

В. Д. ШОЛЛЕ, В. А. ГОЛУБЕВ, Э. Г. РОЗАНЦЕВ

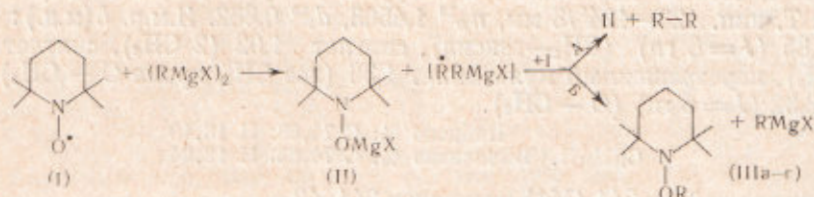
О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НИТРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА С РЕАКТИВАМИ ГРИНЬЯРА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 12 II 1971)

В ряде работ (¹⁻³) постулировалось, что некоторые функциональные производные нитроксильных радикалов взаимодействуют с магниорганическими соединениями без затрагивания радикального центра. Систематическое изучение реакционной способности нитроксильной группы показало, что последняя легко вступает в окислительно-восстановительные реакции (⁴). Это обстоятельство и крайне низкие выходы радикальных продуктов в упомянутых работах заставляют предположить возможность промежуточного образования диамагнитных веществ с последующим их окислением в радикалы кислородом воздуха. Так, например, оказалось, что реакция 3-имидазолин-3-оксид-1-оксида с RMgX в отсутствие кислорода приводит к образованию диамагнитных продуктов (⁵).

Поскольку вопрос о взаимодействии нитроксидов с реактивами Гриньяра нельзя считать до конца решенным, мы изучили эту реакцию, выбрав в качестве модели 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид (I). Реакция I с рядом магниорганических соединений разного химического строения протекают очень быстро и сопровождается значительным выделением тепла. Для исключения побочных процессов взаимодействие проводили при охлаждении в атмосфере свободного от кислорода аргона. Основными продуктами реакции являются алколюлят гидроксиламина (II), который выделялся в виде 2,2,6,6-тетраметил-1-оксипиперидинийхлорида (IV), эфиры гидроксиламина (IIIa-г) и углеводород ($\text{R}-\text{R}$).

Соотношение между продуктами реакции зависит от применяемого RMgX . Так, в случае PhMgBr происходит практически количественное восстановление радикала до II с одновременным образованием дифенила, IIIa образуется в незначительном количестве. Алкилмагнийгалогениды 45—60% I восстанавливают до II, при этом 30—40% I превращаются в III.



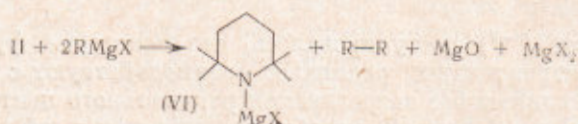
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (а), $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ (б), C_2H_5 (в), CH_3 (г).

Очевидно, первая стадия реакции — перенос электрона с магниорганического комплекса на I с образованием II и комплекса V, который далее реагирует с I по двум путям. В случае А, который реализуется для PhMgBr , происходит восстановление I до II и образование углеводорода. Путь Б, приводящий к III за счет рекомбинации I с алкильными или арильными радикалами, превалирует для алкилмагнийгалогенидов.

Строение полученных эфиров установлено по данным элементарного анализа и подтверждено и.-к., я.м.р. и масс-спектрами. И.-к. спектры

IIIб—г в области частот больше 1300 см^{-1} содержат только полосы валентных и деформационных CH -колебаний алифатических групп и не содержат полос OH и NH -колебаний. Масс-спектры IIIб—г содержат пики, соответствующие молекулярным ионам и не содержат пиков осколочных ионов с $M-16$ и $M-17$, которые характерны для N -оксидов третичных аминов⁽⁶⁾, тем самым подтверждая строение IIIб—г как алкоксипиридинов. Спектры я.м.р. IIIб—г, приведенные в экспериментальной части, содержат сигналы протонов CH_2 и геминальных CH_3 -групп пиперидинового кольца и сигналы протонов CH_2 - и CH_3 -групп O -алкильных заместителей.

I наряду с восстановлением до II подвергается и более глубокому восстановлению — до VI, который выделялся в виде 2,2,6,6-тетраметилпиперидинилхлорида.



Этот процесс становится основным при повышении температуры и при использовании избытка RMgX .

Из полученных экспериментальных данных следует, что нитроксильная группа быстро и количественно реагирует с магниорганическими соединениями, и это обстоятельство необходимо учитывать при синтезах нитроксильных радикалов с использованием реактивов Гриньяра.

Взаимодействие 2, 2, 6, 6-тетраметилпиперидин-1-оксида (I) с $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$. В реакционный сосуд, снабженный мешалкой, капельной воронкой, холодильником с ртутным затвором и газоподводящей трубкой помещают 6,25 г (40 ммол.) I, 80 мл абс. эфира и продувают в течение 40 мин. сухим Ar , свободным от O_2 . Затем добавляют при 0° за 10 мин. 9,2 мл (20 ммол.) 2,2*M* раствора $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$ в эфире. После обесцвечивания реакционной смеси добавляют 250 мл свободного от O_2 гексана. Бесцветный раствор отфильтровывают в токе Ar , промывают водой, сушат над Na_2SO_4 (при стоянии на воздухе раствор слегка окрашивается из-за окисления прошедшего через фильтр II до I) и упаривают в вакууме. Получают 4,38 г розовой жидкости, которая содержит (по г.ж.х.-анализу) 3,93 г. (16,3 ммол.) IIIб (время удерживания 245 сек.), 0,13 г (0,84 ммол.) I (180 сек.), 0,19 г (1,15 ммол.) додекана (48 сек.) и две неидентифицированные примеси. Эту жидкость хроматографируют на колонке с 140 г Al_2O_3 (2 степени активности), элюент — гексан. Гексильный эфир переводят в элюат (контроль при помощи г.ж.х.), растворитель испаряют и остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,55 г (14,7 ммол.) III б. Т. кип. $123\text{--}124^\circ/8\text{ мм}$, n_D^{20} 1,4563, d_4^{20} 0,882. Я.м.р. $\delta(\text{м.д.})$: триплет 0,85 ($J=6\text{ гц}$) (CH_3 —гексил), синглет 1,02 (2 CH_2), синглет 1,07 (2 CH_2), неразрешенный мультиплет 1,36 (все CH_2 , кроме $O-\text{CH}_2$), триплет 3,62 ($J=6\text{ гц}$) ($O-\text{CH}_2$).

Найдено %: C 74,68; H 13,10
 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{N}$. Вычислено %: C 74,63; H 12,94

Мол.вес найден 241 (M^+), вычислен 241, 42.

Нерастворимый в гексане остаток разлагают при 0° водой, свободной от O_2 , подкисляют 2*N* HCl до pH 1 и упаривают досуха. Остаток обрабатывают 100 мл CHCl_3 , раствор сушат над Na_2SO_4 и упаривают. Сухой остаток (4,70 г) перекристаллизовывают из MeCN и получают 3,31 г (17,1 ммол.) IV. Бесцветные призмы с т. разл. $225\text{--}230^\circ$, возгоняются в виде призм выше 110° . Плавление и и.к. спектр идентичны заведомому образцу⁽⁷⁾.

Взаимодействие I с 9 мл (20 ммол.) 2,55*M* раствора EtMgBr проводят по приведенной выше методике и получают 3,96 г (20,4 ммол.) IV, 0,27 г (1,75 ммол.) I и 2,29 г (12,4 ммол.) IIIв. Т. кип. $68^\circ/8\text{ мм}$, n_D^{20} 1,4512,

d_4^{20} 0,893. Я.м.р. δ (м.д.): синглет 0,96 (2 CH_3), триплет 1,02 ($J = 7$ гц) ($\text{CH}_2 - \text{Et}$), синглет 1,05 (2 CH_3), неразрешенный мультиплет 1,4 (CH_2), квадруплет 3,67 ($J = 7$ гц) ($\text{O} - \text{CH}_2$).

Найдено %: С 70,89; Н 12,30
 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}$. Вычислено %: С 71,28; Н 12,50

Мол.вес. найден 185 (M^+), вычислен 185,31.

Аналогично проводят взаимодействие I с 10 мл (20 ммол.) 2,3 *M* раствора MeMgI и получают 2,74 г (15,9 ммол.) IV, 0,98 г (6,28 ммол.) I и 2,58 (15,1 ммол.) III г. Т. кип. $60^\circ/8$ мм, n_D^{20} 1,4548, d_4^{20} 0,906. Я.м.р. δ (м.д.): синглет 0,98 (2 CH_3), синглет 1,07 (2 CH_3), синглет 1,35 (CH_2), синглет 3,41 ($\text{O} - \text{CH}_2$).

Найдено %: С 70,19; Н 12,69
 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}$. Вычислено %: С 70,05; Н 12,35

Мол.вес. найден 171 (M^+), вычислен 171,29.

Взаимодействие I с 32,6 мл (60 ммол.) 1,84 *M* раствора проводят по приведенной выше методике и выделяют из водной фазы 6,02 (31 ммол.) IV. Из гексановой фазы получают 3,16 г красноватых кристаллов. Тонкослойная хроматография на Al_2O_3 , элюент — гексан, содержит пять пятен, три из которых идентифицированы как IIIa (R_f 0,6), дифенил (R_f 0,46) и I (R_f 0,02). Перекристаллизацией из MeOH выделяют 3 г (19,5 ммол.) дифенила, т. пл. 69° .

Температура плавления, спектры и.к. и я.м.р. идентичны заведомому образцу. Взаимодействие PhMgBr с I при 25° приводит к образованию 7,00 г (40 ммол.) 2,2,6,6-тетраметилпиперидинийхлорида. Бесцветные кристаллы (из ДМФА) с Т. разл. выше 220° . Возгоняются при 150° в виде призм. Плавление и и.к. спектр идентичны заведомому образцу (⁸).

2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил синтезирован по методике (⁹). Спектры я.м.р. сняты на приборе «Varian» H-100, растворитель CCl_4 , внутренний стандарт — ГМДС. И.к. спектры получены на приборе UR-20, масс-спектры на приборе RMU-6Д. Температуры плавления определяли на нагревательном столике Боецнуса. Хроматографический анализ проводили на приборе «Цвет-64», колонка 1м, диаметр 4 мм, набивка: 15% реоплекса-400 на хромосорбе W (60 меш), 1 атм., 160° .

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 II 1971

• ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. B. Neiman, E. G. Rozantzev, Yu. G. Mamedova, *Nature*, 200, 256 (1963). ² R. Briere, H. Lemaire, A. Rassat, *Bull. soc. chim. France*, 1965, 3273. ³ Л. Б. Володарский, Г. А. Кутикова и др., *Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева*, 14, 113 (1968). ⁴ Э. Г. Розанцев, В. Д. Шолле, *Усп. хим.*, 40, 417 (1971). ⁵ Г. А. Кутикова, Л. Б. Володарский, *Журн. орг. хим.*, 6, 1505 (1970). ⁶ T. A. Bruce, J. R. Maxwell, *Chem. Commun.*, № 11, 206 (1965). ⁷ Р. И. Жданов, Кандидатская диссертация, М., 1971. ⁸ Р. И. Жданов, В. А. Голубев и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1970, 2396. ⁹ Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, М., 1970, стр. 192.