

ХИМИЯ

УДК 678.8; 547.462.3

DOI: 10.21779/2542-0321-2021-36-2-88-99

Ф.Х. Шахгелдиев

Синтез N,N-(бисцикlopентен-2,7)бисмалеинимида и изучение некоторых превращений

Сумгаитский государственный университет; Азербайджан, AZE5008,
г. Сумгаит, 43-й квартал; shahgeldiyevf@gmail.com

Одним из традиционных способов получения малеинимидов является двухстадийный процесс, в котором выходы целевых продуктов сравнительно невысокие. Существуют и определённые технологические трудности при проведении двухстадийного процесса. В связи с этим разработка более эффективного и перепаративного метода синтеза малеинимидов является актуальной. В данной работе нами приведён удобный одностадийный метод синтеза N,N-бисмалеинимида, где в качестве исходных реагентов использовались малеиновый ангидрид и N,N-1,9-диаминобисцикlopентен-2,7, синтезированный нами на базе циклопентадиена, выделенного из C₅ фракции. Реакцию малеинового ангидрида с бисцикlopентеном-2,7 проводили в присутствии различных растворителей при температуре 30–40 °C. Оказалось, что наиболее эффективным растворителем для получения N,N-бисмалеинимидов является диметилформамид. После выдержки к образовавшейся суспензии N,N-бисмалеинамиевой кислоты добавляли уксусный ангидрид в присутствии третичного амина (в соотношении 1 моль бисмалеинимидовой кислоты: от 1,0 до 1,5 моля третичного амина). В качестве катализатора использовали уксуснокислый натрий, растворенный в реакционной массе. Реакционную смесь нагревали до 110 °C в течение 1,5 часов, при постоянном перемешивании. Выход продукта составляет 85–88 %. Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии, а чистота и состав данными ТСХ и элементного анализа.

Ключевые слова: N,N-1,9-диаминобисцикlopентен-2,7, малеиновый ангидрид, N,N-(бисцикlopентен-2,7)бисмалеинимиид, диметилформамид, уксусный ангидрид, третичный амин, спектры.

Введение

Синтез новых реакционноспособных моно- и бисмалеинимидов, исследование их свойств, а также поиск области применения синтезированных соединений являются актуальными направлениями в настоящее время.

Для синтеза малеинимидов используются различные методы, выбор которых определяется структурой конкретного малеинимида и доступностью исходных реаген-

тов. Наиболее удобным лабораторным способом, на наш взгляд, является двухстадийный метод, заключающийся в первоначальном синтезе моноамида малеиновой кислоты с последующей его циклизацией в соответствующий малеинимид [7–9].

Целями данной работы являются осуществление одностадийного метода синтеза N,N-(бисцикlopентен-2,7)бисмалеинимида (IV) на основе N,N-1,9-диаминобисцикlopентена-2,7 (I) и малеинового ангидрида в диметилформамиде и изучение некоторых превращений полученных соединений.

При выполнении поставленной задачи в данной работе в качестве объекта был выбран синтез N,N-бисмалеинимида (IV) на основе малеинового ангидрида и 1,9-диаминобисцикlopентена-2,7 (I) на основе цикlopентадиена, выделенного из побочного продукта пентен-пентеновой C₅ фракции [10] на крупнотоннажных этиленовых установках.

Выбор указанного диамина был сделан по нескольким причинам. Прежде всего – с целью разработки эффективного метода получения N,N-(бисцикlopентен-2,7)бисмалеинимида (IV) и установления количественных соотношений для предсказания активности синтезированных N,N-бисмалеинимидов (IV).

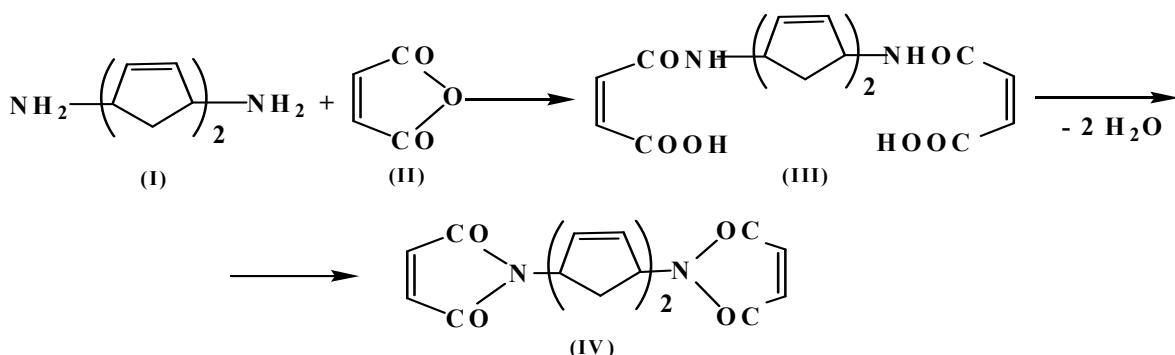
Известно, что наиболее распространенным методом синтеза N,N-бисмалеинимидов (IV) является метод, осуществляемый в две стадии на основе диаминов алифатического и ароматического ряда и малеинового ангидрида.

Первая стадия заключается в получении N,N-бисмалеинимидовых кислот (III) путем ацилирования диаминов малеиновым ангидридом. Во второй стадии N,N-бисмалеинимидовые кислоты подвергают дегидратации и получают соответствующие N,N-1,9-диаминобисцикlopентена-2,7 (I) и бисмалеинимидовые кислоты (III).

Циклизацию N,N-бисмалеинимидовых кислот (III) в N,N-бисмалеинимиды (IV) можно рассматривать как реакцию внутримолекулярного ацилирования с отщеплением воды. Указанная реакция происходит только в присутствии дегидратирующих реагентов, таких, как хлористый ацетил, пятиокись фосфора, хлорокись фосфора, треххлористый фосфор, хлористый тионил, уксусный ангидрид и др. Установлено [7; 8], что процесс внутримолекулярной циклизации N,N-бисмалеинимидовых кислот (III) значительно ускоряется в присутствии катализатора.

Синтез N,N-бисмалеинимидов (IV) осуществляли в две стадии, в качестве исходных реагентов брали малеиновый ангидрид и 1,9-диаминобисцикlopентен-2,7 (I). Первая стадия заключается в получении N,N-бисмалеинимидовых кислот (III) путем ацилирования 1,9-диаминобисцикlopентена-2,7 (I) с малеиновым ангидридом. Ацилирование проводилось в стандартных условиях при молярном соотношении малеинового ангидрида к диамину 1,07:0,5 в течение 30 минут при температуре 25 °C.

Во второй стадии N,N-бисмалеинимидовые кислоты (III) подвергаются дегидратации и получаются соответствующие N,N-бисмалеинимиды (IV):



Показано, что наиболее удачными растворителями на первой стадии при синтезе N,N-бисмалеинамидовых кислот (III) оказались ацетон и 1,4-диоксан. Выход N,N-бисмалеинамидовых кислот составляет 92–96 %.

Как уже отмечено, проведенная реакция происходит только в присутствии дегидратирующего реагента и катализатора. Поэтому мы провели серию опытов с целью выбора катализатора. В качестве катализатора испытывались растворимые в реакционной смеси уксуснокислые соли.

Вначале исследована возможность дегидратации N,N-бисмалеинамидовых кислот (III) в диоксане с помощью уксусного ангидрида с применением в качестве катализатора уксуснокислого натрия. При определении оптимальных условий получения N,N-бисмалеинимида (IV) из N,N-бисмалеинамидовых кислот (III) во всех опытах постоянными были следующие параметры:

- N,N-бисмалеинамидовая кислота (III) – 0,25 моль
- количество уксусного ангидрида – 0,5 моль
- количество уксуснокислого натрия – 0,068 моль.

При соблюдении постоянства проведенных параметров варьировались температура 40–95 °C и время циклизации – 0,5–1,5 часов. Установлено, что оптимальными параметрами являются температура циклизации 85–95 °C и время циклизации 1,5 часа. В этих условиях выход N,N-1,9-диаминобисцикlopентена-2,7 бисмалеинимидов (IV) не превышает 57–62 %. В результате проведенных исследований выявлено, что катализаторами, пригодными для синтеза N,N-бисмалеинимидов (IV), является уксуснокислый натрий, позволяющий получить целевой продукт с высокой чистотой и с выходом до 57–62 %. Отметим, что синтез малеинимидов в среде уксусной кислоты используют реже, так как при этом реакции протекают медленнее и с меньшими выходами [11].

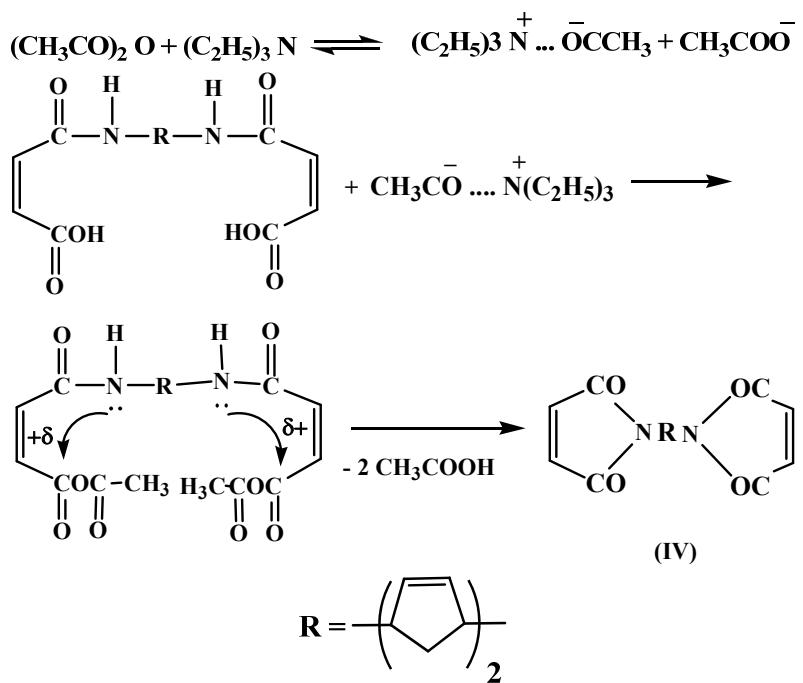
В связи с получением сравнительно невысоких выходов целевых продуктов и существующими технологическими трудностями в проведении двухстадийного процесса получения N,N-бисмалеинимида (IV) нами разработан удобный одностадийный метод синтеза N,N-бисмалеинимидов (IV) реакциями малеинового ангидрида с бисцикlopентеном-2,7 (I) в среде растворителя. Проведены серии опытов с целью проверки возможности синтеза N,N-бисмалеинимида (IV) в ряде растворителей, разнообразных по природе – ацетоне, 1,4-диоксане, уксусной кислоте, диметилсульфоксиде, диметилформамиде.

Результаты исследования показали, что наиболее эффективным растворителем для получения N,N-бисмалеинимидов (IV) является диметилформамид. Процесс синтеза проводят смешиванием растворов N,N-1,9-диаминобисцикlopентена-2,7 (I) и малеи-

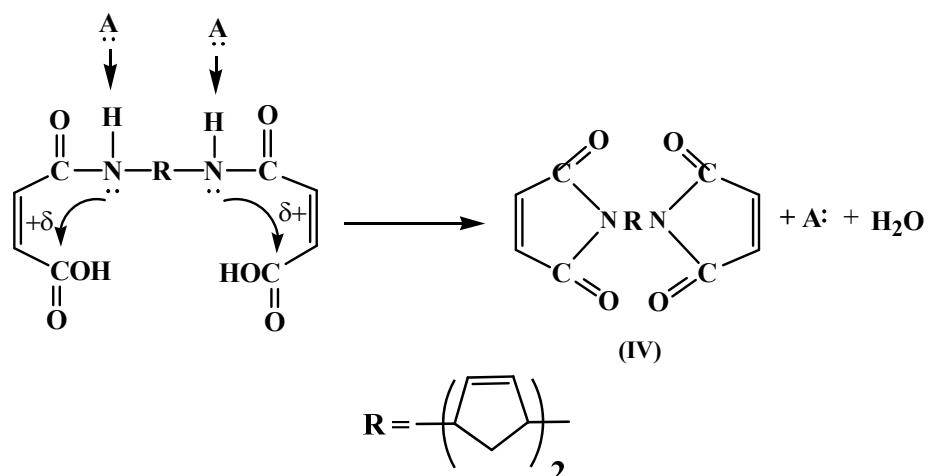
нового ангидрида в диметилформамиде при температуре 30–40 °С. После выдержки к образовавшейся суспензии N,N-бисмалеинамиевой кислоты (III) добавляют уксусный ангидрид в присутствии третичного амина (в расчете на моль бисмалеинамиевой кислоты используется от 1,0 до 1,5 молей третичного амина) и катализатор – уксуснокислый натрий, растворенные в жидкой фазе реакционной смеси, и нагревают смесь до 110 °С в течение 1,5 часа. Образующийся N,N-бисмалеинимид (IV) высаживают водой и очищают перекристаллизацией из диоксана. В результате проведенных исследований установлено, что N,N-бисмалеинимиды (IV) высокой степени чистоты образуются с выходом 85–88 %.

Ускорение внутримолекулярного ацилирования амидной группы N,N-бисмалеинамиевой кислоты ее карбоксилом в присутствии смеси уксусного ангидрида и третичного амина связано с протеканием следующих реакций:

а) с образованием смешанного ангидрида, являющегося более сильным ацилирующим реагентом. При этом третичный амин ускоряет реакцию за счет образования комплексов с уксусным ангидридом:



б) с повышением нуклеофильности и, следовательно, реакционной способности амидной группы под действием основания (третичного амина = A):



в) со связыванием уксусным ангидридом воды, выделяющейся при циклизации (третичный амин ускоряет гидролиз уксусного ангидрида).

Индивидуальность синтезированного N,N-бисмалеинимида (IV) контролировалась методом ТСХ-анализа, а структура доказана результатами физико-химического анализа и подтверждена спектральными данными.

В ИК-спектре полученных соединений (рис. 1) обнаружены полосы поглощения в области 1780–1720 cm^{-1} (высокой средней интенсивности), характерные для валентных колебаний C = O группы имидной части молекулы:

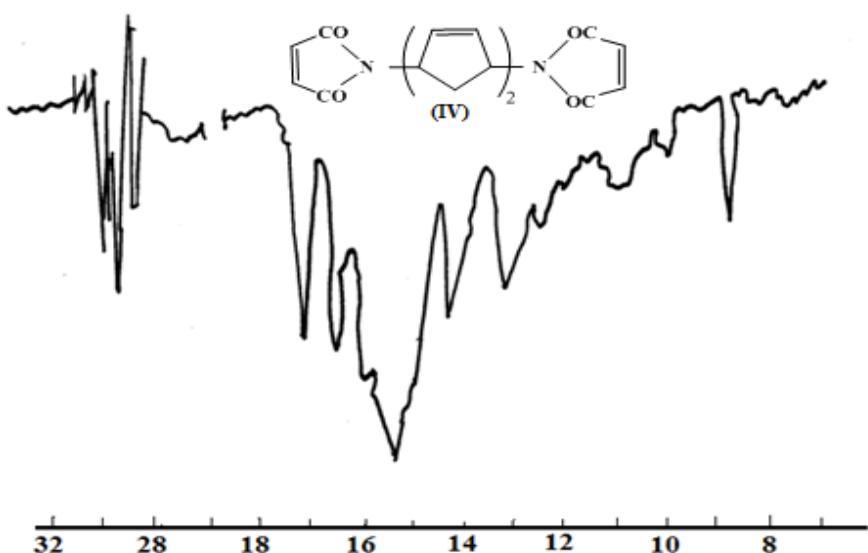


Рис. 1. ИК-спектр N,N-(бисцикlopентен-2,7)бисмалеинимида (IV)

В ПМР-спектрах N,N-бисмалеинимидов (IV) (рис. 2) дуплет ароматических протонов наблюдается при σ 8,0–7,20 м. д., а сигналы при σ 6,90–5,7 м. д. соответствуют олефиновым протонам. В ПМР-спектре N,N-бисмалеинимида (IV) сдвиги протона при двойной связи представляет неразрешенный мультиплет в области 5,75–5,25 м. д. Сигналы других протонов расположены в области 4,0–1,3 м. д.

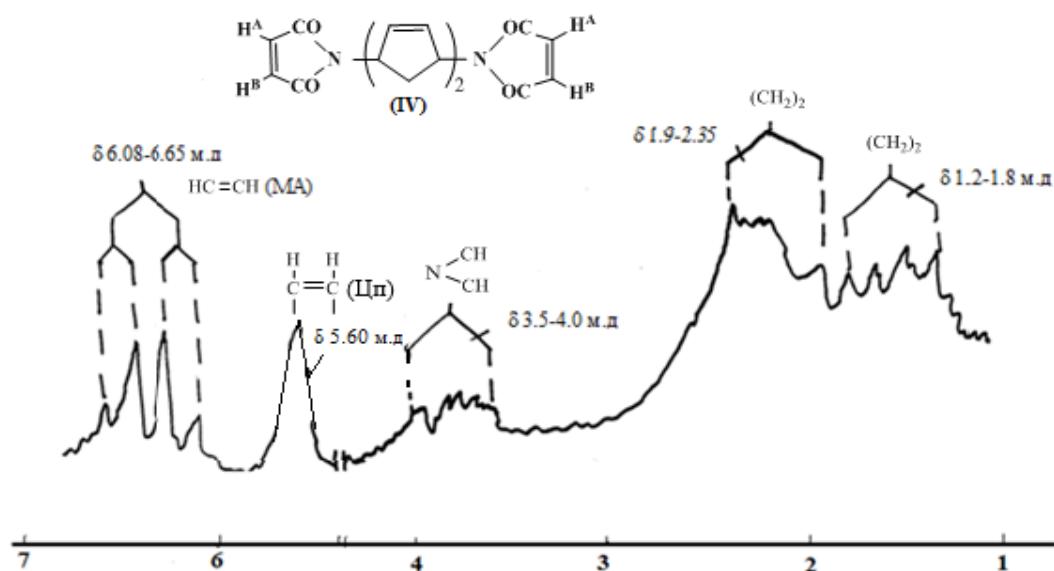
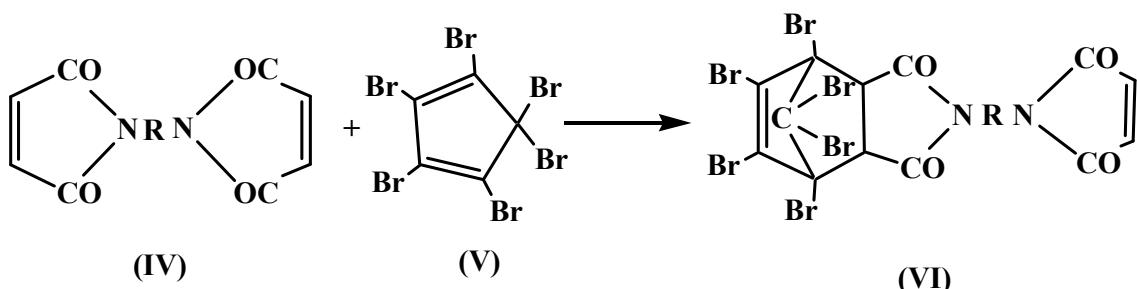


Рис. 2. ПМР-спектр N,N¹-(бисцикlopентен-2,7)бисмалеинимида (IV)

Галогенированные бисимиды двухосновных кислот обладают повышенной огнегасящей активностью в полимерных материалах. Особенно важными являются бромированные бисимиды бициклических двухосновных кислот, получаемые реакцией Дильса–Альдера, поскольку полимерные композиции на их основе приобретают негорючность и термостабильность. N,N-бисмалеинимиды (IV) являются представителями диенофилов с двумя эквивалентными реакционными центрами, способными вступать в реакции диенового синтеза. Интерес к таким диенофилам обусловлен тем, что они могут привести к образованию полибромированных бициклических имидов в реакции диенового синтеза с гексабромцикlopентадиеном (ГБЦП) (V). Природа мостиков, соединяющих имидные кольца, существенно влияет на температуры плавления, растворимость, реакционную способность аддуктов реакции. Кроме того, диенофилы с имидными кольцами благодаря сопряжению двойной связи с карбонильными группами должны быть достаточно активными реагентами в реакции диенового синтеза, что способствует получению сначала моноаддукта, а затем бисаддукта.

С целью исследования последовательности протекания реакции диенового синтеза N,N-бисмалеинимидов (IV) с ГБЦП (V) и нахождения оптимальных условий реакции нами было изучено влияние молярного соотношения реагирующих компонентов (диена к диенофилу), температуры и продолжительности реакции на выход аддуктов от теоретически возможного в расчете на взятый диен (ГБЦП) (V):

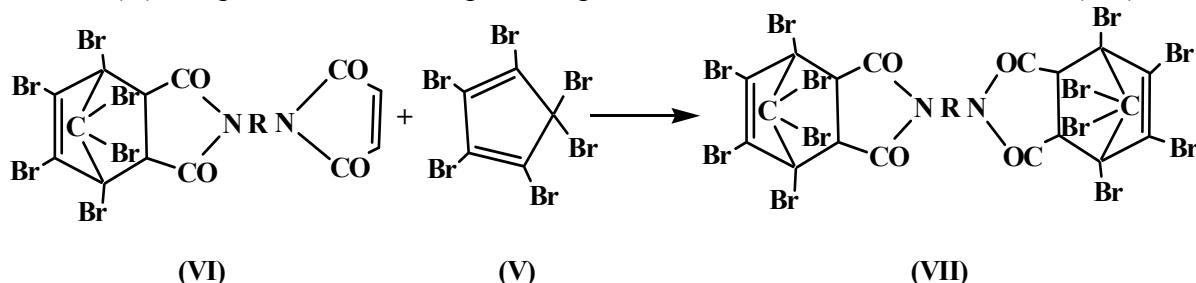


Нами установлено, что выходmonoаддукта зависит от соотношения ГБЦП (V) к N,N-бисмалеинимиду (IV), при условии диен:диенофил = 1:6 наблюдается полная конверсия ГБЦП, приводящая к образованию monoаддукта (VI) с выходом 61–67 % и с небольшой долей (менее 3–4 %) бисаддукта (VII). Выявлено, что на выход целевого продукта существенно влияет повышение температуры. Увеличение продолжительности до 8 ч и повышение температуры реакции до 130 °C способствуют образованию monoаддукта (VI) с хорошими выходами (%).

Строение синтезированных monoаддуктов (VI) подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии, а чистота и состав – данными ТСХ и элементного анализа.

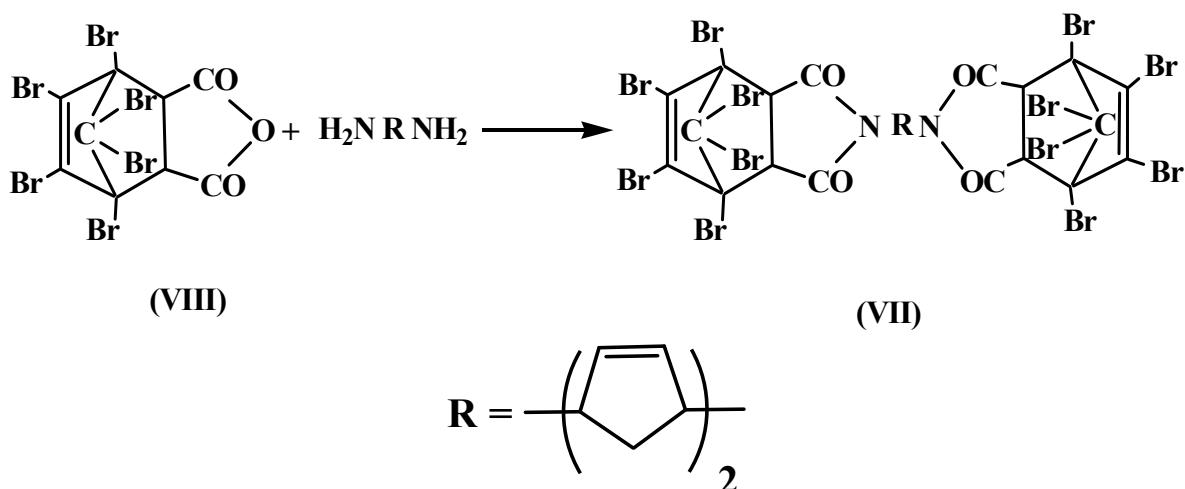
В ИК-спектрах monoаддуктов (VI) были обнаружены характерные для имидной группы частоты в области 1780–1715 cm^{-1} высокой и средней интенсивности соответственно. Во всех соединениях полоса при 1630–1610 cm^{-1} свидетельствует о наличии (C = C) связи, а величина ν (BrC = CBr), в отличие от ν (C = C), в области 1585–1565 cm^{-1} .

В результате полученных экспериментальных данных установлено, что monoаддукты (VI) в относительно жестких условиях вступают в реакции диенового синтеза с ГБЦП (V) с образованием полибромсодержащих бициклических бисимидов (VII):



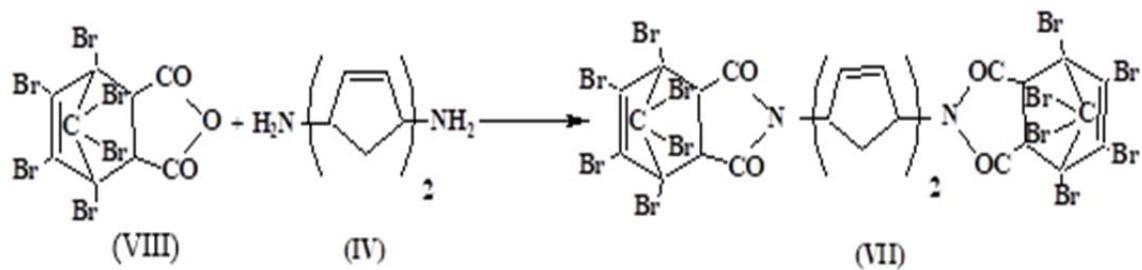
Оптимальными условиями получения бисаддуктов в смеси ДМФА – м-ксилол = 1:1 являются следующие: мольное соотношение диен (ГБЦП) (V): monoаддукт (VI) = 2:1, продолжительность реакции 20 часов в случае monoаддуктов, температура 140 °C для monoаддуктов (VI). В указанных условиях выход бисаддуктов (VII) составляет 62–90 %.

Полибромсодержащие бисаддукты (VII) были синтезированы также встречным синтезом – взаимодействием ангидрида 1,4,5,6,7,7-гексабромбицикло(2,2,1)-гент-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (VIII) с 1,9-диаминобицикlopентена-2,7 (I):

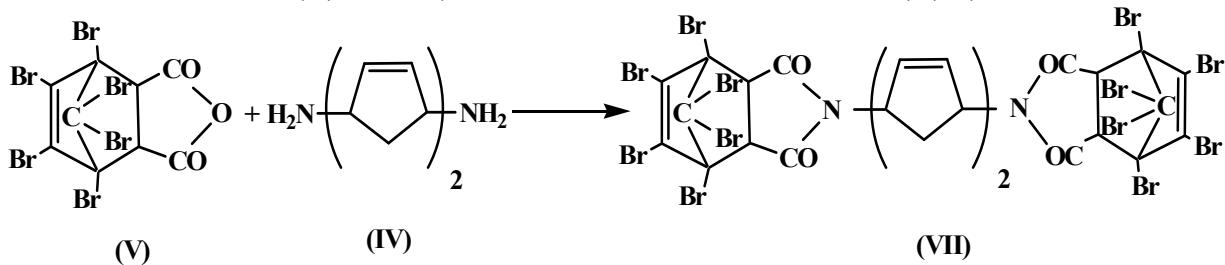


Экспериментально установлено, что при взаимодействии ангидридов с диаминами в присутствии карбоновых кислот (ледяной уксусной и пропиновой) в среде толуола были получены полибромированные бициклические бисаддукты (VII) с выходом 90–95 %. Выявлено, что в этих реакциях карбоновые кислоты производят активирующее действие. В отсутствии карбоновых кислот выход бисаддуктов (VII) не превышает 70–75 %.

Полибромированные бициклические бисимиды (VII) были синтезированы взаимодействием ангидрида 1,4,5,6,7,7-тексабромбицикло(2,2,1)-гент-5-ен-2,3-дикарбоновых кислот (VIII) с ненасыщенными циклическими диаминами (I) в среде толуола в присутствии ледяной уксусной кислоты:



Синтез N,N-(бисцикlopентен-2,7)бисимида (VII) 1,4,5,6,7,7-гексабромбицикло(2,2,1)-гент-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты был осуществлен также диеновой конденсацией ГБЦП (V) с N,N-(бисцикlopентен бисмалеинимид) (IV):



Установлено, что выход бисаддуктов (VII) зависит от соотношения ГБЦП (V) к N,N-(бисцикlopентен бисмалеинимиду) (IV).

При соотношении диен : диенофил = 2,5:1 выход бисаддукта (VII) составляет 83–90 % соответственно. Показано, что двойная связь в циклопентеновом ядре остается незатронутой, что подтверждено ИК- и ПМР-спектроскопией. Однако при идентификации аддуктов нами выделены продукты в количествах до 9–11 %, которые не растворяются и не плавятся. Можно предположить, что эти остатки являются продуктом реакции циклоприсоединения по двойной связи циклопентенового ядра. По видимому, причина пониженной реакционной способности двойной связи в циклопентеновом ядре по сравнению с кратной связью в малеинимидном кольце заключается в стерических эффектах при эндоориентации аддендов.

В ИК-спектрах N,N-(бисцикlopентен-2,7)бисимидов 1,4,5,6,7,7-гексабромбисцикло(2,2,1)-гент-5-ен-2,3-дикарбоновых кислот (VII) были обнаружены характерные для имидной группы частоты в области 1710, 1780 cm^{-1} высокой и средней интенсивности. В аддуктах полоса при 1635–1615 cm^{-1} свидетельствует о наличии $\nu (\text{C} = \text{C})$, связи, а величина $\nu (\text{BrC} = \text{CBr})$, в отличие от $\nu (\text{C} = \text{C})$, находится обычно в интервале 1580–1570 cm^{-1} . В ПМР-спектре аддуктов сдвиг протонов при двойной связи представляет неразрешенный мультиплет σ 5,70–5,20 м. д. Сигналы других протонов расположены в области 1,30–4,30 м. д.

Синтезированные нами полибромсодержащие бициклические бисимиды были испытаны в качестве антипирена для полиэтилена низкой плотности (ПНП) и среднemодифицированного полиэтилена низкой плотности. Образцы полимерных материалов готовим смешением компонентов на лабораторных вальцах (10–15 мин. при 150–160 °C) прессованием из смесей пластинок при 150 °C. Антипирен и трехокись сурьмы вводились в состав композиции в количествах, обеспечивающих постоянное содержание атомов брома и трехокиси сурьмы в системе (атомное соотношение бром: сурьма во всех композициях составляло 3:1).

Образцы облучали γ -квантами C_6^{60} , ускоренными электронами до суммарной дозы 20 М_{рад}. Облучение проводили при помощи электронного генератора (ЭГ-2,5) в среде аргона при комнатной температуре. В качестве антиоксиданта использован феназон-30. Испытание на огнестойкость полученных композиций проводили по методу распространения пламени на образцах.

Выводы

В результате проведенных опытов пришли к выводу о том, что наиболее эффективным растворителем для получения N,N-бисмалеинимидов (IV) является диметилформамид.

Установлено, что использование третичного амина позволяет достичь очень быстрой циклизации N,N-бисмалеинамиевой кислоты (III) и значительно ограничить содержание нежелательных побочных продуктов, которые являются серьезным препятствием в последующей очистке N,N-бисмалеинимидов.

Определено, что при взаимодействии синтезированного N,N-бисмалеинимида (IV) с гексабромцикlopентадиеном (V) в зависимости от молярных соотношений образуются моно- и бисаддукты.

Исследование показало, что композиции, полученные из синтезированного полибромсодержащего бисимида, более эффективны, горят с трудом (в пределах

0,05–0,09 мм/с), с появлением кокса как в облученных, так и в необлученных композициях.

Экспериментальная часть

Спектральные методы исследования

а) ИК-спектроскопия

ИК-спектры полученных продуктов снимали на спектрофотометре UR-20 в области 500–3700 см⁻¹ на призмах KBr, NaCl, LiF. Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле.

б) ПМР-спектроскопия

Спектры ПМР-синтезированных соединений измерены на приборах BRUKER WM-250 (250 М Гц) и WM-400(400 М Гц), WARIAN T-60 (60 МГц), TESLA BS-467C (60 МГц) и TESLA BS-487B (80 МГц): растворитель – ДМФА-d₇, CD₃COCD₃ и CCl₄, внутренний стандарт – ТМС.

Синтез N,N-бисмалеинамиловых кислот (III)

К охлажденным до 5 °C 50 мл раствора 19,6 г (0,2 моль) малеинового ангидрида в ацетоне в течение 30 минут прибавляли по каплям 50 мл раствора (0,1 моль) соответствующего диамина при непрерывном перемешивании в том же растворителе. Через 2 часа выпавшие кристаллы N,N¹-бисмалеинамиловых кислот отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили.

Синтез N,N-бисмалеинамидов (IV)

Метод А. К 0,25 моль N,N-бисмалеинамиевой кислоты добавляли 0,068 моль уксуснокислого натрия и 0,5 моль уксусного ангидрида. Реакционную смесь при перемешивании нагревали на водяной бане при температуре 80–85 °C в течение 1,5 часа. После охлаждения реакционную массу выливали в 400 мл ледяной воды. Выпавший осадок бисимида отфильтровывали, промывали, сушили и перекристаллизовывали из смеси диоксан – бензол. При этом выход составляет 57–62 %.

Метод В. Смесь раствора малеинового (0,26 моль) диметилформамида (100 мл) и соответствующего диамина (0,1 моль) перемешивали в течение 1 часа при температуре 30–40 °C. К образовавшейся суспензии прибавляли уксусный ангидрид (0,4 моль), триэтиламин (0,25 моль) и уксуснокислый натрий (0,007 моль).

Образовавшуюся реакционную смесь перемешивали при температуре 110 °C в течение 1,5 часа. Охлажденную массу выливают на подкисленную ледяную воду, осадок фильтруют, сушат, после чего очищают перекристаллизацией в смеси диоксан–бензол. При этом выход продукта составляет 85–88 %.

Синтез гексабромцикlopентадиена (V)

В 5-литровую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, помещали 1,7 л дистиллированной воды. Её охлаждали до 0 °C и при перемешивании прибавляли 684 г (12,2 моль) едкого калия, а затем раствор охлаждали до 0–5 °C и при перемешивании добавляли 93,5 мл (1,81 моль) брома. В полученный раствор в течение 30 минут вводили 19 мл (0,227 моль) свежеперегнанного циклопентадиена в 200 мл четыреххлористого углерод-

да. Затем отделяли нижний органический слой. Промывали три раза водой, растворитель отдували азотом, выделившиеся кристаллы отфильтровывали, промывали 50 мл метанола и перекристаллизовывали из петролейного эфира.

Получили 80 г светло-желтых кристаллов с выходом 65 % от теории на взятый циклопентадиен. $T_{пл.}$ 85–86 °C; R_f = 0,90, найдено, % C 11,23; Br 88,77; C_5Br_6 ; вычислено, % C 11,11; Br 88,89.

Реакции гексабромцикlopентадиена (V) с N,N-бисмалеинимидами (IV)

Начальные концентрации гексабромцикlopентадиена – 0,6445–0,6667 моль/л. Степень завершенности реакций – 30–60 %. Реакции проводили в интервале 110–130 °C при трех температурах. Растворитель – хлорбензол. Реакции проводились в атмосфере азота.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, 2006. – С. 528–623.
2. Михайлин Ю.А., Майченко И.П. Малеинимидные связующие (обзор). Пластические массы. – 1992. – № 5. – С. 56–64.
3. Светличный В.М., Кудрявцев В.В. Полиимиды и проблема создания современных конструкционных композиционных материалов. Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 2003. – Т. 45, № 6. – С. 984–1036.
4. Pierre M., Bernard S. Thermosetting Oligomers Maleimides and Nadimides End-Groups // Adwances in Polymer Science. – 1999. – Vol. 140. – Pp. 137–179.
5. Мухаметов Р.Р., Долгова Е.В., Меркулова Ю.И., Душин М.И. Разработка бисмалеимидного термостойкого связующего для композиционных материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – № 4. – С. 53–57.
6. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ // Авиационные материалы и технологии. – 2011. – № 2. – С. 38–42.
7. Симонов А.Ю., Лакатош С.А., Лузиков Ю.Н., Резникова М.И., Преображенская М.Н. Реакции нуклеофильного замещения и циклизации с участием кватернизованных 3-диметиламинометильных производных 3,4-бис(индол-1-ил)малеинимида и 3-(индол-1-ил)-4-(индолин-1-ил)малеинимида // Известия АН. Сер. хим. – 2010. – № 7. – С. 1409–1417.
8. Колямин О.А., Данилов В.А., Кольцов Н.И. Эфиры 4-(3-диалкиламино-2,5-диоксо-2,5-дигидро1Н-пирролил)бензойной кислоты // Журнал органической химии. – 2007. – Т. 43, вып. 3. – С. 1119–1120.
9. Колямин О.А., Васильева С.Ю., Кольцов Н.И. Синтез N-бутоксифенилмалеимидов // Журнал органической химии. – 2001. – Т. 37, вып. 11. – С. 1687–1688.
10. Шахгельдиев Ф.Х. Исследование процессов получения циклических непредельных огнестойких аминэпоксидных смол на основе диаминов, синтезированных из C_5 фракций // Научные известия. СГУ. Азерб. – 2020. – Т. 20, № 1. – С. 35–43.

11. Шульц Э.Э., Шакиров М.М., Толстиков Г.А., Калинин В.Н., Шмидхаммер Г. Аддукты тебаина с малеинимидаами. Синтез и превращения // Журнал органической химии. – 2005. – Т. 41, вып. 8. – С. 1155–1166.

Поступила в редакцию 18 февраля 2021 г.

UDC 678.8; 547.462.3

DOI: 10.21779/2542-0321-2021-36-2-88-99

Synthesis of N,N-(biscyclopentene-2,7)bismaleimides and Study of Some Transformations

F.Kh. Shakhgeldiev

*Sumgait State University; Azerbaijan, AZ5008, Sumgait, 43-th quarter;
shahgeldiyevf@gmail.com*

One of the traditional methods of obtaining maleimides is a two-stage process, in which the yields of the target products are relatively low. There are also certain technological difficulties in carrying out a two-stage process. In this regard, the development of a more effective and reparative method for the synthesis of maleimides is relevant. In this paper, we present a convenient one-step method for the synthesis of N,N-bismaleimide, where maleic anhydride and N,N-1,9-diaminobiscyclopentene-2,7, synthesized by us on the basis of cyclopentadiene isolated from C5 fraction, were used as the initial reagents. The reaction of maleic anhydride with biscyclopentene-2,7 was carried out in the presence of various solvents at a temperature of 30–40 °C. It turns out, that the most effective solvent for the production of N,N-bismaleimides is dimethylformamide. After aging, acetic anhydride was added to the resulting suspension of N,N-bismaleinamic acid in the presence of a tertiary amine (in the ratio of 1 mol of bismaleinamic acid: from 1.0 to 1.5 mol of tertiary amine). Sodium acetic acid dissolved in the reaction mass was used as a catalyst. The reaction mixture was heated to 110 °C for 1.5 hours, with constant stirring. The product yield is 85–88 %. The structure of the synthesized compounds is confirmed by IR and NMR spectroscopy data, and the purity and composition are confirmed by TLC and elemental analysis data.

Keywords: *N,N-1,9-diaminobiscyclopentene-2,7, maleic anhydride, N,N-(biscyclopentene-2,7)bismaleimide, dimethylformamide, acetic anhydride, hexabromocyclopentadiene, monoadducts, polybadducts bisimids, fire retardants*

Received 18 February 2021