

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ СТАБИЛЬНЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПИПЕРИДИНОВОГО РЯДА

†М. Я. Фиошин, И. А. Авруцкая, Н. П. Богданова, И. И. Суров

*Химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева, Москва, СССР*

Поступило в редакцию 15<sup>ое</sup> ноября 1985г

Методами классической и переменноточковой полярографии, электролиза при контролируемом потенциале и газо-жидкостной хроматографии установлено, что радикальный фрагмент нитроксильных радикалов пиперидинового ряда количественно восстанавливается в соответствующее гидроксиламинопроизводное. Возможность дальнейшего восстановления последнего до вторичного амина определяется рН среды и природой материала электрода. Рассмотрены условия совместного восстановления радикального фрагмента и карбонильной и азометиновых групп нитроксильных радикалов пиперидинового ряда. Показана возможность электрохимического синтеза 1-окси-2,2,6,6-тетраметил-4-амино- пиперидина восстановлением 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-оксимиперидина, электролизом смеси 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидина и сернокислого гидроксиламинов кислой среде, а также смеси 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидина и гидразин-гидрата в нейтральной среде.

Стабильные нитроксильные радикалы пиперидинового ряда находят широкое применение в различных областях науки и техники: в синтезе новых стабилизаторов полимеров, лекарственных и биологически активных препаратов, спиновых меток и зондов и др.<sup>1</sup> Особый интерес представляют нитроксильные радикалы — 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидин и 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин, содержащие в 4-ом положении активные функциональные группы. Известные многостадийные и трудоемкие способы получения указанных выше радикалов не нашли практической реализации, а в случае 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидина обеспечивают выход продукта, не превышающий 30—40%<sup>2,3</sup>.

Электрохимическим методом можно синтезировать на основе доступного 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидина гидроксиламинопроизводные — 1,4-диокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин и 1-окси-2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидин, окислением которых получают целевые продукты — 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидин и 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин. На схемах 1,2,3 представлены способ получения 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидина из 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидина (1), а также возможные варианты электросинтеза 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидина из оксима (2) и гидразона (3) 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидина. Исследовано также электрохимическое поведение радикального фрагмента и функциональных групп, находящихся в 4-ом положении пиперидинового кольца.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изучения электрохимического поведения нитроксильных радикалов пиперидинового ряда, а также выбора условий препаративного электросинтеза 1-окси-2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидина (оксиаминопиперидина) и 1,4-диокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина (диоксипиперидина) использовали следующие методы: классическая и переменноточковая полярография, электролиз при контролируемом потенциале и в гальваностатическом режиме с выделением и идентификацией продуктов, газо-жидкостная хроматография.

Полярографические исследования в классическом режиме проводили с помощью универсального полярографа ПУ-1 и полярографа РА-2 (Laboratorní přístroje, Прага, ЧССР). Используются ртутные капаящие электроды (Р.К.Э.) с принудительным отрывом капли с помощью лопаточки ( $m = 1,32 \text{ мг} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\tau = 0,38 \text{ с}$ ) или ударного устройства ( $m = 1,22 \text{ мг} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $\tau = 3,5 \text{ с}$  при свободном падении капли). Последний использовали также для снятия полярограмм в переменноточковом режиме. Запись полярограмм осуществляли с помощью полярографа ПУ-1 (СССР) с использованием синусоидального поляризующего напряжения частотой 25 Гц. Амплитуда переменного напряжения не превышала 10 мВ, скорость развертки составляла  $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ , задержка 1,1 с. Измерения проводили в таст-режиме по трехэлектродной схеме. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую пластину. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент. Все значения потенциалов приведены относительно этого электрода сравнения. В качестве фоновых электролитов использовали стандартные буферные растворы Бриттона-Робинсона, а также растворы кислот, щелочей и солей.

Электролиз при контролируемом потенциале проводили с помощью потенциостата П-5848 (СССР). Препаративное электровосстановление нитроксильных радикалов осуществляли в электролизере с разделением катодного и анодного пространств катионообменной мембраной марки МК-40 при электролизе в кислой среде и анионообменной мембраной марки МА-40 — в щелочной. В процессе электролиза изменение концентрации исходных веществ и конечных продуктов контролировали полярографически и с помощью газо-жидкостной хроматографии.

Выход оксиаминопиперидина и диоксипиперидина рассчитывали на основании результатов хроматографического анализа. Максимальное расхождение выходов в параллельных опытах составляло 2—3%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

## Электрохимическое Поведение Нитроксильных Радикалов Пиперидинового Ряда

Для выяснения условий восстановления радикального фрагмента и других электрохимически активных групп на Р.К.Э. изучено электрохимическое поведение 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидина (кетон-радикала), 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-оксииминопиперидина (оксим-радикала), 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидина (амин-радикала) и 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидина (спирт-радикала)<sup>4,5</sup>.

Электрохимическое поведение радикального фрагмента

Радикальный фрагмент  $>N-O^{\bullet}$  исследуемых соединений на классических полярограммах дает волну, а на переменноточковых — хорошо разрешенный пик правильной формы, высота которых остается практически постоянной в изученном интервале рН от 1 до 14 (рис. 1). Для предельных токов этой волны и высоты пика наблюдаются линейные зависимости от концентрации радикалов и корня квадратного из исправленной высоты ртутного столба, проходящие через начало координат. Значения энергии активации, рассчитанные на основании зависимости  $\lg I_{\text{пред}}$  от  $T^{-1}$ , составляют для кетон-радикала 11,3 (рН = 3,0), спирт-радикала 11,6 (рН = 2,5) и оксим-радикала 10,8 кДж · моль<sup>-1</sup> (рН = 2,5), что указывает на диффузионную природу тока. Несколько более высокое значение энергии активации — 14,7 кДж<sup>-1</sup> моль получено для

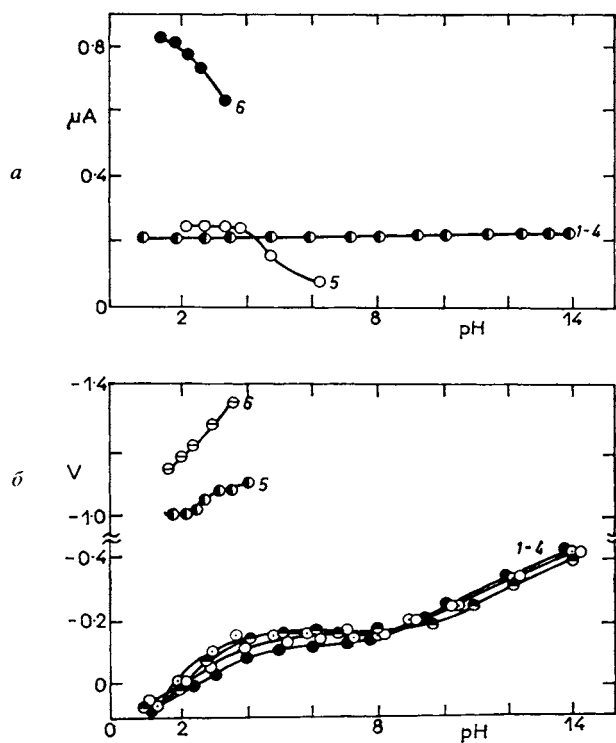


Рис. 1

Зависимость  $I_{\text{пред}}$  а и  $\phi_{1/2}$  б волн восстановления радикального фрагмента: 1 кетон-, 2 амин-, 3 оксим- и 4 спирт-радикалов, 5 карбонильной группы кетон-радикала, 6 оксиминогруппы оксим-радикала от рН. Концентрация радикалов —  $1 \cdot 10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup>

амин-радикала. Рассчитанное по уравнению Ильковича число электронов, принимающих участие в восстановлении радикального фрагмента, равно единице.

Для исследуемых радикалов получена одинаковая и аналогичная приведенной в литературе<sup>6</sup> зависимость потенциалов полуволн восстановления радикального фрагмента от рН (рис. 1).  $\varphi_{1/2}$  при увеличении рН сдвигается в область более отрицательных значений,  $\Delta\varphi_{1/2}/\Delta\text{pH}$  составляет 40–50 мВ в кислых и щелочных растворах, а в нейтральной среде  $\varphi_{1/2}$  практически не зависит от рН. Предельные токи и потенциалы полуволн радикального фрагмента исследуемых радикалов отличаются незначительно.

Наклон волн в полулогарифмических координатах  $\lg [1/(I_{\text{пред}} - I)] - \varphi$  для кетон-, спирт- и оксим-радикалов при увеличении рН от 2,5 до 14 уменьшается со 100 до 60 мВ. На переменноточковых полярограммах этих радикалов на фоне буферного раствора с рН 1,85 ширина пика на половине высоты составляет 190–210 мВ<sup>7</sup>. Полученные данные свидетельствуют о необратимом характере восстановления радикального фрагмента в кислой среде. Для амин-радикала в интервале рН 3,1–11,2 наклоны волн практически не изменяются с ростом рН и составляют 60–69 мВ, а ширина пика на половине высоты равна 120 мВ.

В области рН 12–14 величины наклона волн составляют 60 мВ. На переменноточковых полярограммах исследуемых радикалов на фоне буферного раствора с рН 11,1 ширина пика на половине высоты составляет 90 мВ, что соответствует обратимому переносу одного электрона<sup>7</sup>. В этой области рН гидроксиламинопроизводные окисляются на анодно поляризованном Р.К.Э., образуя с соответствующими радикалами обратимую окислительно-восстановительную систему (рис. 2).

На полярограммах амин- и спирт-радикалов, не имеющих других электрохимически активных групп, помимо радикального фрагмента, при рН выше 8 появляется вторая волна. Аналогичная волна наблюдается и на полярограммах кетон- и оксим-радикалов, соответственно кето- и оксиминогруппы которых полярографически не активны в этих условиях. Она имеет наибольшую высоту для амин-радикала, возрастает с повышением его концентрации и буферной емкости раствора.

Синтезированное в данной работе восстановлением в щелочной среде спирт-радикала гидроксиламинопроизводное было подвергнуто полярографическому исследованию на Р.К.Э. В области рН 3–4,5 при концентрации  $10^{-1}$  моль  $\text{л}^{-1}$  и потенциалах, близких к разряду фона, обнаружены нечеткие волны, высота которых во много раз ниже волн радикального фрагмента.

Для установления природы продуктов, образующихся при восстановлении исследуемых радикалов, проводили электролиз при контролируемом потенциале в водных растворах 0,05 моль  $\text{л}^{-1}$  серной кислоты и 0,1 моль  $\text{л}^{-1}$  NaOH при потенциалах площадки первой волны (–0,6 В).

Продуктами восстановления исследуемых соединений как в кислой, так и щелочной средах на различных электродах (ртути, свинце, платине, амальгамированных свинце и меди) являются соответствующие гидросиламинопроизводные, которые получены с количественным выходом.

На примере амин-радикала, не имеющего других электроактивных групп, изучено электрохимическое поведение радикального фрагмента при более отрицательных потенциалах (табл. I). В кислой среде при более отрицательных потенциалах  $-1,0 \div -1,3$  В радикальный фрагмент на ртутном и свинцовом катодах частично восстанавливается до вторичного амина и в реакционной смеси обнаружены два продукта — 1-окси-2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидин и 2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидин. На амальгамированных медном и свинцовом электродах гидросиламинопроизводное устойчиво к дальнейшему восстановлению.

При электролизе спирт-радикала в гальваностатическом режиме в кислой среде образующийся гидросиламин на свинцовом катоде подвергается дальнейшему восстановлению до вторичного амина, тогда как на амальгамированном медном электроде остается устойчивым к дальнейшему восстановлению (рис. 3).

В щелочной среде при потенциалах, соответствующих плато второй волны радикального фрагмента амин-радикала, на ртутном катоде образуется только один продукт — 1-окси-2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидин (табл. I). На амальгамированном медном электроде в щелочной среде восстановление протекает аналогичным образом. Поэтому наличие второй волны на поляро-

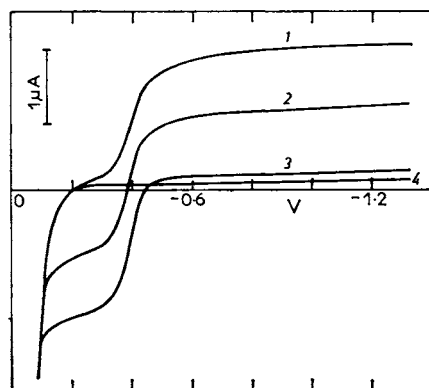


Рис. 2

Полярограммы 1 кетон-радикала, 3 его гидросиламинопроизводного и 2 их смеси 1 : 1 на фоне  $0,1 \text{ моль л}^{-1} \text{ NaOH}$  (4). Концентрация для 1 и 3 —  $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль л}^{-1}$

граммах радикального фрагмента, видимо, связано с каталитическим выделением водорода<sup>8</sup>.

Таблица I

Результаты электровосстановления амин-радикала при контролируемом потенциале ( $Q = 0,25 \text{ А} \cdot \text{ч}$ ). Концентрация амин-радикала  $3 \cdot 10^{-2} \text{ моль л}^{-1}$ ; *I* — 1-окси-2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидин, *II* — 2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидин

Материал электрода	Потенциал В	Среда	Продукты	
			<i>I</i>	<i>II</i>
Ртуть	$-1,0 \div -1,2$	$0,05 \text{ моль л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	53	47
Ртуть	$-1,8$	$0,1 \text{ моль л}^{-1} \text{ NaOH}$	97	3
Свинец	$-1,0 \div -1,3$	$0,05 \text{ моль л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	32	68
Амальгамированная медь	$-1,0 \div -1,5$	$0,05 \text{ моль л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	93	7
Амальгамированный свинец	$-1,5$	$0,05 \text{ моль л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	90	10
Амальгамированный свинец	$-1,7$	$0,1 \text{ моль л}^{-1} \text{ NaOH}$	98	2

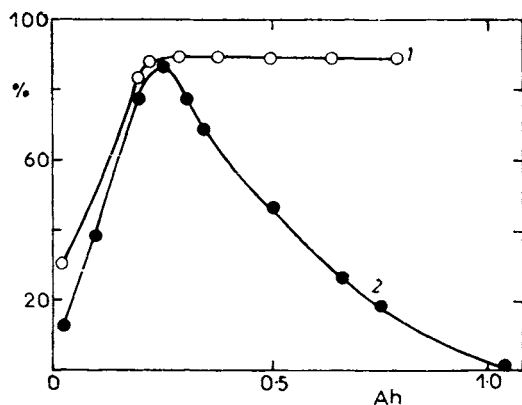


Рис. 3

Зависимость концентрации гидроксиламинопроизводного от количества пропущенного электричества при восстановлении спирт-радикала: 1 Cu-Hg — сетка; 2 Pb. Концентрация спирт-радикала  $0,116 \text{ моль л}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ моль л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ;  $i_k 100 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ ;  $t 6^\circ\text{C}$

Таким образом, восстановление радикального фрагмента нитроксильных радикалов пиперидинового ряда в щелочных растворах протекает до гидроксиламинопроизводного. В кислой среде возможность дальнейшего восстановления последнего определяется природой материала электрода.

*Электрохимическое восстановление карбонильной группы кетон-радикала*

На полярограммах кетон-радикала в интервале рН 2–5 наблюдали вторую волну, высота которой мало отличается от одноэлектронной волны радикального фрагмента и снижается в буферных растворах с рН выше 4 (рис. 1). Последнее не связано с устойчивостью кетон-радикала. Предельный ток второй волны в области рН 2–3 имеет линейную зависимость от концентрации кетон-радикала, а потенциал полуволны при увеличении рН смещается в область более отрицательных значений (рис. 1). На переменноточковых полярограммах кетон-радикала, помимо первого пика восстановления радикального фрагмента, в области потенциалов второй волны (рН = 2,2–2,5) обнаруживается система из двух слабо разрешенных пиков с потенциалами соответственно –1,1 В и –1,3 В (рис. 4). Высота этих пиков с ростом рН уменьшается, причем область существования третьего пика заключена в узком интервале рН 2,14–3,05 (рис. 5). Первый и второй пики возрастают пропорционально концентрации. Высота третьего незначительно уменьшается при увеличении концентрации кетон-радикала. При повышении температуры от 15 до 50°C первый пик становится более выраженным и высота его возрастает, второй пик исчезает при температуре 45°C.

Для выяснения соответствия полученных пиков процессом электрохимического превращения кетон-радикала были сняты переменноточковые полярограммы 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидина (триацетонамина), имеющего только одну электроактивную группу – карбонильную. На полярограммах триацетонамина наблюдали пик, по потенциалам совпадающий с третьим пиком кетон-радикала (рис. 4). При этом была обнаружена аналогичная третьему пику кетон-радикала зависимость от концентрации и рН (рис. 5).

В результате электролиза кетон-радикала на ртутном катоде в кислой среде при потенциале –1,3 В, соответствующем плато второй волны, установлено, что происходит одновременное восстановление радикального фрагмента до вторичного амина и карбонильной группы до спиртовой (схема 1; а, б). Первый процесс протекает с большей скоростью по сравнению со вторым. Аналогично ртути происходит восстановление кетон-радикала и на других электродных материалах. Продуктом электролиза является 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин (пиперидол).

При электролизе кетон-радикала на ртутном катоде при потенциале –1,1 В,

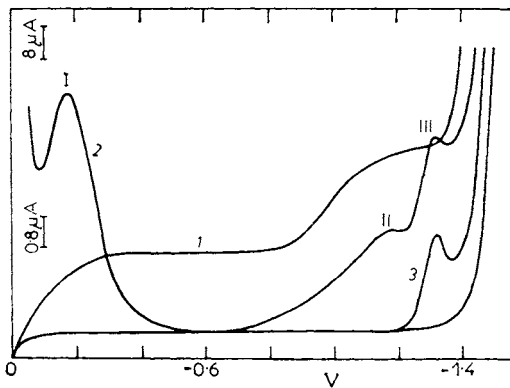


Рис. 4

Классическая (1) и переменнотокковые (2, 3) полярограммы кетон-радикала (1, 2) и триацетонамина (3) на фоне буферного раствора с pH 2,5. Концентрация  $1 \cdot 10^{-3}$  моль л $^{-1}$

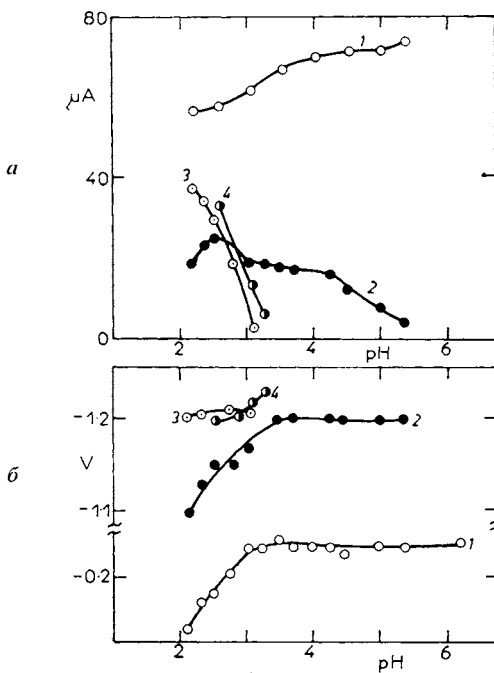


Рис. 5

Зависимость  $I_p$  и  $\phi_p$  1 первого, 2 второго, 3 третьего пиков кетон-радикала и пика триацетонамина (4) от pH. Концентрация  $1 \cdot 10^{-3}$  моль л $^{-1}$



соответствующем потенциалу второго пика на переменноточковой полярограмме, радикальный фрагмент восстанавливается сначала до гидросиламиновой группы, которая далее превращается во вторичный амин (схема 1, 1а). Карбонильная группа не претерпевает никаких превращений. Продуктом электролиза является триацетонамин. Последний при потенциале  $-1,3$  В, соответствующем третьему пику кетон-радикала, превращается в пиперидол (схема 1, 1б).

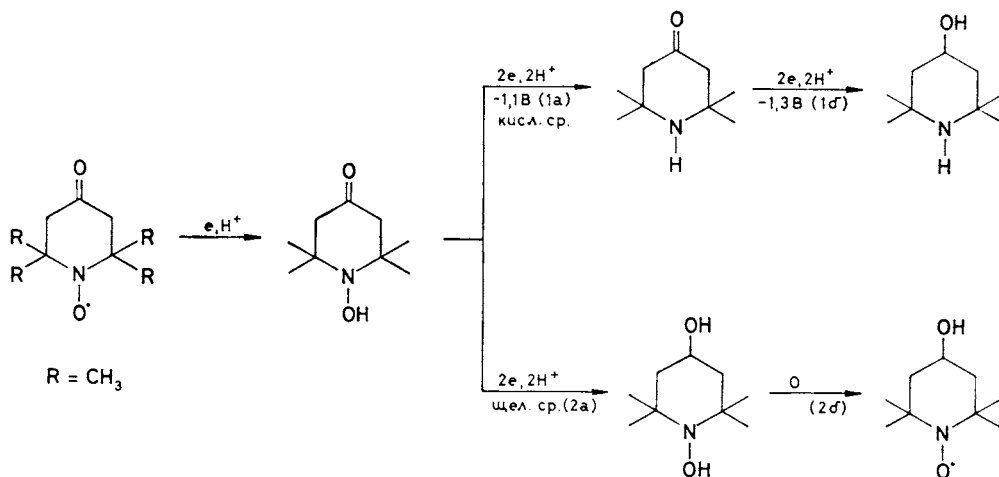


Схема 1

При электролизе кетон-радикала в щелочной среде с ртутным катодом в области потенциалов  $-1,3 \div -1,8$  В радикальный фрагмент восстанавливается до гидросиламиновой группы, а карбонильная группа до спиртовой и продуктом электролиза является диоксипиперидин (схема 1, 2а).

#### Электрохимическое поведение оксиминогруппы оксим-радикала

На полярограммах оксим-радикала в интервале рН 1–4 при потенциалах приблизительно на один вольт отрицательнее потенциала восстановления радикального фрагмента наблюдали вторую волну, высота которой снижается с ростом рН (рис. 1). Для предельных токов этой волны при рН  $1 \div 2$  наблюдаются линейные зависимости от концентрации оксим-радикала и корня квадратного из исправленной высоты ртутного столба, проходящие через начало координат. Температурный коэффициент предельного тока в интервале температур  $15 - 55^\circ\text{C}$  равен  $1,67\%/^\circ\text{град}$ . Эти данные подтверждают диффузионную природу тока этой волны. Число электронов, принимающих участие в восстановлении, равно четырем.

Потенциал полуволны при увеличении рН смещается в сторону более отрицательных значений.  $\Delta\varphi_{1/2}/\Delta\text{pH}$  составляет 100 мВ. Величины обратного наклона волн при рН 1 ÷ 3 составляет 80–85 мВ. Приведенные данные свидетельствуют о необратимом характере восстановления оксииминогруппы оксим-радикала.

Результаты электролиза оксим-радикала на ртутном катоде в 0,5 моль л<sup>-1</sup> растворе серной кислоты при потенциале -1,3 В, соответствующем плато предельного тока его второй волны, показали, что наряду с восстановлением оксииминогруппы оксим-радикала в аминогруппу, происходит восстановление гидроксиламиновой группы до вторичного амина и образуется аминокиперидин (табл. II).

При полной конверсии оксииминогруппы на свинцовом катоде оксиаминопиперидин и аминокиперидин образуются в реакционной смеси в одинаковых соотношениях. При электролизе оксим-радикала с амальгамированными электродами основным продуктом является оксиаминопиперидин.

Полученные данные позволяют рекомендовать амальгамированные электроды в качестве катодов для электросинтеза оксиаминопиперидина из оксим-радикала.

#### Электросинтез 1,4-Диокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина

Результаты полярографического исследования показали, что для электросинтеза диоксипиперидина восстановление кетон-радикала следует проводить в щелочной среде на электродах с высоким перенапряжением водорода. Как следует из данных, приведенных в таблице III, диоксипиперидин образуется с высоким выходом по веществу на различных катодных материалах, за исключением олова.

Таблица II

Электровосстановление оксим-радикала на различных металлах при потенциале -1,1 ÷ -1,3 В в 0,05 моль л<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Концентрация оксим-радикала 3 · 10<sup>-2</sup> моль л<sup>-1</sup>

Материал катода	Выход продуктов электролиза, %	
	оксиаминопиперидин	аминопиперидин
Ртуть	—	100
Свинец	50	50
Амальгамированная медь	87	8
Амальгамированный свинец	80	20
Амальгамированная медная сетка	97	3

При восстановлении кетон-радикала на оловянном катоде в продуктах электролиза, помимо диоксипиперидина, обнаружен пиперидол. Для амальгамированных свинцового и медного катодов выход диоксипиперидина по току достигает соответственно 62% и 75%. Наблюдаемое в щелочной среде несоответствие выходов по току диоксипиперидина с перенапряжением выделения водорода на ряде металлов, очевидно, связано с изменением состояния поверхности последних из-за внедрения ионов щелочного металла в материал электрода<sup>9</sup>.

Для препаративного электросинтеза диоксипиперидина в качестве катода может быть рекомендована амальгамированная медь.

Для исследованной концентрации кетон-радикала  $0,353 \text{ моль л}^{-1}$  выход диоксипиперидина по веществу и по току не изменяется при увеличении концентрации гидроксида натрия от  $0,1$  до  $0,2 \text{ моль л}^{-1}$ . В более разбавленных щелочных растворах при пропускании того же количества электричества остается до 5% непрореагировавшего кетон-радикала. Замена гидроксида натрия на гидроксид калия или лития не влияет на выход диоксипиперидина.

По сравнению с известным методом получения диоксипиперидина в растворах фосфорнокислых солей<sup>10</sup> разработанный способ отличается более высоким выходом диоксипиперидина и значительным сокращением количества отходов. Преимуществом разработанного способа является также возможность непосредственного окисления диоксипиперидина в спирт-радикал в электролите при продувке кислородом воздуха. Окисление протекает количественно, спирт-радикал выделяли экстракцией.

Таблица III

Влияние материала катода на выход диоксипиперидина. Концентрация кетон-радикала  $0,353 \text{ моль л}^{-1}$ ;  $0,1 \text{ моль л}^{-1} \text{ NaOH}$ ;  $i_k 300 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ ,  $t 20-22^\circ\text{C}$

Материал катода	Выход диоксипиперидина, %	
	по веществу	по току
Гладкая амальгамированная медь	98	75
Амальгамированная медная сетка	97	63
Амальгамированный свинец	98	62
Свинец	96	53
Кадмий	96	31
Ртуть	98	30
Цинк	97	26
Олово	91	17

## Электросинтез 1-Окси-2,2,6,6-метрамтил-4-аминопиперидина

 Электрохимическое восстановление оксим-радикала  
 в гальваностатическом режиме

На основании результатов полярографического исследования оксим-радикала и электролиза при контролируемом потенциале было установлено, что восстановление оксиимино- и гидроксиламиновой группы протекает при близких потенциалах. Скорость восстановления обеих групп, особенно второй, в значительной мере определяется природой материала катода.

Для синтеза амин-радикала восстановление радикального фрагмента оксим-радикала должно быть остановлено на стадии гидроксиламинопроизводного, которое может быть легко окислено в нитроксильный радикал.

В гальваностатическом режиме оксииминогруппа восстанавливается только в кислой среде на электродах с высоким перенапряжением выделения водорода. В этих же условиях на свинцовом и ртутном катодах радикальный фрагмент частично восстанавливается до вторичного амина. На амальгмированных электродах гидроксиламиновая группа более устойчива к дальнейшему восстановлению и оксиаминопиперидин образуется с выходом по веществу 78–85% (лит. <sup>11,12</sup>).

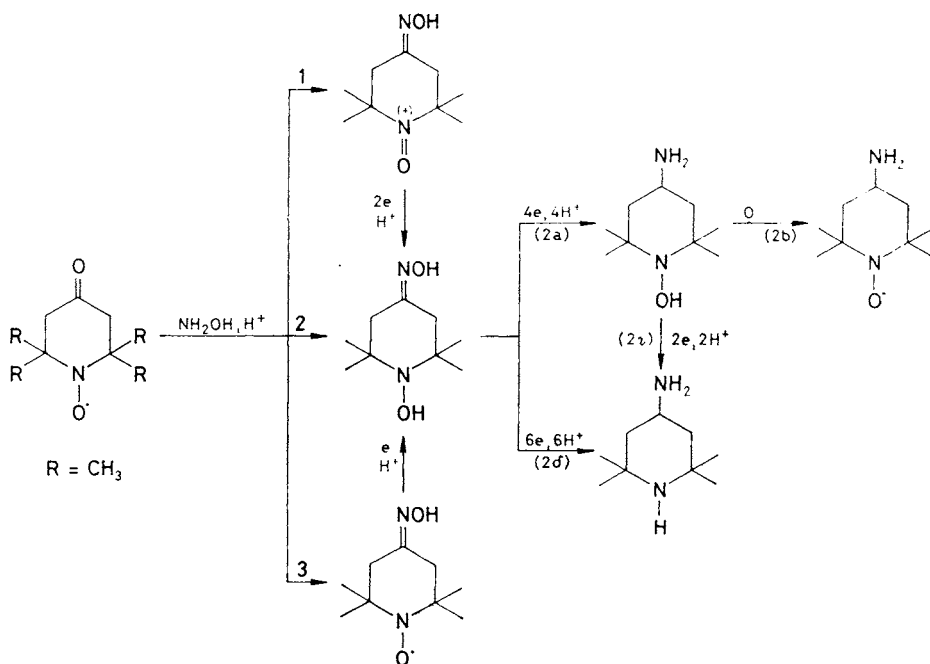


Схема 2

В кислой среде, необходимой для электровосстановления оксим-радикала, радикальный фрагмент подвергается реакции диспропорционирования с образованием соли окиси иммония и соответствующего гидросиламина (схема 2, 1–3)<sup>13</sup>:



Скорость реакции увеличивается с повышением температуры и кислотности раствора.

При электролизе полученной реакционной смеси в гальваностатическом режиме сначала происходит восстановление остатков радикального фрагмента (2, 3 → 2) и иммоний-катиона до гидросиламинопроизводного (2, 1 → 2), которое и является затем единственной реагирующей частицей (рис. 6). В результате восстановления последней образуется оксаминопиперидин (2, 2а) и аминопиперидин (2, 2б).

*Получение оксаминопиперидина электролизом смеси кетон-радикала и сернокислого гидросиламина*

Для электросинтеза оксаминопиперидина из оксим-радикала необходимо получить последний взаимодействием кетон-радикала и гидросиламина. Выход оксим-радикала на выделенный продукт составляет 75%. Чтобы избежать потерь сырья и упростить процесс, была исследована возможность электро-

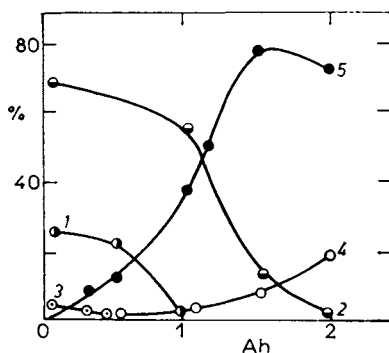


Рис. 6

Изменение концентрации компонентов реакционной смеси в процессе электровосстановления оксим-радикала на амальгмированном свинцовом катоде (выдержка до электролиза 1 ч). 1 оксим-радикал; 2 1-окси-2,2,6,6-тетраметил-4-оксиминопиперидин; 3 иммоний-катион; 4 аминопиперидин; 5 оксаминопиперидин. Концентрация оксим-радикала  $0,2 \text{ моль л}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ моль л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$

синтеза оксиаминопиперидина электролизом смеси кетон-радикала и сернокислого гидроксиламина<sup>14</sup>. При электролизе этой смеси в 0,5 моль л<sup>-1</sup> серной кислоте гидроксиламинная группа оказывается более устойчивой к дальнейшему восстановлению на амальгмированных электродах. На амальгмированных свинце и меди оксиаминопиперидин образуется с выходом по веществу соответственно 78 и 90%, тогда как на свинце, ртути и кадмии основным продуктом электролиза является аминопиперидин (табл. IV).

В соответствии с полученными результатами дальнейшие исследования были проведены на амальгмированных медном фольговом и сетчатом электродах.

Соотношение мольных концентраций кетон-радикал — гидроксиламин необходимо поддерживать равным  $1 : 1,75 \div 2,0$ . Выход оксиаминопиперидина как по веществу, так и по току на сетчатом электроде на 12–13% выше по сравнению с гладким. Это, видимо, связано с лучшими условиями массообмена и более низким значением истинной плотности тока на сетчатом электроде. Очевидно, по этим же причинам выход по веществу оксиаминопиперидина остается стабильным (90%) в более широком интервале плотностей тока 100–500 А · м<sup>-2</sup> на сетчатом электроде по сравнению с гладким — 100–200 А · м<sup>-2</sup>. При дальнейшем повышении плотности тока увеличивается количество аминопиперидина в реакционной смеси.

В процессе электролиза смеси кетон-радикала и гидроксиламина целесообразно поддерживать температуру 6–25°C. При более высоких температурах увеличивается содержание аминопиперидина в смеси и снижается выход по току оксиаминопиперидина. Основной вклад в снижение выхода по току вносит увеличение доли тока на выделение водорода.

Таблица IV

Влияние материала катода на выход оксиаминопиперидина. 0,235 моль л<sup>-1</sup> кетон-радикал; 0,47 моль л<sup>-1</sup> гидроксиламин, 0,5 моль л<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $i_k$  100 А · м<sup>-2</sup>,  $t$  8–10°C

Материал катода	Выход оксиаминопиперидина, %	
	по веществу	по току
Амальгмированная медная сетка	93	71
Амальгмированная медь	87	59
Амальгмированный свинец	78	51
Свинец	42	28
Ртуть	24	13
Кадмий	16	6

Таким образом, в результате электролиза смеси кетон-радикала и гидросил-амина оксиаминопиперидин образуется с выходом по веществу 90–95% и по току 83–85% в следующих условиях: концентрация кетон-радикала 0,353 моль · л<sup>-1</sup> в 0,5 моль л<sup>-1</sup> серной кислоте, плотность тока 200 А · м<sup>-2</sup> и температура 9–10°C. Оксиаминопиперидин количественно окисляется в амин-радикал в растворе электролита при рН 8–9 феррицианидом калия.

*Получение 1-окси-2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидина электролизом смеси кетон-радикала и гидразин-гидрата*

Исследована возможность электросинтеза оксиаминопиперидина электролизом смеси кетон-радикала и гидразина (схема 3).

Данный способ представлял интерес, поскольку восстановление гидразонной группы возможно в нейтральной или слабо щелочной средах. В этих условиях должна быть более устойчива к дальнейшему восстановлению гидросиламиновая группа и отпадает необходимость в нейтрализации электролита для последующего окисления оксиаминопиперидина в амин-радикал.

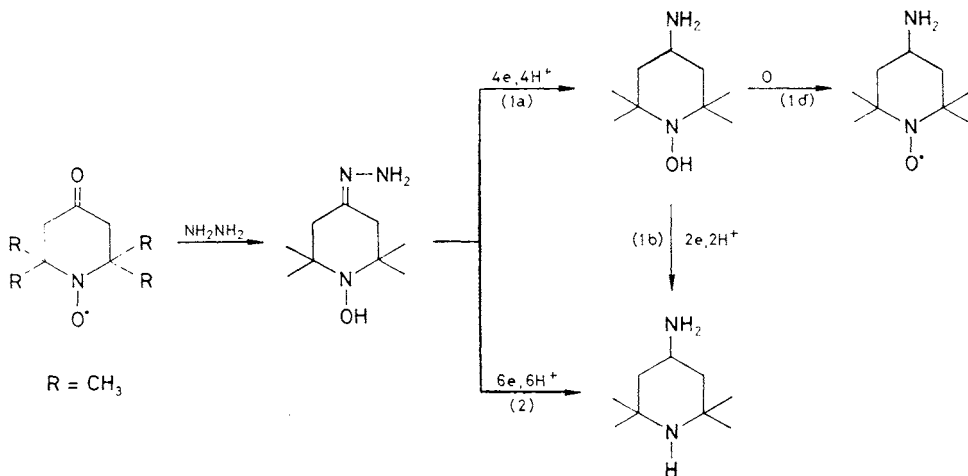


Схема 3

Получение оксиаминопиперидина протекает в две стадии, первой из которых является взаимодействие кетон-радикала с гидразин-гидратом. В результате этой реакции образуется соответствующий гидразон и происходит восстановление радикального фрагмента до гидросиламина. Реагирующей частицей при электролизе является гидросиламинопроизводное гидразона (схема 3; 1а, б и 2).

Восстановление проводили в фосфорнокислых буферных растворах и на фоне хлорида лития. Для улучшения растворимости гидразона вводили 40% об. метанола. При электролизе смеси кетон-радикала и гидразина в мольном соотношении 1 : 1,5 гидразонная группа не восстанавливается до конца. При остаточной концентрации гидразона 7–10% по отношению к исходной в фосфатных буферных растворах и 4% в хлориде лития восстановление последней замедляется и начинается восстановление оксиаминопиперидина до аминопиперидина. В итоге максимальный выход оксиаминопиперидина по веществу составляет 80–83% и 50% по току. Наличие избытка гидразина в электролите затрудняет окисление оксиаминопиперидина в радикал и мешает выделению амин-радикала.

### Литература

1. Жданов Р. И.: *Парамагнитные модели биологически активных соединений*, с. 7. Наука, Москва 1981.
2. Розанцев Э. Г., Коханов Ю. В.: *Изв. Акад. Наук СССР, Сер. хим.* 8, 1477 (1966).
3. Розынов Б. В., Жданов Р. И., Решетов О. С., Капитанова Н. Г., Гордон З. Л., Розанцев Э. Г.: *Изв. Акад. Наук СССР, Сер. хим.* 8, 1838 (1978).
4. Богданова Н. П., Авруцкая И. А., Фиошин М. Я.: в кн.: *Научная конференция по органическому синтезу. Тезисы докладов*, с. 73. Ереван 1981.
5. Богданова Н. П., Авруцкая И. А., Фиошин М. Я., Левин В. М.: в кн.: *Всесоюзная конференция по нитроксильным радикалам. Тезисы докладов*, с. 32. Черноголовка 1982.
6. Нейман М. Б., Майрановский С. Г., Коварская Б. М., Розанцев Э. Г., Гинцберг Э. Г.: *Изв. Акад. Наук СССР, Сер. хим.* 8, 1518 (1964).
7. Галюс З.: *Теоретические основы электрохимического анализа*, с. 523. Мир, Москва 1974.
8. Майрановский С. Г.: *Каталитические и кинетические волны в полярографии*, с. 209. Наука, Москва 1966.
9. Киселева И. Г., Авруцкая И. А., Томашова Н. Н., Бегун Н. А., Кабанов Б. Н., Фиошин М. Я.: *Электрохимия* 14, 733 (1978).
10. Томилов А. П., Смирнов В. А., Каган Е. Ш.: *Электрохимические синтезы органических препаратов*, с. 28. Изд. Ростовского-на-Дону университета, Ростов 1981.
11. Богданова Н. П., Суоров И. И., Авруцкая И. А., Фиошин М. Я.: *Электрохимия* 19, 1286 (1983).
12. Фиошин М. Я., Авруцкая И. А., Суоров И. И., Новиков В. Т., Богданова Н. П., Царькова Т. Г.: в кн.: *III. Всесоюзная конференция по химии гетероциклических соединений. Тезисы докладов*, с. 252. Ростов-на-Дону 1983.
13. Розанцев Э. Г., Шолле В. Д.: *Органическая химия свободных радикалов*, с. 221. Химия, Москва 1979.
14. Фиошин М. Я., Авруцкая И. А., Богданова Н. П., Кедик С. А., Суоров И. И.: *Изв. Акад. Наук СССР, Сер. хим.* 7, 1691 (1983).