(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C07D 211/94

(11) 공개번호 10-2004-0058329
(43) 공개일자 2004년07월03일

(21) 출원번호 10-2004-7007982
(22) 출원일자 2004년05월25일
번역문 제출일자 2004년05월25일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/012957
(86) 국제출원출원일자 2002년11월19일
(87) 국제공개번호 WO 2003/045919
(87) 국제공개일자 2003년06월05일

(30) 우선권주장 01811143.5 2001년11월26일 EP(EP)

(71) 출원인 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자 프레이마르쿠스
스위스체하-4310라인펠덴알테잘린12

라스트발레리
스위스체하-4056바젤자인트-요한스-파르크벡18

(74) 대리인 이병호

심사청구 : 없음

(54) 2급 아미노옥사이드로부터 아민 에테르를 합성하는 방법및 용도

요약

본 발명은, 상응하는 N-옥실 중간체를 유기 하이드로퍼옥사이드 및 요오드화물 촉매의 존재하에 탄화수소와 반응시킴으로써, 입체 장애된 아민의 아민 에테르를 우수한 수율로 수득하는 방법에 관한 것이다. 본 방법의 생성물은 유기 물질에 대한 중합 조절제 및/또는 광안정화제로서의 용도가 밝혀졌다.

색인어

N-옥실 중간체, 유기 하이드로퍼옥사이드, 요오드화물, 탄화수소, 입체 장애된 아민, 아민 에테르, 중합 조절제, 광안정화제.

명세서

본 발명은 상응하는 N-옥실 중간체를 유기 하이드로퍼옥사이드 및 요오드화물 촉매의 존재하에 탄화수소와 반응시킴으로써 아민 에테르(예: N-하이드로카빌옥시 치환된 장애된 아민 화합물)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

4-하이드록시-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 4-옥소-1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘은 몇몇 탄소 중심 라디칼에 대한 스캐빈져로서 기재되어 있다[참조: S. Nigam et al., J. Chem. Soc., Trans. Faraday Soc., 1976 , (72), 2324; K.-D. Asmus et al., Int. J. Radiat. Biol., 1976 , (29), 211].

문헌[참조: D. H. R. Barton et al., Tetrahedron, 1996 , (52), 10301]에는 탄화수소를 N-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(TEMPO)의 존재하에 철(II) 및 철(III) 종류, 과산화수소 및 각종 보조 첨가제와의 반응시 N-알콕시-2,2,

6,6-테트라메틸피페리딘 유도체의 형성에 대해 기재되어 있다.

미국 특허 제5,374,729호에는 상응하는 N-옥실 화합물을 금속 염의 존재하에서의 수성 과산화수소의 분해 또는 디-t-부틸 퍼옥사이드의 열분해에 의해 디메틸 설폭사이드로부터 제조된 메틸 라디칼과 반응시킴으로써, 장애된 아민의 N-메톡시 유도체의 제조방법이 기재되어 있다.

미국 특허 제4,921,962호에는 장애된 아민 또는 N-옥실 치환된 장애된 아민을 하이드로퍼옥사이드 및 몰리브데늄 촉매의 존재하에 탄화수소 용매와 반응시킨, 입체 장애된 아민의 N-하이드로카빌옥시 유도체의 형성방법이 기재되어 있다.

본 발명에 이르러, N-하이드로카빌옥시 치환된 입체 장애된 아민은 가장 적합하게는 유기 하이드로퍼옥사이드 및 요오드화물 촉매의 존재하에 N-옥실 중간체 및 탄화수소로부터 제조할 수 있음이 밝혀졌다. 본 발명의 방법은 단지 촉매량의 요오드화물만을 사용하며, 고온을 필요로하지 않는다.

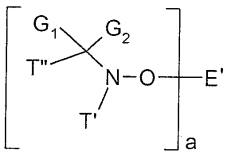
따라서, 본 발명은 상응하는 입체 장애된 아미노옥사이드를 지방족 탄화수소 화합물과 반응시킴으로써 입체 장애된 아민의 아민 에테르를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 당해 반응은 유기 하이드로퍼옥사이드, 및 바람직하게는 촉매량으로 사용되는 요오드화물의 존재하에 수행됨을 특징으로 한다.

지방족 탄화수소 화합물은 알칸, 알켄, 알킨, 또는 이의 사이클릭 또는 폴리사이클릭 동족체로부터 선택된 임의의 화합물일 수 있으며, 예를 들면, 아릴, 할로겐, 알콕시 등으로 임의로 치환될 수 있는데, 단, 지방족 CH (또는 CH_2, CH_3) 잔기가 포함된다.

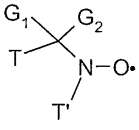
유리하게는, 본 발명의 방법은 구리 또는 구리 화합물의 부재하에, 바람직하게는 임의의 중금속 또는 중금속 화합물의 부재하에 수행된다. 중금속은 전이 금속 또는 칼슘 이외의 임의의 고분자량 금속으로서 이해된다. 본 발명의 방법에서 방지하는 것이 유리한 존재인 금속 화합물에는 염, 착물, 용액 및 이의 분산액과 같은 임의의 형태가 포함된다. 본 발명의 방법에 용인될 상기 화합물의 양은 바람직하게는 촉매 수준 이하, 예를 들면, 니트로옥실 잔기 1mol당 0.0001mol 당량 이하, 보다 바람직하게는 ppm-수준 이하(총 반응 혼합물의 1중량 ppm당 중금속 1,000중량부 이하)이다.

화학식 B의 N-옥실 아민을 유기 하이드로퍼옥사이드 및 촉매량의 요오드화물의 존재하에 화학식 IV 또는 화학식 V의 화합물과 반응시킴을 포함하는, 화학식 A의 아민 에테르의 제조방법이 바람직하다.

화학식 A



화학식 B



화학식 IV

E-H

화학식 V

H-L-H

위의 화학식 A, B, IV 및 V에서,

a는 1 또는 2이고;

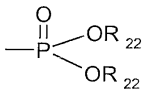
a가 1인 경우, E'는 E이며,

a가 2인 경우, E'는 L이고;

E는 C_1-C_{36} 알킬; C_3-C_{18} 알케닐; C_2-C_{18} 알키닐; C_5-C_{18} 사이클로알킬; C_5-C_{18} 사이클로알케닐; 탄소수 7 내지 12의 포화 또는 불포화 지방족 비사이클릭 또는 트리사이클릭 탄화수소 라디칼; 할로겐, C_1-C_8 알콕시 또는 페녹시로 치환된 C_2-C_7 알킬 또는 C_3-C_7 알케닐; C_4-C_{12} 헤테로사이클로알킬; C_4-C_{12} 헤테로사이클로알케닐; 치환되지 않거나, C_1-C_4 알킬 또는 페닐로 각각 치환된 C_7-C_{15} 아르알킬 또는 C_4-C_{12} 헤테로아르알킬이거나, E는 화학식 VII의 라디칼 또는 화학식 VIII의 라디칼이며;

G_1 및 G_2 는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, NO_2, 시아노, $-CONR_5R_6$, $-(R_9)COOR_4$, $-C(O)-R_7$, $-OR_8$, $-SR_8$, $-NHR_8$, $-N(R_{18})_2$, 카바모일, 디(C_1-C_{18} 알킬)카바모일, $-C(=NR_5)(NHR_6)$, C_1-C_{18} 알킬; C_3-C_{18} 알케닐; C_3-C_{18} 알키닐, C_7-C_9 페닐알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬 또는 C_2-C_{12} 헤테로사이클로알킬; OH, 할로겐, NO_2, 아미노, 시아노, 카복시, $COOR_{21}$, $C(O)-R_{22}$, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 알킬아미노, 디(C_1-C_4 알킬)아미노 또는 $-O-C(O)-R_7$ 그룹으로 치환된 C_1-C_{18} 알킬, C_3-C_{18} 알케닐, C_3-C_{18} 알키닐, C_7-C_9 페닐알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬 또는 C_2-C_{12} 헤테로사이클로알킬; 하나 이상의 O 원자 및/또는 NR_5 그룹에 의해 차단된 C_2-C_{18} 알킬; C_6-C_{10} 아릴; 또는 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕 시, C_1-C_4 알킬티오, 할로겐, 시아노, 하이드록시, 카복시, $COOR_{21}$, $C(O)-R_{22}$, C_1-C_4 알킬아미노 또는 디(C_1-C_4 알킬)아미노로 치환된 페닐 또는 나프틸이거나; G_1과 G_2가 결합 탄소원자와 함께 C_3-C_{12} 사이클로알킬 라디칼을 형성하고;

L은 탄소수 1 내지 18의 알킬렌, 탄소수 5 내지 8의 사이클로알킬렌, 탄소수 5 내지 8의 사이클로알케닐렌, 탄소수 3 내지 18의 알킬렌, 페닐 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬로 치환된 페닐로 치환된 탄소수 1 내지 12의 알킬렌, 또는 COO 및/또는 페닐렌에 의해 차단된 탄소수 4 내지 18의 알킬렌이며;

T'는 치환되지 않거나, 할로겐, OH, $COOR_{21}$ 또는 $C(O)-R_{22}$로 각각 치환된 3급 C_4-C_{18} 알킬 또는 페닐이거나, T'는 C_5-C_{12} 사이클로알킬; 하나 이상의 O 또는 $-NR_{18}-$에 의해 차단된 C_5-C_{12} 사이클로알킬; 탄소수 7 내지 18의 폴리사이클릭 알킬 라디칼 또는 하나 이상의 O 또는 $-NR_{18}-$에 의해 차단된 탄소수 7 내지 18의 폴리사이클릭 알킬 라디칼이거나, T'는 $-C(G_1)(G_2)-T'$, 또는 화학식  의 그룹으로 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 C_5-C_{12} 사이클로알킬이고;

T'는 수소, 할로겐, NO_2, 시아노 또는 탄소수 1 내지 50의 1가 유기 라디칼이거나,

T'와 T'는 장애된 아민 질소원자 및 G_1 및 G_2로 치환된 4급 탄소원자와 함께 임의로 치환된 5원 또는 6원 구조를 형성하는 2가 유기 결합 그룹을 형성하고;

R_4는 수소, C_1-C_{18} 알킬, 페닐, 알칼리 금속 양이온 또는 테트라알킬암모늄 양이온이며;

R_5 및 R_6은 각각 독립적으로 수소이거나, 하이드록시로 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 C_2-C_{18} 알킬이거나, R_5와 R_6은 함께 C_2-C_{12}-알킬렌 브릿지, 또는 O 및/또는 NR_{18}에 의해 차단된 C_2-C_{12} 알킬렌 브릿지를 형성하고;

R_7은 수소, C_1-C_{18} 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴이며;

R_8은 수소, C_1-C_{18} 알킬 또는 C_2-C_{18} 하이드록시알킬이고;

R_9는 C_1-C_{12} 알킬렌 또는 직접 결합이며;

R_{18} 은 치환되지 않거나, 할로겐, OH, $COOR_{21}$ 또는 $C(O)-R_{22}$ 로 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 페닐이고;

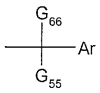
R_{21} 은 수소, 알칼리 금속 원자 또는 C_1-C_{18} 알킬이며;

R_{22} 는 C_1-C_{18} 알킬이다.

화학식 VII



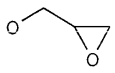
화학식 VIII



위의 화학식 VII 및 VIII에서,

Ar은 C_6-C_{10} 아릴 또는 C_5-C_9 헤테로아릴이고;

X는 1 내지 4개의 D로 치환되고, 임의로, NO_2, 할로겐, 아미노, 하이드록시, 시아노, 카복시, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 알킬아미노 또는 디(C_1-C_4 알킬)아미노로 추가로 치환된 페닐, 나프틸 또는 비페닐이며;

D는 화학식  그룹, $C(O)-G_{13}$ 그룹 또는 $C(O)-G_9-C(O)-G_{13}$ 그룹이고;

G_5 및 G_6 은 각각 독립적으로 H 또는 CH_3 이며;

G_9 는 C_1-C_{12} 알킬렌 또는 직접 결합이고;

G_{13} 은 C_1-C_{18} 알킬이며;

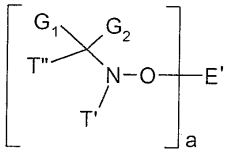
G_{14} 는 C_1-C_{18} 알킬, C_5-C_{12} 사이클로알킬, 탄소수 2 내지 18의 지방족 또는 불포화 지방족 카복실산 또는 카밤산의 아실 라디칼, 탄소수 7 내지 12의 지환족 카복실산 또는 카밤산의 아실 라디칼, 또는 탄소수 7 내지 15의 방향족 산의 아실 라디칼이고;

G_{55} 는 H, CH_3 또는 페닐이며;

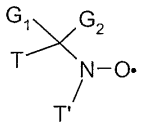
G_{66} 은 -CN, 또는 화학식 $-COOR_4$, $-CONR_5R_6$ 또는 $-CH_2-O-G_{14}$ 의 그룹이다(여기서, R_4, R_5 및 R_6 은 위에서 정의한 바와 같다).

보다 구체적으로, 본 발명은 화학식 B의 N-옥실 아민을 유기 하이드로퍼옥사이드 및 촉매량의 요오드화물의 존재하에 화학식 IV 또는 화학식 V의 지방족 탄화수소와 반응시킴을 포함하는, 화학식 A의 아민 에테르의 제조방법에 관한 것이다.

화학식 A



화학식 B



화학식 IV

E-H

화학식 V

H-L-H

위의 화학식 A, B, IV 및 V에서,

a는 1 또는 2이고;

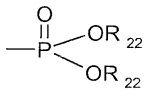
a가 1인 경우, E'는 E이며,

a가 2인 경우, E'는 L이고;

E는 C_1-C_{36} 알킬; C_3-C_{18} 알케닐; C_2-C_{18} 알키닐; C_5-C_{18} 사이클로알킬; C_5-C_{18} 사이클로알케닐; 탄소수 7 내지 12의 포화 또는 불포화 지방족 비사이클릭 또는 트리사이클릭 탄화수소의 라디칼; 할로겐으로 치환된 C_2-C_7 알킬 또는 C_3-C_7 알케닐; 또는 C_7-C_{15} 아르알킬, 또는 C_1-C_4 알킬 또는 페닐에 의해 치환된 C_7-C_{25} 아르알킬이거나, E는 화학식 VII의 라디칼이며;

G_1 및 G_2 는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, NO_2, 시아노, -$CONR_5R_6$, -$(R_9)COOR_4$, -$C(O)$-R_7, -OR_8, -SR_8, -NHR_8, -$N(R_{18})_2$, 카바모일, 디(C_1-C_{18} 알킬)카바모일, -$C(=NR_5)(NHR_6)$, C_1-C_{18} 알킬; C_3-C_{18} 알케닐; C_3-C_{18} 알키닐, C_7-C_9 페닐알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬 또는 C_2-C_{12} 헤테로사이클로알킬; OH, 할로겐, NO_2, 아미노, 시아노, 카복시, $COOR_{21}$, $C(O)$-R_{22}, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 알킬아미노, 디(C_1-C_4 알킬)아미노 또는 -O-$C(O)$-R_7 그룹으로 치환된 C_1-C_{18} 알킬, C_3-C_{18} 알케닐, C_3-C_{18} 알키닐, C_7-C_9 페닐알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬 또는 C_2-C_{12} 헤테로사이클로알킬; 하나 이상의 O 원자 및/또는 NR_5 그룹에 의해 차단된 C_2-C_{18} 알킬; C_6-C_{10} 아릴; 또는 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오, 할로겐, 시아노, 하이드록시, 카복시, $COOR_{21}$, $C(O)$-R_{22}, C_1-C_4 알킬아미노 또는 디(C_1-C_4 알킬)아미노로 치환된 페닐 또는 나프틸이거나; G_1 과 G_2 는 결 합 탄소원자와 함께 C_3-C_{12} 사이클로알킬 라디칼을 형성하고;

L은 탄소수 1 내지 18의 알킬렌, 탄소수 5 내지 8의 사이클로알킬렌, 탄소수 5 내지 8의 사이클로알케닐렌, 탄소수 3 내지 18의 알킬렌, 또는 페닐 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬로 치환된 페닐로 치환된 탄소수 1 내지 12의 알킬렌이고;

T'는 치환되지 않거나, 할로겐, OH, $COOR_{21}$ 또는 $C(O)$-R_{22} 로 각각 치환된 3급 C_4-C_{18} 알킬 또는 페닐이거나, T'는 C_5-C_{12} 사이클로알킬; 하나 이상의 O 또는 -NR_{18}-에 의해 차단된 C_5-C_{12} 사이클로알킬; 탄소수 7 내지 18의 폴리사이클릭 알킬 라디칼 또는 하나 이상의 O 또는 -NR_{18}-에 의해 차단된 탄소수 7 내지 18의 폴리사이클릭 알킬 라디칼이거나, T'는 화학식  의 그룹으로 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 C_5-C_{12} 사이클로알킬이며;

T'는 수소, 할로겐, NO_2, 시아노 또는 탄소수 1 내지 50의 1가 유기 라디칼이거나,

T'와 T'는 장애된 아민 질소원자 및 G_1 및 G_2 로 치환된 4급 탄소원자와 함께 임의로 치환된 5원 또는 6원 구조를 형성하는 2가 유기 결합 그룹을 형성하고;

R_4 는 수소, C_1-C_{18} 알킬, 페닐, 알칼리 금속 양이온 또는 테트라알킬암모늄 양이온이며;

R_5 및 R_6 는 각각 독립적으로 수소이거나, 하이드록시로 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 C_2-C_{18} 알킬이거나, R_5 와 R_6 은 함께 C_2-C_{12}-알킬렌 브릿지, 또는 O 및/또는 NR_{18} 에 의해 차단된 C_2-C_{12} 알킬렌 브릿지를 형성하고;

R_7 은 수소, C_1-C_{18} 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴이며;

R_8 은 수소, C_1-C_{18} 알킬 또는 C_2-C_{18} 하이드록시알킬이며;

R_9 는 C_1-C_{12} 알킬렌 또는 직접 결합이고;

R_{18} 은 치환되지 않거나, 할로겐, OH, $COOR_{21}$ 또는 C(O)-R_{22} 로 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 페닐이며;

R_{21} 은 수소, 알칼리 금속 원자 또는 C_1-C_{18} 알킬이고;

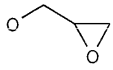
R_{22} 는 C_1-C_{18} 알킬이다.

화학식 VII



위의 화학식 VII에서,

X는 1 내지 4개의 D로 치환되고, 임의로, NO_2, 할로겐, 아미노, 하이드록시, 시아노, 카복시, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 알킬아미노 또는 디(C_1-C_4 알킬)아미노로 추가로 치환된 페닐, 나프틸 또는 비페닐이고;

D는 화학식  그룹, C(O)-G_{13} 그룹 또는 C(O)-G_9-C(O)-G_{13} 그룹이며;

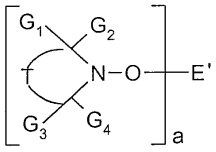
G_5 및 G_6 은 각각 독립적으로 H 또는 CH_3 이며;

G_9 는 C_1-C_{12} 알킬렌 또는 직접 결합이고;

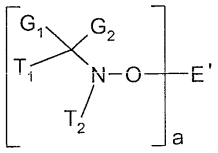
G_{13} 은 C_1-C_{18} 알킬이다.

특히, 본 발명은 화학식 III 또는 화학식 IIIa의 N-옥실 장애된 아민을 유기 하이드로퍼옥사이드 및 촉매량의 요오드화물의 존재하에 화학식 IV 또는 화학식 V의 화합물의 탄화수소와 반응시킴을 포함하여, 화학식 I 또는 화학식 II의 장애된 아민의 합성방법에 관한 것이다.

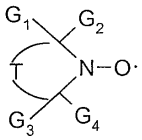
화학식 I



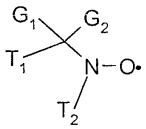
화학식 II



화학식 III



화학식 IIIa



화학식 IV

E-H

화학식 V

H-L-H

위의 화학식 I, II, III, IIIa, IV 및 V에서,

G_1, G_2, G_3 및 G_4는 각각 독립적으로 C_1-C_{18} 알킬; C_3-C_{18} 알케닐; C_3-C_{18} 알키닐; OH, 할로겐 또는 -O-C(O)0-R_5 그룹으로 치환된 C_1-C_{18} 알킬, C_3-C_{18} 알케닐 또는 C_3-C_{18} 알키닐; 하나 이상의 O 원자 및/또는 NR_5 그룹에 의해 차단된 C_2-C_{18} 알킬; C_3-C_{12} 사이클로알킬; 또는 C_6-C_{10} 아릴이거나; G_1 및 G_2 및/또는 G_3 및 G_4는 결합 탄소원자와 함께 C_3-C_{12} 사이클로알킬 라디칼을 형성하며;

a는 1 또는 2이고;

a가 1인 경우, E'는 E이며;

E는 C_1-C_{36} 알킬; C_2-C_{18} 알케닐; C_2-C_{18} 알키닐; C_5-C_{18} 사이클로알킬; C_5-C_{18} 사이클로알케닐; 탄소수 7 내지 12의 포화 또는 불포화 지방족 비사이클릭 또는 트리사이클릭 탄화수소의 라디칼; 할로겐으로 치환된 C_2-C_7 알킬 또는 C_3-C_7 알케닐; 또는 C_7-C_{15} 아르알킬, 또는 C_1-C_4 알킬 또는 페닐로 치환된 C_7-C_{15} 아르알킬이거나, E는 화학식 VII의 라디칼이고;

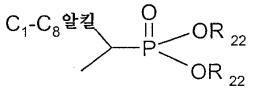
a가 2인 경우, E는 L이며;

L은 탄소수 1 내지 18의 알킬렌, 탄소수 5 내지 8의 사이클로알킬렌, 탄소수 5 내지 8의 사이클로알케닐렌, 탄소수 3 내지 18의 알케닐렌, 페닐 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬로 치환된 페닐로 치환된 탄소수 1 내지 12의 알킬렌이며;

T는 장애된 아민 질소원자 및 G_1과 G_2 또는 G_3과 G_4로 치환된 2개의 4급 탄소원자와 함께 5원 또는 6원 환 구조를 형성하기 위해, 화학식 I을 형성하는데 필요한 2가 유기 라디칼이고;

T_1 은 수소, 할로겐, NO_2, 시아노, $-(R_9)COOR_4$, $-(R_9)C(O)-R_7$, $-OR_8$, 치환되지 않은 C_1-C_{18} 알킬, C_2-C_{18} 알케닐, C_2-C_{18} 알키닐, C_7-C_9 페닐알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬 또는 C_2-C_{12} 헤테로사이클로알킬이거나; T_1 은 NO_2, 할로겐, 하이드록시, 시아노, 카복시, C_1-C_6 알카노일 또는 C_1-C_{12} 알콕시로 치환된 C_1-C_{18} 알킬, C_2-C_{18} 알케닐, C_2-C_{18} 알키닐, C_7-C_9 페닐알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬 또는 C_2-C_{12} 헤테로사이클로알킬; 또는 치환되지 않거나, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오, 할로겐, 시아노, 하이드록시, 카복시로 치환된 페닐 또는 나프틸이거나; T_1 은 $-CH_2-O-R_{10}$, $-CH_2-NR_{18}-R_{10}$, $-C(=CH_2)-R_{11}$ 또는 $-C(=O)-R_{12}$ 잔기이며;

T_2 는 치환되지 않거나, 할로겐, OH, $COOR_{21}$ 또는 $C(O)-R_{22}$ 로 각각 치환된 3급 C_4-C_{18} 알킬 또는 페닐이거나; T_2 는 C_5-C_{12} 사이클로알킬; 하나 이상의 O에 의해 차단된 C_5-C_{12} 사이클로알킬; 탄소수 7 내지 18의 폴리사이클릭 알킬 라디칼 또는 하나 이상의 O 원자에 의해 차단된 동일한 라디칼이거나; T_2 는 $-C(G_2)(G_2)-T_1$ 또는 화학식



그룹이고;

R_4 는 수소, C_1-C_{18} 알킬, 페닐, 알칼리 금속 양이온 또는 테트라알킬암모늄 양이온이며;

R_5 는 수소, C_1-C_{18} 알킬 또는 C_6-C_{10} 알킬이고;

R_7 은 수소, C_1-C_{18} 알킬 또는 페닐이며;

R_8 은 수소, C_1-C_{18} 알킬 또는 C_2-C_{18} 하이드록시알킬이고;

R_9 는 C_1-C_{12} 알킬렌 또는 직접 결합이며;

R_{10} 은 수소, 포르밀, C_2-C_{18} 알킬카보닐, 벤조일, C_1-C_{18} 알킬, C_5-C_{12} 사이클로알 킬, O 또는 NR_{18} 로 차단된 C_5-C_{12} 사이클로알킬, 또는 치환되지 않거나 할로겐, OH, $COOR_{21}$ 또는 $C(O)-R_{22}$ 로 치환된 벤질 또는 페닐이고;

R_{11} 은 OH, C_1-C_{18} 알콕시, 벤질옥시, $O-C(O)-(C_1-C_{18})$알킬, $N(R_{18})_2$ 또는 $C(O)R_{25}$ 그룹이며;

R_{12} 는 OH, O(알칼리 금속), C_1-C_{18} 알콕시, 벤질옥시 또는 $N(R_{18})_2$ 이고;

R_{18} 은 C_1-C_{18} 알킬 또는 C_2-C_{18} 하이드록시알킬이며;

R_{21} 은 수소, 알칼리 금속 원자 또는 C_1-C_{18} 알킬이고;

R_{22} 는 C_1-C_{18} 알킬이며;

R_{25} 는 OH, C_1-C_{18} 알콕시, 벤질옥시 또는 $N(R_{18})_2$ 이다.

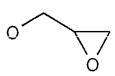
화학식 VII



위의 화학식 VII에서,

X는 1 내지 4개의 D로 치환되고, 임의로, NO_2, 할로겐, 아미노, 하이드록시, 시아노, 카복시, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 알킬아미노 또는 디(C_1-C_4 알킬)아미노로 추가로 치환된 페닐, 나프틸 또는 비페닐이며;

D는 화학식



그룹, $C(O)-G_{13}$ 그룹 또는 $C(O)-G_9-C(O)-G_{13}$ 그룹이고;

G_5 및 G_6 은 각각 독립적으로 H 또는 CH_3 이고;

G_9는 C_1-C_{12} 알킬렌 또는 직접 결합이며;

G_{13}은 C_1-C_{18} 알킬이다.

본 발명의 명세서의 내용에 있어서, 알킬이라는 용어는, 예를 들면, 메틸, 에틸, 및 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실 및 도데실의 이성체를 포함한다. 아릴-치환된 알킬(아르알킬)의 예에는 벤질, α-메틸벤질 또는 쿠밀이 있다. 알콕시의 예에는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 옥틸옥시 등이 있다. 알케닐의 예에는 비닐, 특히 알릴이 있다. 알킬리덴을 포함하는 알킬렌의 예에는 에틸렌, n-프로필렌 또는 1,2-프로필렌이 있다.

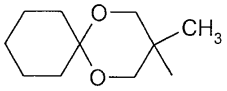
사이클로알킬의 몇몇 예에는 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로펜틸, 디메틸사이클로펜틸 및 메틸사이클로헥실이 있다.

아릴의 예에는 페닐 및 나프틸이 있다. 치환된 아릴의 예에는 메틸-, 디메틸-, 트리메틸-, 메톡시- 또는 페닐-치환된 페닐이 있다.

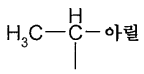
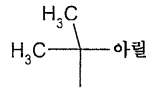
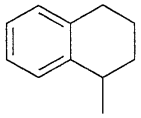
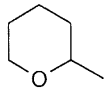
지방족 카복실산의 몇몇 예에는 아세트산, 프로피온산, 부티르산 또는 스테아르산이 있다. 지환족 카복실산의 예에는 사이클로헥사노산이 있다. 방향족 카복실산의 예에는 벤조산이 있다. 인 함유 산의 예에는 메틸인산이 있다. 지방족 디카복실산의 예에는 말로닐, 말레오일 또는 석시닐 또는 세박산이 있다. 방향족 디카복실산의 잔기의 예에는 프탈로일이 있다.

헤테로사이클로알킬 또는 헤테로사이클로알케닐 그룹은 1개 또는 2개의 헤테로원자를 포함하며 헤테로아릴 그룹은 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고, 헤테로원자는 질소, 황 및 산소로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 헤테로사이클로알킬의 몇몇 예에는 테트라하이드로푸릴, 피롤리디닐, 피페라지닐 및 테트라하이드로티에닐이 있다. 헤테로아릴의 몇몇 예에는 푸릴, 티에닐, 피롤릴, 피리디닐 및 피리미디닐이 있다. C_2-C_{12} 헤테로사이클로알킬은 통상적으로 옥시란, 1,4-디옥산, 테트라하이드로푸란, γ-부티로락톤, ε-카프로락탐, 옥시란, 아지리딘, 디아지리딘, 피롤, 피롤리딘, 티오펜, 푸란, 피라졸, 이미다졸, 옥사졸, 옥사졸리딘, 티아졸, 피란, 티오피란, 피페리딘 또는 모르폴린이 있다.

1가 실릴 라디칼의 예에는 트리메틸실릴이 있다.

하나 이상의 산소원자 또는 질소원자에 의해 차단될 수도 있는 폴리사이클릭 알킬 라디칼은, 예를 들면, 아다만탄, 쿠반, 트위스탄, 노르보르난, 비사이클로[2.2.2]옥탄, 비사이클로[3.2.1]옥탄, 헥사메틸렌테트라민 (유로트로핀) 또는 화학식  그룹이 있다.

모노카복실산의 아실 라디칼은 정의 내에 화학식 -CO-R'(여기서, R'는, 특히 정의한 바와 같이, 알킬, 알케닐, 사이클로알킬 또는 아릴 라디칼을 나타낼 수 있다)의 잔기가 있다. 바람직한 아실 라디칼에는 아세틸, 벤조일, 아크릴로일, 메 타크릴로일, 프로피오닐, 부티릴, 발레로일, 헥사노일, 헵타노일, 옥타노일, 노나노일, 데카노일, 운데카노일, 도데카노일, 펜타데카노일, 스테아로일이 포함된다. 다가 산의 폴리아실 라디칼에는 화학식 $(-CO)_n$-R'(여기서, n의 원자가는, 예를 들면, 2, 3, 4, 5 또는 6이다)의 그룹이 있다. 이러한 잔기의 몇몇 바람직한 예는 다른 경우에서도 제공된다.

본 발명의 방법의 바람직한 생성물에 있어서, E'는 -CH_2-아릴, , -CH_2-CH_2-아릴, (여기서, 아릴 그룹은 치환되지 않거나, C_1-C_{12} 알킬, 할로겐, C_1-C_{12} 알콕시, 포르밀, C_2-C_{12} 알킬카보닐, 글리시딜옥시, OH, -COOH 또는 -$COOC_1$-C_{12} 알킬로 치환된 페닐 또는 나프틸이다), (C_5-C_6 사이클로알킬)$_2$CCN, (C_1-C_{12} 알킬)$_2$CCN, -CH_2CH=CH_2, (C_1-C_{12})알킬-CR_{30}-C(O)-(C_1-C_{12})알킬, (C_1-C_{12})알킬-CR_{30}-C(O)-(C_6-C_{10})아릴, (C_1-C_{12})알킬-CR_{30}-C(O)-(C_1-C_{12})알콕시, (C_1-C_{12})알킬-CR_{30}-C(O)-페녹시, (C_1-C_{12})알킬-CR_{30}-C(O)-N-디(C_1-C_{12})알킬, (C_1-C_{12})알킬-CR_{30}-CO-NH(C_1-C_{12})알킬, (C_1-C_{12})알킬-CR_{30}-$CO-NH_2$, -CH_2CH=CH-CH_3, -CH_2-C(CH_3)=CH_2, -CH_2-CH=CH-페닐, , (C_1-C_{12})알킬-CR_{30}-CN(여기서, R_{30}은 수소 또는 C_1-C_{12} 알킬이다), ,  및  로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, E'는 -CH_2-페

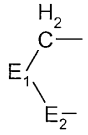
닐, CH_3CH-페닐, $(CH_3)_2C$-페닐, $(C_5-C_6$ 사이클로알킬$)_2CCN$, $(CH_3)_2CCN$, $-CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH-CH=CH_2$ $(C_1-C_8$ 알킬$)CR_{30}-C(O)-$페닐, (C_1-C_8)알킬$-CR_{30}-C(O)-(C_1-C_8)$알콕시, (C_1-C_8)알킬$-CR_{30}-C(O)-(C_1-C_8)$알킬, (C_1-C_8)알킬$-CR_{30}-C(O)-N-$디(C_1-C_8)알킬, (C_1-C_8)알킬$-CR_{30}-C(O)-NH(C_1-C_8)$알킬, (C_1-C_8)알킬$-CR_{30}-C(O)-NH_2$ 및 (C_1-C_{12})알킬$-CR_{30}-CN$(여기서, R_{30} 은 수소 또는 (C_1-C_8)알킬이다)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

G_1 및 G_2 및/또는 G_3 및 G_4 는 결합 탄소원자와 함께 C_3-C_{12} 사이클로알킬 라디칼, 바람직하게는 C_5-C_{12} 사이클로알킬 라디칼, 특히 사이클로펜틸렌, 사이클로헥실렌 또는 사이클로헵틸렌을 형성한다.

G_1, G_2, G_3 및 G_4 는 독립적으로 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 알키이거나, 인접 라디칼 G_1 및 G_2 및/또는 G_3 및 G_4 와 함께 펜타메틸렌이다. 보다 바람직하게는, G_1, G_2, G_3 및 G_4 는 독립적으로 메틸, 에틸 또는 프로필, 특히 메틸 또는 에틸이다. 가장 바람직한 생성물에 있어서, G_1 및 G_3 은 각각 메틸이지만, G_2 및 G_4 는 독립적으로 메틸, 에틸 또는 프로필이다.

T는 일반적으로 탄소원자를 2 내지 500개 함유하며 T에 직접 열결되어 있는 탄소원자 및 질소원자와 함께 치환된 5원, 6원 또는 7원 사이클릭 환 구조를 형성하는 유기 연결 그룹이며; T는 바람직하게는 질소, 산소, 인, 황, 규소 및 할로겐으로부터 선택된 1 내지 200개의 헤테로원자를 임의로 함유하는 C_2-C_{500} 탄화수소로서, T는 여기서 6원 사이클릭 환 구조의 일부일 수 있다. 보다 바람직하게는, T는 화학식 VI의 유기 연결 그룹으로서, 연결 그룹 T가 탄소원자를 총 2 내지 500개를 함유하며 T에 직접 연결되어 있는 탄소원자 및 질소원자와 함께 치환된 5원, 6원 또는 7원 사이클릭 환 구조를 형성함을 특징으로 하는, 화학식 VI의 유기 결합 그룹이다.

화학식 VI



위의 화학식 VI에서,

E_2 는 -CO- 또는 $-(CH_2)_b-$(여기서, b는 0, 1 또는 2이다)이고;

E_1 은 2개의 잔기 R_{24} 및 R_{25} 를 갖는 탄소원자, $>N-R_{25}$ 또는 산소이며,

R_{24} 및 R_{25} 는 수소 또는 유기 잔기이거나, R_{24} 와 R_{25} 는 함께 =O이거나, R_{24} 는 수소이고 R_{25} 는 수소 또는 하이드록시이다.

T는 가장 바람직하게는 2-하이드록시-1,3-프로판디일 또는 2-옥소-1,3-프로판디일이다.

G_1, G_2, G_3 및 G_4 가 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 페닐 또는 $COOR_4$ 인 화학식 I의 생성물이 바람직하다.

E는 C_7-C_{11} 페닐알칸 또는 C_6-C_{10} 피리딜알칸; C_5-C_{12} 사이클로알칸; C_5-C_{12} 사이클로알켄; 옥사사이클로헥산 또는 옥시사이클로헥산; C_3-C_8 알켄; 페녹시로 치환된 C_3-C_8 알켄; 및 C_1-C_4 알킬로 치환된 벤젠, 및 C_1-C_4 알콕시, 글리시딜 및 글리시딜옥시로부터 선택된 추가의 치환체로부터 형성된 탄소 중심 라디칼이거나, E는 화학식 VIII의 라디칼이다.

화학식 VIII



위의 화학식 VIII에서,

Ar은 C_6-C_{10} 아릴 또는 C_5-C_9 헤테로아릴이고;

G_{14}는 C_1-C_4 알킬, 탄소수 2 내지 4의 지방족 카복실산의 아실 라디칼 또는 벤조일이며;

G_{55}는 H, CH_3 또는 페닐이고;

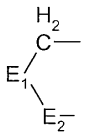
G_{66}은 -CN 또는 화학식 $-COOR_4$ 또는 $-CH_2-O-G_{14}$의 그룹이며;

R_4는 수소 또는 C_1-C_8 알킬이고;

L은 프로판, 부탄, 펜탄, 2,2-디메틸-프로판 및 크실렌으로부터 형성된 탄소 중심 라디칼이며;

T는, 연결 그룹 T가 탄소원자 총 2 내지 500개를 함유하며 T에 직접 연결되어 있는 탄소원자 및 질소원자와 함께 치환된 5원, 6원 또는 7원 사이클릭 환 구조를 형성함을 특징으로 하는, 페닐렌 또는 화학식 VI의 유기 결합 그룹이다.

화학식 VI



위의 화학식 VI에서,

E_2는 -CO- 또는 $-(CH_2)_b-$(여기서, b는 0, 1 또는 2이다)이고;

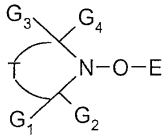
E_1은 2개의 잔기 R_{24} 및 R_{25}를 갖는 탄소원자, >N-R_{25} 또는 산소이며,

R_{24} 및 R_{25}는 수소 또는 유기 잔기이거나, R_{24}와 R_{25}는 함께 =O이거나, R_{24}는 수소이고 R_{25}는 수소 또는 하이드록시이고,

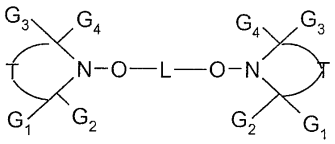
E_1과 E_2는 함께 1,2-페닐렌을 형성한다.

가장 바람직하게는, 화학식 A의 생성물은 화학식 X, XI, XII, XIII 및 XIV의 화합물 중의 하나에 상응한다.

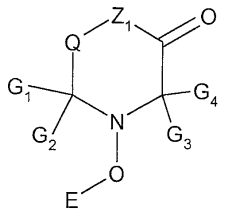
화학식 X



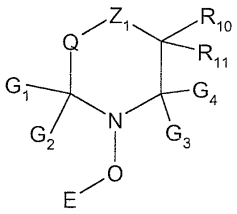
화학식 XI



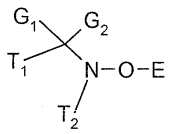
화학식 XII



화학식 XIII



화학식 XIV



위의 화학식 X, XI, XII, XIII 및 XIV에서,

G_1, G_2, G_3 및 G_4 는 각각 독립적으로 C_1-C_{18} 알킬; C_3-C_{18} 알케닐; C_3-C_{18} 알키닐; OH, 할로겐 또는 -O-C(O)-R_5 그룹으로 치환된 C_1-C_{18} 알킬, C_3-C_{18} 알케닐 또는 C_3-C_{18} 알키닐; O에 의해 차단된 C_2-C_{18} 알킬; C_5-C_{12} 사이클로알킬; 또는 페닐이거나; G_1 및 G_2 및/또는 G_3 및 G_4 는 결합 탄소원자와 함께 C_5-C_{12} 사이클로알킬 라디칼을 형성하고;

Z_1 은 O 또는 NR_8 이며;

R_8 은 수소, OH, C_1-C_{18} 알킬, C_3-C_{18} 알케닐, C_3-C_{18} 알키닐, C_1-C_{18} 알킬, C_3-C_{18} 알케닐; 하나 이상의 OH, 할로겐 또는 -O-C(O)-R_5 그룹으로 치환된 C_3-C_{18} 알키닐; 하나 이상의 O원자 및/또는 NR_5 그룹에 의해 차단된 C_2-C_{18} 알킬; C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_6-C_{10} 아릴, C_7-C_9 페닐알킬, C_5-C_{10} 헤테로아릴, -C(O)-C_1-C_{18} 알킬, -O-C_1-C_{18} 알킬 또는 -COOC_1-C_{18} 알킬이고;

Q는 직접 결합, 또는 2가 라디칼 CR_9R_{10}, CR_9R_{10}-$CR_{11}R_{12}$, $CR_9R_{10}CR_{11}R_{12}CR_{13}R_{14}$, C(O) 또는 CR_9R_{10}C(O)이며;

R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13} 및 R_{14} 는 독립적으로 수소, 페닐 또는 C_1-C_{18} 알킬이고;

T는 CH_2-C(R_{24})(R_{25})-CH_2 (여기서, R_{24} 와 R_{25} 는 함께 =O이거나, 독립적으로 H, OH 또는 유기 잔기로서, 연결 그룹 T는 탄소원자를 총 2 내지 500개 함유하며, 임 의로, 산소, 인, 황, 규소, 할로겐 및 3급 질소로부터 선택된 헤테로원자를 총 1 내지 200개 함유함을 특징으로 한다).

화학식 B, III 또는 IIIa의 화합물을 포함하는 본 발명의 방법에 있어서 N-옥실 유리체로도 나타내는 입체 장애된 아미노옥사이드는 당해 기술분야에 널리 공지되어 있다; 입체 장애된 아미노옥사이드는 상응하는 N-H 장애된 아민을 적합한 산소 공여체로 산화시킴으로써 제조할 수 있는데, 예를 들면, 상응하는 N-H 장애된 아민을 문헌[참조: E. G. Rozantsev et al., in Synthesis, 1971 , 192]에 기재되어 있는 바와 같이 과산화수소 및 텅스텐산나트륨과 반응시

키거나, 미국 특허 제4,691,015호에 교시되어 있는 바와 같이 t-부틸 하이드로퍼옥사이드 및 몰리브데늄(VI)과 반응시킴으로써 제조될 수 있거나, 유사한 방식으로 수득할 수 있다.

본 발명의 방법에 있어서 바람직한 탄화수소의 양은 탄화수소 반응물 및 장애된 아민 니트로옥실 화합물상의 반응성 수소의 상대적인 수에 다소 좌우된다. 반응은 통상적으로 니트로옥실 잔기 1mol당 탄화수소 1 내지 100mol의 비, 바람직하게는 1 내지 50mol의 비, 가장 바람직하게는 1 내지 30mol의 비이다.

유기 하이드로퍼옥사이드의 바람직한 양은 니트로옥실 잔기 1mol당 과산화물 1 내지 20mol, 보다 바람직하게는 1 내지 5mol, 가장 바람직하게는 1 내지 3mol이다.

본 발명의 방법에 사용한 유기 하이드로퍼옥사이드는 화학식 R-OOH(여기서, R은 일반적으로 탄소수 1 내지 18의 탄화수소이다)일 수 있다. 유기 하이드로퍼옥사이드는 바람직하게는 탄소수 3 내지 18의 퍼옥소알콜이다. R은 종종 지방족, 바 람직하게는 C_1-C_{12} 알킬이다. 가장 바람직한 유기 하이드로퍼옥사이드는 t-부틸하이드로퍼옥사이드이다.

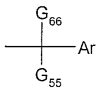
요오드화물 촉매의 바람직한 양은 니트로옥실 잔기 1mol당 약 0.0001 내지 0.5mol당량으로서, 니트로옥실 잔기 1mol당 요오드화물 0.001 내지 0.05mol의 비가 가장 바람직하다.

반응은 바람직하게는 0 내지 100℃; 보다 바람직하게는 20 내지 100℃, 특히 20 내지 80℃에서 수행된다.

보다 구체적으로, 본 발명의 방법은, 예를 들면, 화학식 IV 또는 화학식 V의 탄화수소 1 내지 100mol, 유기 하이드로퍼옥사이드 1 내지 20mol 및 화학식 B의 화합물과 같은 N-옥실 화합물 1mol당 요오드화물 촉매 0.001mmol 내지 0.5mol의 혼합물의 반응을 포함한다(여기서, 1mmol은 0.001mol이다). 바람직하게는, N-옥실 화합물 1mol당 요오드화물 촉매의 몰 비는 1:100 내지 1:100000, 특히 1:300 내지 1:100000의 범위이다.

E는 바람직하게는 C_7-C_{11} 페닐알칸 또는 C_6-C_{10} 피리딜알칸; C_5-C_{12} 사이클로알칸; C_5-C_{12} 사이클로알켄; 옥사사이클로헥산 또는 옥시사이클로헥산; C_3-C_8 알켄; 페녹시로 치환된 C_3-C_8 알켄; 및 C_1-C_4 알킬로 치환된 벤젠, 및 C_1-C_4 알콕시, 글리시딜 및 글리시딜옥시로부터 선택된 추가의 치환체로부터 형성된 탄소 중심 라디칼이거나, E는 화학식 VIII의 라디칼이다.

화학식 VIII



위의 화학식 VIII에서,

Ar은 C_6-C_{10} 아릴 또는 C_5-C_9 헤테로아릴이고;

G_{14}는 C_1-C_4 알킬, 탄소수 2 내지 4의 지방족 카복실산의 아실 라디칼 또는 벤조일이며;

G_{55}는 H, CH_3 또는 페닐이고;

G_{66}은 -CN 또는 화학식 $-COOR_4$ 또는 $-CH_2-O-G_{14}$의 그룹이며;

R_4는 수소 또는 C_1-C_8 알킬이고;

L은 프로판, 부탄, 펜탄, 2,2-디메틸-프로판 및 크실렌으로부터 형성된 탄소 중심 라디칼이다.

순수한 탄화수소인 이러한 유리체가 중요하다.

유리체 탄화수소, 예를 들면, 화학식 IV 또는 화학식 V의 화합물은 반응물로서 그리고 반응용 용매로서 두가지 작용을 모두 할 수 있다. 또한, 반응은 불활성 유기 용매 또는 무기 용매를 사용하여 수행할 수 있다. 탄화수소가 당해 방법에서 반응성인 비동등 탄소-수소 결합을 함유하는 경우, 생성물의 혼합물이 발생할 것이다. 예를 들면, 사이클로헥산은 단지 하나의 생성물만을 제공할 수 있는 반면, 이 소펜탄은 3개의 개별적인 반응 생성물을 제공할 수 있다.

일반적으로, 반응한 탄화수소, 예를 들면, 화학식 IV 또는 화학식 V의 화합물은 이의 최고 활성의 지방족 탄소-수소 결합과 반응한다.

특히, 탄화수소, 예를 들면, 화학식 IV 또는 화학식 V의 화합물이 반응 온도에서 고체이거나, 촉매가 탄화수소에 매우 가용성이 아닌 경우, 용매가 사용될 수 있다. 불활성 용매는 덜 활성인 탄소-수소 결합을 가져야 하며, 통상적인 불활성 용매에는 아세토니트릴; 벤젠, 클로로벤젠, CCl_4 또는 알콜(예: 메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜 및 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르)과 같은 방향족 탄화수소, 특히 알킬화된 방향족 화합물 또는 알켄과 같은 활성화된 탄화수소와의 반응에 있어서, 또한 헥산, 데칸 등과 같은 알칸 또는 이의 혼합물이 있다. 무기 용매, 예를 들면, 물이 매우 적합하다. 반응은 하나의 액체 상 또는 개별적인 상으로 수행할 수 있다.

우수한 결과는 상 전이 촉매, 예를 들면, 4급 암모늄 또는 포스포늄 염이 사용되는 경우, 성취될 수 있다. 예를 들면, 4급 암모늄 또는 포스포늄 할로겐화물, 예를 들면, 염화물 또는 브롬화물이 이러한 목적에 사용될 수 있다. 암모늄 또는 포스포늄 양이온의 구조는 덜 중요하며, 일반적으로 4급 암모늄 또는 포스포늄 양이온은 중심 질소 또는 인 원자에 결합되어 있는 4개의 탄화수소 잔기를 함유하는데, 예를 들면, 알킬, 페닐알킬 또는 페닐 그룹일 수 있다. 몇몇 시판중인 물질은 테트라-C_1-C_{12} 알킬화 화합물이다.

요오드화물 촉매는 유기 및 무기 요오드화 화합물을 포함하는, 요오드화 화합물로부터 선택될 수 있다. 예에는 알칼리 또는 알칼리 토금속 요오드화물, 또는 오늄 요오드화물, 예를 들면, 요오드화암모늄, 요오드화포스포늄 또는 요오드화설포늄이 있다. 적합한 금속 요오드화물은, 특히 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘 또는 칼슘 요오드화물이다.

유기 용매에 가용성인 오늄 요오드화물을 사용하는 경우, 특히 우수한 결과가 성취될 수 있다. 적합한 오늄 요오드화물은 4급 요오드화암모늄, 요오드화포스포늄 또는 요오드화설포늄이 포함된다. 오늄 양이온의 구조는 유기 용매에서의 용해도가 매우 높은 경우, 덜 중요하며, 용해도는 오늄 양이온에 결합되어 있는 탄화수소 잔기의 소수성을 증가시킴으로써 증가시킬 수 있다. 몇몇 시판중인 물질에는 테트라-C_1-C_{12} 알킬화 암모늄 요오드화물 및/또는 다음 화합물이 있다:

테트라부틸암모늄 요오다이드;

테트라옥틸암모늄 요오다이드;

테트라(헥사데실)암모늄 요오다이드;

테트라도데실암모늄 요오다이드;

테트라헥실암모늄 요오다이드;

디-옥타데실-디메틸-암모늄 요오다이드;

헥사데실-벤질-디메틸-암모늄 요오다이드;

트리부틸-메틸-암모늄 요오다이드 [A)];

디-테트라데실-디메틸-암모늄 요오다이드;

트리옥틸-프로필-암모늄 요오다이드;

옥틸-벤질-디메틸 암모늄 요오다이드;

트리옥틸메틸암모늄 요오다이드 [B)];

헥사데실피리디늄 요오다이드;

디옥틸-디메틸-암모늄 요오다이드;

옥틸-트리메틸암모늄 요오다이드;

테트라에틸 암모늄 요오다이드;

디옥틸-메틸 설포늄 요오다이드;

테트라페닐포스포늄 요오다이드;

트리페닐-이소프로필 포스포늄 요오다이드;

트리페닐에틸포스포늄 요오다이드;

트리페닐헥실 포스포늄 요오다이드;

테트라부틸암모늄 요오다이드;

트리부틸-헥사데실 포스포늄 요오다이드;

테트라옥틸 포스포늄 요오다이드;

트리페닐메틸 포스포늄 요오다이드;

디페닐-디메틸-포스포늄 요오다이드;

테트라에틸포스포늄 요오다이드;

페닐-트리메틸-포스포늄 요오다이드;

트리페닐-($CH_2CO_2CH_3$)포스포늄 요오다이드;

트리페닐벤질포스포늄 요오다이드.

A) 요오드화물 형태의 알리쿼트(ALIQUAT) ® 175

B) 요오드화물 형태의 알리쿼트 ® 336

바람직한 양태에 있어서, 요오드화물 촉매는, 4급 요오드화암모늄 또는 요오드화포스포늄, 예를 들면, 테트라부틸암모늄 요오다이드가 촉매로서 사용되는 경우, 동시에 상 전이 촉매로서도 작용한다. 이들 화합물은 공지되어 있으며, 다수가 시판중이다.

오늄 요오드화물은 동일 반응계내에서 수용성 무기 요오드화물, 예를 들면, 알칼리 또는 알칼리 토금속 요오드화물, 기타 요오드 함유 염 또는 원소 요오드를 사용하여 음이온 교환을 통해 기타 오늄 염(예: 하이드록사이드, 설페이트, 하이드로겐설페이트, 플루오라이드, 아세테이트, 클로라이드, 시아나이드, 브로마이드, 니트레이트, 니트라이드, 퍼클로레이트 등)으로부터 발생할 수 있다. 예를 들면, 시판 중인 염화오늄인 알리쿼트 ® 시리즈는 편리하게는 동일 반응계내에서의 음이온 교환에 의해 상기 요오드화물 형태로 발생시킬 수 있다.

오늄 요오드화물은 유기 또는 무기 중합체 주쇄에 결합되어 균일 또는 이질 촉매 시스템을 발생시킬 수 있다.

바람직하게는, 존재하는 경우, 수성 상의 pH는 반응 동안 7 내지 11, 특히 9 내지 10, 가장 바람직하게는 9로 유지한다.

4급 요오드화암모늄 또는 요오드화포스포늄이 바람직하며, 테트라알킬 암모늄 요오다이드가 특히 바람직하다.

본 발명의 방법은 공기중에서 또는 불활성 대기, 예를 들면, 질소 또는 아르곤하에 수행될 수 있다. 본 발명의 방법은 대기압 뿐만 아니라, 감압 또는 승압하에 수행될 수 있다. 승압은, 대기압 및 반응 온도에서 기체인 탄화수소와의 반응에 특히 유용할 수 있으며, 이러한 경우, 압력/온도 조건은 탄화수소가 액상을 형성하거나 적합한 용매에 적어도 일부가 용해되어 있는 경우, 유리하다.

본 발명의 방법에는 몇몇 변형이 존재한다. 하나의 변형에는, 유기 하이드로퍼옥사이드 용액을 N-옥실 장애된 아민, 탄화수소 및 (사용되는 경우) 보조 용매, 및 반응을 목적하는 온도로 상승시키는 촉매의 혼합물에 첨가하는 것이 포함된다. 적합한 온도는 과산화물의 첨가 속도를 조절하고/하거나 가열 또는 냉각 욕을 사용함으로써 유지할 수 있다. 하이드로퍼옥사이드를 첨가한 후에, 출발물 N-옥실(예: 화학식 III의 화합물)이 사라지거나 목적하는 생성물(예: 화학식

I 및/또는 II의 화합물)로 더 이상 전환되지 않을 때까지, 반응 혼합물을 편리하게 교반시킨다. 반응은 당해 기술분야에 공지되어 있는 방법, 예를 들면, 자외선-가시광선 분광법, 박층 크로마토그래피, 기체 크로마토그래피 또는 액체 크로마토그래피로 모니터링할 수 있다. 촉매의 추가 부분은 반응이 진행중인 한 첨가할 수 있다. 초기 하이드로퍼옥사이드 충전물을 반응 혼합물에 첨가한 후에, 추가의 하이드로퍼 옥사이드를 적가하여 반응을 완결시킬 수 있다.

본 발명의 방법의 제2 변형은 하이드로퍼옥사이드 및 니트로옥실 화합물의 개별적인 용액을 탄화수소, (존재하는 경우) 보조 용매 및 촉매의 혼합물에 동시에 첨가하는 것이다. 니트로옥실 화합물은 물, 또는 반응에 사용한 알콜 용매에 용해될 수 있다. 니트로옥실 화합물의 몇몇은 과산화물 첨가를 개시하기 전에 반응 혼합물에 첨가할 수 있으며, 니트로옥실 화합물 모두는 과산화물 첨가를 완결시키기 전에 첨가하여야 한다.

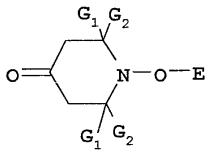
본 발명의 방법의 또다른 변형에는, 하이드로퍼옥사이드 및 촉매의 수용액 또는 알콜 용액의 개별적인 용액을 니트로옥실 화합물, 탄화수소 및 (존재하는 경우) 보조 용매의 혼합물에 동시에 첨가하는 것이 포함된다. 금속의 몇몇을 과산화물 첨가를 개시하기 전에 반응 혼합물에 첨가할 수 있다.

본 발명의 방법의 또다른 변형은 하이드로퍼옥사이드, 니트로옥실 화합물의 수용액 또는 알콜 용액 및 촉매의 수용액 또는 알콜 용액의 개별적인 용액을 탄화수소 및 (존재하는 경우) 보조 용매에 동시에 첨가함을 포함한다. 니트로옥실 화합물 및/또는 촉매의 일부를 하이드로퍼옥사이드 첨가를 개시하기 전에 반응 혼합물에 첨가할 수 있다. 니트로옥실 화합물 모두는 하이드로퍼옥사이드 첨가를 완결시키기 전에 첨가하여야 한다.

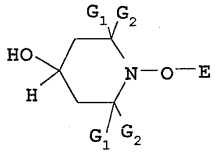
반응의 종결시, 나머지 하이드로퍼옥사이드는 임의의 생성물을 분리하기 전에 조심스럽게 분해하여야 한다.

본 발명의 방법을 사용하여 유리하게 수득할 수 있는 화합물의 예는 화학식 1 내지 28의 화합물이다:

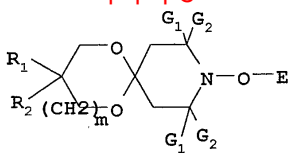
화학식 1



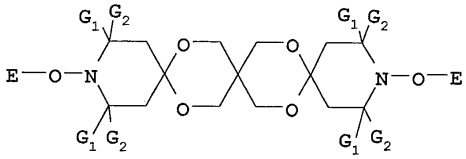
화학식 2



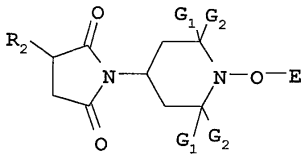
화학식 3



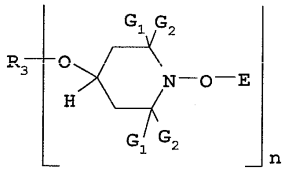
화학식 4



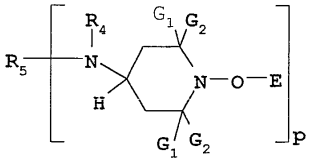
화학식 5



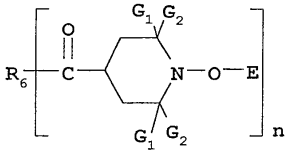
화학식 6



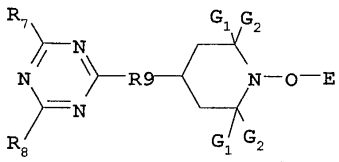
화학식 7



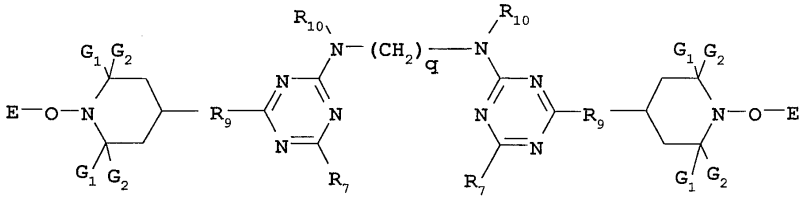
화학식 8



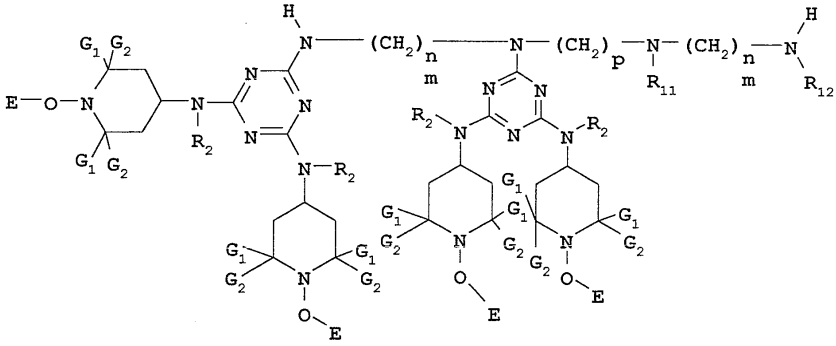
화학식 9



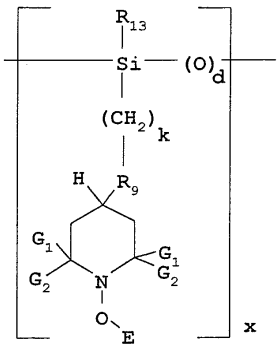
화학식 10



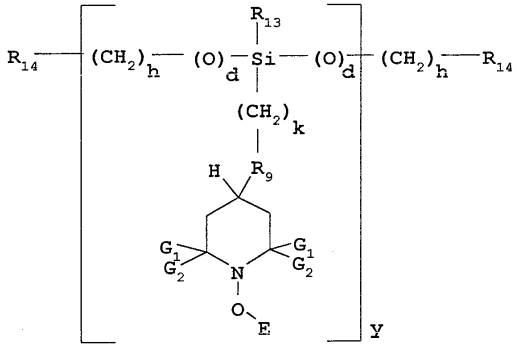
화학식 11



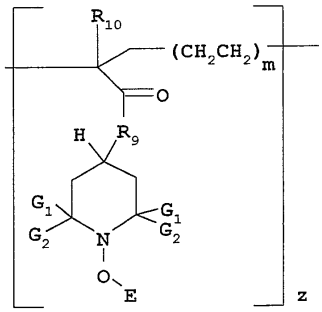
화학식 12



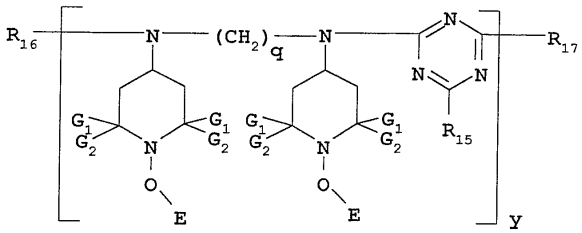
화학식 13



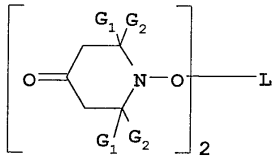
화학식 14



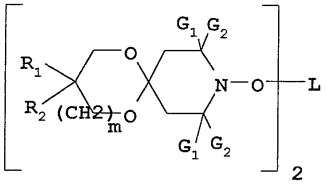
화학식 15



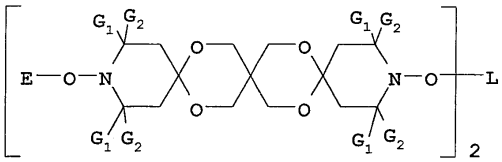
화학식 16



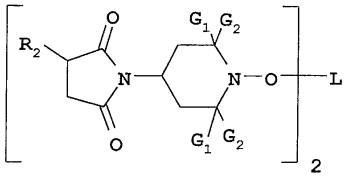
화학식 17



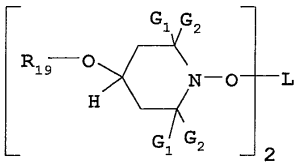
화학식 18



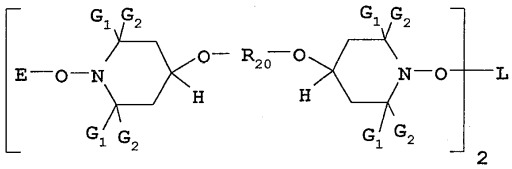
화학식 19



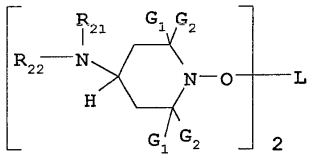
화학식 20



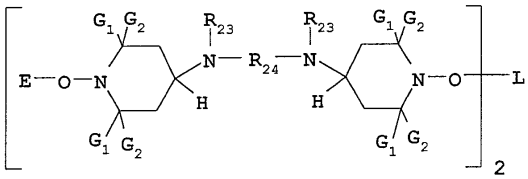
화학식 21



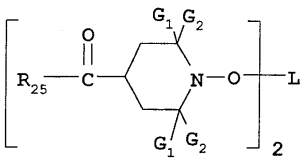
화학식 22



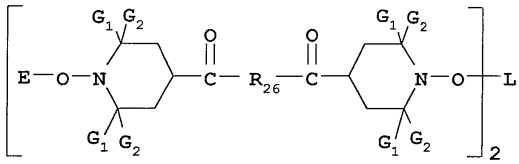
화학식 23



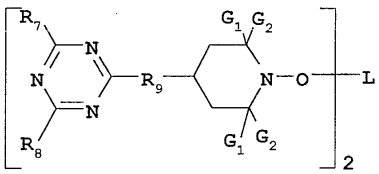
화학식 24



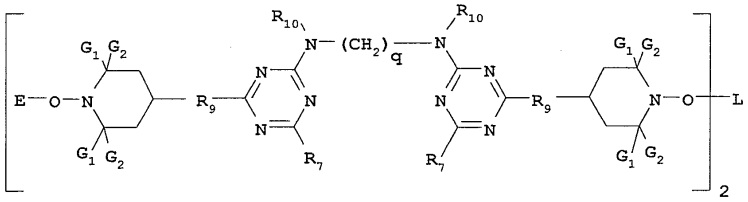
화학식 25



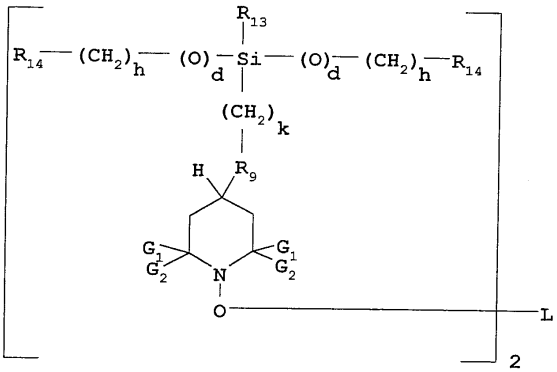
화학식 26



화학식 27



화학식 28



위의 화학식 1 내지 28에서,

m은 0 또는 1이고;

R_1은 수소, 하이드록실 또는 하이드록시메틸이며;

R_2는 수소, 탄소수 1 내지 12의 알킬 또는 탄소수 2 내지 12의 알케닐이고;

n은 1 내지 4이며;

n이 1인 경우, R_3은 탄소수 1 내지 18의 알킬, 탄소수 4 내지 18의 알콕시카보닐알킬렌카보닐, 탄소수 2 내지 18의 알케닐, 글리시딜, 2,3-디하이드록시프로필, 2-하이드록시 또는 2-(하이드록시메틸) 치환된 탄소수 3 내지 12의 알킬(여기 서, 알킬은 산소로 차단된다), 탄소수 2 내지 18의 지방족 또는 불포화 지방족 카복실산 또는 카밤삼의 아실 라디칼, 탄소수 7 내지 12의 지환족 카복실산 또는 카밤산의 아실 라디칼, 또는 탄소수 7 내지 15의 방향족 산의 아실 라디칼이고;

n이 2인 경우, R_3은 탄소수 2 내지 18의 알킬렌, 탄소수 2 내지 18의 지방족 또는 불포화 지방족 디카복실산 또는 디카밤산의 2가 아실 라디칼, 탄소수 7 내지 12의 지환족 디카복실산 또는 디카밤산의 2가 아실 라디칼, 또는 탄소수 8 내지 15의 방향족 디카복실산의 2가 아실 라디칼이며;

n이 3인 경우, R_3은 탄소수 6 내지 18의 지방족 또는 불포화 지방족 트리카복실산의 3가 아실 라디칼 또는 탄소수 9 내지 15의 방향족 트리카복실산의 3가 아실 라디칼이고;

n이 4인 경우, R_3은 지방족 또는 불포화 지방족 테트라카복실산, 특히 1,2,3,4-부탄테트라카복실산, 1,2,3,4-부트-2-엔테트라카복실산, 1,2,3,5-펜탄테트라카복실산 및 1,2,4,5-펜탄테트라카복실산의 4가 아실 라디칼이거나, R_3은 탄소수 10 내지 18의 방향족 테트라카복실산의 4가 아실 라디칼이며;

p는 1 내지 3이고;

R_4는 수소, 탄소수 1 내지 18의 알킬 또는 탄소수 2 내지 6의 아실이며;

p가 1인 경우, R_5 는 수소, 탄소수 1 내지 18의 알킬, 탄소수 2 내지 18의 지방족 또는 불포화 지방족 카복실산 또는 카밤산의 아실 라디칼, 탄소수 7 내지 12 의 지환족 카복실산 또는 카밤산의 아실 라디칼, 탄소수 7 내지 15의 방향족 카복실산의 아실 라디칼이거나, R_4 와 R_5 는 함께 $-(CH_2)_5CO-$, 프탈로일 또는 말레산의 2가 아실 라디칼이고;

p가 2인 경우, R_5 는 탄소수 2 내지 12의 알킬렌, 탄소수 2 내지 18의 지방족 또는 불포화 지방족 디카복실산 또는 디카밤산의 2가 아실 라디칼, 탄소수 7 내지 12의 지환족 디카복실산 또는 디카밤산의 2가 아실 라디칼, 또는 탄소수 8 내지 15의 방향족 디카복실산의 2가 아실 라디칼이며;

p가 3인 경우, R_5 는 탄소수 6 내지 18의 지방족 또는 불포화 지방족 트리카복실산의 3가 아실 라디칼, 또는 탄소수 9 내지 15의 방향족 트리카복실산의 3가 아실 라디칼이고;

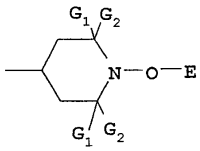
n이 1인 경우, R_6 은 탄소수 1 내지 18의 알콕시, 탄소수 2 내지 18의 알케닐옥시, 탄소수 1 내지 18의 -NH알킬 또는 탄소수 2 내지 36의 $-N(알킬)_2$ 이며;

n이 2인 경우, R_6 은 탄소수 2 내지 18의 알킬렌디옥시, 탄소수 2 내지 18의 알케닐렌디옥시, 탄소수 2 내지 18의 -NH-알킬렌-NH- 또는 탄소수 2 내지 18의 -N(알킬)-알킬렌-N(알킬)-이거나, R_6 은 4-메틸-1,3-페닐렌디아미노이고;

n이 3인 경우, R_6 은 탄소수 3 내지 18의 포화 또는 불포화 지방족 트리올의 3가 알콕시 라디칼이며;

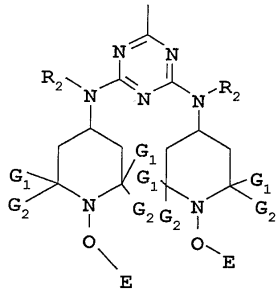
n이 4인 경우, R_6 은 탄소수 4 내지 18의 포화 또는 불포화 지방족 테트라올의 4가 알콕시 라디칼이고;

R_7 및 R_8 은 독립적으로 염소, 탄소수 1 내지 18의 알콕시, $-O-T_1$, 2-하이드록시에틸로 치환된 아미노, 탄소수 1 내지 18의 -NH(알킬), 알킬의 탄소수가 1 내지 18인 $-N(알킬)T_1$ 또는 탄소수 2 내지 36의 $-N(알킬)_2$ 이며;

R_9 는 산소이거나, R_9 는 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬로 치환된 질소, 또는 화학식  의 그룹이고;

R_{10} 은 수소 또는 메틸이며;

q는 2 내지 8이고;

R_{11} 및 R_{12} 는 독립적으로 수소 또는 화학식  의 그룹이며;

R_{13} 은 수소, 페닐, 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 탄소수 1 내지 12의 알콕시, 페닐로 치환된 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 측쇄 알킬, 탄소수 5 내지 8의 사이클로알킬, 탄소수 5 내지 8의 사이클로알케닐, 탄소수 2 내지 12의 알케닐, 글리시딜, 알릴옥시, 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 측쇄 하이드록시알킬, 또는 수소, 페닐, 탄소수 1 내지 4의 알킬 또는 탄소수 1 내지 4의 알콕시로 독립적으로 3회 치환된 실릴 또는 실릴옥시이고;

R_{14} 는 수소, 또는 수소, 페닐, 탄소수 1 내지 4의 알킬 또는 탄소수 1 내지 4의 알콕시로 독립적으로 3회 치환된 실릴이며;

d는 0 또는 1이고;

h는 0 내지 4이며;

k는 0 내지 5이고;

x는 3 내지 6이며;

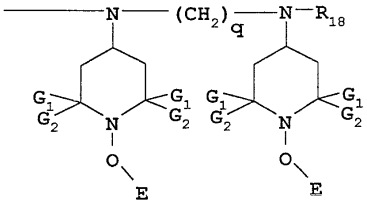
y는 1 내지 10이고;

z는 화합물의 분자량이 1000 내지 4000amu로 되게 하는 정수로서, 예를 들면, z는 3 내지 10의 범위일 수 있으며;

R_{15} 는 모르폴리노, 피페리딘, 1-피페라지닐, 탄소수 1 내지 8의 알킬아미노, 특히 탄소수 3 내지 8의 측쇄 알킬아미노, 예를 들면, t-옥틸아미노, 알킬의 탄소수가 1 내지 8인 -N(알킬)T_1 또는 탄소수 2 내지 16의 -N(알킬)$_2$ 이고;

R_{16} 은 수소, 탄소수 2 내지 4의 아실, 탄소수 1 내지 4의 알킬로 치환된 카 바모일, 염소로 1회 치환되고 R_{15} 로 1회 치환된 s-트리아지닐 또는 2개의 R_{15} 치환체가 상이할 수 있다는 조건하에 R_{15} 로 2회 치환된 s-트리아지닐이며;

R_{17} 은 염소, 탄소수 1 내지 8의 알킬 또는 T_1 로 치환된 아미노, 알킬의 탄소수가 1 내지 8인 -N(알킬)T_1, 탄소수 2 내지 16의 -N(알킬)$_2$ 또는 화학식



의 그룹이고;

R_{18} 은 수소, 탄소수 2 내지 4의 아실, 탄소수 1 내지 4의 알킬로 치환된 카바모일, 탄소수 2 내지 16의 -N(알킬)$_2$ 로 2회 치환된 s-트리아지닐 또는 알킬의 탄소수가 1 내지 8인 -N(알킬)T_1 로 2회 치환된 s-트리아지닐이며;

R_{19} 는 수소, 탄소수 1 내지 18의 알킬, 탄소수 2 내지 18의 알케닐, 글리시딜, 2,3-디하이드록시프로필, 2-하이드록시 또는 2-(하이드록시메틸) 치환된 탄소수 3 내지 12의 알킬(여기서, 알킬은 산소에 의해 차단된다), 탄소수 2 내지 18의 지방족 또는 불포화 지방족 카복실산 또는 카밤산의 아실 라디칼, 탄소수 7 내지 12의 지환족 카복실산 또는 카밤산의 아실 라디칼, 또는 탄소수 7 내지 15의 방향족 산의 아실 라디칼이고;

R_{20} 은 탄소수 2 내지 18의 알킬렌, 탄소수 2 내지 18의 지방족 또는 불포화 지방족 디카복실산 또는 디카밤산의 2가 아실 라디칼, 탄소수 7 내지 12의 지환족 디카복실산 또는 디카밤산의 2가 아실 라디칼, 또는 탄소수 8 내지 15의 방향족 디카복실산의 2가 아실 라디칼이며;

R_{21} 은 수소, 탄소수 1 내지 18의 알킬 또는 탄소수 2 내지 6의 아실이고;

R_{22} 는 수소, 탄소수 1 내지 18의 알킬, 탄소수 2 내지 18의 지방족 또는 불포화 지방족 카복실산 또는 카밤산의 아실 라디칼, 탄소수 7 내지 12의 지환족 카복실산 또는 카밤산의 아실 라디칼, 탄소수 7 내지 15의 방향족 카복실산의 아실 라디칼이거나, R_4 와 R_5 는 함께 -(CH_2)$_5$CO-, 프탈로일, 또는 말레산의 2가 아실 라디칼이며;

R_{23} 은 수소, 탄소수 1 내지 4의 알킬 또는 탄소수 2 내지 6의 아실이고;

R_{24} 는 탄소수 2 내지 18의 알킬렌, 탄소수 2 내지 18의 지방족 또는 불포화 지방족 디카복실산 또는 디카밤산의 2가 아실 라디칼, 탄소수 7 내지 12의 지환족 디카복실산 또는 디카밤산의 2가 아실 라디칼, 또는 탄소수 8 내지 15의 방향족 디카복실산의 2가 아실 라디칼이며;

R_{25} 는 탄소수 1 내지 18의 알콕시, 탄소수 2 내지 18의 알케닐옥시, 탄소수 1 내지 18의 -NH알킬 또는 탄소수 2 내지 36의 -N(알킬)$_2$ 이고;

R_{26} 는 탄소수 2 내지 18의 알킬렌디옥시, 탄소수 2 내지 18의 알케닐렌디옥시, 탄소수 2 내지 18의 -NH-알킬렌-NH- 또는 탄소수 3 내지 18의 -N(알킬)-알킬렌-N(알킬)-이며;

E는 바람직하게는 C_7-C_{11} 페닐알칸, 특히 톨루엔, 에틸벤젠, 이소프로필벤젠; C_5-C_{12} 사이클로알칸, 특히 사이클로헥산; C_5-C_{12} 사이클로알켄, 특히 사이클로헥산; C_3-C_8 알켄, 특히 프로펜; C_1-C_4 알킬로 치환된 벤젠, 및 C_1-C_4 알콕시, 글리시딜 및 글리시딜옥시로부터 선택된 추가의 치환체로부터 형성된 탄소 중심 라디칼

이고;

L은 바람직하게는 프로판, 부탄, 펜탄, 2,2-디메틸-프로판, 크실렌 및 디에틸벤젠으로부터 형성된 탄소 중심 라디칼이다.

바람직하게는, 화학식 E-H 또는 화학식 H-L-H의 화합물의 반응 위치는 활성화된 탄소-수소 결합으로서, 예를 들면, 탄소는 탄소-산소 결합의 분리 후에 형성된 라디칼을 안정화시킬 수 있는 작용성 그룹 또는 전자 미는 작용성 그룹(electron pushing functional group)에 연결되어 있다.

본 발명의 생성물은, 유기 물질, 특히 이를 함유하는 합성 유기 중합체 또는 조성물을 광, 산소 및/또는 열에 의한 손상 영향에 대해 안정화시키는 이점을 사용할 수 있다. 본 발명의 생성물은 높은 열안정성, 기판과의 상용성, 기판에서의 우수한 영속성으로 유명하다.

본 발명의 방법으로 제조된 화합물은 중합체 조성물의 합성시 광, 산소 및/또는 열에 대해 특히 유효하며, 이들은 또한 개선된 중합 속도 및 단량체의 중합체로의 개선된 전환율로 단독중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 멀티블록 공중합체, 그래프트 공중합체 등을 제공하는 라디칼 중합 공정용 개시제 또는 조절제로 서 유용하다.

본 발명의 생성물을 합성 유기 중합체, 예를 들면, 피복물, 벌크 중합체 또는 이로부터 형성된 제품, 특히 열가소성 중합체 및 상응하는 조성물 뿐만 아니라, 피복 조성물에서 안정화제로서 사용하는 것이 특히 중요하다. 본 발명의 조성물에서 가장 중요한 열가소성 중합체에는 폴리올레핀 및 이의 공중합체, 열가소성 폴리올레핀(TPO), 열가소성 폴리우레탄(TPU), 열가소성 고무(TPR), 위의 아이템 19에서와 같은 폴리카보네이트 및 위의 아이템 28에서와 같은 블렌드가 있다. 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리카보네이트(PC) 및 폴리카보네이트 블렌드, 예를 들면, PC/ABS 블렌드 뿐만 아니라, 산 또는 금속 촉매화된 피복 조성물에서 가장 중요하다.

일반적으로, 본 발명의 생성물은 안정화될 물질을 0.1 내지 10%, 바람직하게는 0.01 내지 5%, 특히 0.01 내지 2%(안정화될 물질을 기준으로 함)의 양으로 첨가할 수 있다. 신규한 화합물을 0.05 내지 1.5%, 특히 0.1 내지 0.5%의 양으로 사용하는 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 화합물이 난연제로서 사용되는 경우, 용량은 일반적으로 더 높은데, 예를 들면, 인화에 대해 안정화시키고 보호하고자 하는 유기 물질을 기준으로 하여 0.1 내지 25중량%, 주로 0.1 내지 10중량%이다.

중합 조절제 또는 개시제로서 중합가능한 조성물에 사용되는 경우, 바람직하게는 조절제/개시제 화합물은 단량체 또는 단량체 혼합물을 기준으로 하여, 0.01 내지 30mol%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 20mol%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 10mol%의 양으로 존재한다.

다음 실시예는 단지 설명하려는 것이지, 어떠한 방식으로도 본 발명을 제한하려는 것은 아니다. 제공된 %는, 달리 언급하지 않는 한, 일반적으로 중량%이다. 사용한 약어는 다음과 같이 사용된다:

min.: 분;

HPLC: 고압 액체 크로마토그래피;

GC: 기체 크로마토그래피;

Bu: 부틸;

Ph: 페닐;

Me: 메틸;

Oct: 옥틸;

Hex: 헥실;

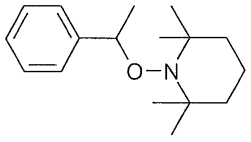
Et: 에틸;

Bz: 벤질;

Py: 1-피리디늄;

TEMPO: 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥사이드;

eq.: (달리 언급하지 않는 한, 니트로옥사이드의) 당량.



실시예 1 : 화학식 의 화합물의 제조방법

2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥사이드(TEMPO) 5g(32mmol), 에틸벤젠 34g(320mmol) 및 테트라부틸암모늄요오다이드 0.12g(0.32mmol)의 교반 혼합물에 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 6.2g(48mmol)을 60℃에서 30분 내에 첨가한다. TEMPO 모두가 반응할 때까지, 온도를 60℃에서 25분 동안 유지한다. 반응 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 과량의 t-부틸하이드로퍼옥사이드가 사라질 때까지 Na_2SO_3 (10%) 수용액 61g으로 교반시킨다. 이 후, 수성 상을 분리시키고, 에틸벤젠으로 세척한다. 합한 유기 상을 염수로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시킨 다음, 여과시킨 다음, 용매를 회전-증발기로 증류 제거한다. 조 생성물을 플래쉬-크로마토그래피(실리카 겔, 헥산:에틸아세테이트 9:1)로 정제하여 황색 오일 5g(이론치의 60%)을 수득한다.

$C_{17}H_{27}NO$(261.41)에 대한 원소분석;

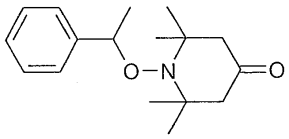
계산치: C 78.11%, H 10.41%, N 5.36%;

실측치: C 78.04%, H 10.46%, N 5.26%.

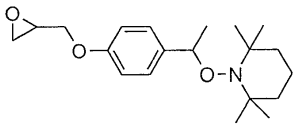
^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ(ppm): 0.66(광폭 s, 3H), 1.03-1.52(m, 15H), 1.48(d, J = 8Hz, 3H), 4.78(q, J = 8Hz, 1H), 7.21-7.33(m, 5H).

실시예 2:

2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥사이드 32mmol을 동량의 2,2,6,6-테트라메 틸피페리딘-4-온-N-옥사이드로 대



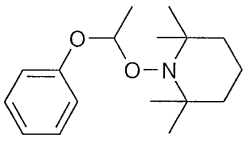
체시키는 것으로 제외하고는, 실시예 1을 반복하여, 화학식 의 화합물을 수득한다.



실시예 3: 화학식 의 화합물의 제조방법

TEMPO 0.5g(3.2mmol), 2-(4-에틸-페녹시메틸)-옥시란 1.14g(6.4mmol), 테트라부틸암모늄요오다이드 0.0118g(0.032mmol) 및 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 0.62g(4.8mmol)의 교반 혼합물을 60℃로 가열한다. TEMPO 모두가 반응할 때까지, 온도를 60℃에서 4시간 동안 유지한다. 반응 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 과량의 t-부틸하이드로퍼옥사이드가 사라질 때까지, 10%의 Na_2SO_3 수용액 20g으로 교반시킨다. 이 후, 수성 상을 분리시키고, 에틸벤젠으로 세척한다. 합한 유기 상을 실리카 겔 플러그를 통해 통과시키고, 염수로 세척한 다음, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고, 여과시키고, 용매를 회전-증발기로 증류 제거하여 무색 오일 0.9g을 수득한다. 정량적인 HPLC-분석으로 65% w/w의 생성물-농도를 나타내고, 이는 전반적인 수율 54.8%에 상응한다.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ[ppm; 2-(4-에틸-페녹시메틸)-옥시란은 나타나지 않음]: 0.63(광폭 s, 3H), 1.01-1.56(m, 15H), 1.45(d, J = 8Hz, 3H), 2.75-2.76(m, 1H), 2.89-2.91(m, 1H), 3.34-3.36(m, 1H), 3.95-3.99(m, 1H), 4.17-4.21(m, 1H), 4.73(q, J = 8Hz, 1H), 6.84-6.88(m, 2H), 7.21-7.26(m, 2H).



실시예 4: 화학식 의 화합물의 제조방법

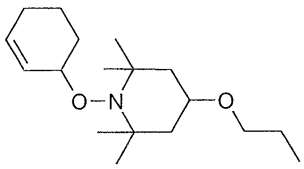
TEMPO 5g(32mmol), 펜에톨 39.1g(320mmol) 및 테트라부틸암모늄요오다이드 0.12g(0.32mmol)의 교반 혼합물에 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 12.37g(96mmol)을 60℃에서 60분 내에 첨가한다. TEMPO 모두가 반응할 때까지, 온도를 60℃에서 21시간 동안 유지한다. 반응 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 과량의 t-부틸하이드로퍼옥사이드가 사라질 때까지 10%의 Na_2SO_3 수용액 121g으로 교반시킨다. 이 후, 수성 상을 분리시키고, 사이클로헥산으로 세척한다. 합한 유기 상을 염수로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시킨 다음, 여과시키고, 용매를 회전-증발기로 증류 제거한다. 조 생성물을 플래쉬-크로마토그래피(실리카 겔, 헥산/에틸아세테이트 9/1)로 정제하여 담황색 오일 4.6g(이론치의 51.8%)을 수득한다.

$C_{17}H_{27}NO_2$ (277.41)에 대한 원소분석;

계산치: C 73.61%, H 9.81%, N 5.05%;

실측치: C 73.15%, H 9.89%, N 4.95%.

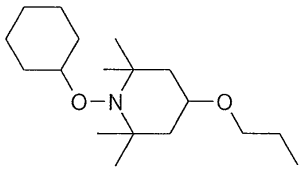
^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ(ppm): 1.13(s, 3H), 1.16(s, 3H), 1.19(s, 6H), 1.30-1.69(m, 6H), 1.47(d, J = 8Hz, 3H), 5.58(q, J = 8Hz, 1H), 6.92-6.96(m, 1H), 7.01-7.03(m, 2H), 7.24-7.28(m, 2H).



실시예 5: 화학식 의 화합물의 제조방법

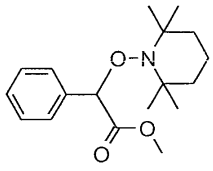
4-프로폭시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실 50mmol, 사이클로헥센 41.1g(500mmol) 및 테트라부틸암모늄요오다이드 0.18g(0.5mmol)의 교반 혼합물에 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 7.4g(58mmol)을 55℃에서 30분 내에 첨가한다. 반응 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 과량의 t-부틸하이드로퍼옥사이드가 사라질 때까지 20%의 Na_2SO_3 수용액 63g으로 교반시킨다. 이 후, 수성 상을 분리시키고, 사이클로헥산으로 세척한다. 합한 유기 상을 실리카 겔 플러그를 통해 통과시키고, 염수로 세척한 다음, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고, 여과시키고, 용매를 회전-증발기로 증류 제거한다. 조 생성물은 증류시킴으로써 정제하여, 표제 생성물을 수득한다.

실시예 6:



실시예 5의 생성물의 수소화에 의한 화학식 의 화합물의 제조방법

실시예 5의 생성물(4mmol)과, 메탄올 10mL중의 Pd/C(10%) 0.2g과의 혼합물을 25℃ 및 수소압 4bar에서 수소화시킨다. 용매를 여과하고 증발시켜 연한 오렌지색 오일로서 표제 생성물을 수득한다.



실시예 7: 화학식 의 화합물의 제조방법

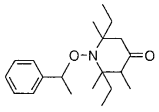
TEMPO 5.5g(35mmol), 페닐아세트산 메틸 에스테르 10.5g(70mmol) 및 테트라부틸암모늄요오다이드 0.13g(0.35mmol)의 교반 혼합물에 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 6.75g(52.5mmol)을 60℃에서 25분 내에 첨가한다. 온도를 60℃에서 46시간 동안 유지한다. 반응 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 과량의 t-부틸하이드로퍼옥사이드가 사라질 때까지 10%의 Na_2SO_3 수용액 66g으로 교반시킨다. 이 후, 수성 상을 분리시키고, 에틸벤젠으로 세척한다. 합한 유기 상을 염수로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시킨 다음, 여과시키고, 용매를 회전-증발기로 증류 제거한다. 조 생성물을 플래쉬-크로마토그래피(실리카 겔, 헥산:에틸 아세테이트 9:1)로 정제하여 백색 결정성 고체로서 표제 생성물 6g(이론치의 56%)을 수득한다(융점: 85 내지 87℃).

$C_{18}H_{27}NO_3$ (305.42)에 대한 원소분석;

계산치: C 70.79%, H 8.91%, N 4.59%;

실측치: C 70.60%, H 9.13%, N 4.53%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ(ppm): 0.72(s, 3H), 1.07(s, 3H), 1.14(s, 3H), 1.23(s, 3H), 1.28-1.58(m, 6H), 3.65(s, 3H), 5.21(s, 1H), 7.27-7.35(m, 3H), 7.43-7.45 (d-형, 2H).

실시예 8: 화학식  의 화합물의 제조방법

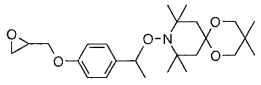
2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-4-온-N-옥사이드 6.8g(32mmol), 에틸벤젠 34g(320mmol) 및 테트라부틸암모늄요오다이드 0.12g(0.32mmol)의 교반 혼합물에 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 6.2g(48mmol)을 60℃에서 30분 내에 첨가한다. 추가의 t-부틸하이드로퍼옥사이드 6.2g 및 테트라부틸암모늄요오다이드 0.12g을 첨가한 후에, 온도를 60℃에서 13시간 동안 유지한다. 온도를 60℃에서 24시간 동안 추가로 유지하고, 25℃로 냉각시킨 다음, 과량의 t-부틸하이드로퍼옥사이드가 사라질 때까지 10%의 Na_2SO_3 수용액 120g으로 교반시킨다. 이 후, 수성 상을 분리 시키고, 에틸벤젠으로 세척한다. 합한 유기 상을 염수로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시킨 다음, 여과시키고, 용매를 회전-증발기로 증류 제거한다. 조 생성물을 플래쉬-크로마토그래피(실리카 겔, 헥산:에틸아세테이트 9:1)로 정제하여 황색 오일로서 표제 생성물을 수득한다.

$C_{20}H_{31}NO_2$ (317.48)에 대한 원소분석;

계산치: C 75.67%, H 9.84%, N 4.41%;

실측치: C 74.01%, H 9.76%, N 4.30%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ(ppm, 단지 O-C H): 4.83 (p-형, 1H).

실시예 9: 화학식  의 화합물의 제조방법

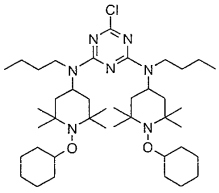
3,3,8,8,10,10-헥사메틸-1,5-디옥사-9-아자-스피로[5.5]운데칸-N-옥사이드 6.4g(25mmol), 2-(4-에틸-페녹시메틸)-옥시란 8.9g(50mmol) 및 테트라부틸암모늄요오다이드 0.09g(0.25mmol)의 교반 혼합물에 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 3.4g(37.5mmol)을 60℃에서 30분 내에 첨가한다. 온도를 60℃에서 17.6시간 동안 유지한다. 반응 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 과량의 t-부틸하이드로퍼옥사이드가 사라질 때까지 10%의 Na_2SO_3 수용액 47g으로 교반시킨다. 이 후, 수성 상을 분리시키고, 사이클로헥산으로 세척한다. 합한 유기 상을 염수로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시킨 다음, 여과시키고, 용매를 회전-증발기로 증류 제거하여 저온에서 부분적으로 결정화되는 갈색을 띤 오일 12.2g을 수득한다. 표제 생성물을 회백색 고체(융점: 106 내지 110℃)로서 수득한다.

$C_{25}H_{39}NO_5$ (433.59)에 대한 원소분석;

계산치: C 69.25%, H 9.07%, N 3.23%;

실측치: C 68.24%, H 9.04%, N 2.87%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ(ppm): 0.63(br s, 3H), 0.93(br s, 3H), 0.95(br s, 3H), 1.14(br s, 3H), 1.30(br s, 6H), 1.45-1.48(m, 4H), 1.53-1.60(m, 1H), 2.05-2.09(d-형 1H), 2.16-2.20(d-형 1H), 2.75-2.76(m, 1H), 2.89-2.91(m, 1H), 3.34-3.36(m, 1H), 3.45(s, 4H), 3.94-3.99(m, 1H), 4.18-4.21(m, 1H), 4.74(q, J = 8Hz, 1H), 6.84-6.87(d-형 2H), 7.22-7.25 (d-형 2H).

실시예 10: 화학식 

의 화합물의 제조방법

N,N'-디부틸-6-클로로-N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일-N-옥사이드)-[1,3,5]-트리아진-2,4-디아민 1.42g(2.5mmol), 사이클로헥산 4.2g(50mmol), 테트라부틸암모늄요오다이드 0.018g(0.05mmol) 및 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 1.93g(15mmol)의 교반 혼합물을 68℃로 가열한다. 온도를 68℃에서 22시간 동안 유지한다. 반응 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 과량의 t-부틸하이드로퍼옥사이드가 사라질 때까지 10%의 Na_2SO_3 수용액 18.9g으로 교반시킨다. 이 후, 수성 상을 분리시키고, 사이클로헥산으로 세척한다. 합한 유기 상을 염수로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시킨 다음, 여과시키고, 용매를 회전-증발기로 증류 제거하여 적색을 띤 고체 1.1g을 수득한다. 플래쉬-크로마토그래피(실리카 겔, 헥산:에틸아세테이트 9:1)로 정제하여 백색 고체(융점: 86 내지 90℃)로서 표제 생성물을 수득한다.

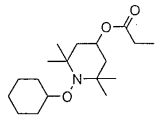
백색 고체(융점: 86 내지 90℃)로서 표제 생성물을 수득한다.

$C_{41}H_{74}ClN_7O_2$ (732.55)에 대한 원소분석;

계산치: C 67.23%, H 10.18%, Cl 4.84%, N 13.38%;

실측치: C 67.16%, H 10.08%, Cl 4.91%, N 12.86%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ(ppm): 0.88-0.96(m, 6H), 1.05-1.4(m, 42H), 1.45-1.60(m, 6H), 1.63-1.80(m, 8H), 2.0-2.1(m, 4H), 3.25-3.35(m, 4H), 3.55-3.65(m, 2H), 4.9-5.1(m, 2H).



실시예 11: 화학식 의 화합물의 제조방법

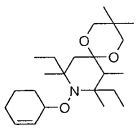
프로피온산-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일-N-옥사이드 에스테르 8g(35mmol), 사이클로헥산 29.5g(350mmol) 및 테트라부틸암모늄요오다이드 0.13g(0.35mmol)의 교반 혼합물에 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 13.5g(105mmol)을 60℃에서 20분 내에 첨가한다. 온도를 60℃에서 2.8시간 동안 유지한다. 반응 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 과량의 t-부틸하이드로퍼옥사이드가 사라질 때까지 10%의 Na_2SO_3 수용액 132g으로 교반시킨다. 이 후, 수성 상을 분리시키고, 사이클로헥산으로 세척한다. 합한 유기 상을 염수로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시킨 다음, 여과시키고, 용매를 회전-증발기로 증류 제거하여 적색을 띤 오일 10g을 수득한다. 플래쉬-크로마토그래피(실리카 겔, 헥산:에틸아세테이트 9:1)로 정제하여 황색을 띤 오일로서 표제 생성물을 수득한다.

$C_{18}H_{33}NO_3$ (311.47)에 대한 원소분석;

계산치: C 69.41%, H 10.68%, N 4.50%;

실측치: C 69.32%, H 10.57%, N 4.40%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ(ppm): 1.09(t, J = 8Hz, 3H), 1.10-1.26(m, 17H), 1.52- 1.57(m, 3H), 1.74-1.84(m, 4H), 2.03-2.05(m, 2H), 2.28(q, J = 8Hz, 2H), 3.56-3.62(m, 1H), 4.98-5.06(m, 1H).



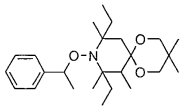
실시예 12: 화학식 의 화합물의 제조방법

8,10-디에틸-3,3,7,8,10-펜타메틸-1,5-디옥사-9-아자-스피로[5.5]운데칸-N-옥사이드 8.95g(30mmol), 사이클로헥산 24.6g(300mmol) 및 테트라부틸암모늄요오다이드 0.11g(0.3mmol)의 교반 혼합물에 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 5.8g(45mmol)을 65℃에서 20분 내에 첨가한다. N-옥사이드 모두가 반응할 때까지, 온도를 65℃에서 15분 동안 유지한다. 반응 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 과량의 t-부틸하이드로퍼옥사이드가 사라질 때까지 10%의 Na_2SO_3 수용액 57g으로 교반시킨다. 이 후, 수성 상을 분리시키고, 사이클로헥산으로 세척한다. 합한 유기 상을 염수로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시킨 다음, 여과시키고, 용매를 회전-증발기로 증류 제거하여 연한 오렌지색 오일 10.5g(이론치의 92%)을 수득한다. 플래쉬-크로마토그래피(실리카 겔, 헥산/에틸아세테이트 8/2)로 정제하여 점성의 무색 오일로서 표제 화합물 9.7g(이론치의 85%)을 수득한다.

$C_{23}H_{41}NO_3$ (379.58)에 대한 원소분석;

계산치: C 72.78%, H 10.89%, N 3.69%;

실측치: C 72.61%, H 10.65%, N 3.66.

실시예 13: 화학식  의 화합물의 제조방법

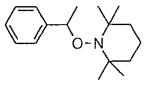
8,10-디에틸-3,3,7,8,10-펜타메틸-1,5-디옥사-9-아자-스피로[5.5]운데칸-N-옥사이드 9.1g(30mmol), 에틸벤젠 31.9g(300mmol) 및 테트라부틸암모늄요오다이드 0.11g(0.3mmol)의 교반 혼합물에 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 5.8g(45mmol)을 60℃에서 25분 내에 첨가한다. N-옥사이드 모두가 반응할 때까지, 온도를 65℃에서 15분 동안 유지한다. 반응 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 과량의 t-부틸하이드로퍼옥사이드가 사라질 때까지 10%의 Na_2SO_3 수용액 57g으로 교반시킨다. 이 후, 수성 상을 분리시키고, 에틸벤젠으로 세척한다. 합한 유기 상을 염수로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시킨 다음, 여과시키고, 용매를 회전-증발기로 증류 제거하여 담황색 오일 12.4g(이론치의 102%)을 수득한다. 플래쉬-크로마토그래피(실리카 겔, 헥산/에틸아세테이트 9.5/0.5)로 정제하여 점성의 무색 오일로서 표제 화합물 10g(이론치의 82.6%)을 수득한다.

$C_{25}H_{41}NO_3$ (403.61)에 대한 원소분석;

계산치: C 74.40%, H 10.24%, N 3.47%;

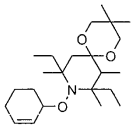
실측치: C 74.29%, H 10.47%, N 3.36%.

실시예 14:

Bu_4NCl/NaI로부터 동일 반응계내에서 생성된 촉매를 사용한 실시예 1의 화학식  의 화합물의 제조방법(수율 측정: HPLC)

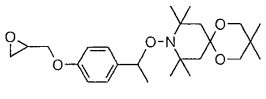
물 1ml에 용해되어 있는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥사이드(TEMPO) 0.5g(3.2mmol), 에틸벤젠 3.8g(35.6mmol), 테트라부틸암모늄클로라이드 0.0092g(0.032mmol) 및 요오드화나트륨 0.0048g(0.032mmol)의 교반 혼합물에 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 6.2g(4.8mmol)을 50℃에서 첨가한다. 온도를 50℃에서 80분 동안 유지한 후에, 샘플을 제거하여 정량적인 HPLC로 분석한다. 수율은 78%이다.

실시예 15 :

고정된 오늄 요오드화물을 사용한 실시예 12의 화학식  의 화합물의 제조방법

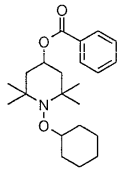
반응 후에 촉매를 분리 제거한다.

8,10-디에틸-3,3,7,8,10-펜타메틸-1,5-디옥사-9-아자-스피로[5.5]운데칸-N-옥사이드 8.95g(30mmol), 사이클로헥산 24.6g(300mmol) 및 폴리스티렌에 결합된 트리부틸메틸암모늄 요오다이드(1m당량 요오드화물/g) 0.3g(0.3mmol)의 교반 혼합물에 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 5.8g(45mmol)을 70℃에서 35분 내에 첨 가한다. 니트로옥사이드 모두가 반응할 때까지, 온도를 70℃에서 18.5시간 동안 유지한다. 반응 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 촉매를 분리 제거한다. 과량의 t-부틸하이드로퍼옥사이드가 사라질 때까지, 여액을 10%의 Na_2SO_3 수용액 57g으로 교반시킨다. 이 후, 수성 상을 분리시키고, 사이클로헥산으로 세척한다. 합한 유기 상을 염수로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시킨 다음, 여과시키고, 용매를 회전-증발기로 증류 제거하여 연한 오렌지색 오일로서 표제 생성물 10.7g(이론치의 94%)을 수득한다.

실시예 16: 실시예 9의 화학식  의 화합물의 제조방법

3,3,8,8,10,10-헥사메틸-1,5-디옥사-9-아자-스피로[5.5]운데칸-N-옥사이드 0.769g(3mmol), 2-(4-에틸-페녹시메틸)-옥시란 1.6g(9mmol, 3당량), 비페닐(내부 표준물) 0.046g(0.3mmol, 0.1당량) 및 오늄 요오드화물 0.03mmol(0.01당량)의 교반 혼합물에 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 0.579g(4.5mmol. 1.5당량)을 60℃에서 첨가한다. 온도를 60℃에서 유지한다. 샘플을 제거하고, 정량적인 HPLC로 분석한다.

오늄 요오드화물으로서 Bu_4NI를 사용하여 22시간 후에 이론치의 82%를 수득한다(니트로옥사이드 전환율: 97%). 또한, 2-(4-에틸-페녹시메틸)-옥시란의 양이 2당량, 1.5당량 또는 1당량으로 감소하는 경우나; 2-(4-에틸-페녹시메틸)-옥시란 1 당량을 사용하거나, 촉매를 동량의 Ph_4PI 또는 Oct_3MeNI로 대체시키거나, Bu_4NI의 양을 0.15 mmol(0.05당량)으로 증가시키는 경우, 우수한 결과가 성취된다.



실시예 17 : 화학식 CAS Regno 117174-66-0 의 화합물의 제조방법

벤조산-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일-N-옥사이드 에스테르 0.829g(3mmol), 사이클로헥산 2.53g(30mmol, 10당량), 비페닐(내부 표준물) 0.046g(0.3mmol, 0.1당량) 및 오늄 요오드화물 0.03 mmol(0.01당량)의 교반 혼합물에 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 0.579g(4.5mmol, 1.5당량)을 60℃에서 첨가한다. 온도를 일정하게 유지한다. 샘플을 22시간 후에 제거하고, 정량적인 HPLC로 분석한다. 결과는 표 1에 나타낸다.

[표 1]

다양한 온도에서 22시간 반응시킨 후의 수율 및 니트로옥사이드 전환률

촉매	반응 온도	생성물 수율[%]	니트로옥사이드 전환률[%]
Bu_4NI	60°C	33	38
Oct_3MeNI	60°C	31	35
Bu_4NI	70°C	43	48
Bu_4NI	80°C	46	52

또한, 오늄 요오드화물 촉매 또는 t-부틸 하이드로퍼옥사이드의 양이 2배가 되는 경우, 우수한 결과를 수득할 수 있다.

[표 2]

t-부틸 하이드로퍼옥사이드 9mmol(3당량)을 사용하여 80℃에서 22시간 반응시킨 후의 생성물 수율 및 니트로옥사이드 전환률

촉매	생성물 수율[%]	니트로옥사이드 전환률[%]
Bu_4NI	63	69
Oct_4NI	59	67
헥사데실$_4$NI	59	68
도데실$_4$NI	58	67
Hex_4NI	58	68
옥타데실$_2Me_2NI$	57	64
헥사데실$BzMe_2NI$	57	63
테트라데실$_2Me_2NI$	56	63
Oct_3PrNI	56	65
$OctBzMe_2NI$	56	63
Oct_3MeNI	54	63
헥사데실PyI	54	59
Oct_2Me_2NI	53	62
$OctMe_3NI$	52	57
Et_4N	38	42
Oct_2MeSI	12	17
Ph_4PI	74	88
Ph_3iPrPI	71	87
Ph_3EtPI	63	74
Ph_3HexPI	61	71
Bu_4PI	61	68
Bu_3헥사데실 PI	61	68
Oct_4PI	58	66
Ph_3MePI	57	65
Ph_2Me_2PI	51	56
Et_4PI	46	50
$PhMe_3PI$	39	44
$Ph_3(CH_2CO_2Me)PI$	36	35
Ph_3BzPI	34	40

약어:

Me: 메틸, Et: 에틸, Pr: n-프로필, iPr: 이소-프로필, Bu: n-부틸, Hex: n-헥실, Oct: n-옥틸, Ph: 페닐, Bz: 벤질, Py: 1-피리디늄.

각종 다양한 촉매를 사용함으로써, 본 발명의 방법으로 N-옥사이드가 목적하는 생성물로 효율적으로 전환되어, 단지 소량의 부산물만을 생성한다.

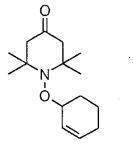
실시예 18: Ph_4PI을 촉매로서 사용하는 실시예 17의 화합물의 제조방법

벤조산-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일-N-옥사이드 에스테르 8.3g(30mmol), 사이클로헥산 25.4g(300mmol) 및 테트라페닐포스포늄 요오다이드 0.14g(0.3mmol)의 교반 혼합물에 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 11.6g(90mmol)을 80°C에서 30분 내에 첨가한다. 온도를 80°C에서 19.3시간 동안 유지한다. 반응 혼합물을 25°C로 냉각시키고, 과량의 t-부틸하이드로퍼옥사이드가 사라질 때까지, 10%의 Na_2SO_3 수용액으로 교반시킨다. 이 후, 수성상을 분리시키고, 사이클로헥산으로 세척한다. 합한 유기 상을 염수로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시킨 다음, 여과시키고, 용매를 회전-증발기로 증류 제거하여 적색 오일 9g을 수득한다. 플래쉬-크로마토그래피(실리카 겔, 헥산/에틸아세테이트 9/1)로 정제하여 점성의 무색 오일로서 생성물 6.8g(이론치의 63%)을 수득한다.

$C_{22}H_{33}NO_3$ (359.51)에 대한 원소분석;

계산치: C 73.50%, H 9.25%, N 3.90%;

실측치: C 72.68%, H 9.39%, N 3.85%.



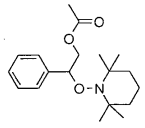
실시예 19: 화학식 CAS Regno 264224-73-9 의 화합물의 제조방법

트리아세톤아민-N-옥사이드 7.7g(45mmol), 사이클로헥산 37.3g(450mmol) 및 테트라부틸암모늄 요오다이드 0.17g(0.45mmol)의 교반 혼합물에 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 17.4g(135mmol)을 60℃에서 1시간 내에 첨가한다. 온도를 60℃에서 21.7시간 동안 유지한다. 촉매(0.24g, 0.45mmol 트리옥틸메틸암모늄 요오다이드) 및 t-부틸하이드로퍼옥사이드(17.4g, 135mmol)를 추가로 첨가한 후에, 온도를 추가의 24시간 동안 유지한다. 이 후, 반응 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 과량의 t-부틸하이드로퍼옥사이드가 사라질 때까지, 10%의 Na_2SO_3 수용액으로 교반시킨다. 수성 상을 분리시키고, 사이클로헥산으로 세척한다. 합한 유기 상을 염수로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시킨 다음, 여과시키고, 용매를 회전-증발기로 증류 제거하여 오렌지색 오일 11.7g을 수득한다. 플래쉬-크로마토그래피(실리카 겔, 헥산/에틸아세테이트 9/1)로 정제하여 무색 오일로서 표제 생성물을 수득한다.

$C_{15}H_{25}NO_2$ (251.37)에 대한 원소분석;

계산치: C 71.67%, H 10.02%, N 5.57%;

실측치: C 71.33%, H 10.03%, N 5.78%.



실시예 20: 화학식 의 화합물의 제조방법

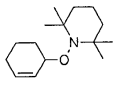
TEMPO 5g(32mmol), 2-페닐에틸아세테이트 52.5g(320mmol) 및 테트라부틸암모늄요오다이드 0.12g(0.32mmol)의 교반 혼합물에 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 12.37g(96mmol)을 60℃에서 25분 내에 첨가한다. TEMPO 모두가 반응할 때까지, 온도를 60℃에서 18.67시간 동안 유지한다. 이 후, 반응 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 과량의 t-부틸하이드로퍼옥사이드가 사라질 때까지, 10%의 Na_2SO_3 수용액 121g으로 교반시킨다. 수성 상을 분리시키고, 에틸벤젠으로 세척한다. 합한 유기 상을 염수로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시킨 다음, 여과시키고, 용매를 회전-증발기로 증류 제거한다. 조 생성물을 플래쉬-크로마토그래피(실리카 겔, 헥산/에틸아세테이트 9/1)로 정제하여 무색 오일로서 표제 생성물을 수득한다.

$C_{19}H_{29}NO_3$ (319.45)에 대한 원소분석;

계산치: C 71.44%, H 9.15%, N 4.38%;

실측치: C 71.36%, H 9.20%, N 4.21%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ(ppm): 0.66(광폭 s, 3H), 1.08-1.60(m, 15H), 1.95(s, 3H), 4.23-4.30(m, 1H), 4.57-4.61(m, 1H), 4.91(t, J = 8Hz, 1H), 7.28-7.37(m, 5H).



실시예 21: 화학식 의 화합물의 제조방법

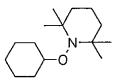
TEMPO 7.8g(50mmol), 사이클로헥산 41.1g(500mmol) 및 테트라부틸암모늄요오다이드 0.18g(0.5mmol)의 교반 혼합물에 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 7.4g(58mmol)을 55℃에서 30분 내에 첨가한다. 반응 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 과량의 t-부틸하이드로퍼옥사이드가 사라질 때까지, 20%의 Na_2SO_3 수용액 63g으로 교반시킨다. 이 후, 수성 상을 분리시키고, 사이클로헥산으로 세척한다. 합한 유기 상을 실리카 겔의 플러그를 통해 통과시키고, 염수로 세척한 다음, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고, 여과시킨 다음, 용매를 회전-증발기로 증류 제거한다. 조 생성물을 증류시킴으로써 정제하여 오렌지색 오일(비점: 62 내지 65℃/ 0.04mbar) 8g을 수득한다.

$C_{15}H_{27}NO$(237.39)에 대한 원소분석;

계산치: C 75.90%, H 11.46%, N 5.90%;

실측치: C 75.69%, H 11.99%, N 5.75%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ(ppm): 1.13-2.07(m, 24H), 4.24(br s, 1H), 5.77-5.81(m, 1H), 5.91-5.95(m, 1H).

실시예 22: 실시예 21의 생성물인 화학식  의 화합물의 수소화반응

1-(사이클로헥스-2-에닐옥시)-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘 0.95g(4mmol)과 메탄올 10ml 중의 0.2g Pd/C(10%)와의 혼합물을 25℃ 및 수소압 4bar에서 수소화시킨다. 용매를 여과하고 증발시켜 연한 오렌지색 오일로서 표제 생성물을 수득한다.

$C_{15}H_{29}NO$(239.40)에 대한 원소분석;

계산치: C 75.26%, H 12.21%, N 5.85%;

실측치: C 74.53%, H 12.07%, N 5.90%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ(ppm): 1.12-1.39(m, 19H), 1.40-1.65(m, 7H), 1.74(br s, 1H), 2.04(br s, 1H), 3.58(m, 1H).

실시예 23 : 실시예 21의 조 생성물의 수소화반응

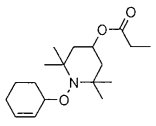
실시예 21의 조 생성물(10.87g, 이론치의 91.6%)과 메탄올 120ml 중의 2.4g Pd/C(10%)와의 혼합물을 실시예 22에 기재되어 있는 바와 같이 수소화시킨다. 용매를 여과하고 증발시켜 담황색 오일 6.8g을 수득한다.

$C_{15}H_{29}NO$(239.40)에 대한 원소분석;

계산치: C 75.26%, H 12.21%, N 5.85%;

실측치: C 74.53%, H 12.07%, N 5.90%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ(ppm): 1.12-1.39(m, 19H), 1.40-1.65(m, 7H), 1.74(br s, 1H), 2.04(br s, 1H), 3.58(m, 1H).

실시예 24: 화학식  의 화합물의 제조방법

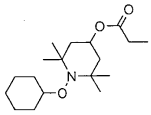
프로피온산-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일-N-옥사이드 에스테르 7.3g(32mmol), 사이클로헥산 26.3g(320mmol) 및 테트라부틸암모늄요오다이드 0.12g(0.32mmol)의 교반 혼합물에 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 6.2g(48mmol)을 55℃에서 25분 내에 첨가한다. TEMPO 모두가 반응할 때까지, 온도를 55℃에서 5분 동안 유지한다. 반응 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 과량의 t-부틸하이드로퍼옥사이드가 사라질 때까지, 10%의 Na_2SO_3 수용액 61g으로 교반시킨다. 수성 상을 분리시키고, 사이클로헥산으로 세척한다. 합한 유기 상을 실리카 겔의 플러그를 통해 통과시키고, 염수로 세척한 다음, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고, 여과시킨 다음, 용매를 회전-증발기로 증류 제거하여 연한 오렌지색 오엘로서 상기 생성물 8.7g(이론치의 87.9%)을 수득한다.

$C_{18}H_{31}NO_3$ (309.45)에 대한 원소분석;

계산치: C 69.87%, H 10.10%, N 4.53%;

실측치: C 69.36%, H 10.03%, N 4.45%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ(ppm): 1.12 (t, J = 8Hz, 3H), 1.20-1.26(m, 12H), 1.52-1.58(m, 4H), 1.73-2.1(m, 6H), 2.29(q, J = 8Hz, 2H), 4.23(m, 1H), 5.05(m, 1H), 5.79-5.82(m, 1H), 5.90-5.94(m, 1H).

실시예 25: 실시예 24의 생성물인 화학식  의 화합물의 수소화반응

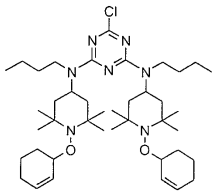
CG40-1201(1g, 3.19mmol)과 헥산 30ml 중의 0.17g Pd/C(10%)와의 혼합물을 실시예 6에 기재되어 있는 바와 같이 수소화시킨다. 용매를 여과하고 증발시켜 담황색 오일 0.9g(이론치의 90.6%)을 수득한다.

$C_{18}H_{33}NO_3$ (311.47)에 대한 원소분석;

계산치: C 69.41%, H 10.68%, N 4.50%;

실측치: C 69.20%, H 10.76%, N 4.42%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ(ppm): 1.09(t, J = 8Hz, 3H), 1.10-1.26(m, 17H), 1.52-1.57(m, 3H), 1.74-1.84(m, 4H), 2.03-2.05(m, 2H), 2.28(q, J = 8Hz, 2H), 3.56-3.62(m, 1H), 4.98-5.06(m, 1H).

실시예 26: 화학식  의 화합물의 제조방법

N,N'-디부틸-6-클로로-N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일-N-옥사이드)-[1,3,5]-트리아진-2,4-디아민 14.2g(25mmol), 사이클로헥센 41g(500mmol) 및 테트라부틸암모늄요오다이드 0.18g(0.5mmol)의 교반 혼합물에 t-부틸하이드로퍼옥사이드(70% 수용액) 9.7g(75mmol)을 57℃에서 30분 내에 첨가한다. TEMPO 모두가 반응할 때까지, 온도를 57℃에서 5분 동안 유지한다. 반응 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 과량의 t-부틸하이드로퍼옥사이드가 사라질 때까지, 10%의 Na_2SO_3 수용액 63g으로 교반시킨다. 수성 상을 분리시키고, 사이클로헥산으로 세척한다. 합한 유기 상을 염수로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시킨 다음, 여과하고, 용매를 회전-증발기로 증류 제거하여 담황색 고체 14.5g(이론치의 79.6%)을 수득한다. 아세톤/헥산으로부터 결정화하여 백색 고체(융점: 83 내지 87℃) 12.2g(67%)을 수득한다.

$C_{41}H_{70}ClN_7O_2$ (728.51)에 대한 원소분석;

계산치: C 67.60%, H 9.69%, Cl 4.87%, N 13.46%;

실측치: C 67.27%, H 9.63%, Cl 4.97%, N 13.34%.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ(ppm): 0.89-0.96(m, 6H), 1.22-1.32(m, 26H), 1.49-1.56(m, 12H), 1.73-1.78(m, 8H), 1.89-2.04(m, 6H), 3.31-3.32(m, 4H), 4.24- 4.26(m, 2H), 4.99-5.06(m, 2H), 5.80-5.83(m, 2H), 5.92-6.02(m, 2H).

(57) 청구의 범위

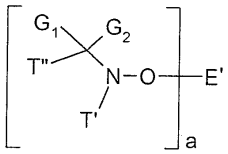
청구항 1.
상응하는 입체 장애된 아미노옥사이드를 지방족 탄화수소 화합물과 반응시켜 입체 장애된 아민의 아민 에테르를 제조하는 방법으로서, 반응이 유기 하이드로퍼옥사이드 및 요오드화물의 존재하에 수행됨을 특징으로 하는, 입체 장애된 아민의 아민 에테르를 제조하는 방법.

청구항 2.
제1항에 있어서, 상응하는 입체 장애된 아미노옥사이드를 탄화수소 화합물과 반응시켜 입체 장애된 아민의 아민 에테르를 제조하는 방법으로서, 반응이 유기 하이드로퍼옥사이드 및 촉매량의 요오드화물의 존재하에 수행됨을 특징으로 하는, 입체 장애된 아민의 아민 에테르를 제조하는 방법.

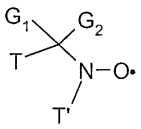
청구항 3.

제1항에 있어서, 상응하는 입체 장애된 아미노옥사이드가 화학식 B를 갖고 지방족 탄화수소 화합물이 화학식 IV 또는 화학식 V를 가지며 입체 장애된 아민의 아민 에테르가 화학식 A를 갖는, 입체 장애된 아민의 아민 에테르를 제조하는 방법.

화학식 A



화학식 B



화학식 IV

E-H

화학식 V

H-L-H

위의 화학식 A, B, IV 및 V에서,

a는 1 또는 2이고;

a가 1인 경우, E'는 E이며,

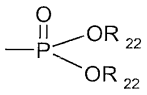
a가 2인 경우, E'는 L이고;

E는 C_1-C_{36} 알킬; C_3-C_{18} 알케닐; C_2-C_{18} 알키닐; C_5-C_{18} 사이클로알킬; C_5-C_{18} 사이클로알케닐; 탄소수 7 내지 12의 포화 또는 불포화 지방족 비사이클릭 또는 트리사이클릭 탄화수소 라디칼; 할로겐, C_1-C_8 알콕시 또는 페녹시로 치환된 C_2-C_7 알킬 또는 C_3-C_7 알케닐; C_4-C_{12} 헤테로사이클로알킬; C_4-C_{12} 헤테로사이클로알케닐; 치환되지 않거나, C_1-C_4 알킬 또는 페닐로 각각 치환된 C_7-C_{15} 아르알킬 또는 C_4-C_{12} 헤테로아르알킬이거나, E는 화학식 VII의 라디칼 또는 화학식 VIII의 라디칼이며;

G_1 및 G_2 는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, NO_2, 시아노, $-CONR_5R_6$, $-(R_9)COOR_4$, $-C(O)-R_7$, $-OR_8$, $-SR_8$, $-NHR_8$, $-N(R_{18})_2$, 카바모일, 디(C_1-C_{18} 알킬)카바모일, $-C(=NR_5)(NHR_6)$, C_1-C_{18} 알킬; C_3-C_{18} 알케닐; C_3-C_{18} 알키닐, C_7-C_9 페닐알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬 또는 C_2-C_{12} 헤테로사이클로알킬; OH, 할로겐, NO_2, 아미노, 시아노, 카복시, $COOR_{21}$, $C(O)-R_{22}$, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 알킬아미노, 디(C_1-C_4 알킬)아미노 또는 $-O-C(O)-R_7$ 그룹으로 치환된 C_1-C_{18} 알킬, C_3-C_{18} 알케닐, C_3-C_{18} 알키닐, C_7-C_9 페닐알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬 또는 C_2-C_{12} 헤테로사이클로알킬; 하나 이상의 O 원자 및/또는 NR_5 그룹에 의해 차단된 C_2-C_{18} 알킬; C_6-C_{10} 아릴; 또는 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오, 할로겐, 시아노, 하이드록시, 카복시, $COOR_{21}$, $C(O)-R_{22}$, C_1-C_4 알킬아미노 또는 디(C_1-C_4 알킬)아미노로 치환된 페닐 또는 나프틸이거나; G_1 과 G_2 는 결합 탄소원자와 함께 C_3-C_{12} 사이클로알킬 라디칼을 형성하고;

L은 탄소수 1 내지 18의 알킬렌, 탄소수 5 내지 8의 사이클로알킬렌, 탄소수 5 내지 8의 사이클로알케닐렌, 탄소수 3 내지 18의 알킬렌, 페닐 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬로 치환된 페닐로 치환된 탄소수 1 내지 12의 알킬렌, 또는 COO 및/또는 페닐렌에 의해 차단된 탄소수 4 내지 18의 알킬렌이며;

T'는 치환되지 않거나, 할로겐, OH, $COOR_{21}$ 또는 $C(O)-R_{22}$ 로 각각 치환된 3급 C_4-C_{18} 알킬 또는 페닐이거나, T'는 C_5-C_{12} 사이클로알킬; 하나 이상의 O 또는 $-NR_{18}-$에 의해 차단된 C_5-C_{12} 사이클로알킬; 탄소수 7

내지 18의 폴리사이클릭 알킬 라디칼 또는 하나 이상의 O 또는 -NR_{18}-에 의해 차단된 탄소수 7 내지 18의 폴리사이클릭 알킬 라디칼이거나, T'는 $-C(G_1)(G_2)-T'$, 또는 화학식  의 그룹으로 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 C_5-C_{12} 사이클로알킬이고;

T'는 수소, 할로겐, NO_2, 시아노 또는 탄소수 1 내지 50의 1가 유기 라디칼이거나,

T'와 T'는, G_1 및 G_2로 치환된 4급 탄소원자 및 장애된 아민 질소원자와 함께, 임의로 치환된 5원 또는 6원 환 구조를 형성하는 2가 유기 결합 그룹을 형성하고;

R_4는 수소, C_1-C_{18} 알킬, 페닐, 알칼리 금속 양이온 또는 테트라알킬암모늄 양이온이며;

R_5 및 R_6은 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{18} 알킬이거나, 하이드록시로 치환된 C_2-C_{18} 알킬이거나, R_5와 R_6은 함께 C_2-C_{12}-알킬렌 브릿지, 또는 O 및/또는 NR_{18}에 의해 차단된 C_2-C_{12} 알킬렌 브릿지를 형성하고;

R_7은 수소, C_1-C_{18} 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴이며;

R_8은 수소, C_1-C_{18} 알킬 또는 C_2-C_{18} 하이드록시알킬이고;

R_9는 C_1-C_{12} 알킬렌 또는 직접 결합이며;

R_{18}은 치환되지 않거나, 할로겐, OH, $COOR_{21}$ 또는 $C(O)-R_{22}$로 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 페닐이고;

R_{21}은 수소, 알칼리 금속 원자 또는 C_1-C_{18} 알킬이며;

R_{22}는 C_1-C_{18} 알킬이다.

화학식 VII

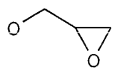


화학식 VIII



Ar은 C_6-C_{10} 아릴 또는 C_5-C_9 헤테로아릴이고;

X는 1 내지 4개의 D로 치환되고, 임의로, NO_2, 할로겐, 아미노, 하이드록시, 시아노, 카복시, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬티오, C_1-C_4 알킬아미노 또는 디(C_1-C_4 알킬)아미노로 추가로 치환된 페닐, 나프틸 또는 비페닐이며;

D는 화학식  그룹, $C(O)-G_{13}$ 그룹 또는 $C(O)-G_9-C(O)-G_{13}$ 그룹이고;

G_5 및 G_6은 각각 독립적으로 H 또는 CH_3이며;

G_9는 C_1-C_{12} 알킬렌 또는 직접 결합이고;

G_{13}은 C_1-C_{18} 알킬이며;

G_{14}는 C_1-C_{18} 알킬, C_5-C_{12} 사이클로알킬, 탄소수 2 내지 18의 지방족 또는 불포화 지방족 카복실산 또는

카밤산의 아실 라디칼, 탄소수 7 내지 12의 지환족 카복실산 또는 카밤산의 아실 라디칼, 또는 탄소수 7 내지 15의 방향족 산의 아실 라디칼이고;

G_{55} 는 H, CH_3 또는 페닐이며;

G_{66} 은 -CN, 또는 화학식 $-COOR_4$, $-CONR_5R_6$ 또는 $-CH_2-O-G_{14}$ 의 그룹이다(여기서, R_4, R_5 및 R_6 은 위에서 정의한 바와 같다).

청구항 4.
제1항에 있어서, 본 발명의 방법에 사용한 유기 하이드로퍼옥사이드가 탄소수 3 내지 18의 퍼옥소알콜, 특히 t-부틸-하이드로퍼옥사이드인, 입체 장애된 아민의 아민 에테르를 제조하는 방법.

청구항 5.
제1항에 있어서, 아미노옥사이드 1mol당 탄화수소 1 내지 100mol, 유기 하이드로퍼옥사이드 1 내지 20mol 및 요오드화물 촉매 0.001mmol 내지 0.5mol이 사용되는, 입체 장애된 아민의 아민 에테르를 제조하는 방법.

청구항 6.
제1항에 있어서, 구리 또는 구리 화합물의 부재하에 수행되는, 입체 장애된 아민의 아민 에테르를 제조하는 방법.

청구항 7.
제1항에 있어서, 탄화수소가 과량으로 사용되며, 반응물 및 반응용 용매 둘 다로서 작용하고/하거나 추가의 불활성 유기 또는 무기 용매가 사용되는, 입체 장애된 아민의 아민 에테르를 제조하는 방법.

청구항 8.
제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 반응이 상 전이 촉매의 존재하에 수행되는, 입체 장애된 아민의 아민 에테르를 제조하는 방법.

청구항 9.
제8항에 있어서, 촉매가 알킬리 또는 알칼리 토금속 요오드화물, 요오드화암모늄 및 요오드화포스포늄, 특히 테트라알킬암모늄 요오다이드, 테트라페닐포스포늄 요오다이드 및 트리페닐알킬포스포늄 요오다이드로부터 선택되는, 입체 장애된 아민의 아민 에테르를 제조하는 방법.

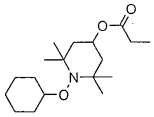
청구항 10.
제3항에 있어서, 화학식 A 및 화학식 B에 있어서, T 및 T'가 함께 탄소원자를 2 내지 500개 함유하고 산소, 인, 황, 규소, 할로겐 및 3급 질소로서의 질소로부터 선택된 헤테로원자를 0 내지 200개 함유하며, T 및 T'에 직접 연결되어 있는 탄소원자 및 질소원자와 함께, 임의로 치환된 5원, 6원 또는 7원 사이클릭 환 구조 를 형성하는 유기 연결 그룹인, 입체 장애된 아민의 아민 에테르를 제조하는 방법.

청구항 11.
제1항에 있어서, 지방족 탄화수소 화합물이 에틸렌계 이중 결합을 함유하며, 이 후, 생성물이 수소화되는, 입체 장애된 아민의 아민 에테르를 제조하는 방법.

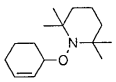
청구항 12.
입체 장애된 아민을 이의 N-옥실 전구체로부터 제조하기 위한, 요오드화물 및 지방족 탄화수소 화합물과 유기 하이드로퍼옥사이드의 용도.

청구항 13.
화학식 a, b, c 또는 d의 화합물.

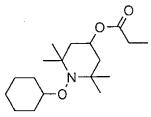
화학식 a



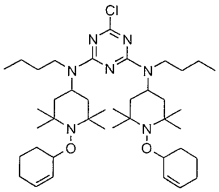
화학식 b



화학식 c



화학식 d



청구항 14.

광, 산소 및/또는 열에 의한 열화에 대한 유기 물질용 안정화제로서의, 제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 따라 수득한 입체 장애된 아민 에테르의 용도.