

УДК 541.135:547.822.5

Электрохимическое восстановление производных ряда 2,2,5,5-тетраметилпирролина до соответствующих пирролидинов

И. Ю. Жукова, И. С. Кашпаров

(Донской государственный технический университет),

Д. С. Гарбузняк

(Южно-Российский государственный технический университет)

Описывается способ восстановления соединений ряда 2,2,5,5-тетраметилпирролина до пирролидинов на предварительно полученной электролизом раствора гидроксида натрия амальгаме натрия.

Ключевые слова: 2,2,5,5-тетраметилпирролидины, нитроксильные радикалы, электрохимическое восстановление.

Введение. Свободные нитроксильные радикалы ряда 2,2,5,5-тетраметилпирролидина широко используются в качестве антиоксидантов, инициаторов радикальной полимеризации, термо- и светостабилизаторов полимеров, спиновых меток и зондов, в качестве контрастных агентов при изучении биологических объектов [1—3], а также в других областях науки и техники [4—6]. Тем не менее, из-за сложности их получения эти соединения остаются труднодоступными. Обычно процесс их синтеза включает следующие реакции (рис. 1):

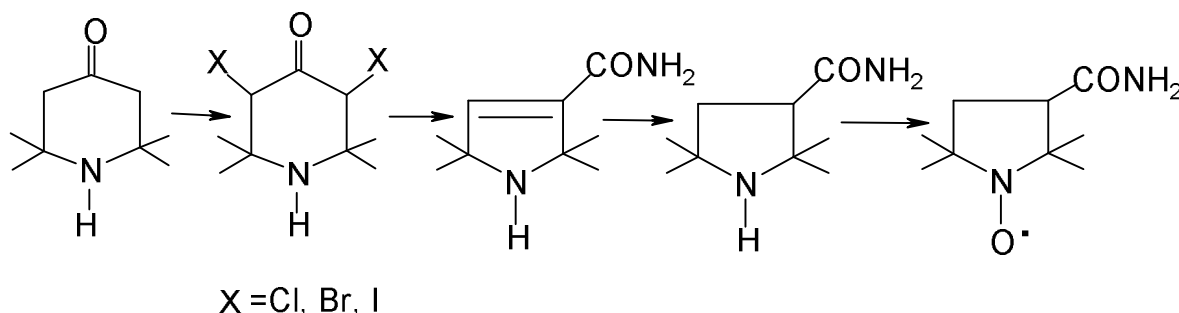


Рис. 1. Схема 1

Определённые трудности возникают при восстановлении соединений ряда 2,2,5,5-тетраметилпирролина до соответствующих пирролидинов. Нами предложен эффективный электрохимический способ восстановления пирролинов до пирролидинов на предварительно полученной электролизом раствора NaOH амальгаме натрия. Реакция проходит в мягких условиях с количественным выходом.

Метод может быть также использован для восстановления нитроксильных радикалов ряда пирролина до соответствующих радикалов ряда пирролидина. Поляризационные исследования показали, что восстановление нитроксильной группы является прямым процессом, а восстановление двойной связи происходит амальгамой, образующейся при электролизе раствора NaOH на ртутном катоде.

Электрохимическое восстановление соединений ряда 2,2,5,5-тетраметилпирролина до соединений ряда 2,2,5,5-тетраметилпирролидина на ртутном катоде. В электрохимическом синтезе 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролидина (2) (рис. 2) образуется смесь соединений, содержащая главным образом пирролидин (2), (выход по веществу 65—78 %, по току 32—78 %) с примесью 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролина (1). Хотя примесь этого соедине-

ния незначительна (от 3 до 15 %) отделить его от основного продукта кристаллизацией или возгонкой не удаётся [7].

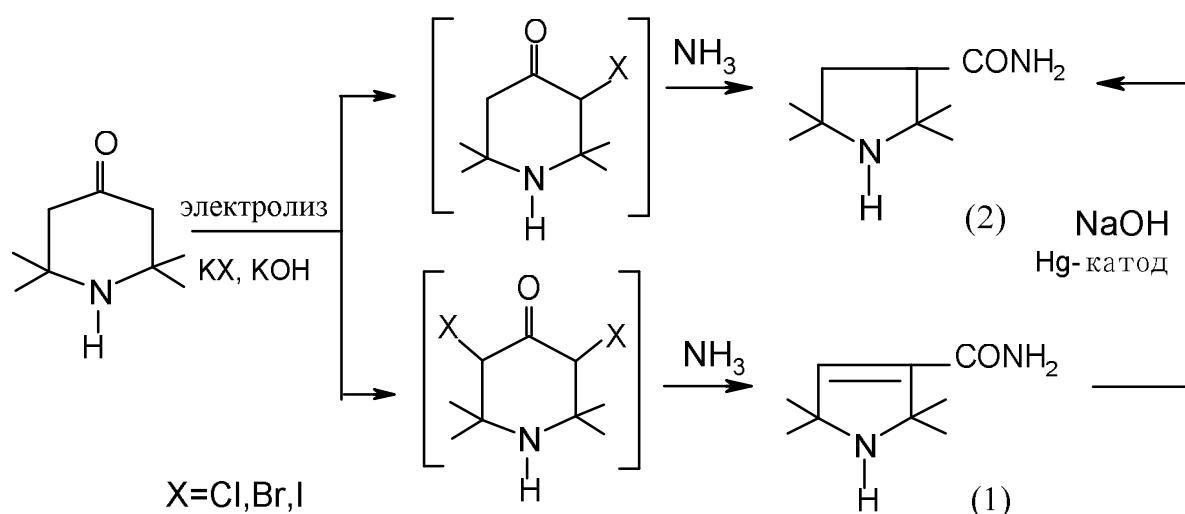


Рис. 2. Схема 2

Для того чтобы можно было использовать электрохимический метод получения соединения (2) в препаративных целях, была изучена реакция восстановления на амальгаме натрия 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетрамethylпирролина (1). Эта реакция с количественным выходом приводит к восстановлению двойной связи и образованию соответствующего пирролидина (2) (рис. 2).

Разработанный метод восстановления двойной углерод-углеродной связи в смеси соединений ряда пирролина и пирролидина на амальгаме натрия применим и для получения эфиров ряда 2,2,5,5-тетрамethylпирролидина (4 а, б) (рис. 3).

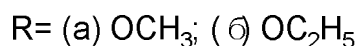
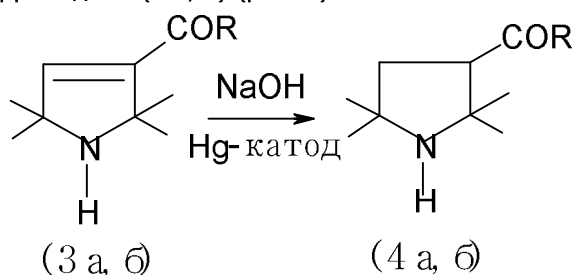


Рис. 3. Схема 3

К сожалению, одновременное получение амальгамы натрия и восстановление двойной связи в эфирах (3а) и (3б) провести не удалось, так как эфиры (3а) и (3б) не растворяются в воде. Поэтому восстановление проводили в спирте (метанол, этанол) на предварительно полученной электролизом водного раствора NaOH амальгаме натрия [8]. Выход пирролидинов (4а) и (4б) при восстановлении смеси эфиров (3а) и (3б) на амальгаме натрия количественный. Поляризационные исследования также показывают, что восстановление двойной углерод-углеродной связи в эфирах (3а) и (3б) проходит на амальгаме натрия, так как добавление разного количества соответствующих эфиров (3а) и (3б) к 7 %-му раствору гидроксида натрия не изменяет вид фоновой кривой.

Аналогичным образом можно восстановить двойную углерод-углеродную связь в аминах (1, 5а, 5б) (рис. 4) и нитроксильных радикалах ряда 2,2,5,5-тетрамethylпирролина (рис. 5).

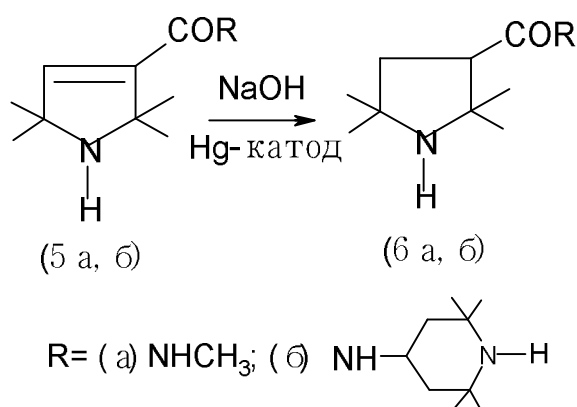


Рис. 4. Схема 4

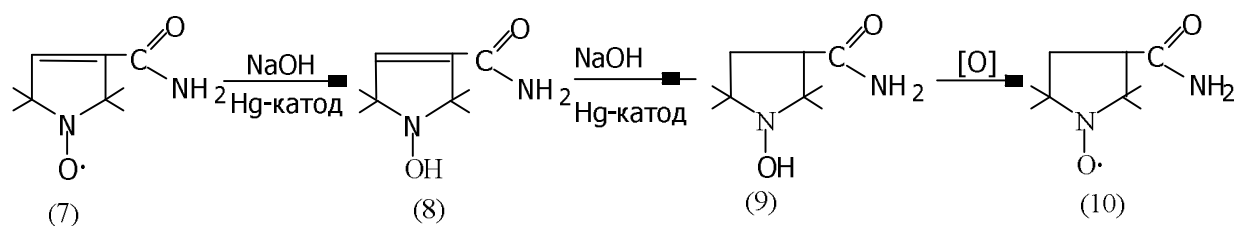


Рис. 5. Схема 5

Электрохимический метод восстановления двойной связи в нитроксильном радикале 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролин-1-оксиле (7) является наиболее простым и удобным (рис. 5), тогда как применение других методов ограничено из-за восстановления нитроксильной группы до аминогруппы [9].

Образующийся в результате электрохимического процесса 3-карбоксамидо-1-гидрокси-2,2,5,5-тетраметилпирролидин (9) легко с количественным выходом окисляется в соответствующий нитроксильный радикал (10).

3-Карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролидин-1-оксил (10) является ключевым соединением в синтезе ряда важных спиновых меток. Исходным веществом для его получения является 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролин (1), из которого каталитическим гидрированием получают соответствующий пирролидин (2) и затем окислением радикал (10) [10]. Из этой последовательности реакций наиболее сложным этапом является восстановление двойной связи в соединении (1). Известен метод получения соединения (10) из 4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила, однако в этом случае соединение (10) содержит в качестве примеси 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролин-1-оксил (7), который очень трудно отделить от основного продукта [11]. Поэтому этот метод получения радикала (10) практически нельзя использовать в препаративных целях.

В данной работе показано, что соединение (10) может быть получено электрохимическим восстановлением (7) на ртутном катоде с количественным выходом. Образующийся в результате электрохимического процесса 3-карбоксамидо-1-гидрокси-2,2,5,5-тетраметилпирролин (8), затем 3-карбоксамидо-1-гидрокси-2,2,5,5-тетраметилпирролидин (9), который с количественным выходом химически окисляется в соответствующий радикал (10).

Поляризационные исследования показали, что восстановление нитроксильной группы является прямым процессом, а восстановление двойной связи происходит амальгамой, образующейся при электролизе раствора NaOH на ртутном катоде (рис. 6 и 7). При проведении реакции при потенциале $-0,8$ В, когда образование амальгамы исключено [8], единственным продуктом реак-

ции является соединение (8). Предложенный нами метод восстановления двойной связи в радикале (7) резко повышает перспективы использования одностадийного метода получения производных 3-карбокситетраметилпирролина электрохимическим галогенированием 4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидина (триацетонамина) [7].

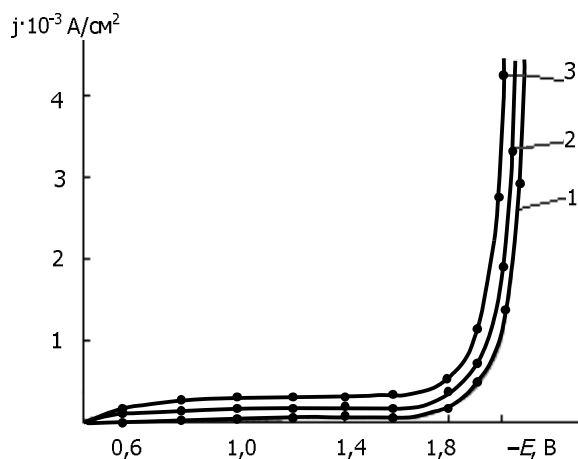


Рис. 6. Поляризационные кривые восстановления 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролин-1-оксида (7). Катод — ртуть, анод — платина; 1 — фон: 7 %-й NaOH; 2 — фон/ 10^{-4} М соединения (7); 3 — фон/ $2 \cdot 10^{-4}$ М соединения (7); $v = 0,002$ В/с; $t = 20$ °С

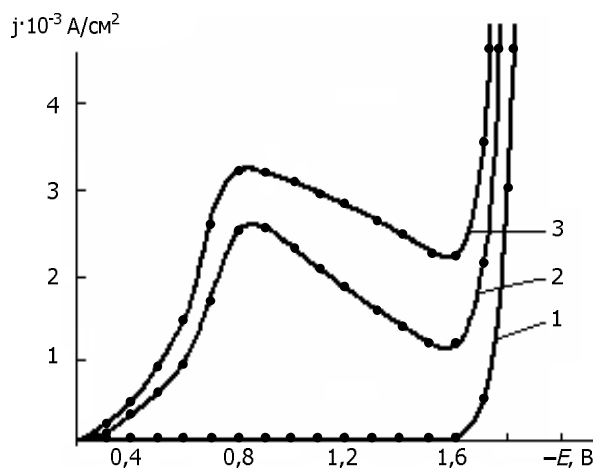


Рис. 7. Поляризационные кривые восстановления 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролина (1). Катод — ртуть, анод — платина; 1 — фон: 7 %-й NaOH; 2 — фон/ 10^{-4} М соединения (1); 3 — фон / $2 \cdot 10^{-4}$ М соединения (1); $v = 0,002$ В/с; $t = 20$ °С

Экспериментальная часть. Для работы использовали реактивы компаний «Acros», «Merck» без дополнительной очистки. Амины и нитрокислые радикалы ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина, 2,2,5,5-тетраметилпирролина и 2,2,5,5-тетраметилпирролидина были синтезированы по методикам, описанным в [10]. Для приготовления растворов использовали бидистиллят. Поляризационные измерения проводили на потенциостате П-5848 в трёхэлектродной ячейке ЯСЭ-2, в потенциодинамическом режиме, на ртутном электроде [8]. Площадь поверхности ртутного катода 2 см^2 . Скорость развёртки потенциала 2 мВ/с . Потенциалы измерены относительно хлорсеребряного электрода сравнения типа ЭВЛ-1, потенциал которого при 25 °С в насыщенном водном растворе хлорида калия $+0,22 \text{ В}$. Препаративный электролиз проводили на установке, включающей электролизёр, источник питания, контрольно-измерительную систему и систему термостатирования. Использовали типовой электролизёр объёмом $200\text{--}250 \text{ мл}$ с водяной рубашкой, керамической диафрагмой и стеклянной лопастью или винтовой мешалкой [12]. Для изготовления ртутного катода использовали ртуть марки Р-2, предварительную очистку которой производили по известной методике [8].

Методики экспериментов.

1) 3-Карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролин (2). Синтез проводили в типовом диафрагменном электролизёре из батарейного стакана ёмкостью 200 мл [12]. В качестве катода использовали ртуть, которую наливали на дно электролизёра в таком количестве, чтобы она закрывала дно. Площадь ртутного электрода $38,5 \text{ см}^2$. Ток подводили с помощью медной проволоки, изолированной тефлоном или другим материалом по всей длине, за исключением конца ($0,3 \text{ см}$), погружённого в ртуть [13]. В качестве анода использовали платиновую спираль площадью 10 см^2 . В катодное пространство электролизёра загружали $2,5 \text{ г}$ ($0,015 \text{ моль}$) смесь соединений 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролина (1) и 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролидина (2), полученную по методике [7] и 50 мл 7 %-го раствора гидроксида натрия. Анодное пространство заполняли 7 %-м раствором щёлочи. Электролиз проводили при силе тока $1,5 \text{ А}$ (плотность тока

0,04 А/см²), температуре 30—40 °С, перемешивании и заканчивали после того как будет пропущено 2,2—3 F электричества (0,9—1,2 А·ч). Конец реакции определяли при помощи тонкослойной хроматографии (ТСХ) по исчезновению исходного вещества на Al₂O₃ (II степень активности по Брокману, элюент хлористый метилен-этанол 2:1, проявитель — пары I₂). После окончания электролиза катодную жидкость сифонировали, насыщали твёрдым гидроксидом калия, выпавший осадок отделяли фильтрованием. Выход 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролидина (2) 2,4 г (96 %). Т. пл. 128—129 °С (из толуола). Проба смешения с заведомым образцом [10] не даёт депрессии температуры плавления.

II) 3-Карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролидин-1-оксил (10). Электролизёр, катод, анод, условия проведения электролиза описаны в синтезе I. В катодное пространство электролизёра загружали 3,6 г (0,02 моль) 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролин-1-оксила (7) и 50 мл 7 %-го раствора гидроксида натрия. Анодное пространство также заполняли 7 %-м раствором гидроксида натрия. Заканчивали синтез после того как было пропущено 3,3 F электричества (1,8 А·ч). Образующийся в результате электролиза 3-карбоксамидо-1-гидрокси-2,2,5,5-тетраметилпирролидин (9) выпадает в виде кристаллического бесцветного осадка. После окончания электролиза катодную жидкость сифонировали, осадок отделили. Выход 3-карбоксамидо-1-гидрокси-2,2,5,5-тетраметилпирролидина (9) 3,4 г (93 %). Т. пл. 197—198 °С. Окисление гидроксиламина (9) проводили по методике, предложенной в работе [14]. Выход 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролидин-1-оксила (10) 3,2 г (96 %). Т. пл. 171—172 °С (возгонка в вакууме). Соединение (10) получили встречным синтезом [10], проба смешения с заведомым образцом не даёт депрессии температуры плавления.

III) 3-Карбметокси-2,2,5,5-тетраметилпирролидин (4а). Электролизёр, катод, анод описаны в синтезе I. В катодное пространство электролизёра загружали 50 мл 7 %-го водного раствора NaOH. Анодное пространство заполняли 7 %-м раствором щёлочи. Электролиз для получения амальгамы проводили при силе тока 5,2 А (плотность тока 0,1 А/см²), температуре 30—40 °С, перемешивании и заканчивали после того как было пропущено 2,2 F электричества (0,9 А·ч). После окончания электролиза раствор щёлочи сливали и в электролизёр загружали 2 г (0,011 моль) смеси соединений (3а) и (4а), которая получена по методике [15] и 30 мл метанола. Конец реакции определяли методом ТСХ на Al₂O₃ (II степень активности по Брокману, элюент — CH₂Cl₂, проявитель — пары I₂) по исчезновению соединения (3а). После окончания реакции метанол удаляли и получали 1,8 г (90 %) маслянистого вещества (4а). Т. пл. пикрата соединения (4а) 124—126 °С. Проба смешения пикрата полученного соединения (4а) с заведомым образцом не даёт депрессии температуры плавления [16].

IV) 3-Карбэтокси-2,2,5,5-тетраметилпирролидин (4б). Аналогично синтезу III восстановлением смеси 3-карбэтокси-2,2,5,5-тетраметилпирролидина (4б) и 3-карбэтокси-2,2,5,5-тетраметилпирролина (3б) был получен чистый 3-карбэтокси-2,2,5,5-тетраметилпирролидин (4б).

V) N-метил-3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролин (5а). 7,6 г (0,02 моль) 3,5-дибром-4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин гидробромида прибавляли к 40,0 г 7 %-го раствора метиламина (рН 10—11). Смесь перемешивали в течение двух часов. Затем реакционную смесь экстрагировали хлористым метиленом (2х25 мл). Хлористый метилен удаляли в ротормном испарителе и получали маслянисто-жёлтые кристаллы N-метил-3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролина (5а). Продукт (5а) дважды перекристаллизовывали из петролейного эфира. Выход 2,0 г (55 %). Т. пл. 63—65 °С (из петролейного эфира). Найдено %: С 64,41; Н 10,26; N 15,67. C₁₀H₁₈N₂O. Вычислено %: С 65,93; Н 9,89; N 15,38.

VI) N-метил-3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролидин (6а). Используемые в синтезе электролизёр, катод, анод описаны в синтезе I. В катодное пространство электролизёра загружали 1,6 г (0,01 моль) N-метил-3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролина (5а) и 50 мл

7 %-го раствора гидроксида натрия. Анодное пространство также заполняли 7 %-м раствором гидроксида натрия. Электролиз проводили при силе тока 1,5 А (плотность тока 0,04 А/см²), температуре 30—40 °С, перемешивании и заканчивали после того как было пропущено 3,3 F электричества (1,8 А·ч). Конец реакции определяли при помощи ТСХ по исчезновению исходного вещества. После окончания электролиза катодную жидкость сифонировали, насыщали твёрдым гидроксидом калия и экстрагировали хлористым метиленом. Хлористый метилен отгоняли и получали N-метил-3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролидин (6а). Выход (6а) 1,3 г (83 %). Т. пл. 125—128 °С (из бензола). Соединение (6а) получено встречным синтезом [10], проба смешения с заведомым образцом не даёт депрессии температуры плавления.

VII) 4-(2,2,5,5-тетраметил-1,2,5-тригидропирролин-3-карбоксамидо)-2,2,6,6-тераметилпиперидин (56).

19,0 г (0,05 моль) 3,5-дибром-4-оксо-2,2,6,6-тераметилпиперидин гидробромида прибавляли к раствору 31,21 г (0,2 моль) 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидина в 30 мл воды. Смесь перемешивали в течение 12 часов. Затем к раствору добавляли карбонат калия до сильно щелочной реакции (pH 10—11), органический слой экстрагировали хлористым метиленом (2х25 мл). Хлористый метилен удаляли в роторном испарителе и получали 4-(2,2,5,5-тетраметил-1,2,5-тригидропирролин-3-карбоксамидо)-2,2,6,6-тераметилпиперидин (56). Выход (56) 13,9 г (87 %). Т. пл. 186—188 °С (из четырёххлористого углерода). ИК-спектр, см⁻¹: 3280, 3050, 1650, 1610, 1540. Найдено %: С 69,98; Н 11,02; N 14,01. C₁₈H₃₂N₃O. Вычислено %: С 70,31; Н 10,82; N 13,67.

VIII) 4-(2,2,5,5-тетраметил-1,2,5-тригидропирролин-3-карбоксамидо)-2,2,6,6-тераметилпиперидин (66). Электролизёр, катод, анод, условия проведения электролиза описаны в синтезе I. В катодное пространство электролизёра загружали 1,6 г (0,01 моль) 4-(2,2,5,5-тетраметил-1,2,5-тригидропирролин-3-карбоксамидо)-2,2,6,6-тераметилпиперидина (56) и 50 мл 7 %-го раствора гидроксида натрия. Анодное пространство также заполняли 7 %-м раствором гидроксида натрия. Электролиз заканчивали после того как было пропущено 3,3 F электричества (1,8 А·ч). Конец реакции определяли при помощи ТСХ по исчезновению исходного вещества. После окончания электролиза катодную жидкость сифонировали, насыщали твёрдым гидроксидом калия и экстрагировали хлористым метиленом. Хлористый метилен удаляли и получали белые кристаллы 4-(2,2,5,5-тетраметил-1,2,5-тригидропирролин-3-карбоксамидо)-2,2,6,6-тераметилпиперидина (66). Выход (66) 1,2 г (74 %). Т. пл. 178—180 °С (из четырёххлористого углерода). Найдено %: С 70,12; Н 11,17; N 13,91. C₁₈H₃₄N₃O. Вычислено %: С 70,31; Н 10,82; N 13,67.

Заключение. Предложенный метод восстановления двойной углерод-углеродной связи в соединениях ряда 2,2,5,5-тетраметилпирролина на амальгаме натрия является перспективным одностадийным способом получения соединений ряда 2,2,5,5-тетраметилпирролидина.

Библиографический список

1. Метод спиновых меток и зондов. Проблемы и перспективы: Серия «Спиновые метки и зонды в биологии и медицине»/ под ред. Берлинера А. Б.// Москва: Наука, 1986. — 272 с.
2. Kocherginsky, N. Nitroxide spin labels. Reactions in biochemistry and chemistry. / N. Kocherginsky, H. M. Swartz // Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc. — 1995. — 270 p.
3. Розанцев, Э. Г. Триацетонамин в химии нитроксильных радикалов / Э. Г. Розанцев, В. Д. Шолле, Е. Ш. Каган // Нитроксильные радикалы: синтез, химия, приложения. — Москва: Наука, 1987. — 271 с.
4. Khramtsov, V. V. Nitroxide in bioresarch / V. V. Khramtsov // Current Organic Chemistry. — 2005. — V. 9. — P. 909—928.
5. Sheldon, R. A. Organocatalytic oxidations mediated by nitroxyl radicals. / R. A. Sheldon, I.W.C.E. Arends // Adv. Synth. Catal. Reviews. — 2004. — V. 346. — P. 1051—1071.

6. Ciriminna, R. Industrial Oxidations with Organocatalyst TEMPO and its Derivatives// R. Ciriminna, M. Pagliaro / Reviews. Organic Process Research and Development. — 2010, № 14. — P. 245—251.
7. Каган, Е. Ш. Электрохимическое иодирование триацетонамина. Синтез 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролидина / Е. Ш. Каган, И. Ю. Жукова, С. А. Пожидаева, Е. И. Коваленко // Электрохимия. — 1996. — Т. 32, № 1. — С. 100—104.
8. Смирнов, В. А. Восстановление амальгамами / В. А. Смирнов // Ленинград: Химия, 1970. — 228 с.
9. Розанцев, Э. Г. Органическая химия свободных радикалов / Э. Г. Розанцев, В. Д. Шолле // Москва: Химия, 1979. — 343 с.
10. Розанцев, Э. Г. Свободные иминоксильные радикалы / Э. Г. Розанцев. — Москва: Химия, 1970. — 220 с.
11. Каган, Е. Ш. Электрохимическое восстановление нитроксильных радикалов на ртути. Синтез 3-карбоксамидо-2,2,5,5-тетраметилпирролидина. / Е. Ш. Каган, С. А. Пожидаева, Е. И. Коваленко, А. В. Огарёва // Материалы Всероссийской конференции молодых учёных: «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» — Саратов: СГУ, 25—26 июня 1997.
12. Томилов, А. П. Препаративная органическая электрохимия / А. П. Томилов, Е. Ш. Каган, В. А. Смирнов, И. Ю. Жукова // Новочеркасск, 2002. — 152 с.
13. Мильтон, Дж. А. Электродные процессы в органической химии / А. Дж. Мильтон // Пер. с англ.; Ленинград: Химическая литература, 1961. — С. 180.
14. Криницкая, Л. А. Окисление дитреталкилгидроксиламинов в нитроксильные радикалы азотистой кислотой / Л. А. Криницкая, Л. Б. Володарский // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1983, № 2. — С. 391—394.
15. Кривошеева, С. Н. Электрохимический синтез 3-карбметокси-2,2,5,5-тетраметилпирролидина / С. Н. Кривошеева, И. Ю. Жукова, Е. Ш. Каган// Журнал прикладной химии. — 2002. — Т. 75. Вып. 9. — С. 1566—1568.
16. Криницкая, Л. А. 3-Моногалоидпроизводные триацетонамина, 1-окси-2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидина и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксила / Л. А. Криницкая, Л. Б. Володарский // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1982, № 2. — С. 443—446.

Материал поступил в редакцию 19.06.2012.

References

1. Metod spinovy`x metok i zondov. Problemy` i perspektivy` : Seriya «Spinovy` e metki i zondy` v biologii i medicine»/ pod red. Berlinera A. B.// Moskva: Nauka, 1986. — 272 s. — In Russian.
2. Kocherginsky, N. Nitroxide spin labels. Reactions in biochemistry and chemistry. / N. Kocherginsky, H. M. Swartz // Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc. — 1995. — 270 p.
3. Rozancev, E` . G. Triacetamin v ximii nitroksil`ny`x radikalov / E` . G. Rozancev, V. D. Sholle, E. Sh. Kagan // Nitroksil`ny`e radikaly` : sintez, ximiya, prilozheniya. — Moskva: Nauka, 1987. — 271 s. — In Russian.
4. Khramtsov, V. V. Nitroxide in bioresearch / V. V. Khramtsov // Current Organic Chemistry. — 2005. — V. 9. — P. 909—928.
5. Sheldon, R. A. Organocatalytic oxidations mediated by nitroxyl radicals. / R. A. Sheldon, I.W.C.E. Arends // Adv. Synth. Catal. Reviews. — 2004. — V. 346. — P. 1051—1071.
6. Ciriminna, R. Industrial Oxidations with Organocatalyst TEMPO and its Derivatives// R. Ciriminna, M. Pagliaro / Reviews. Organic Process Research and Development. — 2010, № 14. — P. 245—251.

7. Kagan, E. Sh. E`lektroximicheskoe iodirovanie triacetonamina. Sintez 3-karboksamido-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina / E. Sh. Kagan, I. Yu. Zhukova, S. A. Pozhidaeva, E. I. Kovalenko // E`lektroximiya. — 1996. — T. 32, № 1. — S. 100—104. — In Russian.
8. Smirnov, V. A. Vosstanovlenie amal`gamami / V. A. Smirnov // Leningrad: Ximiya, 1970. — 228 s. — In Russian.
9. Rozancev, E`. G. Organicheskaya ximiya svobodny`x radikalov / E`. G. Rozancev, V. D. Shole // Moskva: Ximiya, 1979. — 343 s. — In Russian.
10. Rozancev, E`. G. Svobodny`e iminoksil`ny`e radikaly` / E`. G. Rozancev. — Moskva: Ximiya, 1970. — 220 s. — In Russian.
11. Kagan, E. Sh. E`lektroximicheskoe vosstanovlenie nitroksil`ny`x radikalov na rtuti. Sintez 3-karboksamido-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina. / E. Sh. Kagan, S. A. Pozhidaeva, E. I. Kovalenko, A. V. Ogaryova // Materialy` Vserossiyskoj konferencii molody`x uchyonny`x: «Sovremennyy`e problemy` teoreticheskoy i e`ksperimental`noj ximii» — Saratov: SGU, 25—26 iyunya 1997. — In Russian.
12. Tomilov, A. P. Preparativnaya organicheskaya e`lektroximiya / A. P. Tomilov, E. Sh. Kagan, V. A. Smirnov, I. Yu. Zhukova // Novocherkassk, 2002. — 152 s. — In Russian.
13. Mil`ton, Dzh. A. E`lektroodny`e processy` v organicheskoy ximii / A. Dzh. Mil`ton // Per. s angl.; Leningrad: Ximicheskaya literatura, 1961. — S. 180. — In Russian.
14. Kriniczskaya, L. A. Okislenie ditretalkilgidroksilaminov v nitroksil`ny`e radikaly` azotistoj kislotoj / L. A. Kriniczskaya, L. B. Volodarskij // Izv. AN SSSR. Ser. xim. — 1983, № 2. — S. 391—394. — In Russian.
15. Krivosheeva, S. N. E`lektroximicheskij sintez 3-karbmetoksi-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina / S. N. Krivosheeva, I. Yu. Zhukova, E. Sh. Kagan // Zhurnal prikladnoj ximii. — 2002. — T. 75. Vy`p. 9. — S. 1566—1568. — In Russian.
16. Kriniczskaya, L. A. 3-Monogaloidproizvodny`e triacetonamina, 1-oksi-2,2,6,6-tetrametil-4-oksopiperidina i 2,2,6,6-tetrametil-4-oksopiperidin-1-oksil / L. A. Kriniczskaya, L. B. Volodarskij // Izv. AN SSSR. Ser. xim. — 1982, № 2. — S. 443—446. — In Russian.

ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF 2,2,5,5-TETRAMETHYLPYRROLINE DERIVATIVES TO CORRESPONDING PYRROLIDINES

I. Y. Zhukova, I. S. Kashparov

(Don State Technical University),

D. S. Garbuznyak

(South-Russian State Technical University)

The reduction technique of 2,2,5,5-tetramethylpyrroline compounds to pyrrolidines on sodium amalgam preformed under the electrolysis of sodium hydroxide solution is described.

Keywords: 2,2,5,5-tetramethylpyrrolidines, nitroxide radicals, electrochemical reduction.