

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5900263号
(P5900263)

(45) 発行日 平成28年4月6日(2016.4.6)

(24) 登録日 平成28年3月18日(2016.3.18)

(51) Int.Cl. F 1
C 0 7 F 7/18 (2006.01) C 0 7 F 7/18 C S P T

請求項の数 2 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2012-205137 (P2012-205137)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成24年9月19日 (2012. 9. 19)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2014-58480 (P2014-58480A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成26年4月3日 (2014. 4. 3)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成26年8月26日 (2014. 8. 26)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	殿村 洋一
			新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

最終頁に続く

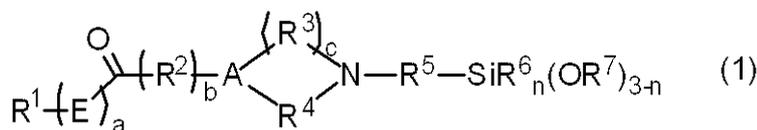
(54) 【発明の名称】 カルボニル基とアミノ基を有するオルガノキシシラン化合物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

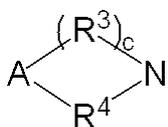
下記一般式(1)

【化1】



[式中、R¹は炭素数1～20の非置換の1価炭化水素基であり、R⁶及びR⁷は炭素数1～20の置換又は非置換の1価炭化水素基であり、R²はbが1の場合に炭素数1～10のアルキレン基であり、R³はcが1の場合、炭素数1～10のアルキレン基であり、R⁴及びR⁵は炭素数1～10のアルキレン基であり、また、AはC-H又は窒素原子であり、Eは酸素原子であり、更に、aは1、b、cは0又は1であるが、下記式

【化4】



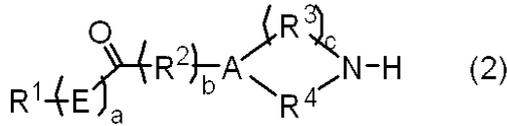
で示される環構造部分は、ピロリジン、ピペリジン又はピペラジン環構造である。nは0、1又は2である。]

で示されることを特徴とするカルボニル基とアミノ基を有するオルガノキシシラン化合物。

【請求項 2】

下記一般式(2)

【化 2】

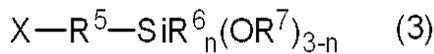


(式中、a、b、c、R¹、R²、R³、R⁴、A及びEは上記と同様である。)

10

で示される化合物と、下記一般式(3)

【化 3】



(式中、Xはハロゲン原子であり、R⁵、R⁶、R⁷、nは上記と同様である。)

で示されるハロアルキルオルガノキシシラン化合物とを反応させることを特徴とする請求項1記載のカルボニル基とアミノ基を有するオルガノキシシラン化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、カルボニル基とアミノ基を有するオルガノキシシラン化合物及びその製造方法に関する。この新規化合物は、シランカップリング剤、樹脂添加剤、繊維処理剤、表面処理剤、塗料添加剤、接着剤等として有用である。

【背景技術】

【0002】

アミノ基を有するオルガノキシシラン化合物は、樹脂添加剤、塗料添加剤、接着剤、シランカップリング剤、繊維処理剤、表面処理剤として有用である。このようなアミノ基を有するオルガノキシシラン化合物としては、例えばアミノプロピルトリメトキシシラン等の1級アミノ基を有するオルガノキシシラン化合物、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン等の2級アミノ基を有するオルガノキシシラン化合物、更にはジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン等の3級アミノ基を有するオルガノキシシラン化合物等が知られている。

30

【0003】

上記アミノ基を有するオルガノキシシラン化合物の中でも、特許文献1記載の1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4-トリメチルシリルピペラジンや特許文献2記載のN-(3-メチルジメトキシシリル)ピペラジンのような環状アミン部分を有するオルガノキシシラン化合物は、剛直性、高い機械的強度、紫外線領域を含んだ透明性を付与することができる高分子変性剤、塗料添加剤、接着剤等として有用であると記載されている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2006-321789号公報

【特許文献2】特開平4-214470号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1及び2記載の環状アミン部分を有するオルガノキシシラン化合物は官能基がアミノ基のみであり、エポキシ樹脂や、アクリル樹脂等に添加する場合は剛直性、高い機械的強度、紫外線領域を含んだ透明性を付与する効果が大きいものの、ポ

50

【 0 0 0 9 】

本発明により提供されるカルボニル基とアミノ基を有するオルガノキシシラン化合物は、ポリウレタン、ポリエステル及びポリカーボネート等の樹脂に添加した場合、剛直性、高い機械的強度、紫外線領域を含んだ透明性を付与することができるため、樹脂添加剤、塗料添加剤、接着剤、シランカップリング剤、繊維処理剤、表面処理剤として有用である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 0 】

【 図 1 】 実施例 1 で得られた 1 - (3 - トリエトキシシリル) プロピル - 4 - エトキシカルボニルピペリジンの ^1H - NMR スペクトルである。

10

【 図 2 】 実施例 1 で得られた 1 - (3 - トリエトキシシリル) プロピル - 4 - エトキシカルボニルピペリジンの IR スペクトルである。

【 図 3 】 実施例 2 で得られた 1 - (3 - メチルジメトキシシリル) プロピル - 4 - メトキシカルボニルピペリジンの ^1H - NMR スペクトルである。

【 図 4 】 実施例 2 で得られた 1 - (3 - メチルジメトキシシリル) プロピル - 4 - メトキシカルボニルピペリジンの IR スペクトルである。

【 図 5 】 実施例 3 で得られた 1 - (3 - トリメトキシシリル) プロピル - 4 - アミノカルボニルピペリジンの ^1H - NMR スペクトルである。

【 図 6 】 実施例 3 で得られた 1 - (3 - トリメトキシシリル) プロピル - 4 - アミノカルボニルピペリジンの IR スペクトルである。

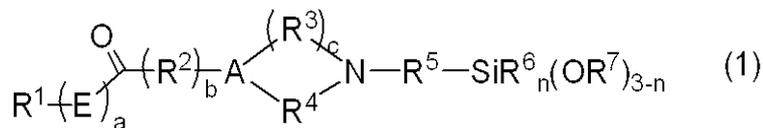
20

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 1 】

本発明のカルボニル基とアミノ基を有するオルガノキシシラン化合物は、下記一般式 (1) で示される化合物である。

【 化 4 】



[式中、 R^1 は水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の置換若しくは非置換の 1 価炭化水素基であり、 R^6 及び R^7 は炭素数 1 ~ 20 の置換又は非置換の 1 価炭化水素基であり、 R^2 は b が 1 の場合に炭素数 1 ~ 10 の 2 価炭化水素基であり、 R^3 は c が 1 の場合、炭素数 1 ~ 10 の 2 価炭化水素基であり、 R^4 及び R^5 は炭素数 1 ~ 10 の 2 価炭化水素基である。また、 A は $\text{C}-\text{H}$ 又は窒素原子であり、 E は a が 1 の場合、酸素原子又は $-\text{NR}^8$ - (式中、 R^8 は水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の置換若しくは非置換の 1 価炭化水素基) である。更に、 a 、 b 、 c は 0 又は 1 であり、 n は 0、1 又は 2 である。]

30

【 0 0 1 2 】

ここで、 R^1 の炭素数 1 ~ 20 の置換又は非置換の 1 価炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、イコシル基等の直鎖状のアルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、テキシル基、2-エチルヘキシル基等の分岐鎖状のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環状のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基等が例示され、特にメチル基、エチル基、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が好ましい。また、炭化水素基の水素原子の一部又は全部が置換されていてもよく、該置換基としては、具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、(イソ)プロポキシ基等のアルコキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；シアノ基；アミノ基；フェニル基、トリル基等の炭素数

40

50

6 ~ 18のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7 ~ 18のアラルキル基、炭素数2 ~ 10のアシル基、それぞれ各アルキル基、各アルコキシ基が炭素数1 ~ 5であるトリアルキルシリル基、トリアルコキシシリル基、ジアルキルモノアルコキシシリル基もしくはモノアルキルジアルコキシシリル基が挙げられ、更にエステル基(-COO-)、エーテル基(-O-)、スルフィド基(-S-)等が介在していてもよく、これらを組み合わせて用いることもできる。

【0013】

R⁶、R⁷は炭素数1 ~ 20の置換又は非置換の1価炭化水素基であり、上記R¹で例示した基と同様の基が挙げられる。

【0014】

R²はbが1の場合、炭素数1 ~ 10の2価炭化水素基であり、炭素数1 ~ 10の2価炭化水素基としては、具体的には、メチレン基、ジメチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、イソブチレン基等のアルキレン基、フェニレン基等のアリーレン基、メチレンフェニレン基、メチレンフェニレンメチレン基等のアラルキレン基が例示される。

【0015】

R³はcが1の場合、炭素数1 ~ 10の2価炭化水素基であり、上記R²で例示した基と同様の基が挙げられる。

【0016】

R⁴、R⁵は炭素数1 ~ 10の2価炭化水素基であり、上記R²で例示した基と同様の基が挙げられる。

【0017】

AはC-H又は窒素原子、Eはaが1の場合、酸素原子又は-NR⁸-であり、R⁸は水素原子又は炭素数1 ~ 20の置換若しくは非置換の1価炭化水素基である。この1価炭化水素基として具体的には上記R¹で例示した基と同様の基が挙げられる。

【0018】

上記一般式(1)で示されるカルボニル基とアミノ基を有するオルガノキシシラン化合物の具体例としては、1-トリメトキシシリルメチル-2-アセチルピロリジン、1-メチルジメトキシシリルメチル-2-アセチルピロリジン、1-ジメチルメトキシシリルメチル-2-アセチルピロリジン、1-トリエトキシシリルメチル-2-アセチルピロリジン、1-メチルジエトキシシリルメチル-2-アセチルピロリジン、1-ジメチルエトキシシリルメチル-2-アセチルピロリジン、1-(3-トリメトキシシリル)プロピル-2-アセチルピロリジン、1-(3-メチルジメトキシシリル)プロピル-2-アセチルピロリジン、1-(3-ジメチルメトキシシリル)プロピル-2-アセチルピロリジン、1-(3-トリエトキシシリル)プロピル-2-アセチルピロリジン、1-(3-メチルジエトキシシリル)プロピル-2-アセチルピロリジン、1-(3-ジメチルエトキシシリル)プロピル-2-アセチルピロリジン、1-トリメトキシシリルメチル-3-アセチルピペリジン、1-メチルジメトキシシリルメチル-3-アセチルピペリジン、1-ジメチルメトキシシリルメチル-3-アセチルピペリジン、1-トリエトキシシリルメチル-3-アセチルピペリジン、1-メチルジエトキシシリルメチル-3-アセチルピペリジン、1-ジメチルエトキシシリルメチル-3-アセチルピペリジン、1-(3-トリメトキシシリル)プロピル-3-アセチルピペリジン、1-(3-メチルジメトキシシリル)プロピル-3-アセチルピペリジン、1-(3-ジメチルメトキシシリル)プロピル-3-アセチルピペリジン、1-(3-トリエトキシシリル)プロピル-3-アセチルピペリジン、1-(3-メチルジエトキシシリル)プロピル-3-アセチルピペリジン、1-(3-ジメチルエトキシシリル)プロピル-3-アセチルピペリジン、1-トリメトキシシリルメチル-4-アセチルピペリジン、1-メチルジメトキシシリルメチル-4-アセチルピペリジン、1-ジメチルメトキシシリルメチル-4-アセチルピペリジン、1-トリエトキシシリルメチル-4-アセチルピペリジン、1-メチルジエトキシシリルメチル-4-アセチルピペリジン、1-ジメチルエトキシシリルメチル-4-アセチルピペリジン、

10

20

30

40

50

ミノ)エチル)ピペラジン、1-トリエトキシシリルメチル-4-(2-オキソ-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル)ピペラジン、1-メチルジエトキシシリルメチル-4-(2-オキソ-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル)ピペラジン、1-ジメチルエトキシシリルメチル-4-(2-オキソ-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル)ピペラジン、1-(3-トリメトキシシリル)プロピル-4-(2-オキソ-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル)ピペラジン、1-(3-メチルジメトキシシリル)プロピル-4-(2-オキソ-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル)ピペラジン、1-(3-ジメチルメトキシシリル)プロピル-4-(2-オキソ-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル)ピペラジン、1-(3-トリエトキシシリル)プロピル-4-(2-オキソ-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル)ピペラジン、1-(3-メチルジエトキシシリル)プロピル-4-(2-オキソ-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル)ピペラジン、1-トリメトキシシリルメチル-4-(3-オキソ-3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル)ピペラジン、1-メチルジメトキシシリルメチル-4-(3-オキソ-3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル)ピペラジン、1-ジメチルメトキシシリルメチル-4-(3-オキソ-3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル)ピペラジン、1-トリエトキシシリルメチル-4-(3-オキソ-3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル)ピペラジン、1-メチルジエトキシシリルメチル-4-(3-オキソ-3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル)ピペラジン、1-ジメチルエトキシシリルメチル-4-(3-オキソ-3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル)ピペラジン、1-(3-トリメトキシシリル)プロピル-4-(3-オキソ-3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル)ピペラジン、1-(3-メチルジメトキシシリル)プロピル-4-(3-オキソ-3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル)ピペラジン、1-(3-ジメチルメトキシシリル)プロピル-4-(3-オキソ-3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル)ピペラジン、1-(3-トリエトキシシリル)プロピル-4-(3-オキソ-3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル)ピペラジン等が例示される。

【0019】

特に、aが1であり、Eが酸素原子である1-トリメトキシシリルメチル-2-メトキシカルボニルピロリジン、1-メチルジメトキシシリルメチル-2-メトキシカルボニルピロリジン、1-ジメチルメトキシシリルメチル-2-メトキシカルボニルピロリジン、1-トリエトキシシリルメチル-2-メトキシカルボニルピロリジン、1-メチルジエトキシシリルメチル-2-メトキシカルボニルピロリジン、1-ジメチルエトキシシリルメチル-2-メトキシカルボニルピロリジン、1-(3-トリメトキシシリル)プロピル-2-メトキシカルボニルピロリジン、1-(3-メチルジメトキシシリル)プロピル-2-メトキシカルボニルピロリジン、1-(3-ジメチルメトキシシリル)プロピル-2-メトキシカルボニルピロリジン、1-(3-トリエトキシシリル)プロピル-2-メトキシカルボニルピロリジン、1-(3-メチルジエトキシシリル)プロピル-2-メトキシカルボニルピロリジン、1-(3-ジメチルエトキシシリル)プロピル-2-メトキシカルボニルピロリジン、1-トリメトキシシリルメチル-3-メトキシカルボニルピペリジン、1-メチルジメトキシシリルメチル-3-メトキシカルボニルピペリジン、1-ジメチルメトキシシリルメチル-3-メトキシカルボニルピペリジン、1-トリエトキシシリルメチル-3-メトキシカルボニルピペリジン、1-メチルジエトキシシリルメチル-3-メトキシカルボニルピペリジン、1-(3-トリメトキシシリル)プロピル-3-メトキシカルボニルピペリジン、1-(3-メチルジメトキシシリル)プロピル-3-メトキシカルボニルピペリジン、1-(3-ジメチルメトキシシリル)プロピル-3-メトキシカルボニルピペリジン、1-(3-トリエトキシシリル)プロピル-3-メトキシカルボニルピペリジ

10

20

30

40

50

ルジメトキシシリル)プロピル-4-(2-オキソ-3-オキサペンチル)ピペラジン、
 1-(3-ジメチルメトキシシリル)プロピル-4-(2-オキソ-3-オキサペンチル)
)ピペラジン、1-(3-トリエトキシシリル)プロピル-4-(2-オキソ-3-オキ
 サペンチル)ピペラジン、1-(3-メチルジエトキシシリル)プロピル-4-(2-オ
 キソ-3-オキサペンチル)ピペラジン、1-(3-ジメチルエトキシシリル)プロピル
 -4-(2-オキソ-3-オキサペンチル)ピペラジン、1-トリメトキシシリルメチル
 -4-(3-オキソ-4-オキサヘキシル)ピペラジン、1-メチルジメトキシシリルメ
 チル-4-(3-オキソ-4-オキサヘキシル)ピペラジン、1-ジメチルメトキシシリ
 ルメチル-4-(3-オキソ-4-オキサヘキシル)ピペラジン、1-トリエトキシシリ
 ルメチル-4-(3-オキソ-4-オキサヘキシル)ピペラジン、1-メチルジエトキシ
 シリルメチル-4-(3-オキソ-4-オキサヘキシル)ピペラジン、1-ジメチルエト
 キキシシリルメチル-4-(3-オキソ-4-オキサヘキシル)ピペラジン、1-(3-トリ
 リメトキシシリル)プロピル-4-(3-オキソ-4-オキサヘキシル)ピペラジン、1
 -(3-メチルジメトキシシリル)プロピル-4-(3-オキソ-4-オキサヘキシル)
 ピペラジン、1-(3-ジメチルメトキシシリル)プロピル-4-(3-オキソ-4-オ
 キサヘキシル)ピペラジン、1-(3-トリエトキシシリル)プロピル-4-(3-オキ
 ソ-4-オキサヘキシル)ピペラジン、1-(3-メチルジエトキシシリル)プロピル-
 4-(3-オキソ-4-オキサヘキシル)ピペラジン、1-(3-ジメチルエトキシシリ
 ル)プロピル-4-(3-オキソ-4-オキサヘキシル)ピペラジンが好ましい。

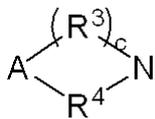
10

【0020】

20

特に、上記一般式(1)中における

【化5】



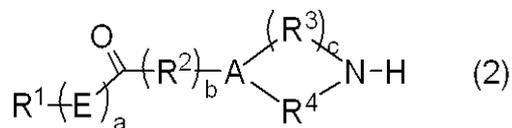
で示される環構造部分が、ピロリジン、ピペリジン、ピロリジン等の5員環又は6員環構
 造である化合物、aが0である場合のケトン化合物、aが1であり、かつEが酸素原子で
 あるエステル化合物、aが1であり、かつEが窒素原子であるアミド化合物が好ましい。

【0021】

30

本発明における上記一般式(1)で示されるカルボニル基とアミノ基を有するオルガノ
 キシシラン化合物の製造方法は、例えば、下記一般式(2)

【化6】

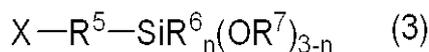


(式中、a、b、c、R¹、R²、R³、R⁴、A及びEは上記と同様である。)

で示される化合物と、下記一般式(3)

【化7】

40



(式中、Xはハロゲン原子であり、R⁵、R⁶、R⁷、nは上記と同様である。)

で示されるハロアルキルオルガノキシシラン化合物を反応させる方法が例示される。

【0022】

ここで、Xはハロゲン原子であり、具体的には塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げ
 られ、入手容易性の観点から塩素原子が好ましい。

【0023】

上記一般式(2)で示される化合物としては、具体的には2-アセチルピロリジン、3
 -アセチルピペリジン、4-アセチルピペリジン、2-メトキシカルボニルピロリジン、

50

3 - メトキシカルボニルピペリジン、4 - メトキシカルボニルピペリジン、2 - エトキシカルボニルピロリジン、3 - エトキシカルボニルピペリジン、4 - エトキシカルボニルピペリジン、2 - アミノカルボニルピロリジン、3 - アミノカルボニルピペリジン、4 - アミノカルボニルピペリジン、2 - (N, N - ジメチルアミノカルボニル)ピロリジン、3 - (N, N - ジメチルアミノカルボニル)ピペリジン、4 - (N, N - ジメチルアミノカルボニル)ピペリジン、1 - アセチルピペラジン、1 - (2 - オキソプロピル)ピペラジン、1 - (3 - オキソブチル)ピペラジン、1 - メトキシカルボニルピペラジン、1 - (2 - オキソ - 3 - オキサブチル)ピペラジン、1 - (3 - オキソ - 4 - オキサペンチル)ピペラジン、1 - (エトキシカルボニル)ピペラジン、1 - (2 - オキソ - 3 - オキサペンチル)ピペラジン、1 - (3 - オキソ - 4 - オキサヘキシル)ピペラジン、1 - アミノカルボニル)ピペラジン、1 - (2 - オキソ - 2 - アミノエチル)ピペラジン、1 - (3 - オキソ - 3 - アミノプロピル)ピペラジン、1 - (N, N - ジメチルアミノカルボニル)ピペラジン、1 - (2 - オキソ - 2 - (N, N - ジメチルアミノ)エチル)ピペラジン、1 - (3 - オキソ - 3 - (N, N - ジメチルアミノ)プロピル)ピペラジン等が例示される。

10

【0024】

上記一般式(3)で示されるハロアルキルオルガノキシシラン化合物の具体例としては、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルメチルジメトキシシラン、クロロメチルジメチルメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、クロロメチルメチルジエトキシシラン、クロロメチルジメチルエトキシシラン、ブromoメチルトリメトキシシラン、ブromoメチルメチルジメトキシシラン、ブromoメチルジメチルメトキシシラン、ブromoメチルトリエトキシシラン、ブromoメチルメチルジエトキシシラン、ブromoメチルジメチルエトキシシラン、ヨードメチルトリメトキシシラン、ヨードメチルメチルジメトキシシラン、ヨードメチルジメチルメトキシシラン、ヨードメチルトリエトキシシラン、ヨードメチルメチルジエトキシシラン、ヨードメチルジメチルエトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3 - クロロプロピルジメチルメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリエトキシシラン、3 - クロロプロピルメチルジエトキシシラン、3 - クロロプロピルジメチルエトキシシラン、3 - ブromoプロピルトリメトキシシラン、3 - ブromoプロピルメチルジメトキシシラン、3 - ブromoプロピルジメチルメトキシシラン、3 - ブromoプロピルトリエトキシシラン、3 - ブromoプロピルメチルジエトキシシラン、3 - ブromoプロピルジメチルエトキシシラン、3 - ヨードプロピルトリメトキシシラン、3 - ヨードプロピルメチルジメトキシシラン、3 - ヨードプロピルジメチルメトキシシラン、3 - ヨードプロピルトリエトキシシラン、3 - ヨードプロピルメチルジエトキシシラン、3 - ヨードプロピルジメチルエトキシシラン等が例示される。

20

30

【0025】

上記一般式(2)で示される化合物と上記一般式(3)で示されるハロアルキルオルガノキシシラン化合物の配合比は特に限定されないが、反応性、生産性の点から、一般式(2)で示される化合物1モルに対し一般式(3)で示されるハロアルキルオルガノキシシラン化合物を0.1~4モル、特に0.2~2モルの範囲が好ましい。

40

【0026】

上記反応の反応温度は特に限定されないが、0~200、特に20~150が好ましく、反応時間も特に限定されないが、1~40時間、特に1~20時間が好ましい。反応雰囲気は窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。

【0027】

なお、上記反応は無溶媒でも進行するが、溶媒を用いることもできる。用いられる溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、アセトニトリル、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、

50

ジクロロメタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素系溶媒等が例示される。これらの溶媒は1種を単独で使用してもよく、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

【実施例】

【0028】

以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0029】

【実施例1】1-(3-トリエトキシシリル)プロピル-4-エトキシカルボニルピペリジン

攪拌機、還流器、滴下ロート及び温度計を備えたフラスコに、4-エトキシカルボニルピペリジン188.6g(1.2モル)を仕込み、120℃に加熱した。内温が安定した後、3-クロロプロピルトリエトキシシラン120.4g(0.5モル)を1時間かけて滴下し、更にその温度で4時間攪拌した。生成した塩をろ過後、ろ液を蒸留し、沸点176-177℃/0.4kPaの留分を129.8g得た。

10

【0030】

得られた留分の質量スペクトル、¹H-NMRスペクトル、IRスペクトルを測定した。

質量スペクトル

m/z 361, 346, 316, 170, 142, 119

¹H-NMRスペクトル(重クロロホルム溶媒)

20

図1にチャートで示す。

IRスペクトル

図2にチャートで示す。

以上の結果より、得られた化合物は1-(3-トリエトキシシリル)プロピル-4-エトキシカルボニルピペリジンであることが確認された。

【0031】

【実施例2】1-(3-メチルジメトキシシリル)プロピル-4-メトキシカルボニルピペリジン

攪拌機、還流器、滴下ロート及び温度計を備えたフラスコに、4-メトキシカルボニルピペリジン171.8g(1.2モル)を仕込み、120℃に加熱した。内温が安定した後、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン91.4g(0.5モル)を1時間かけて滴下し、更にその温度で4時間攪拌した。生成した塩をろ過後、ろ液を蒸留し、沸点135-136℃/0.4kPaの留分を104.2g得た。

30

【0032】

得られた留分の質量スペクトル、¹H-NMRスペクトル、IRスペクトルを測定した。

質量スペクトル

m/z 289, 274, 258, 156, 105, 75

¹H-NMRスペクトル(重クロロホルム溶媒)

40

図3にチャートで示す。

IRスペクトル

図4にチャートで示す。

以上の結果より、得られた化合物は1-(3-メチルジメトキシシリル)プロピル-4-メトキシカルボニルピペリジンであることが確認された。

【0033】

【実施例3】1-(3-トリメトキシシリル)プロピル-4-アミノカルボニルピペリジン

攪拌機、還流器、滴下ロート及び温度計を備えたフラスコに、4-アミノカルボニルピペリジン128.2g(1.0モル)、トルエン300mlを仕込み、110℃に加熱した。内温が安定した後、3-クロロプロピルトリメトキシシラン86.4g(0.4モル

50

)を1時間かけて滴下し、更にその温度で18時間攪拌した。生成した塩をろ過後、ろ液を濃縮、析出した固体をヘキサンで洗浄、乾燥し、白色固体を44.0g得た。

【0034】

得られた留分の質量スペクトル、¹H-NMRスペクトル、IRスペクトルを測定した。

質量スペクトル

m/z 290, 141, 121, 98, 96, 91

¹H-NMRスペクトル(重クロロホルム溶媒)

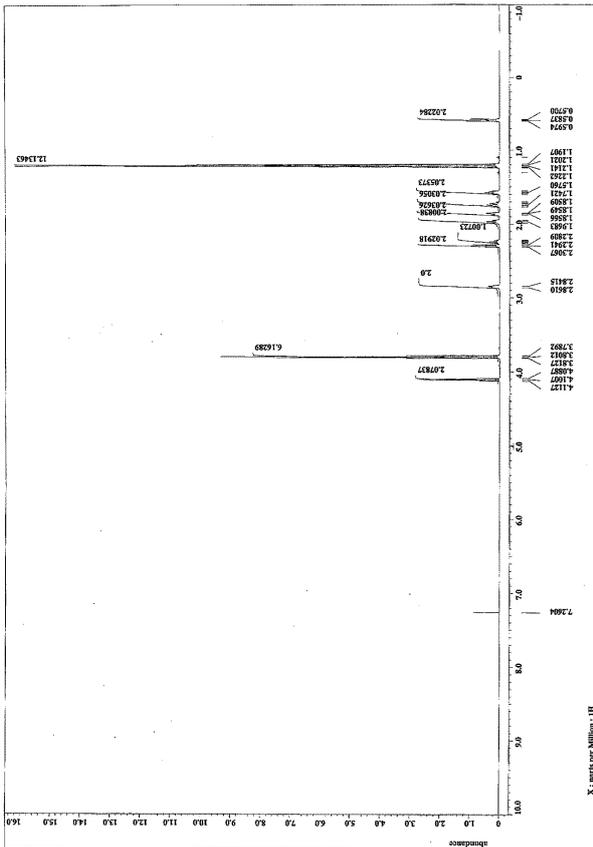
図5にチャートで示す。

IRスペクトル

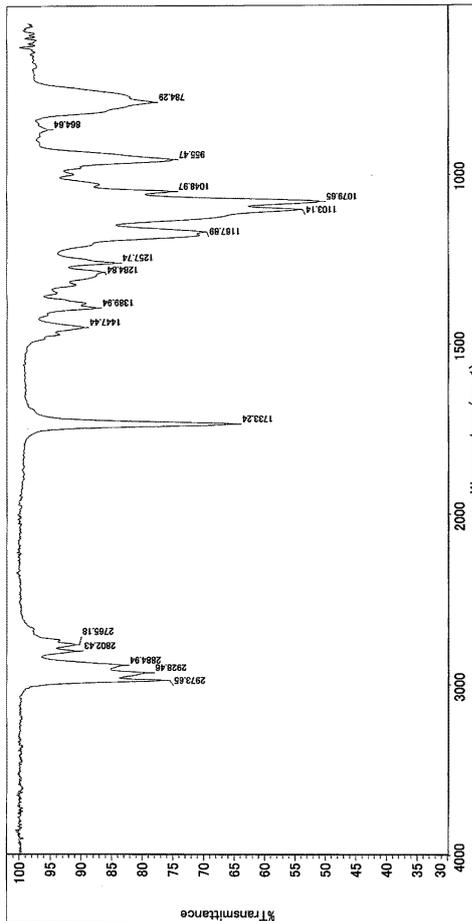
図6にチャートで示す。

以上の結果より、得られた化合物は1-(3-トリメトキシシリル)プロピル-4-アミノカルボニルピペリジンであることが確認された。

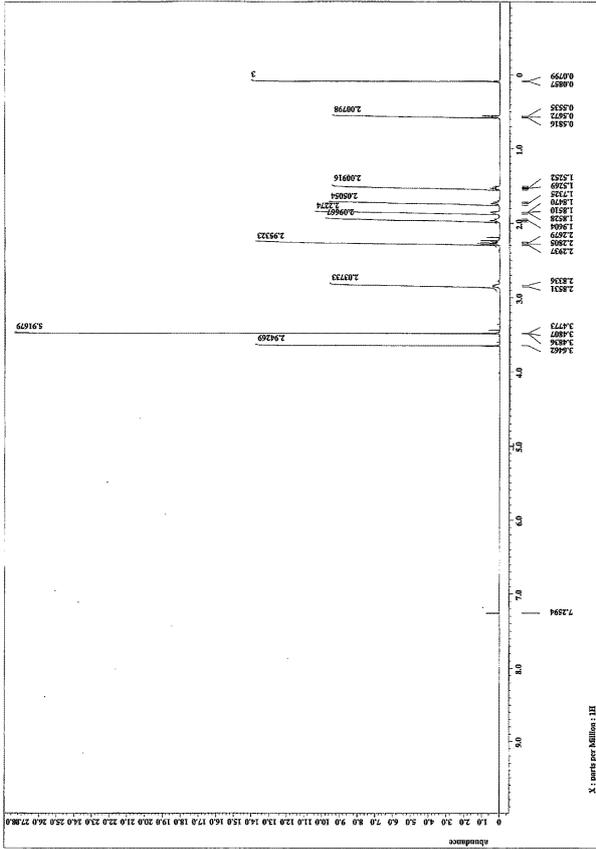
【図1】



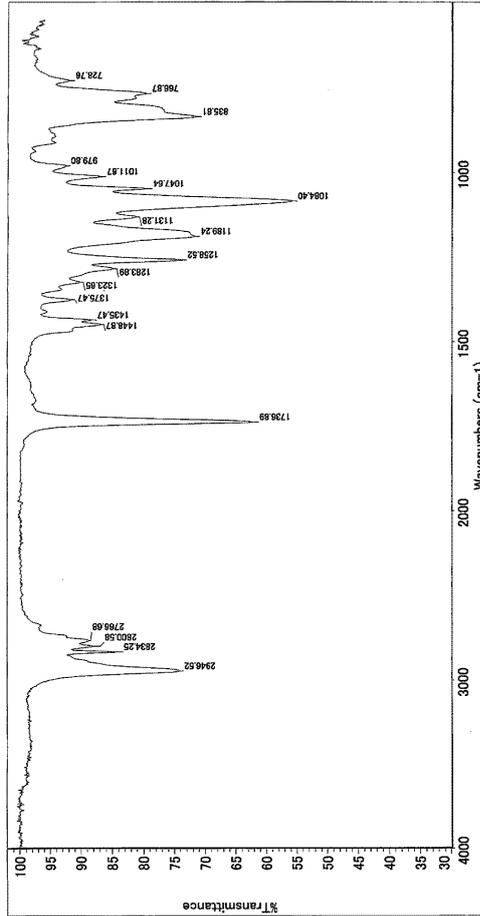
【図2】



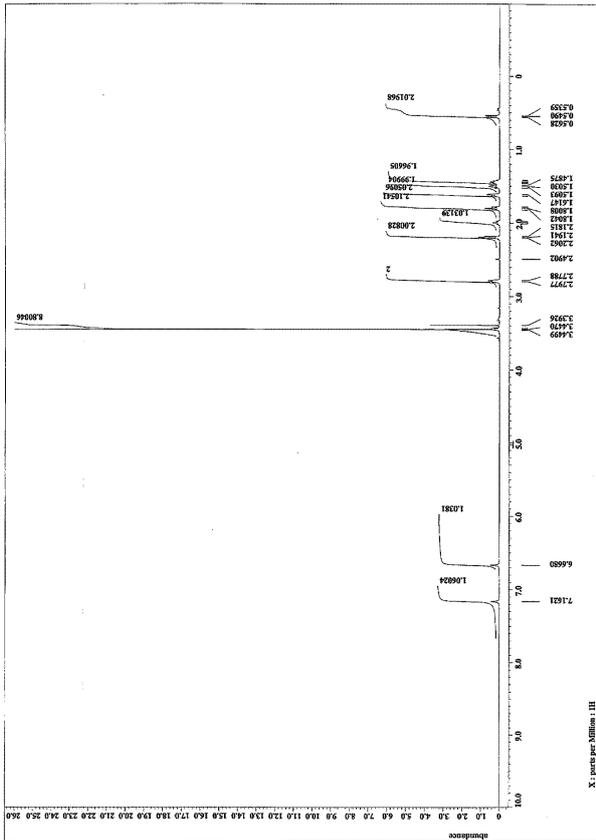
【 3 】



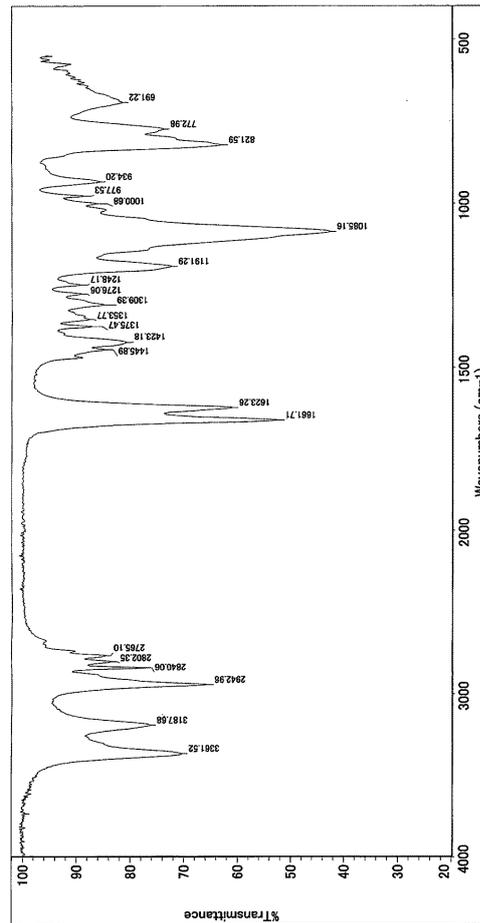
【 4 】



【 5 】



【 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 久保田 透

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

審査官 緒形 友美

(56)参考文献 特開平08-134083(JP,A)

特開平03-048690(JP,A)

韓国公開特許第10-2009-0124859(KR,A)

国際公開第2008/015120(WO,A1)

特開2009-143881(JP,A)

特表2015-500365(JP,A)

特表2015-500266(JP,A)

Von PANAYIOTIS ROUMELIOTIS et al, ANGEW. CHEM., 1982年, 94, Nr.12, pp.928-929

BIANCO A. et al, EUR. J. ORG. CHEM., 2006年, pp.2934-2941

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 7/18

CAplus/REGISTRY(STN)