УДК 547.462.3 + 547.583.5

СИНТЕЗ БИС-[4-(2,5-ДИОКСО-2,5-ДИГИДРО-1*H*-ПИРРОЛИЛ)ФЕНИЛКАРБОНИЛАМИНО]-3,3'-ДИХЛОРДИФЕНИЛМЕТАНА И 1,4-БИС-{2-[4-(2,5-ДИОКСО-2,5-ДИГИДРО-1*H*-ПИРРОЛИЛ)ФЕНИЛКАРБОНИЛОКСИ]-ЭТИЛОКСИ}БЕНЗОЛА

© 2019 г. О. А. Колямшин*, В. А. Данилов, В. А. Игнатьев, М. В. Кузьмин

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,
428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр. 15
**e-mail: oleg.kolyamshin@yandex.ru*

Поступила в редакцию 25 апреля 2019 г.
После доработки 18 сентября 2019 г.
Принята к публикации 20 сентября 2019 г.

Реакцией хлорангидрида 4-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*H*-пирролил)бензойной кислоты с 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметаном выделен бис-[4-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*H*-пирролил)фенилкарбониламино]-3,3'-дихлордифенилметан. Взаимодействием калиевой соли 4-аминобензойной кислоты с 1,4-бис-(2-хлорэтокси)бензолом получили 1,4-бис-[2-(4-аминофенилкарбонилокси)этилокси]бензол, взаимодействием которого с малеиновым ангидридом выделили 1,4-бис-[4-(3-гидроксикарбонил-2-пропенил-1-карбамоил)-фенилкарбонилоксиэтилокси]бензол. Циклизацией полученного амида уксусным ангидридом синтезировали 1,4-бис-{2-[4-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*H*-пирролил)фенилкарбонилокси]этилокси}бензол.

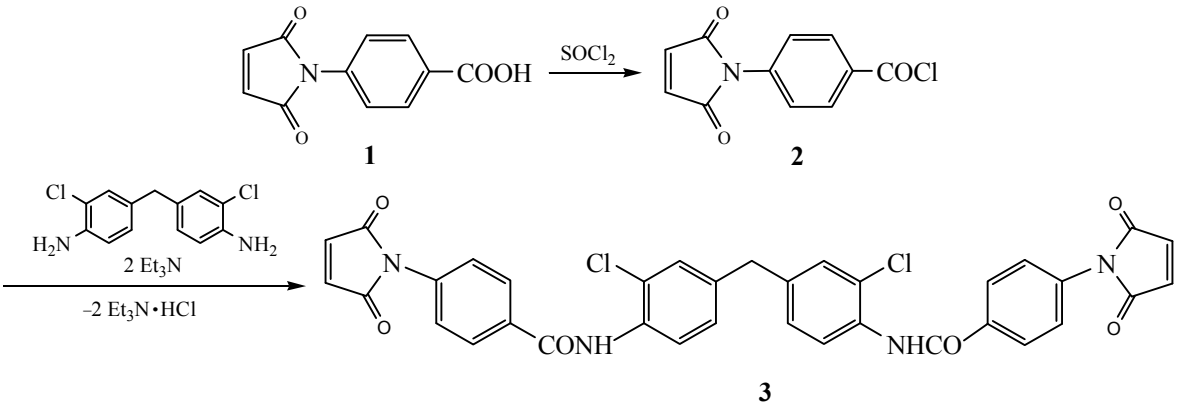
Ключевые слова: *п*-аминобензойная кислота, моноамид малеиновой кислоты, бис-малеинимид, циклизация, ИК- и ЯМР ^{1}H спектроскопия.

DOI: 10.1134/S0514749219110089

Малеинимиды и их производные являются ценным сырьем для получения различных термопластов и композитов и по ряду параметров (термостойкости, прочностным свойствам, радиационной стойкости) превосходят эпоксидные композиции, что делает использование этих материалов очень перспективным, особенно в высокотехнологичных отраслях техники: космонавтике, автомобиле- и самолетостроении, электронике, электротехнике [1, 2]. Значительный интерес представляют бис-малеинимиды на основе сложных эфиров [3–5] и амидов [6–9] *м*- или *п*-аминобензойных кислот. В связи с этим актуальны работы как по расширению номенклатуры указанных соединений и полимеров на их основе, так и по изысканию новых областей применения уже известных малеинимидов. Ранее нами были получены различные малеинимиды и их производные [10–14]. В данном сообщении приведен метод синтеза нового бис-малеинимида на основе хлорангидрида 4-аминобензойной кислоты и 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана, а также новый способ получения 1,4-бис-{2-[4-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*H*-пирролил)фенилкарбонилокси]-этилокси}бензола [14].

Взаимодействием 4-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*H*-пирролил)бензойной кислоты (**I**) с тионилхлоридом в присутствии ДМФА в качестве катализатора в среде бензола по видоизмененной, по сравнению с приведенными в работах [14, 15], методиками получен соответствующий хлорангидрид **2**, представляющий собой кристаллы светло-желтого цвета. Реакцией хлорангидрида **2** с 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметаном в среде бензола и при использовании в качестве акцептора хлористого водорода триэтиламина выделен соответствующий бис-малеинимид **3**, содержащий в своем составе хлорзамещенные ароматические циклы (схема 1).

Схема 1.

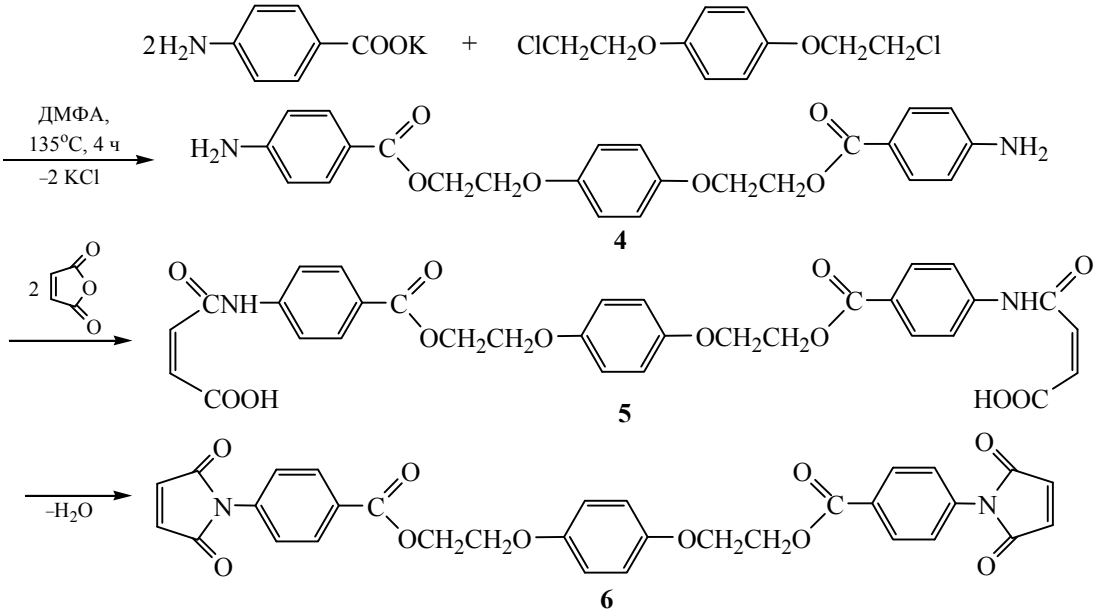


Полученное соединение **3** представляет собой кристаллическое вещество светло-желтого цвета, состав и индивидуальность которого подтверждены данными элементного анализа и ТСХ, а структура – ИК и спектрами ЯМР ^{1}H. В ИК спектре бис-малеинимида **3** валентные колебания карбонильной группы проявляются в виде интенсивной полосы в области 1715 см$^{-1}$. В спектре ЯМР ^{1}H соединения **3** протоны связи CH=CH малеинимидного цикла проявляются в виде синглета при 7.23 м.д., а протоны амидной группы – в виде синглета при 10.10 м.д.

Реакцией калиевой соли 4-аминобензойной кислоты с 1,4-бис-(2-хлорэтокси)бензолом в среде ДМФА в присутствии триэтилбензиламмония хлорида в качестве катализатора при температуре 135°C в течение 4 ч (схема 2) получили 1,4-бис-[2-(4-аминофенилкарбонилокси)этилокси]бензол **4** в виде светло-серого порошка. В ИК спектре диамина аминогруппы проявляются в виде сигналов при 3468, 3376 и 3235 см$^{-1}$, а в спектре ЯМР ^{1}H – в виде синглета при 5.98 м.д. Взаимодействием диамина **4** с малеиновым ангидридом в среде ацетона выделен 1,4-бис-[4-(3-гидроксикарбонил-2-пропенил-1-карбамоил)-фенилкарбонилоксиэтилокси]бензол **5**, циклизацией которого уксусным ангидридом в присутствии прокаленного ацетата натрия в среде диметилформамида получен 1,4-бис-{2-[4-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*H*-пирролил)фенилкарбонилокси]этилокси}-бензол **6**.

Бис-малеинимид **6** представляет собой кристаллическое вещество бежевого цвета. В ИК

Схема 2.



спектре соединения **6** валентные колебания карбонильной группы проявляются в виде интенсивной полосы в области 1705 см$^{-1}$, а сложноэфирной группы – в области 1275 см$^{-1}$. В спектре ЯМР ^{1}H бис-малеинимида **6** протоны связи CH=CH малеинимидных циклов проявляются в виде синглета при 7.22 м.д.

Таким образом реакцией хлорангидрида 4-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*H*-пирролил)бензойной кислоты **2** с 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметаном выделен бис-[4-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*H*-пирролил)фенилкарбониламино]-3,3'-дихлордифенилметан **3**. Взаимодействием калиевой соли 4-аминобензойной кислоты с 1,4-бис-(2-хлорэтокси)бензолом получен 1,4-бис-[2-(4-аминофенилкарбонилокси)этилокси]бензол **4**, взаимодействием которого с малеиновым ангидридом выделен 1,4-бис-[4-(3-гид-роксикарбонил-2-пропенил-1-карбамоил) фенилкарбонилоксиэтилокси]бензол **5**. Циклизацией полученного амида уксусным ангидридом синтеировали 1,4-бис-{2-[4-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*H*-пирролил)фенилкарбонилокси]этилокси}бензол **6**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре ФСМ 1202 в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Спектры ЯМР ^{1}H зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX500 (500.13 МГц) в ДМСО-d_6, внутренний стандарт – тетраметилсилан. Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе vario Micro cube. Температуры плавления определены на автоматическом приборе OptiMelt MPA100. Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-П-В (ЗАО Сорбполимер, Краснодар; элюент – 1,4-диоксан, проявитель – пары иода). Растворители использовали без дополнительной очистки. 1,4-Бис-(2-хлорэтокси)бензол синтезировали аналогично [16], выход 69%, т.пл. 98–100°C (толуол).

Хлорангидрид 4-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*H*-пирролил)бензойной кислоты (2). Смесь 8.68 г (0.04 моль) 4-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*H*-пирролил)-бензойной кислоты (**1**), 9.52 г (0.08 моль) тионилхлорида, 5 капель ДМФА и 150 мл бензола кипятили с обратным холодильником 2 ч при перемешивании реакционной массы (во избежание сильных толчков), раствор фильтровали горячим на складчатом фильтре, светло-желтый фильтрат упаривали в вакууме водоструйного насоса при нагревании на водяной бане. Выход 8.03 г (85.2%), бледно-желтый порошок, т.пл. 165–167°C (167.7–168.5°C [15]). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3085 (CH=CH), 1705 (C=O), 890 (COCl), 3040, 1595, 820 (Ar–H), 890 (COCl). $C_{11}H_6ClNO_3$.

Бис-[4-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*H*-пирролил) фенилкарбониламино]-3,3'-дихлордифенилметан (3). К смеси 6.62 г (0.0248 моль) 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана, 5.02 г (0.0496 моль) триэтиламина в 100 мл бензола постепенно при перемешивании добавляли 11.68 г (0.0496 моль) хлорангидрида 4-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*H*-пирро-лил)бензойной кислоты (**2**), перемешивали при комнатной температуре 2 ч и при 50°C 1 ч. Отфильт-ровывали от осадка солянокислого триэтиламина, фильтрат упаривали в вакууме водоструйного насоса, остаток растирали с 300 мл воды, выде-лившийся осадок отфильтровывали, промывали 5×10 мл воды и сушили на воздухе. Выход 15.33 г (92.9%), т.пл. 202–204°C (дважды из ацетона). R_f 0.67. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1715, 1680 (C=O), 1606, 824 (Ar–H). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 4.01 с (2H, CH_2), 7.23 с (4H, 2CH=CH), 7.30 д и 7.31 д (2H$_{аром}$, $^3J_{HH}$ 1.9 Гц), 7.50–7.56 м (4H$_{аром}$), 7.53 д и 8.08 д. (8H$_{аром}$, $^3J_{HH}$ 8.6 Гц), 10.95 с [2H, 2C(O)NH]. Найдено, %: C 64.43; H 3.46; N 8.60. $C_{35}H_{22}Cl_2N_4O_6$. Вычислено, %: C 63.17; H 3.33; N 8.42.

1,4-Бис-[2-(4-аминофенилкарбонилокси)этилокси]бен-зол (4). Смесь 3.50 г (0.02 моль) калиевой соли *n*-аминобензойной кислоты, 2.35 г (0.01 моль) 1,4-бис-(2-хлорэтокси)бензола, 0.1 г триэтилбензиламмония хлорида и 15 мл ДМФА перемешивали при 130–140°C в течение 4 ч. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, перемешивали с 200 мл воды. Выделившийся осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали 5 раз по 5 мл воды, сушили на воздухе. Выход 3.92 г (89.9%), светло-серый порошок, т.пл. 198–199°C (диоксан). R_f 0.65. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3468, 3376, 3235 (NH_2), 1689, 1635 (C=O), 1275 (C–O–C), 1603 (CH=CH), 768 (C–Cl), 1595, 825 (Ar–H). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 4.29 т (4H, 2CH_2, $^3J_{HH}$ 4.6 Гц), 4.45 т (4H, 2CH_2, $^3J_{HH}$ 4.6 Гц), 5.98 с (4H, 2NH_2), 6.56 д и 7.64 д (8H$_{аром}$, $^3J_{HH}$ 8.6 Гц), 6.91 с (8H$_{аром}$). Найдено, %: C 66.15; H 5.47; N 6.30. $C_{24}H_{24}N_2O_6$. Вычислено, %: C 66.05; H 5.54; N 6.42.

1,4-Бис-[4-(3-гидроксикарбонил-2-пропенил-1-карбамоил)фенилкарбонилокси-этилокси]бен-зол (5). К суспензии 2.18 г (5 ммоль) диамина **4** в 20 мл ацетона прибавляли раствор 0.98 г (10 ммоль)

малеинового ангидрида в 10 мл ацетона. Образовавшуюся густую сметанообразную массу выдерживали при 50°C в течение 1 ч, при комнатной температуре отфильтровывали осадок, промывали 3 раза по 2 мл ацетона, сушили при комнатной температуре. Выход 2.50 г (79.1%), бежевый порошок, т.пл. 191–192°C (ацетон). R_f 0.55. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3306, 3206 [C(O)NH], 1715 (C=O), 1623 (CH=CH), 1283 (C–O–C), 766 (C–Cl), 3116, 1579, 853 (Ar–H). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 4.26 т (4H, 2CH$_2$, $^3J_{HH}$ 4.6 Гц), 4.55 т (4H, 2CH$_2$, $^3J_{HH}$ 4.6 Гц), 6.34 д и 6.49 д (2H, CH=CH, $^3J_{HH}$ 12.0 Гц), 6.93 с (4H$_{аром}$), 7.76 д и 7.93 д (8H$_{аром}$, $^3J_{HH}$ 8.7 Гц), 10.62 с [2H, C(O)NH], 12.90 с (2H, 2COOH). Найдено, %: C 60.43; H 4.61; N 4.37. $C_{32}H_{28}N_2O_{12}$. Вычислено, %: C 60.77; H 4.46; N 4.43.

1,4-Бис-{2-[4-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1*H*-пирролил)фенилкарбонилокси]этилокси}бензол (6). Смесь 1.90 г (0.003 моль) диамида **5**, 1.44 г (0.012 моль) уксусного ангидрида, 0.2 г прокаленного ацетата натрия в 8 мл ДМФА перемешивали при температуре 45–65°C в течение 3 ч, затем перемешивали с 90 мл воды (для улучшения осаждения продукта добавляли сульфат магния), осадок отфильтровывали, промывали водой 5 раз по 5 мл воды, сушили на воздухе. Выход 1.56 г (87.2%), бежевый рыхлый порошок, т.пл. 93–95°C (ацетон). R_f 0.63 (диоксан). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3098, 1605 (CH=CH), 1717 (C=O), 1281 (C–O–C), 828 (Ar–H). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 4.29 т (4H, 2CH$_2$OAr, $^3J_{HH}$ 4.6 Гц), 4.61 т [4H, 2CH$_2$OC(O), $^3J_{HH}$ 4.0 Гц], 6.94 с (4H, C$_6$H$_4$), 7.22 с (4H, 2CH=CH), 7.58 д и 8.06 д (8H, 2C$_6$H$_4$, $^3J_{HH}$ 8.6 Гц). Найдено, %: C 64.43; H 4.06; N 4.60. $C_{32}H_{24}N_2O_{10}$. Вычислено, %: C 64.32; H 4.56; N 4.70.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлин Ю.А. *Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы*. СПб.: Профессия, **2006**, 528.
2. Pierre M., Bernard S. *Adv. Polym. Sci*. **1999**, *140*, 137. doi 10.1007/3-540-49815-X_5
3. Sava M., Găină C., Găină V. *Rev. Roum. Chim*. **2001**, *46*, 1167.
4. Sava M. J. *Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 3806. doi 10.1002/app.13548
5. Holub Fred F., Emerice Carl M. Пат. 3887582 (**1975**). США. *РЖХим.* **1976**, 8Н189П.
6. Alwin K., Johan B., Theo J.D. *Polymer*. **2010**, *51*, 1887. doi 10.1016/j.polymer.2010.03.015
7. Beaicewiez Brian C., Heyt Andrea E. Пат. 5198551 (**1993**). США. *РЖХим*. **1994**, 18С279П.
8. Milano J.S., Mekkid S., Vernet J.L. *Eur. Polym. J.* **1998**, *34*, 717. doi 10.1016/S0014-3057(97)00184-5
9. Milano J.C., Mekkid S., Vernet J.L. *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 1333. doi 10.1016/S0014-3057(96)00143-7
10. Колямшин О.А., Данилов В.А., Дашкова Г.Ю., Кольцов Н.И. *ЖОрХ*. **2005**, *41*, 1691. [Kolyamshin O.A., Danilov V.A., Dashkova G.Yu., Kol'tsov N.I. *Russ. J. Org. Chem*. **2005**, *41*, 1657.] doi 10.1007/s11178-006-0014-z
11. Колямшин О.А., Данилов В.А., Дмитриев С.Н., Кольцов Н.И. *ЖОрХ*. **2006**, *42*, 1119. [Kolyamshin O.A., Danilov V.A., Kol'tsov N.I. *Russ. J. Org. Chem*. **2006**, *42*, 1103.] doi 10.1134/S1070428006070360
12. Колямшин О.А., Данилов В.А., Кольцов Н.И. *ЖОрХ*. **2007**, *43*, 395. [Kolyamshin O.A., Danilov V.A., Kol'tsov N.I. *Russ. J. Org. Chem*. **2007**, *43*, 393.] doi 10.1134/S1070428007030104
13. Колямшин О.А., Данилов В.А., Кольцов Н.И. *Бутлеров. сооб*. **2012**, *32*, 26.
14. Колямшин О.А., Кузьмин М.В., Игнатьев В.А., Рогожина Л.Г., Кольцов Н.И. *ЖОрХ*. **2015**, *51*, 917. [Kolyamshin O.A., Kuz'min M.V., Ignat'ev V.A., Rogozhina L.G., Kol'tsov N.I. *Russ. J. Org. Chem*. **2015**, *51*, 901.] doi 10.1134/S1070428015060159
15. Hong-Liang W., Yang Z., Li-Mei Z., Yan-Min S. *Polymer*. **2009**, *50*, 2836. doi 10.1016/j.polymer.2010.02.008
16. Sibral W., Schmidt O. Пат. 4283548 (**1981**). США. *РЖХим*. **1982**, 10Н143П.

Synthesis of Bis-[4-(2,5-dioxo-2,5-dihydro-1*H*-pyrrolyl)-phenylcarbonylamine]-3,3'-dichlorodiphenylmethane and 1,4-Bis-{2-[4-(2,5-dioxo-2,5-dihydro-1*H*-pyrrolyl)-phenylcarbonyloxy]ethoxy}benzene

O. A. Kolymshin*, V. A. Danilov, V. A. Ignatev, and M. V. Kuzmin

I.N. Ulyanov Chuvash State University, 428015, Russia, Cheboksary, Moskovsky pr. 15
**e-mail: oleg.kolyamshin@yandex.ru*

Received April 25, 2019; revised September 18, 2019; accepted September 20, 2019

Bis-[4-(2,5-dioxo-2,5-dihydro-1*H*-pyrrolyl)phenylcarbonylamino]-3,3'-dichloro-diphenylmethane has been obtained by the interaction of chloranhydride 4-(2,5-dioxo-2,5-dihydro-1*H*-pyrrolyl)benzoic acid with 4,4'-diamino-3,3'-dichlorodiphenylmethane. 1,4-bis-[2-(4-Aminophenylcarbonyloxy)ethyloxy]benzene has been obtained by the interaction of the potassium salt of 4-aminobenzoic acid with 1,4-bis(2-chloroethoxy)benzene. 1,4-Bis-[4-(3-hydroxycarbonyl-2-propenyl-1-carbamoyl)phenylcarbonyloxyethyloxy]benzene has been isolated by the reaction of the obtained diamine with maleic anhydride, whose cyclization with acetic anhydride was obtained 1,4-bis-{2-[4-(2,5-dioxo-2,5-dihydro-1*H*-pyrrolyl)phenylcarbonyloxy]ethyloxy}benzene.

Keywords: *p*-aminobenzoic acid, maleic acid monoamides, bis-maleinimide, cyclization, IR and NMR ^{1}H spectroscopy