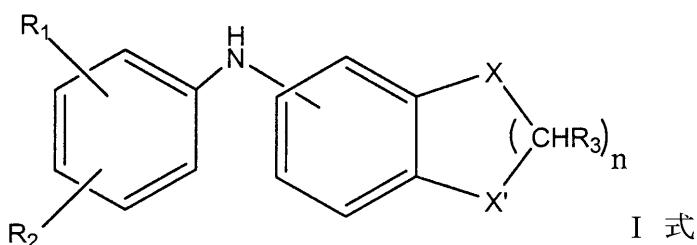
## 【0007】

本発明は一部では、酸化防止剤、耐オゾン剤、熱安定剤および紫外線安定剤として有用な化合物に関するものであり、この化合物は油溶性であるから、特に潤滑油組成物に酸化防止剤として使用するのに適している。従って、本発明は、下記I式に従う化合物を開示する：

## 【0008】

## 【化1】

10



## 【0009】

20

式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は各々独立に、水素、炭素原子数1～20のアルキル、-OR、-SRおよび-NRR'（ただし、RおよびR'は独立に水素または炭素原子数1～6のアルキルである）からなる群より選ばれるか、あるいはR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は互いに隣接している場合には一緒に、各々炭素原子数1～20の1又は2個のアルキル基で任意に置換されていてもよい五乃至六員の脂肪族環又は芳香環を形成していて、

各R<sub>3</sub>は、水素または炭素原子数1～6のアルキルであり、

XおよびX'は独立に、-CHR<sub>4</sub>-、酸素、硫黄またはNR<sub>5</sub>（ただし、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は独立に水素または炭素原子数1～6のアルキルである）から選ばれるが、XまたはX'のうちの少なくとも一方は架橋窒素原子に対してオルト又はパラ位に位置するヘテロ原子であり、またXもしくはX'が窒素であるときにはR<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>はヒドロキシルではなく、更にXまたはX'のうちの一方が-CHR<sub>4</sub>-であるときには、他の一方は酸素ではない、そして

nは、1もしくは2の整数である。

## 【0010】

ベンゾ[b]ペルヒドロ複素環は、一又は二個のヘテロ原子を含むことができ、好ましくは少なくとも一個の窒素又は酸素原子を含み、特に好ましくは窒素であり、従ってこの態様では、XまたはX'のうちの少なくとも一方は酸素またはNR<sub>5</sub>であり、特に好ましくは-NH-である。単一窒素ベンゾ[b]ペルヒドロ複素環は、複素環は非置換であるがアリール環は任意に置換されていることに特徴があると言え、従ってR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は各々独立に、水素、炭素原子数1～20のアルキル、-OR、-SRおよび-NRR'（ただし、RおよびR'は独立に水素または炭素原子数1～6のアルキルである）からなる群より選ばれるか、あるいはR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は互いに隣接している場合には一緒に、各々炭素原子数1～20の1又は2個のアルキル基で任意に置換されていてもよい五乃至六員の脂肪族環又は芳香環を形成していて、そしてより好ましくは、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は各々独立に水素および炭素原子数1～20のアルキルからなる群より選ばれる。

## 【0011】

また別の態様では、XおよびX'は独立に、酸素、硫黄またはNR<sub>5</sub>（ただし、R<sub>5</sub>は水素または炭素原子数1～6のアルキルである）から選ばれる。従って、XおよびX'は両方とも酸素であっても、あるいは例えば窒素であってもよい。

## 【0012】

30

40

50

I式の化合物において、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はその間の原子と一緒に、脂肪族環または芳香環を形成することができる。よって、化合物の一態様では、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が互いに隣接している場合には一緒に、各々炭素原子数1～20の一又は二個のアルキル基で任意に置換されていてもよい五乃至六員の芳香環を形成している。別の態様の特徴は、例えば、R<sub>1</sub>が水素であり、そしてR<sub>2</sub>が、炭素原子数1～20のアルキル、-OR、-SRおよび-NRR'（ただし、RおよびR'は独立に水素または炭素原子数1～6のアルキルである）からなる群より選ばれ、好ましくは第三級アミンであることがある。

#### 【0013】

本発明の別の態様では、主要量の潤滑粘度の油および上に記載したI式の化合物を含む潤滑油組成物に関する。

10

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

本発明は一部では、安定剤として特に有用なアリール-アミノ架橋ベンゾ[b]ペルヒドロ複素環化合物に関する。この化合物は、酸化防止剤、耐オゾン剤、熱安定剤および紫外線安定剤として役に立つことができ、そしてこの化合物は油溶性であるから、特に潤滑油組成物に酸化防止剤として使用するのに適している。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0015】

ラジカルが介在する酸化を抑制することは、有機基質における最も重要な反応のうちの一つであり、ゴムや高分子、潤滑油では普通に利用されている、すなわち、これらの化学製品は自動酸化工程によって酸化損傷を受けるからである。炭化水素の酸化は、開始、生長および停止からなる三段工程である。酸化分解およびその反応メカニズムは、特定の炭化水素、温度、作動条件、金属などの触媒等に依存していて、その詳細はモーティア、R.M.(Mortier R.M.)、外著、「潤滑剤の使用の化学と技術(Chemistry and Technology of Lubricants Initiation)」、第4章、VCHパブリッシャーズ(VCH Publishers, Inc.)、1992年に見ることができ、その内容も全て参考内容として本明細書の記載とする。潤滑油の使用は、炭化水素分子での酸素または窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)の反応を含んでいる。一般に、炭化水素プロトンの引抜きによって反応が始まる。この結果、過酸化水素(ROOH)およびアルキルラジカル(R·)やペルオキシラジカル(ROO·)などのラジカルの形成が起こりうる。生長段階では、ヒドロペルオキシドがそれ自体で、もしくは金属イオンなど触媒の存在下で分解して、アルコキシラジカル(RO·)やペルオキシラジカルになりうる。これらのラジカルは炭化水素と反応して、様々な追加ラジカル、およびアルコールやアルデヒド、ケトン、カルボン酸などの反応性酸素含有化合物が生成し、これらは再度さらに重合したり、あるいは連鎖生長反応を続ける。ラジカルの自己停止もしくは酸化防止剤との反応の結果として停止が起こる。

20

#### 【0016】

最高約120の温度での炭化水素の非触媒酸化は主として、アルキル-ヒドロペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、アルコール、ケトン、並びにジヒドロペルオキシドの開裂の結果生じる生成物、例えばジケトン、ケト-アルデヒドおよびヒドロキシケトン等をもたらす。もっと高い温度(120より上)では、反応速度が増してヒドロペルオキシドの開裂がより重要な役割を果たす。さらに、高温では一次酸化相で生成した二官能性酸化生成物の重縮合の結果として、バルク媒体の粘度が増す。これら高分子量中間体の更なる重縮合及び重合反応の結果、もはや炭化水素に溶解しないでワニス状堆積物やスラッジを形成する生成物が生じる。

30

#### 【0017】

自動酸化はラジカル連鎖反応であるので、従って開始及び/又は生長段階で抑制することができる。ジアルキルジフェニルアミンやN-フェニル-α-ナフチルアミンなどのジアリールアミンによる一般的な酸化抑制は、ラジカル掃去も含んでいる。アミンのNH基から水素がペルオキシドラジカルに転移した結果として、ジアリールアミノラジカルの生成が起こり、これが共鳴安定化してそれにより新しい鎖が生成するのを防ぐ。二次的なペ

40

50

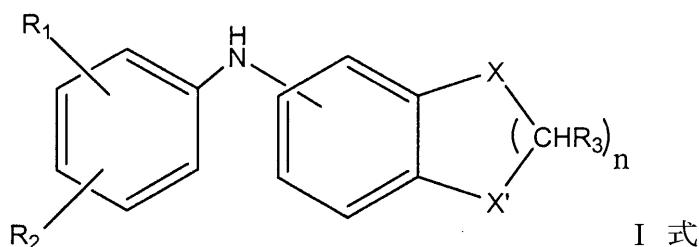
ルオキシラジカルまたはヒドロペルオキシドはジアリールアミノラジカルと反応して、二トロキシラジカルが生成し、これも非常に有力な防止剤となる。多大な要求が多く機能液に突きつけられていたが、代わって新規な防止剤の開発にその重点が移っている。

【0018】

本発明は一部では、安定剤として特に有用なアリール-アミノ架橋ベンゾ[b]ペルヒドロ複素環化合物に関する。この化合物は、酸化防止剤、耐オゾン剤、熱安定剤および紫外線安定剤として有用で、そしてこの化合物は油溶性であるから、特に潤滑油組成物に酸化防止剤として使用するのに適している。開示するのは、特に好適な下記I式に従う共鳴安定化した防止剤化合物である：

【0019】

【化2】



10

20

【0020】

式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は各々独立に、水素、炭素原子数1～20のアルキル、-OR、-SRおよび-NRR'（ただし、RおよびR'は独立に水素または炭素原子数1～6のアルキルである）からなる群より選ばれるか、あるいはR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は互いに隣接している場合には一緒に、五乃至六員の脂肪族環および五乃至六員の芳香環から選ばれる五乃至六員環を形成していて、この環は非置換であっても、あるいは各々炭素原子数1～20の1又は2個のアルキル基で置換されていてもよく；一もしくは二個のR<sub>3</sub>は、水素または炭素原子数1～6のアルキルであり；XおよびX'は独立に、-CHR<sub>4</sub>-、酸素、硫黄またはNR<sub>5</sub>（ただし、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は独立に水素または炭素原子数1～6のアルキルである）から選ばれるが、XまたはX'のうちの少なくとも一方は架橋窒素原子に対してオルト又はパラ位に位置するヘテロ原子であり、またXまたはX'のうちの一方が-CHR<sub>4</sub>-であるときにはもう一方は酸素ではなく、更にXまたはX'が窒素であるときには、R<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>はヒドロキシルではなく；そしてnは、1もしくは2の整数である。窒素は特に好ましいヘテロ原子であって、酸素より好ましく、またこれらは両方とも硫黄より好ましい。環の置換基によって共鳴安定化の向上が達成され、従って特に好ましい基は電子供与基であり、架橋窒素原子に対してオルト及びパラ位に位置する場合にはより一層達成され、それによってこのアミノラジカルが安定化する。従って、本発明の一態様では、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>のうちの少なくとも一方が-OR、-SRまたは-NRR'、好ましくは-NRR'である。別の態様では、アリール基に単一の置換基だけがあり、よってR<sub>1</sub>は水素で、R<sub>2</sub>は-OR、-SRまたは-NRR'から選ばれ、好ましくは-NRR'である（ただし、RおよびR'は上に定義した通りであり、更に好ましくはRは炭素原子数1～6のアルキルである）。

【0021】

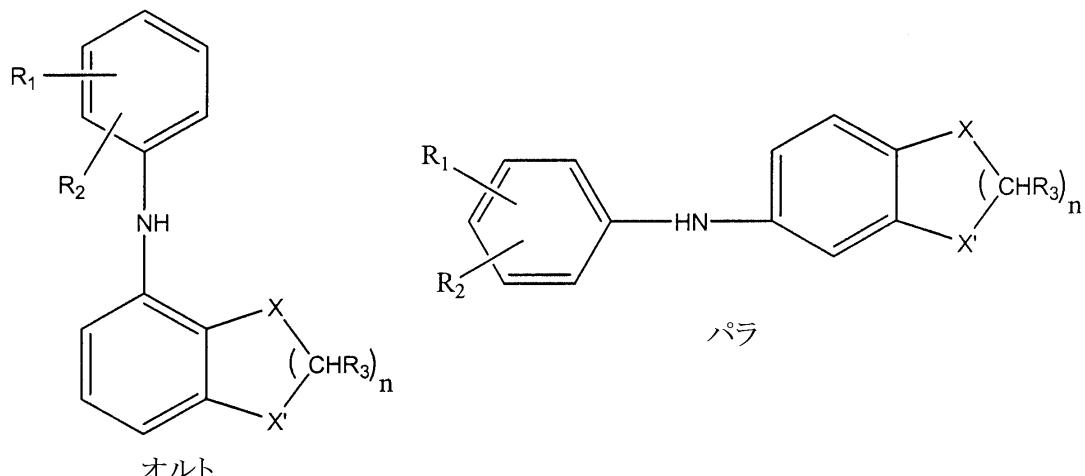
一例として、Xがヘテロ原子であるように選ばれる場合に、架橋窒素原子に対してオルト及びパラ位のXの配置を下記に表す。

【0022】

30

40

## 【化3】



10

## 【0023】

オルト及びパラ位の要求は、X'が好ましい態様である - C H R<sub>4</sub> - であるときに最も強くなる。さらに、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、水素以外であるなら、少なくとも一方が架橋窒素原子に対してオルト又はパラ位にあるように位置することが好ましい。

20

## 【0024】

好ましい一態様では、R<sub>1</sub>は水素であり、そしてR<sub>2</sub>は、炭素原子数1～20のアルキル、-OR、-SRおよび-NRR'（ただし、RおよびR'は独立に水素または炭素原子数1～6のアルキルである）からなる群より選ばれ、また上記において好ましいのは、Rが炭素原子数1～6のアルキルの場合である。上記において好ましくは、R<sub>2</sub>は架橋窒素原子に対してオルト又はパラ位に位置する。アルキル鎖は得られた化合物の油溶性の向上を示すから、よって化合物が潤滑油組成物に用いられるなら、炭素原子数3～18の直鎖又は分枝鎖アルキルが特に好ましい。窒素及び酸素複素環は好ましい性状を示すから、よってXまたはX'のうちの少なくとも一方は窒素又は酸素原子を含むことが好ましく、特に好ましくは窒素であり、更に好ましくは単一窒素原子の複素環である。

30

## 【0025】

別の好ましい態様では、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は各々独立に、炭素原子数1～20のアルキル、-OR、-SRおよび-NRR'（ただし、Rは炭素原子数1～6のアルキルであり、そしてR'は水素または炭素原子数1～6のアルキルである）からなる群より選ばれる。別の態様では、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が隣接する炭素原子に位置する場合には、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は一緒に、非置換であっても、あるいは各々炭素原子数1～20の一又は二個のアルキル基、好ましくは炭素原子数3～18のアルキルで置換されていてもよい、五乃至六員の脂肪族環又は芳香環を形成することができる。好ましくは、XまたはX'のうちの少なくとも一方は窒素又は酸素原子を含み、特に好ましくは窒素であり、更に好ましくは単一窒素原子の複素環である。

40

## 【0026】

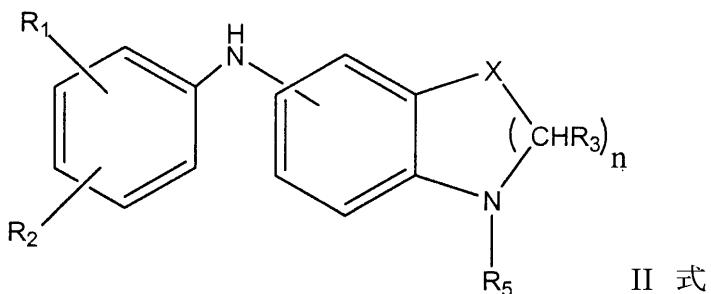
I式において特に好ましい化合物は、XおよびX'のうちの少なくとも一方が窒素または酸素から選ばれる場合であり、更に好ましくはXおよびX'のうちの少なくとも一方が窒素の場合である。これらの窒素含有ベンゾ[b]ペルヒドロ複素環化合物を、更にII式によって示す。

## 【0027】

従って、特に好ましい化合物は下記II式により表される：

## 【0028】

## 【化4】



10

## 【0029】

式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、 $X$  および  $n$  は前に定義した通りである、ただし、複素環窒素は架橋窒素原子に対してオルト又はパラ位に位置し、また  $X$  が  $-CHR_4-$  であるときには  $R_1$  および  $R_2$  はヒドロキシルではない。上述したように、アルキル置換基は油溶性を改善するために用いられていて、化合物中に二個以上のヘテロ原子があるときに特に有用である。化合物がアルキル基を含む場合には、アルキル基は  $R_1$  または  $R_2$  に関する定義であることが好ましい。よって好ましくは、 $R_1$  および  $R_2$  のうちの少なくとも一方は、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル、 $-OR$ 、 $-SR$  および  $-NRR'$ （ただし、 $R$  は炭素原子数 1 ~ 6 のアルキルであり、そして  $R'$  は上に定義した通りである）である。さらに、 $R_1$  および  $R_2$  が互いに隣接して、各々炭素原子数 1 ~ 20 の 1 又は 2 個のアルキル基で置換された五乃至六員の脂肪族環又は芳香環を形成するときには、 $R_1$  および  $R_2$  に応じて溶解度が増大しうる。更に好ましいのは、各  $R_3$  および  $R_4$ （含まれる場合）が全て水素である場合である。

20

## 【0030】

特に好ましいII式の化合物は、 $n$  が 2 である化合物である。更に好ましいのはテトラヒドロ - キノリンであり、従って  $X$  は  $-CHR_4-$  であり、架橋環窒素は 6 又は 8 位に結合している。

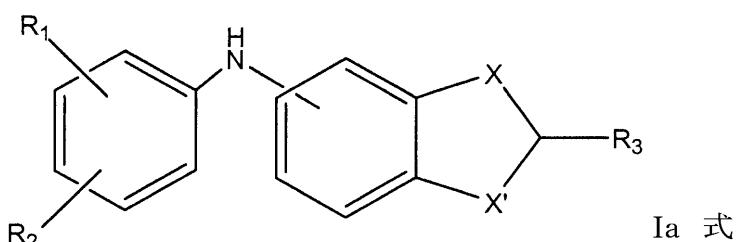
## 【0031】

I式において、 $n = 1$  であるとき、上記の化合物は下記 Ia 式で表すことができる：

30

## 【0032】

## 【化5】



40

## 【0033】

式中、 $R_1$  および  $R_2$  は各々独立に、水素、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル、 $-OR$ 、 $-SR$  および  $-NRR'$ （ただし、 $R$  および  $R'$  は独立に水素または炭素原子数 1 ~ 6 のアルキルである）からなる群より選ばれるか、あるいは  $R_1$  および  $R_2$  は互いに隣接している場合には一緒に、非置換であっても、あるいは各々炭素原子数 1 ~ 6 の 1 又は 2 個のアルキル基で置換されていてもよい五乃至六員の脂肪族環又は芳香環を形成していて； $R_3$  は、水素または炭素原子数 1 ~ 6 のアルキルであり； $X$  は、酸素、硫黄、 $-NH-$  または  $-N(alk)-$ （ただし、 $alk$  は炭素原子数 1 ~ 6 のアルキルである）であるが、 $X$  へ

50

テロ原子は架橋窒素原子に対してオルト又はパラ位に位置し；X'は、-CH<sub>2</sub>-、酸素、硫黄またはNR<sub>5</sub>（ただし、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は独立に水素または炭素原子数1～6のアルキルである）から選ばれるが、Xが酸素であるときにはX'は酸素、硫黄またはNR<sub>5</sub>である。特に好適なベンゾ[b]ペルヒドロ複素環部としては、次のような置換及び非置換のものが挙げられる：2,3-ジヒドロ-インドール、2,3-ジヒドロ-ベンゾ[b]チオフェン、アルキル及びジアルキル置換ジヒドロ-ベンゾイミダゾールを含む2,3-ジヒドロ-ベンゾイミダゾール、2,3-ジヒドロ-ベンゾオキサゾール、2,3-ジヒドロ-ベンゾチアゾール、ベンゾ[1,3]ジチオール、ベンゾ[1,3]オキサチオール、およびベンゾ[1,3]ジオキソール。

## 【0034】

10

I式において、n=2であるとき、特に有用な複素環は、次の群からなる置換及び非置換複素環から選ばれる：1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、1,2,3,4-テトラヒドロキノキサリン、3,4-ジヒドロ-2H-ベンゾ[1,4]チアジン、3,4-ジヒドロ-2H-ベンゾ[1,4]オキサジン、チオクロマン、2,3-ジヒドロ-ベンゾ[1,4]ジチイン、2,3-ジヒドロ-ベンゾ[1,4]オキサチイン、2,3-ジヒドロ-ベンゾ[1,4]ジオキシン、およびクロマン。

## 【0035】

特に好適な本発明の化合物を以下に例示する、従って本発明の別の態様は次のような化合物に関する：フェニル-(1,2,3,4-テトラヒドロ-キノリン-6-イル)-アミン、N-(4-t-ブチルフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-8-アミン、N-2-ナフチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-6-アミン、N-2-ナフチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-8-アミン、N-(4-t-ブチルフェニル)-2,3-ジヒドロ-1-ベンゾフラン-5-アミン、N'-(2,3-ジヒドロ-1-ベンゾフラン-5-イル)-N,N-ジエチルベンゼン-1,4-ジアミン、N-(4-t-ブチルフェニル)-2,3-ジヒドロ-1,4-ベンゾジオキシン-6-アミン、N-(4-ブチルフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-8-アミン。

20

## 【0036】

I式の化合物は、潤滑粘度の油と一緒にI式の化合物を含む潤滑油組成物に用いたときに特に有用である。

30

## 【0037】

本発明の潤滑油組成物は、主要量の潤滑粘度の基油を含んでいる。基油は、本明細書で使用するとき、単一の製造者により同一の仕様に（供給源や製造者の所在地とは無関係に）製造され、同じ製造者の仕様を満たし、そして独特の処方、製造物確認番号またはその両方によって識別される潤滑油成分である、基材油または基材油のブレンドと定義される。蒸留、溶剤精製、水素処理、オリゴマー化、エステル化および再精製を含むが、それらに限定されない各種の異なる方法を使用して基材油を製造することができる。再精製基材油には、製造、汚染もしくは以前の使用によって混入した物質が実質的に含まれない。本発明の基油は、任意の天然または合成の潤滑基油留分であってよく、特には、動粘度が摂氏100度( )で約5センチストークス(cSt)乃至約20cSt、好ましくは約7cSt乃至約16cSt、より好ましくは約9cSt乃至約15cStのものである。炭化水素合成油としては例えば、エチレンの重合から製造された油、すなわちポリアルファオレフィン又はPAO、あるいはフィッシャー・トロプショ法などの一酸化炭素ガスと水素ガスを用いる炭化水素合成法により製造された油を挙げることができる。好ましい基油は、重質留分を含む場合でもその量が僅かである、例えば約100粘度が20cSt又はそれ以上の潤滑油留分を殆ど含むことのない油である。

40

## 【0038】

基油は、天然の潤滑油、合成の潤滑油またはそれらの混合物から誘導することができる。好適な基油としては、合成ろうおよび粗ろうの異性化により得られた基材油、並びに粗原料の芳香族及び極性成分を（溶剤抽出というよりはむしろ）水素化分解して生成した水

50

素化分解基材油を挙げることができる。好適な基油としては、A P I 公報 1509、第14版、補遺I、1998年12月に規定されている全A P I分類I、II、III、IV及びVに含まれるものが挙げられる。第1表に、I、II及びIII種基油の飽和度レベルおよび粘度指数を列挙する。IV種基油はポリアルルファオレフィン(PAO)である。V種基油には、I、II、III又はIV種に含まれなかったその他全ての基油が含まれる。II、III及びIV種基油が本発明に使用するのに好ましいが、これらの好ましい基油は、I、II、III、IV及びV種基材油又は基油を一種以上組み合わせることにより製造することができる。

## 【0039】

第 1 表  
I、II及びIII種基材油の飽和度、硫黄及び粘度指数

10

種類	飽和度(A S T M D 2 0 0 7 に規定) 硫黄(A S T M D 2 2 7 0 に規定)	粘度指数(A S T M D 4 2 9 4、 A S T M D 4 2 9 7 又は A S T M D 3 1 2 0 に規定)
I	飽和度90%未満及び/又は 硫黄0.03%より上	80以上、120未満
II	飽和度90%以上及び 硫黄0.03%以下	80以上、120未満
III	飽和度90%以上及び 硫黄0.03%以下	120以上

20

## 【0040】

天然の潤滑油としては、動物油、植物油(例えば、ナタネ油、ヒマシ油およびラード油)、石油、鉱油、および石炭または頁岩から誘導された油を挙げることができる。

## 【0041】

合成油としては、炭化水素油およびハロ置換炭化水素油、例えば重合及び共重合オレフィン、アルキルベンゼン、ポリフェニル、アルキル化ジフェニルエーテル、アルキル化ジフェニルスルフィド、並びにそれらの誘導体、それらの類似物および同族体等を挙げることができる。また、合成潤滑油としては、アルキレンオキシド重合体、真の共重合体、共重合体、および末端ヒドロキシル基がエステル化、エーテル化等によって変性したそれらの誘導体も挙げることができる。合成潤滑油の別の好適な部類には、ジカルボン酸と各種アルコールのエステルが含まれる。また、合成油として使用できるエステルとしては、C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>のモノカルボン酸とポリオールおよびポリオールエーテルとから製造されたものも挙げられる。トリアルキルリン酸エステル油、例えばトリ-n-ブチルホスフェートおよびトリ-イソ-ブチルホスフェートで例示されるものも、基油として使用するのに適している。

30

## 【0042】

ケイ素系の油(例えば、ポリアルキル、ポリアリール、ポリアルコキシ又はポリアリールオキシ-シロキサン油及びシリケート油)は、合成潤滑油の別の有用な部類を構成する。その他の合成潤滑油としては、リン含有酸の液体エステル、高分子量テトラヒドロフラン、およびポリアルルファオレフィン等が挙げられる。

40

## 【0043】

基油は、未精製、精製、再精製の油、またはそれらの混合物から誘導してもよい。未精製油は、天然原料または合成原料(例えば、石炭、頁岩またはタール・サンド・ビチュメン)から直接、それ以上の精製や処理無しに得られる。未精製油の例としては、レトルト操作により直接得られた頁岩油、蒸留により直接得られた石油、またはエステル化法により直接得られたエステル油が挙げられ、次いで各々それ以上の処理無しに使用することができる。精製油は、一以上の性状を改善するために一以上の精製工程で処理されている

50

ことを除いては、未精製油と同じである。好適な精製技術としては、蒸留、水素化分解、水素化処理、脱ろう、溶剤抽出、酸又は塩基抽出、ろ過、およびパーコレートが挙げられ、それらは全て当該分野の熟練者には知られている。再精製油は、使用済の油を精製油を得るために用いたのと同様の方法で処理することにより得られる。これらの再精製油は、再生又は再処理油としても知られていて、しばしば使用された添加剤や油分解生成物の除去を目的とする技術により更に処理される。

#### 【0044】

ろうの水素異性化から誘導された基油も、単独で、あるいは前記天然及び／又は合成基油と組み合わせて使用することができる。そのようなろう異性体油は、天然又は合成ろうまたはそれらの混合物を水素異性化触媒上で水素異性化することにより製造される。

10

#### 【0045】

本発明の潤滑油には主要量の基油を使用することが好ましい。主要量の基油とは、本明細書で定義するとき、40質量%又はそれ以上を占める。好ましい量の基油は、約40質量%乃至約97質量%のII、III及びIV種基油のうちの少なくとも一種からなり、あるいは好ましくは、約50質量%より多く約97質量%までのII、III及びIV種基油のうちの少なくとも一種、あるいはより好ましくは、約60質量%乃至約97質量%のII、III及びIV種基油のうちの少なくとも一種からなる。(質量%は、本明細書で使用するとき、特に明記しない限り潤滑油の質量%を意味する。)本発明のより好ましい態様は、潤滑油の約85質量%乃至約95質量%を占める量の基油を含むことができる。

#### 【0046】

20

潤滑油組成物における本発明のベンゾ[b]ペルヒドロ複素環化合物の量は、潤滑粘度の基油に比べて少量であろう。一般には潤滑油組成物の全質量に基づき約0.01乃至10質量%、好ましくは約0.1乃至約2.0質量%、より好ましくは約0.3乃至約1.8質量%、そして更に好ましくは約0.5乃至約1.5質量%の量である。

#### 【0047】

以下の添加剤成分は、本発明の潤滑油添加剤と組み合わせて好ましく用いることができる成分の例である。これら添加剤の例は、本発明を説明するために記されるのであって本発明を限定しようとするものではない。

#### 【0048】

(A) 無灰分散剤：アルケニルコハク酸イミド、エチレンカーボネートなど他の有機化合物で変性したアルケニルコハク酸イミド、ポリコハク酸イミド、およびホウ酸で変性したアルケニルコハク酸イミド、アルケニルコハク酸エステル。

30

#### 【0049】

##### (B) 酸化防止剤：

1) フェノール型(フェノール系)酸化防止剤：4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、4,4'-ビス(2-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-(メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール))、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ノニルフェノール)、2,2'-イソブチリデンビス(4,6-ジメチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシリルフェノール)、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2,4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-(N,N'-ジメチルアミノ-p-クレゾール)、2,6-ジ-t-4-(N,N'-ジメチルアミノメチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルベンジル)-スルフィド、およびビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)。

40

#### 【0050】

2) その他の型：金属ジチオカルバメート(例えば、亜鉛ジチオカルバメート)、およ

50

びメチレンビス(ジブチルジチオカルバメート)。

【0051】

(C) さび止め添加剤(さび止め剤) :

1) 非イオン性ポリオキシエチレン界面活性剤: ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトルモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビトルモノオレエート、およびポリエチレングリコールモノオレエート。

【0052】

2) その他の化合物: ステアリン酸およびその他の脂肪酸、ジカルボン酸、金属石鹼、脂肪酸アミン塩、重質スルホン酸の金属塩、多価アルコールの部分カルボン酸エステル、およびリン酸エステル。

【0053】

(D) 抗乳化剤: アルキルフェノールと酸化エチレンの付加物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、およびポリオキシエチレンソルビタンエステル。

【0054】

(E) 極圧剤(E P 剤): 硫化油、硫化ジフェニル、メチルトリクロロステアレート、塩素化ナフタレン、ヨウ化ベンジル、フルオロアルキルポリシロキサン、およびナフテン酸鉛。

【0055】

(F) 摩擦緩和剤: 脂肪アルコール、脂肪酸、アミン、ホウ酸化エステル、およびその他のエステル。

【0056】

(G) 多機能添加剤: 硫化オキシモリブデンジチオカルバメート、硫化オキシモリブデンオルガノリンジチオエート、オキシモリブデンモノグリセリド、オキシモリブデンジエチレートアミド、アミン-モリブデン錯化合物、および硫黄含有モリブデン錯化合物。

【0057】

(H) 粘度指数向上剤: ポリメタクリレート型重合体、エチレン-プロピレン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、水和スチレン-イソブレン共重合体、ポリイソブチレン、および分散型粘度指数向上剤。

【0058】

(I) 流動点降下剤: ポリメチルメタクリレート。

【0059】

(K) 消泡剤: アルキルメタクリレート重合体、およびジメチルシリコーン重合体。

【0060】

(L) 摩耗防止剤: ジアルキルジチオリン酸亜鉛(Zn-DTP、第一級アルキル型及び第二級アルキル型)。

【0061】

[一般的合成法]

本発明のベンゾ[b]ペルヒドロ複素環アリールアミンは、以下の一般的方法及び操作により製造することができる。代表的な又は好ましい工程条件(例えば、反応温度、時間、反応体のモル比、溶媒、圧力等)を記す場合に、特に断わらない限り、別の工程条件も使用できると理解すべきである。最適な反応条件は使用する特定の反応体又は溶媒で変わりうるが、そのような条件は当該分野の熟練者により日常的の最適化方法で決定することができる。

【0062】

また、当該分野の熟練者であれば、以下の合成方法を実施しながらある一定の官能基を遮蔽または保護する必要があることも認識するであろう。そのような場合に、保護基は、望ましくない反応から官能基を保護したり、あるいはその望ましくない反応を他の官能基

10

20

30

40

50

でもしくは所望の化学転換を行うのに使用される試薬で遮蔽するように働く。特定の官能基のための適正な保護基の選択は、当該分野の熟練者には容易で明白なことである。各種の保護基およびその導入と除去については、例えば T . W . グリーン(T.W.Greene)及び P . G . M . ワツ(P.G.M.Wuts)著、「有機合成の保護基(Protective Groups in Organic Synthesis)」、第二版、ウィリー(Wiley)、ニューヨーク、1991年およびその引用文献に記載されている。

## 【0063】

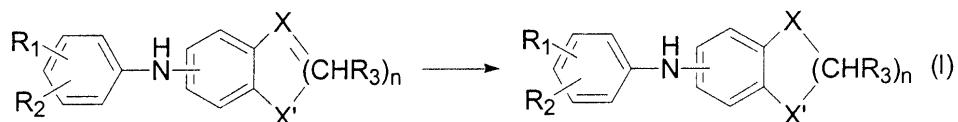
## [合成]

本発明のベンゾ [ b ] ペルヒドロ複素環アリールアミンは、下記スキーム ( I ) に示すように、ベンゾ [ b ] 複素環アリールアミンを還元することにより製造される。

10

## 【0064】

## 【化6】



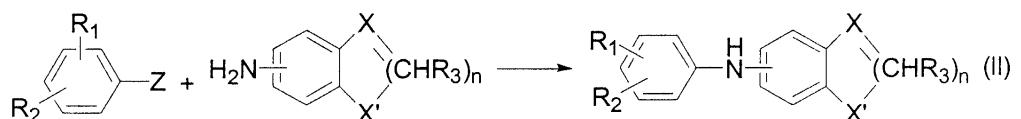
## 【0065】

20

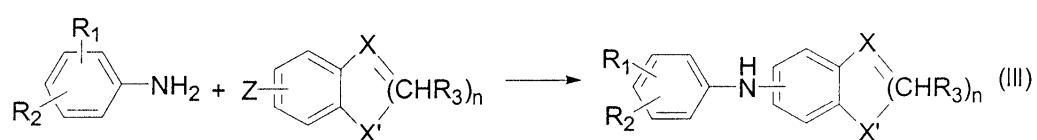
ベンゾ [ b ] 複素環アリールアミンは、(II) 及び (III) で表される反応スキームにより製造することができる。

## 【0066】

## 【化7】



30



## 【0067】

なお、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、n、X および X' は前に定義した通りであり、そして Z は -O H、-NH<sub>2</sub>、Cl、Br または I である。

## 【0068】

(II) 及び (III) に示したカップリング反応は、ジフェニルアミンの合成として当該分野では知られている。これらのカップリング法は、ベンゾ [ b ] 複素環アリールアミンの合成に適用できる。アニリノキノリンの合成のため特に注目すべきカップリング反応は、ブー・ホイ(Buu-Hoi)、ロイヤー(Royer)及びヒューバート・ハバート(Hubert-Habart)著、ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサエティ(J. Chem. Soc.)、1956年、p. 2048 - 2051、およびオカダ(Okada)、スズキ(Suzuki)、ヒロセ(Hirose)、トダ(Toda)及びオザワ(Ozawa)著、ケミカル・コミュニケーションズ(Chem. Commun.)、2001年、p. 2492 - 2493 に記載されている。ブッフヴァルト(Buchwald)及びハートヴィヒ(Hartwig)は、ベンゾ [ b ] 複素環アリールアミンの合成に適用できる芳香族アミンと芳香族ハライドとのパラジウム触媒によるカップリングを開発した(ヴォルフ(Wolfe)、ヴァガウ(Wagaw)、マルコー(Marcoux)及びブッフヴァルト(Buchwald)著、アカウンツ・

40

50

オブ・ケミカル・リサーチ(Acc. Chem. Res.)、1998年、p. 805 - 818 及びその引用文献、およびJ. C. ピーターズ(J.C.Peters)、S. B. ハーキンス(S.B.Harkins)、S. D. ブラウン(S.D.Brown)及びM. DW. デイ(M.DW.Day)著、イノルガニック・ケミストリ(Inorg. Chem.)、2001年、第40号、p. 5083 - 5091)。銅触媒法は、ペイチル(Patil)、ケルカー(Kelkar)、ナビ(Nabi)及びショーダリ(Chaudhari)著、ケミカル・コミュニケーションズ、2003年、p. 2460 - 2461に記載されている。

### 【0069】

ベンゾ[b]複素環アリールアミンをベンゾ[b]ペルヒドロ複素環アリールアミンに還元するには幾つかの方法がある。用いることができる方法は、還元に敏感な如何なる官能基も保護されるならば、キノリンをテトラヒドロキノリンに還元する方法と同じ方法である。ライランダー(Rylander)著、「有機合成の触媒水素化(Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis)」、1979年、p. 213 - 230、アカデミック・プレス(Academic Press)に、キノリンについて記載されているような水素化を利用することができる。キノリンのテトラヒドロキノリンへの水素化並びに他の還元法は、ハドリッキィ(Hudlicky)著、「有機化学の還元(Reactions in Organic Chemistry)」、第二版、1996年、p. 72 - 74、アメリカン・ケミカル・ソサエティ(American Chemical Society)に記載されている。国際公開第WO92/05173号パンフレットの実施例2では、6-アミノキノリンを酸化白金触媒で水素化して6-アミノテトラヒドロキノリンとしている。水素化ホウ素ナトリウム-ニッケル塩化物を用いたキノリンのテトラヒドロキノリンへの還元は、ノセ(Nose)及びクドウ(Kudo)著、ケミカル・アンド・ファーマスティカル・ブレチン(Chem. Pharm. Bull.), 1984年、第32号、p. 2421 - 2425に記載されている。酸性媒体中で水素化ホウ素ナトリウムを用いたキノリンのテトラヒドロキノリンへの還元は、グリブル(Gribble)及びヒールド(Heald)著、シンセシス(Synthesis), 1975年、p. 650 - 652に記載されている。

### 【実施例】

### 【0070】

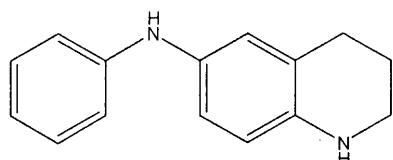
本発明について下記の実施例により更に説明するが、これら実施例は本発明の範囲を限定するものとみなすべきではない。下記の限定しない製造および実施例では本発明の更なる理解を得ることができる。特に反対に断わらない限り、温度および温度範囲は全て摂氏度系を意味し、「周囲温度」又は「室温」は約20乃至25℃を意味する。「パーセント又は%」は質量%を意味し、「モル」はグラムモルを意味する。「当量」は、その実施例で一定モルまたは一定質量又は容量で記す前後の反応体のモル数に対して、モル数で等しい試薬の量を意味する。プロトン磁気共鳴スペクトル(p.m.r.又はn.m.r.)が記されている場合には、300MHzで測定したものであり、シグナルは一重項(s)、幅広一重項(b s)、二重項(d)、2つの二重項(d d)、三重項(t)、2つの三重項(d t)、四重項(q)および多重項(m)に帰属され、そしてc p sはサイクル毎秒を意味する。

### 【0071】

[実施例1] フェニル-(1,2,3,4-テトラヒドロ-キノリン-6-イル)-アミンの製造

### 【0072】

### 【化8】



10

20

30

40

50

## 【0073】

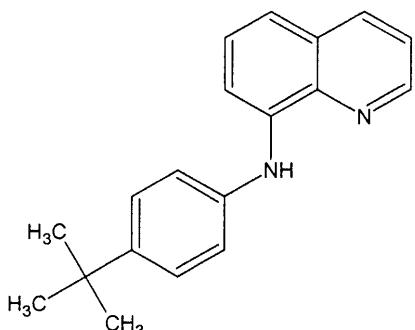
6 - アニリノキノリン（ブー・ホイ、ロイヤー及びヒューバート・ハバート著、ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサエティ、1956年、p. 2048 - 2051に記載のようにして製造した）20.4グラムの酸化白金(IV) 1.3グラムを含む酢酸400mL溶液を、パール低圧水素化器にて30psiで4.2時間水素化した。溶液をろ過し、そしてろ液を6N水酸化ナトリウム水溶液で中和した。水性相をジクロロメタンで3回抽出した。混合ジクロロメタン層を6N水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後、食塩水で洗浄した。ジクロロメタン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、そして減圧下で濃縮して暗色残留物20.4グラムが生じた。暗色残留物を95%エタノールから再結晶させて、所望の生成物15.2グラムが灰色固体として生成した。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.2 (m, 2H)、6.8 (m, 4H)、6.45 (d, 1H)、5.35 (bs, 1H)、3.4 (bs, 1H)、3.25 (t, 2H)、2.75 (t, 2H)、1.95 (p, 2H)。

## 【0074】

[実施例2] A工程：N-(4-t-ブチルフェニル)キノリン-8-アミンの製造

## 【0075】

## 【化9】



10

20

## 【0076】

磁気攪拌器、還流冷却器および窒素導入口を備えたフラスコに、8-アミノキノリン(14.4グラム、0.10モル)、4-t-ブチルプロベンゼン(21.3グラム、0.10モル)、トリス(ジベンジリデンアセトン)二白金(0)(1.8グラム、0.002モル)、rac-2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル(2.5グラム、0.004モル)、ナトリウムt-ブトキシド(19.4グラム、0.20モル)、および無水トルエン(150mL)を加えた。フラスコの内容物を4日間還流し、室温まで冷却し、そしてシリカゲルのパッドでろ過した。次に、シリカゲルパッドをジクロロメタン(240mL)で溶離した。混合有機層を減圧下で濃縮して暗青色固体が生じた。固体をシリカゲルのクロマトグラフに掛けてヘキサン/酢酸エチル(20:1)で溶離して、所望の生成物23グラムを黄色固体として得た。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 8.8 (m, 1H)、8.2 (bs, 1H)、8.1 (d, 1H)、7.1 - 7.5 (m, 9H)、1.35 (s, 9H)。

30

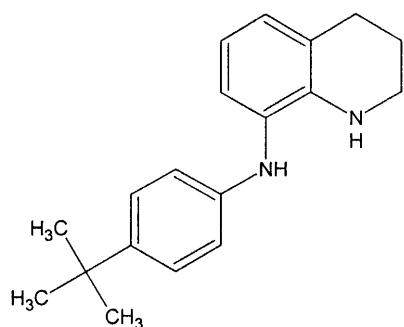
40

## 【0077】

B工程：N-(4-t-ブチルフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-8-アミンの製造

## 【0078】

## 【化10】



10

## 【0079】

A工程のN-(4-*t*-ブチルフェニル)キノリン-8-アミン2.46グラムの酸化白金(IV)0.15グラムを含む酢酸100mL溶液を、パール低圧水素化器にて45psiで1.5時間水素化した。溶液を珪藻土でろ過し、減圧下で濃縮し、そして3N水酸化ナトリウム水溶液で中和した。水性相を水で希釈し、酢酸エチルで3回抽出した。混合酢酸エチル層をブリンで洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、そして減圧下で濃縮して暗青色油2.5グラムが生じた。油をシリカゲルのクロマトグラフに掛けてヘキサン/酢酸エチル(20:1)で溶離して、所望の生成物2.0グラムを黄色油として得た。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) 7.2(d, 2H)、6.5-6.95(m, 5H)、4.95(b s, 1H)、3.3(t, 2H)、2.8(t, 2H)、1.9(p, 2H)、1.3(s, 9H)。

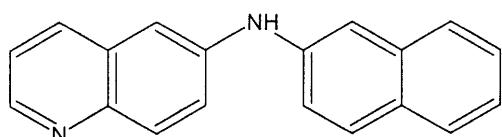
20

## 【0080】

[実施例3] A工程: N-2-ナフチルキノリン-6-アミンの製造

## 【0081】

## 【化11】



30

## 【0082】

磁気攪拌器、還流冷却器および窒素導入口を備えたフラスコに、6-アミノキノリン(6.69グラム、46.4ミリモル)、2-プロモナフタレン(9.15グラム、44.2ミリモル)、トリス(ジベンジリデンアセトン)二白金(0)(0.80グラム、0.87ミリモル)、rac-2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル(1.10グラム、1.77ミリモル)、ナトリウム*t*-ブトキシド(8.49グラム、88.3ミリモル)、および無水トルエン(90mL)を加えた。フラスコの内容物を5時間還流し、室温まで冷却し、そしてシリカゲルのパッドでろ過した。次に、シリカゲルパッドをテトラヒドロフラン(135mL)で溶離した。混合有機層を減圧下で濃縮して褐色固体を得た。この固体をエタノールから再結晶させて、所望の生成物8.6グラムを黄色固体として得た。<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O) 8.9(d, 1H)、8.65(d, 1H)、8.2(d, 1H)、7.25-8.05(m, 10H)。

40

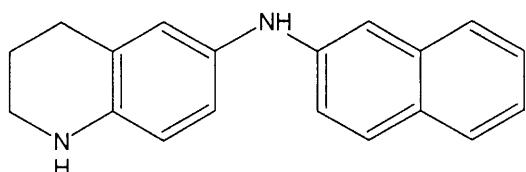
## 【0083】

B工程: N-2-ナフチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-6-アミンの製造

50

【0084】

【化12】



【0085】

10

上記の N - 2 - ナフチルキノリン - 6 - アミン 7 . 00 グラムの酸化白金 (IV) 0 . 55 グラムを含む酢酸 (60 mL) と酢酸エチル (10 mL) 溶液を、パール低圧水素化器にて 45 psi で 6 . 0 時間水素化した。溶液を珪藻土でろ過し、減圧下で濃縮し、そして 3 N 水酸化ナトリウム水溶液で中和した。水性相を水で希釈し、酢酸エチルで 3 回抽出した。混合酢酸エチル層を食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、そして減圧下で濃縮して固体物 5 . 5 グラムを得た。固体物をシリカゲルのクロマトグラフに掛けて、ヘキサン / 酢酸エチルで勾配溶離して、所望の生成物 3 . 5 グラムを黄色固体として得た。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub> / D<sub>2</sub>O) 6 . 4 - 7 . 8 (m, 10 H)、3 . 1 - 3 . 5 (m, 2 H)、2 . 6 - 2 . 9 (m, 2 H)、1 . 95 (p, 2 H)。

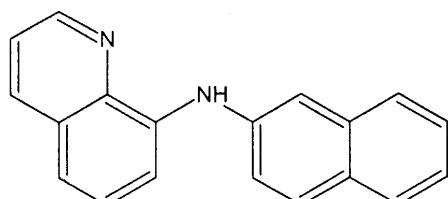
【0086】

20

[実施例4] A工程：N - 2 - ナフチルキノリン - 8 - アミンの製造

【0087】

【化13】



30

【0088】

磁気攪拌器、還流冷却器および窒素導入口を備えたフラスコに、8 - アミノキノリン (6 . 81 グラム、47 . 2 ミリモル)、2 - ブロモナフタレン (9 . 58 グラム、46 . 3 ミリモル)、トリス(ジベンジリデンアセトン)二白金 (0) (0 . 84 グラム、0 . 92 ミリモル)、rac - 2 , 2' - ピス(ジフェニルホスフィノ) - 1 , 1' - ビナフチル (0 . 6 グラム、0 . 92 ミリモル)、ナトリウム t - ブトキシド (8 . 86 グラム、92 . 2 ミリモル)、および無水トルエン (90 mL) を加えた。フラスコの内容物を 16 時間還流し、室温まで冷却し、そしてシリカゲルのパッドでろ過した。次に、シリカゲルパッドをジクロロメタン (135 mL) で溶離した。混合有機層を減圧下で濃縮して黄色固体物を得た。この固体物をシリカゲルのクロマトグラフに掛けてヘキサン / 酢酸エチルで勾配溶離して、所望の生成物 6 . 6 グラムを黄色固体として得た。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) 8 . 75 (d, 1 H)、8 . 4 (bs, 1 H)、8 . 05 (d, 1 H)、7 . 6 - 7 . 9 (m, 5 H)、7 . 25 - 7 . 5 (m, 5 H)、7 . 2 (d, 1 H)。

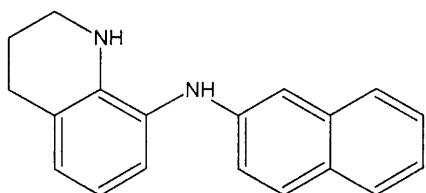
40

【0089】

B工程：N - 2 - ナフチル - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロキノリン - 8 - アミンの製造

【0090】

## 【化14】



## 【0091】

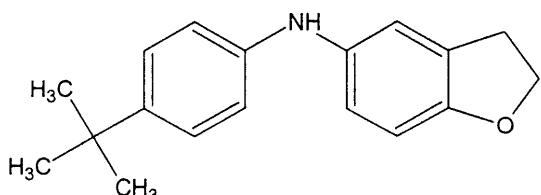
上記のN-2-ナフチルキノリン-8-アミン4.08グラムの酸化白金(IV)0.24グラムを含む酢酸(10mL)と酢酸エチル(150mL)溶液を、パール低圧水素化器にて45psiで4時間水素化した。溶液を珪藻土でろ過し、減圧下で濃縮し、そして3N水酸化ナトリウム水溶液で中和した。水性相を水で希釈し、酢酸エチルで3回抽出した。混合酢酸エチル層を食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、そして減圧下で濃縮して所望の生成物4.2グラムが紫色油として生じた。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>/D<sub>2</sub>O) 7.7(m, 2H)、7.6(d, 1H)、7.35(t, 1H)、7.25(m, 1H)、7.05(m, 2H)、6.9(m, 2H)、6.6(t, 1H)、3.3(t, 2H)、2.85(t, 2H)、1.95(p, 2H)。

## 【0092】

[実施例5] N-(4-t-ブチルフェニル)-2,3-ジヒドロ-1-ベンゾフラン-5-アミンの製造 20

## 【0093】

## 【化15】



30

## 【0094】

磁気攪拌器、還流冷却器および窒素導入口を備えたフラスコに、2,3-ジヒドロ-1-ベンゾフラン-5-アミン(11.6グラム、85.8ミリモル、米国特許第20040029932号明細書の実施例23の方法で製造した)、4-t-ブチルプロモベンゼン(18.1グラム、85ミリモル)、トリス(ジベンジリデンアセトン)二白金(0)(1.6グラム、1.7ミリモル)、rac-2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル(2.1グラム、3.4ミリモル)、ナトリウムt-ブトキシド(16.4グラム、0.17モル)、および無水トルエン(100mL)を加えた。フラスコの内容物を3日間還流し、室温まで冷却し、そしてシリカゲルのパッドでろ過した。次に、シリカゲルパッドをジクロロメタン(150mL)で溶離した。混合有機層を減圧下で濃縮して暗色固体を得た。この固体をシリカゲルのクロマトグラフに掛けてヘキサン/酢酸エチル(20:1)で溶離して、所望の生成物10グラムを白色固体として得た。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) 7.25(d, 2H)、6.95(s, 1H)、6.85(d, 3H)、6.7(d, 1H)、5.4(bs, 1H)、4.5(t, 2H)、3.15(t, 2H)、1.3(s, 9H)。

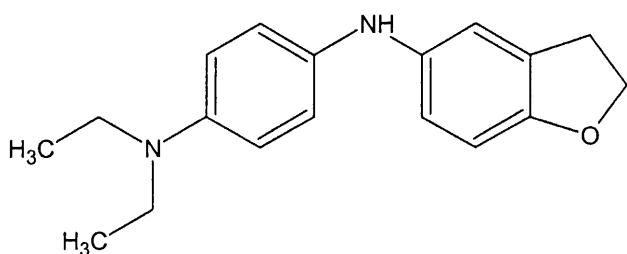
40

## 【0095】

[実施例6] N'-(2,3-ジヒドロ-1-ベンゾフラン-5-イル)-N,N-ジエチルベンゼン-1,4-ジアミンの製造

## 【0096】

## 【化16】



10

## 【0097】

磁気攪拌器、還流冷却器および窒素導入口を備えたフラスコに、N,N-ジエチル-1,4-フェニレンジアミン(3.35グラム、20.4ミリモル)、5-ブロモ-2,3-ジヒドロベンゾフラン(3.4グラム、17.1ミリモル)、トリス(ジベンジリデンアセトン)二白金(0)(0.39グラム、0.43ミリモル)、rac-2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル(2.1グラム、3.4ミリモル)、ナトリウムt-ブトキシド(0.71グラム、1.28ミリモル)、および無水トルエン(90mL)を加えた。フラスコの内容物を2日間80℃に加熱し、室温まで冷却し、そしてシリカゲルのパッドでろ過した。次に、シリカゲルパッドをジクロロメタン(200mL)で溶離した。混合有機層を減圧下で濃縮して暗青色油を得た。油をシリカゲルのクロマトグラフに掛けてヘキサン/酢酸エチルで勾配溶離して、所望の生成物4.2グラムを褐色油として得た。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 6.6-7.0(m, 7H)、5.15(bs, 1H)、4.5(t, 2H)、3.05-3.2(m, 6H)、1.1(t, 6H)。

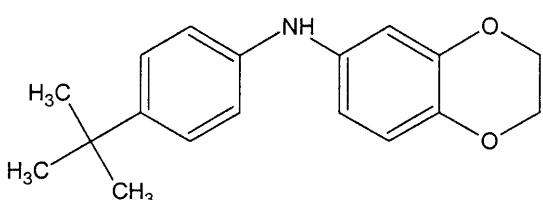
## 【0098】

[実施例7] N-(4-t-ブチルフェニル)-2,3-ジヒドロ-1,4-ベンゾジオキシン-6-アミンの製造

## 【0099】

## 【化17】

20



30

## 【0100】

磁気攪拌器、還流冷却器および窒素導入口を備えたフラスコに、1,4-ベンゾジオキシン-6-アミン(5.26グラム、34.8ミリモル)、4-t-ブチルプロモベンゼン(6.83グラム、32.1ミリモル)、トリス(ジベンジリデンアセトン)二白金(0)(0.58グラム、0.6ミリモル)、rac-2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル(0.79グラム、1.2ミリモル)、ナトリウムt-ブトキシド(6.08グラム、63.0ミリモル)、および無水トルエン(70mL)を加えた。フラスコの内容物を3日間還流し、室温まで冷却し、そしてシリカゲルのパッドでろ過した。次に、シリカゲルパッドをジクロロメタン(300mL)で溶離した。混合有機層を減圧下で濃縮して暗色固体を得た。この固体をシリカゲルのクロマトグラフに掛けてヘキサン/酢酸エチルで勾配溶離して、所望の生成物5グラムを白色固体として得た。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 7.25(d, 2H)、6.9(d, 2H)、6.75(d, 1H)、6.5-6.7(m, 2H)、5.4(bs, 1H)、4.2(s, 4H)、1.3(s, 9H)。

40

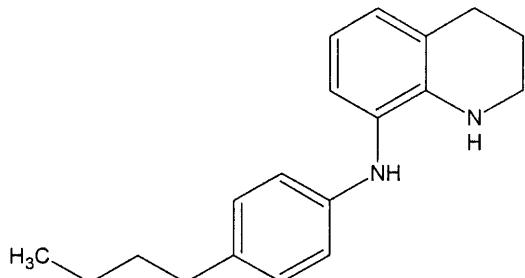
50

## 【0101】

[実施例8] N-(4-ブチルフェニル)-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-8-アミンの製造

## 【0102】

## 【化18】



10

## 【0103】

磁気攪拌器、還流冷却器および窒素導入口を備えたフラスコに、8-ヒドロキシキノリン(20.0グラム、0.14モル)、4-ブチルアニリン(24.0グラム、0.16モル)、およびヨウ素(0.52グラム、2.0ミリモル)を加えた。フラスコの内容物を8日間還流し、室温まで冷却し、そしてトルエンで希釈した。トルエン溶液を珪藻土でろ過し、更にジクロロメタンで希釈した。溶液を5%水酸化ナトリウム水溶液で3回洗浄し、水で3回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、そして減圧下で濃縮して暗褐色油を得た。油をシリカゲルのクロマトグラフに掛けてヘキサン/酢酸エチル(10:1)で溶離して、褐色油3.7グラムを得た。

20

## 【0104】

油を酸化白金(IV)0.22グラムを含む酢酸70mL中で、パール低圧水素化器にて35psiで4.5時間水素化した。溶液をろ過し、そしてろ液を6N水酸化ナトリウム水溶液で中和した。水性相をジクロロメタンで3回抽出した。混合ジクロロメタン層を6N水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後、食塩水で洗浄した。ジクロロメタン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、そして減圧下で濃縮して暗褐色油3.9グラムが生じた。油をシリカゲルのクロマトグラフに掛けてヘキサン/酢酸エチルで勾配溶離して、所望の生成物2.1グラムを黄色油として得た。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 7.05(d, 2H)、6.95(d, 1H)、6.80(d, 1H)、6.70(d, 2H)、6.6(t, 1H)、4.95(bs, 1H)、4.05(bs, 1H)、3.3(t, 2H)、2.8(t, 2H)、2.5(t, 2H)、1.95(p, 2H)、1.55(p, 2H)、1.35(h, 2H)、0.95(t, 3H)。

30

## 【0105】

## [性能実施例]

選択した実施例の生成物の酸化研究を、E.S.ヤマグチ(E.S.Yamaguchi)、外著、トライボロジー・トランサクションズ(Tribology Transactions)、第42(4)巻、p.895-901、1999年に記載されているように、バルク油酸化台上試験にて行った。この試験では、一定質量の油による一定圧での酸素消費の速度をモニタした。試料25グラム当りの急速酸素消費に要する時間(誘導時間)を、171、酸素圧1.0気圧で測定した。試料を毎分1000回転で攪拌した。ただし結果は、試料100グラム当りの急速酸素消費に要した時間で報告する。油は、油溶性ナフテネートとして加えた触媒を含み、鉄26ppm、銅45ppm、鉛512ppm、マンガン2.3ppmおよびスズ24ppmであった。

40

## 【0106】

審査用配合物は、完全調合潤滑油組成物であり、そして2+群の基油中に、ジアルキルジチオリン酸亜鉛7.0ミリモル/kg、ポリイソブテニルコハク酸イミド4.0%、ジ

50

ノニルジフェニルアミン 0.5%、モリブデン 5.5% を含むポリイソブテニルコハク酸イミド 0.25%、過塩基性カルシウムスルホネート清浄剤 48.5 ミリモル / kg、および V.I 向上剤 0.3% を含有した。この基線審査配合物に酸化台上試験を行って、急速 O<sub>2</sub> 消費に対して 14.1 時間の結果を得た。基本審査配合物に追加化合物で調合処理して、二種類の濃度で試験を行った。第 1 表に、酸化台上試験の化合物と結果を表示する。

## 【0107】

第 1 表  
ベンゾ [ b ] ペルヒドロ複素環化合物の酸化台上試験

性能実施例 の化合物	実施例 #	試験結果 (急速 O <sub>2</sub> 消費の時間)		10
		(0.5 質量 %)	(1.0 質量 %)	
1	1	55.5	125.0	
2	2	52.9	94.5	
3	3	68.2	146.5	
4	4	80.8	152.0	
5	5	49.0	62.0	
6	6	33.1	61.0	
7	7	44.0	68.0	20
8	8	85.0	111.0	
比較 A	A <sup>1</sup>	32.5	41.0	
比較 B	B <sup>2</sup>	41.9	83.5	

A<sup>1</sup> : イルガノックス(Irganox) L 57 (商品名、2,4,4-トリメチルペンテンでアルキル化したジフェニルアミン、チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)製)

B<sup>2</sup> : 4-(2-オクチルアミノ)ジフェニルアミン (TCI アメリカ(TCI America)製)

## 【0108】

実施例 1 - 8 の優れた酸化防止性能は、基本審査配合物への 0.5 質量 % 添加および基本審査配合物への 1.0 質量 % 添加について実証された。この表から分かるように、本発明の化合物を少量添加することによって基本審査配合物を越える劇的な改善が見られる。より一層劇的であるのは、性能実施例 1 - 8 の化合物を比較例 A (市販製品) のアルキル化ジフェニルアミンと比較した場合であり、表に示したように、最大 3 倍の性能改善を示している。また、性能実施例 1 - 4 及び 8 のベンゾ [ b ] ペルヒドロ複素環アミンは、比較例 B (市販製品) の非環状アミンよりも優れた性能を発揮している。環にヘテロ原子が含まれるとき、酸化防止の利点があることが分かる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 10N	20/00	(2006.01)	C 10N	20:00	Z
C 10N	30/10	(2006.01)	C 10N	30:10	

(72)発明者 キャリー・ワイ・チャン

アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94015、デーリー・シティ、パリセーズ・ドライブ 1  
00

審査官 春日 淳一

(56)参考文献 米国特許第3362929(US, A)

米国特許第2342135(US, A)

特開平4-149546(JP, A)

米国特許第2419334(US, A)

米国特許第1896461(US, A)

特開2007-169644(JP, A)

Chatel F et al, Heterocycles, 2000年, Vol.53, No.11, p.2535-2552

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 07 D

Caplus, REGISTRY(STN)