



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

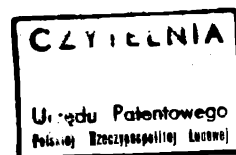
Int. Cl.² C07D 211/94

Zgłoszono: 26.06.76 (P. 190757)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 19.11.79

Opis patentowy opublikowano: 01.07.1982



Twórcy wynalazku: Romuald Skowroński, Janusz Skolimowski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Łódzki, Łódź (Polska)

**Sposób wytwarzania nowych rodników
nitroksylowych**

1
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych rodników nitroksylowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę etynylową, propylenową, 3-metoksypropylenową, fenyloetylenową lub propargilową, ewentualnie grupę etylową. Połączenia te wykazują typowe własności paramagnetyczne i w związku z tym — charakterystyczną stałą rozszczepienia azotu a_N (tryplet od 1,5 do 1,6 mT), obserwowaną w roztworach o stężeniu 10^{-4} mola/dm³ przy badaniach metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Wskazana wyżej własność pozwala na stosowanie omawianych związków w badaniach medycznych, biochemicznych i biofizycznych, a także — do badania zmian kinetyki i struktury polimerów. Ponadto stwierdzono, że wprowadzenie omawianych połączeń do środowiska reakcji polimeryzacji lub polikondensacji powoduje podwyższenie stabilności na światło i poprawę własności termicznych uzyskiwanych produktów.

Znany jest (Eduard G. Rozantsev, Vladimir D. Sholle, *Synthesis*: 190–202, 401–414, 1971) sposób otrzymywania 2,2,6,6-tetrametylopiperidon-4-oksylu-1 drogą utleniania 2,2,6,6-tetrametylopiperidonu nadtlaniem wodoru w obecności wolframanu sodowego w temperaturze około 0°C. Wiadomo również (A. Rassat, R. Briere, H. Lemaire, *Bulletin Socie'te' Chimique*, 3273, 1965), że aminy drugorzędowe można utleniać do oksyli nadtlaniem wodoru w obecności kwasu fosforowolframowego w niskich temperaturach.

Sposobem według wynalazku poddaje się związek o ogólnym wzorze 2, w którym R oznacza grupę etynyl-

2
lową, propylenową, 3-metoksypropylenową, fenyloetylenową lub propargilową, reakcji utleniania nadtlaniem wodoru w obecności wolframanu sodowego i wersenianu dwusodowego, a w przypadku zastosowania jako związku wyjściowego związku o ogólnym wzorze 2, w którym R oznacza grupę etynylową, ewentualnie poddaje się wytworzony produkt reakcji redukcji. Redukcję prowadzi się wodorem w temperaturze około 10°C w obecności palladu osadzonego na siarczanie baru. Otrzymuje się odpowiednio 4-etynyl-, 4-propylen-, 4-/3-metoksypropylen-/-, 4-fenyloetylen-, 4-propargil- i 4-etylo-2,2,6,6-tetrametylopiperidynol-4-oksyl-1 o określonych wyżej własnościach.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady, w których części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a stopnie temperatury podano w stopniach Celsjusza:

Przykład I. 6 części 4-etynyl-2,2,6,6-tetrametylopiperidynolu-4 dodaje się do roztworu składającego się z 50 części objętościowych metanolu, 50 części objętościowych wody, 15 części objętościowych 30% nadtlenu wodoru, 0,2 części wolframanu sodowego i 0,3 części wersenianu dwusodowego i prowadzi proces utleniania w izolacji od światła, w temperaturze pokojowej, stale mieszając aż do zaniku zawiesiny. Otrzymany pomarańczowy roztwór wysycha się 50 częściami węglanu potasowego i ekstrahuje eterem. Ekstrakt eterowy przeemywa się 5 częściami 1N kwasu siarkowego oraz 10 częściami objętościowymi nasyconego roztworu soli kuchennej. Po oddestylowaniu eteru i przekrystalizowa-

niu produktu z heksanu otrzymuje się 4-etynylo-2,2,6,6-tetrametylopiperydynol-4-oksyl-1 w postaci pomarańczowego proszku o temperaturze topnienia 122–123°. Wydajność procesu wynosi 82%.

Przykład II. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, prowadząc proces utleniania w temperaturze 50–60° i pozostawiając następnie masę reakcyjną do ostygnięcia do temperatury 18–20°. Uzyskuje się z wydajnością 86% produkt opisany w przykładzie I.

Przykład III. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując jako związek wyjściowy 4-propynylo-2,2,6,6-tetrametylopiperydynol-4. Otrzymuje się z wydajnością 90% 4-propynylo-2,2,6,6-tetrametylopiperydynol-4-oksyl-1 w postaci pomarańczowego krystalicznego proszku o temperaturze topnienia 68–70°.

Przykład IV. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując jako związek wyjściowy 4-/3-metoksypropynylo-2,2,6,6-tetrametylopiperydynol-4. Otrzymuje się z wydajnością 82% 4-/3-metoksypropynylo-2,2,6,6-tetrametylopiperydynol-4-oksyl-1 w postaci gęstego ciemnoczerwonego oleju.

Przykład V. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując jako związek wyjściowy 4-fenyletynylo-2,2,6,6-tetrametylopiperydynol-4. Otrzymuje się z wydajnością 60% 4-fenyletynylo-2,2,6,6-tetrametylopiperydynol-4-oksyl-1 w postaci pomarańczowego krystalicznego proszku o temperaturze topnienia 125–127°.

Przykład VI. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, stosując jako związek wyjściowy 4-propargilo-2,2,6,6-tetrametylopiperydynol-4. Otrzymuje się z wydajnością 80% 4-propargilo-2,2,6,6-tetrametylopiperydynol-4-oksyl-1 w postaci pomarańczowego krystalicznego proszku o temperaturze topnienia 77–78°.

Przykład VII. Postępuje się sposobem opisanym w przykładzie I, po czym 2 części uzyskanego 4-etynylo-

2,2,6,6-tetrametylopiperydynol-4-oksyl-1 rozpuszcza się w 50 częściach objętościowych metanolu i poddaje przy niskim nadciśnieniu w temperaturze około 10° redukcji wodorem w obecności 5% palladu osadzonego na siarczanie baru. Po odsączeniu katalizatora i oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się z wydajnością 98% 4-etylo-2,2,6,6-tetrametylopiperydynol-4-oksyl-1 w postaci pomarańczowego krystalicznego proszku o temperaturze topnienia 70°.

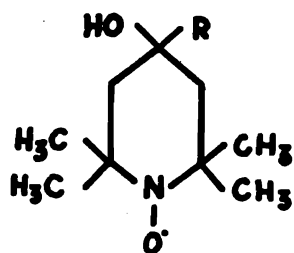
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych rodników nitroksylowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę etynyłową, propynyłową, 3-metoksypropynyłową, fenyletynyłową lub propargilową, na drodze utleniania amin drugorzędowych pochodnych piperydyny nadlenkiem wodoru w obecności wolframanu sodowego.

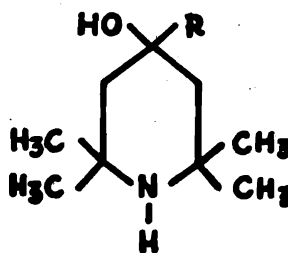
znamienny tym, że reakcji utleniania poddaje się związek o ogólnym wzorze 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie i prowadzi proces w obecności warsenianu dwusodowego.

2. Sposób wytwarzania nowego rodnika nitroksylowego o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza grupę etylową, na drodze utleniania amin drugorzędowych pochodnych piperydyny nadlenkiem wodoru w obecności wolframanu sodowego i dalszej obróbki chemicznej wytworzonego rodnika, **znamienny tym**, że reakcji utleniania poddaje się związek o ogólnym wzorze 2, w którym R oznacza grupę etynyłową i prowadzi proces w obecności warsenianu dwusodowego, po czym poddaje się produkt utleniania reakcji redukcji.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się wodorem w temperaturze około 10°C w obecności palladu osadzonego na siarczanie baru.



WZOR 1



WZOR 2