

УДК 547.562.3; 547.553.2

СИНТЕЗ НОВЫХ N -[(4- N^1 -АРИЛАМИНО)ФЕНИЛ]- 1 H -ПИРРОЛ-2,5-ДИОНОВ

© 2024 г. О. А. Колямшин^{а, *}, Ю. Н. Митрасов^{б, **}, В. А. Данилов^а, Ю. Ю. Пыльчикова^а

^аФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»,
Россия, 428015 Чебоксары, Московский просп., 15

^бФГБОУ ВО «Чувашский государственный педагогический университет им. И.Я. Яковлева»,
Россия, 428000 Чебоксары, ул. К. Маркса, 38

*e-mail: kolyamshin.oleg@yandex.ru

**e-mail: mitrasov_un@mail.ru

Поступила в редакцию 06.02.2024 г.

После доработки 19.02.2024 г.

Принята к публикации 21.02.2024 г.

Взаимодействием N^1 -фенил- и N^1 -(4-метоксифенил)фенилен-1,4-диаминов с малеиновым ангидридом получены соответствующие моноамиды малеиновой кислоты, циклизацией которых в присутствии n -толуолсульфокислоты синтезированы N -[4-(N^1 -фениламино)- или N^1 -(4-метоксифениламино)]фенил-1 H -пиррол-2,5-дионы.

Ключевые слова: N^1 -фенилфенилен-1,4-диамин, N^1 -(4-метоксифенил)фенилен-1,4-диамин, малеиновый ангидрид, малеинимиды, масс-спектрометрия, ИК и ЯМР ^1H спектроскопия

DOI: 10.31857/S0514749224100066, EDN: QLWZUW

ВВЕДЕНИЕ

Производные 1 H -пиррол-2,5-дионов (малеинимидов) являются ценными синтонами органического синтеза. Это обусловлено наличием в их составе высокоактивной двойной связи, за счет которой малеинимиды присоединяют разнообразные нуклеофильные и электрофильные реагенты, вступают в реакции циклоприсоединения, а также легко полимеризуются и сополимеризуются с различными непредельными соединениями [1–3].

В настоящее время на основе малеинимидов и фурановых мономеров с использованием реакции Дильса–Альдера разработаны полимерные материалы, обладающие свойствами самовосстановления индуцированным ближним инфракрасным или тепловым воздействием [4–6].

Значительный интерес для получения термостойких полимеров и сополимеров представляют моно- и бис-малеинимиды на основе m - или p -аминобензойных кислот [7, 8], их сложных эфиров [9–11] и амидов [12–14].

Ряд малеинимидов, в частности 1,3-фенилен-бисмалеинимид (торговое название малеид Ф), применяется в качестве вулканизирующего агента и эффективного модификатора многоцелевого назначения для резиновых смесей на основе непредельных каучуков, используемых в производстве крупногабаритных шин большой грузоподъемности [15].

Также известно, что ароматические соединения, содержащие в своем составе вторичные аминогруппы, являются эффективными свето- и термостабилизаторами различных видов

синтетических (бутадиеновых, бутадиен-стирольных, изопреновых и др.) и натурального каучуков [15, 16].

На основании изложенного выше можно заключить, что исследования по синтезу и изучению свойств новых типов малеинимидов представляются весьма актуальными. В связи с этим целью настоящей работы явились синтез и изучение свойств неописанных ранее *N*-[4-(*N*¹-фениламино)- и *N*¹-(4-метоксифениламино)]фенил-1*H*-пиррол-2,5-дионов, содержащих в своем составе вторичную аминогруппу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза новых *N*-арилзамещенных 1*H*-пиррол-2,5-дионов нами был использован классический двухстадийный метод [2, 17]. Первая стадия включает в себя взаимодействие соответствующего амина и малеинового ангидрида с образованием малеамовой кислоты, которая на второй стадии подвергается внутримолекулярной циклизации. В качестве аминов использовали *N*¹-фенил- и *N*¹-(4-метоксифенил)фенилен-1,4-диамины **1a,b**. Амин **1b** был получен из сульфата *N*¹-(4-метоксифенил)фенилен-1,4-диамина (валерианового голубого) при действии водного раствора гидроксида натрия.

Взаимодействие аминов **1a,b** с малеиновым ангидридом проводили в среде ацетона при эквимольном соотношении реагентов при температуре 40–45°C. В результате реакции получены (*Z*)-4-оксо-4-*N*-(4-*N*-фениламино)фениламино- (**2a**) и (*Z*)-4-*N*-(4-*N*-метоксифениламино)фениламино-4-оксо-2-бутеновая (**2b**) кислоты (схема 1)

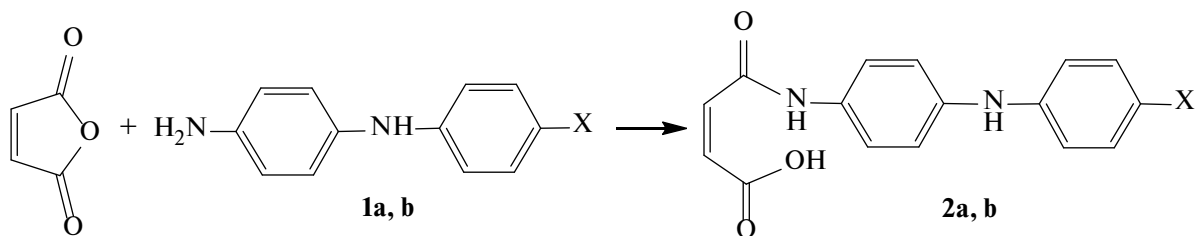
Синтезированные малеамиды **2a,b** представляют собой оранжевые или коричневые кристаллические вещества, строение которых подтверждали методами масс-спектрометрии, ИК и ЯМР ¹H спектроскопии.

В ИК спектрах моноамидов **2a,b** содержатся полосы поглощения, характерные для валентных колебаний N–H-связи аминной (3392–3393 см^{–1}) и амидной (3261–3318 см^{–1}) групп, а также C=O связи в области 1701–1708 см^{–1}. В масс-спектрах имеются малоинтенсивные сигналы молекулярного иона, а также продуктов их фрагментации. В спектрах ЯМР ¹H для этиленовых протонов характерны дублеты с δ 6.30 и 6.48 м.д. и константой спин-спинового взаимодействия ³*J*_{HH} 12.2–12.3 Гц, величина которой указывает на *Z*-конфигурацию моноамидов **2a,b**. Протоны аминной, амидной и карбоксильной групп проявляются в слабом поле в виде синглетов с δ 7.84–8.14, 10.45 и 13.72–13.87 м.д. (уширенный сигнал) соответственно. Ароматические протоны резонируют в области 6.78–7.52 м.д.

Циклизацию малеинмоноамидов **2a,b** проводили под действием кислотного катализатора — *n*-толуолсульфокислоты. Процесс проводили при кипячении смеси реагентов в среде диметилформамида (ДМФА) и толуола, взятых в объемном соотношении 1 : 2.5, с азеотропной отгонкой выделяющейся воды с помощью насадки Дина–Старка (схема 2).

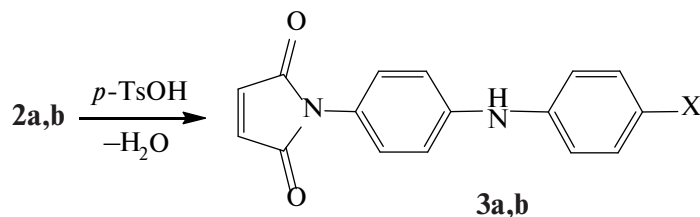
Синтезированные соединения представляют собой желто-коричневые кристаллические вещества. По данным масс-спектрометрии, ИК и ЯМР ¹H спектроскопии им соответствуют

Схема 1



X = H (a), CH₃O (b).

Схема 2



X = H (a), CH₃O (b).

структуры *N*-[4-(*N*¹-фениламино)- и 4-(*N*¹-4-метоксифениламино)]фенил-1*H*-пиррол-2,5-дионов **3a,b**. В масс-спектрах малеинимидов **3a,b** имеются малоинтенсивные сигналы молекулярного иона, а также продуктов их фрагментации. В ИК спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний N—H (3387–3384 см^{–1}) и C=O (1705–1706 см^{–1}) связей. В ЯМР ¹H спектрах для магнитно-эквивалентных протонов малеинимидного цикла характерны синглеты в области 7.12–7.14 м.д. В слабом поле спектра (8.04–8.35 м.д.) и также в виде синглетов проявляются протоны NH-группы. В спектре для протонов 2 *n*-фенильных групп малеинимида **3b** имеются по 2 дублета каждой при 6.89 и 7.06 м.д. (³*J*_{HH} 8.8 Гц), 6.95 и 7.08 м.д. (³*J*_{HH} 8.8 Гц) соответственно, а для имида **3a** — мультиплет в области 6.87–7.26 м.д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие реагенты и растворители марки “х.ч.”.

ИК спектры получены на ИК-Фурье спектрофотометре “ФСМ 1202” (Россия) в вазелиновом масле, спектры ЯМР ¹H — на спектрометре Bruker DRX500 (500.13 МГц) (Германия) в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт — тетраметилсилан, масс-спектры — на приборе Finnigan MAT INCOS-50 (энергия ионизирующих электронов 70 эВ) (США). Анализ методом ТСХ проводили на пластинках Sorbfil ПТСХ-П-В, подвижная фаза — этиловый спирт или 1,4-диоксан, проявитель — пары йода. Элементный анализ осуществляли

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 60 № 10 2024

на анализаторе фирмы Perkin Elmer 2400 CHN (США). Температуру плавления определяли капиллярным методом.

***N*¹-(4-Метоксифенил)фенилен-1,4-диамин (1b).** К суспензии 50.3 г (0.0955 моль) сульфата *N*¹-(4-метоксифенил)фенилен-1,4-диамина (валерианового голубого) в 400 мл воды постепенно в течение 1 ч прибавляли раствор 7.64 г (0.191 моль) гидроксида натрия в 100 мл воды и выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровали, промывали 10 раз по 15 мл воды, сушили на воздухе. Выход 40.5 г (99%), серый с фиолетовым оттенком порошок, т.пл. 96–98°C (т.пл. 99–102°C [18]). ИК спектр, ν, см^{–1}: 3396, 3308, 3233, 3184 (NH и NH₂), 3100, 745 (ар. кольцо). C₁₃H₁₄N₂O.

(*Z*)-4-Оксо-4-*N*-(4-*N*¹-фениламино)фениламино-2-бутеновая кислота (2a). К раствору 49.4 г (0.268 моль) диамина **1a** в 250 мл ацетона постепенно в течение 20–25 мин. при перемешивании приливали раствор 27.5 г (0.28 моль) малеинового ангидрида в 100 мл ацетона. Реакционную массу нагревали до 40–45°C и перемешивали 3 ч, выпавший осадок отфильтровывали, промывали 3 раза по 20 мл ацетона, сушили на воздухе в течение 24 ч. Выход 59.7 г (79%), оранжевый порошок, т.пл. 196–197°C. *R*_f 0.56 (этанол). ИК спектр, ν, см^{–1}: 3392 (NH), 3261, 3203 (CONH), 1701 (C=O), 3056, 1596, 844, 745, 693 (C₆H₅, C₆H₄). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 6.30 д и 6.49 д (2H, CH=CH, ³*J*_{HH} 12.2 Гц), 6.78–7.52 м (9H, 9Ar–H), 8.14 с (1H, NH), 10.45 с (1H, CONH), 13.72 уш.с (1H, COOH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 282 (2.02) [*M*]⁺. Найдено, %:

C 68.45; H 5.19; N 9.76. $C_{16}H_{14}N_2O_4$. Вычислено, %: C 68.07; H 5.00; N 9.92.

(Z)-4-N-(4-N¹-Метоксифениламино)фенил-амино-4-оксо-2-бутеновая кислота (2b). Получали из 21.4 г диамина **1b** аналогично соединению **2a**. Выход 24.02 г (77%), мелкокристаллический коричневатый порошок, т.пл. 165–167°C. R_f 0.58 (1,4-диоксан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3393 (NH), 3318 (CONH), 1708 (C=O), 3036, 780 (C_6H_4). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.71 с (3H, CH₃O), 6.30 д и 6.48 д (2H, CH=CH, ³J_{HH} 12.3 Гц), 6.86 д и 7.02 д (4H, C_6H_4 , ³J_{HH} 8.9 Гц), 6.91 д и 7.45 д (4H, C_6H_4 , ³J_{HH} 8.9 Гц), 7.84 с (1H, NH), 10.45 с (1H, CONH), 13.87 уш.с (1H, COOH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 312 (0.92) [M]⁺. Найдено, %: C 65.12; H 5.28; N 8.66. $C_{17}H_{16}N_2O_4$. Вычислено, %: C 65.38; H 5.16; N 8.97.

N-[4-(N¹-Фениламино)фенил]-1H-пиррол-2,5-дион (3a). Смесь 56.5 г (0.2 моль) малеамовой кислоты **2a**, 2 г *n*-толуолсульфокислоты, 100 мл ДМФА и 240 мл толуола кипятили с насадкой Дина–Старка до прекращения выделения воды ($\approx$ 6 ч). После упаривания растворителя остаток размешивали с 1 л воды. Выделившийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре 10 раз по 20 мл воды, сушили 24 ч на воздухе, затем — при 60°C в течение 4 ч. Выход 50.1 г (95%), желто-коричневые кристаллы, т.пл. 130–131°C (дважды из C_3H_7OH). R_f 0.55 (этанол). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3387 (NH), 1706 (C=O), 3066, 1596, 827, 751, 687 (C_6H_5 , C_6H_4). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 6.87–7.26 т (9H, C_6H_5 , C_6H_4), 7.14 с (2H, CH=CH), 8.35 с (1H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 264 (12.65) [M]⁺. Найдено, %: C 72.35; H 4.62; N 10.35. $C_{16}H_{12}N_2O_2$. Вычислено, %: C 72.72; H 4.58; N 10.60.

N-[4-(N¹-4-Метоксифениламино)фенил]-1H-пиррол-2,5-дион (3b). Получали из 31.2 г малеамовой кислоты **2b** аналогично соединению **3a**. Выход 29.4 г (100%), мелкокристаллический коричневатый порошок, т.пл. 145–146°C (дважды из этанола). R_f 0.54 (1,4-диоксан). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3384 (NH), 1705 (C=O), 3100, 1608, 819 (C_6H_4). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3.73 с (3H, CH₃O), 6.89 д и 7.06 д (4H, C_6H_4 , ³J_{HH} 8.82 Гц), 6.95 д и 7.08 д (4H, C_6H_4 , ³J_{HH} 8.82 Гц), 7.12 с (2H, CH=CH), 8.04 с (1H, NH). Масс-спектр, m/z

($I_{\text{отн}}$, %): 294 (10.53) [M]⁺. Найдено, %: C 69.15; H 4.60; N 9.36. $C_{17}H_{24}N_2O_3$. Вычислено, %: C 69.38; H 4.79; N 9.52.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод синтеза *N*-[4-(N¹-фениламино)- или 4-(N¹-4-метоксифениламино)]фенил-1H-пиррол-2,5-дионов, которые благодаря наличию в своем составе вторичной ароматической аминогруппы могут найти применение в качестве высокоэффективных модификаторов широкого спектра полимерных композиций. Молекулярное строение и химическая структура полученных соединений подтверждены с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа, включающих масс-спектрометрию, ИК и ЯМР ¹H спектроскопию, элементный анализ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Колямшин Олег Актарьевич, ORCID <https://orcid.org/0000-0002-3473-1827>

Митрасов Юрий Никитич, ORCID <https://orcid.org/0000-0002-4083-7863>

Данилов Владимир Александрович, ORCID <https://orcid.org/0000-0001-9140-1747>

Пыльчикова Юлия Юрьевна, ORCID <https://orcid.org/0000-0002-7526-9288>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлин Ю.А. *Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы*. СПб.: Профессия, **2006**.
2. Митрасов Ю.Н., Колямшин О.А., Данилов В.А. *Малеинимиды: синтез, свойства и полимеры на их основе*. Чебоксары: Чуваш. гос. пед. у-т, **2017**.
3. Robert J.I., Carwyn W., Ian H. *Progress Polymer Sci.* **2017**, 69, 1–21. doi 10.1016/j.progpolymsci.2016.12.002
4. Shiwen Y., Xiaosheng D., Sha D., Jinghong Q., Zongliang D., Xu C., Haibo W. *Chem. Engineering J.* **2020**, 398, 125654. doi 10.1016/j.cej.2020.125654

5. Shiwen Y., Shuang W., Xiaosheng D., Zongliang D., Xu C., Haibo W. *Chem. Engineering J.* **2020**, 391, 23544.
doi 10.1016/j.cej.2019.123544
6. Aizpurua J., Martin L., Formoso E., González A., Irusta L. *Progress in Organic Coatings.* **2019**, 130, 31–43.
doi 10.1016/j.porgcoat.2019.01.008
7. Yufei L., Min H., Daohai Z., Qian Z., Yang L., Shuhao Q., Yu J. *Materials.* **2018**, 11, 2330.
doi 10.3390/ma11112330
8. Qian Z., Yi-Kai Z., Yu-Fei L., Min H., Yong-Ji G. *Polymer Sci. Ser. B.* **2020**, 62 (4), 368–374.
doi 10.1134/S1560090420040119
9. Jeemol P.A., Suresh M., Reghunadhan C.P. N. *J. Polymer Res.* **2020**, 27, 300.
doi 10.1007/s10965-020-02197-z
10. Park J.O., Yoon B.-J., Srinivasarao M. *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics.* **2011**, 166, 925–931.
doi 10.1016/j.jnnfm.2011.04.015
11. Gaina V., Gaina C. *Designed Monomers and Polymers*, Taylor and Francis Ltd Publ. **2007**, 10 (1), 91–104.
12. Mitica S. *Designed Monomers and Polymers.* **2013**, 16 (1), 14–24.
doi 10.1080/15685551.2012.705485
13. Bernard F., Walid M., Quang T.P., Jean C.M. *J. Adhesion Adhesives.* **2013**, 42, 51–59.
doi 10.1016/j.ijadhadh.2012.12.002
14. Froidevaux V., Decostanzi M., Manseri A., Caillol S., Boutevin B., Auvergne R. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2021**, 15, 330–339.
doi 10.1007/s11705-020-1929-6
15. *Химические добавки к полимерам* (справочник), М.: Химия, **1981**.
16. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. *Добавки к полимерам. Справочник*, пер. с англ. СПб: Профессия, **2010**, 28–137.
17. Патент №2547727 (**2015**). Россия. Б.И. **2015**, №3.
18. Xueting L., Liang X., Cuihua, Xin J., Yu W. *Tetrahedron.* **2019**, 75, 721–731.
doi 10.1016/j.tet.2018.12.035

Synthesis of New *N*-[(4-*N*¹-Arylamino)phenyl]-1*H*-pyrrole-2,5-diones

O. A. Kolyamshin^{a, *}, Yu. N. Mitrasov^{b, **}, V. A. Danilov^a, and Yu. Yu. Pylchikova^a

^a*I.N. Ulyanov Chuvash State University, Moskovskij prosp., 15, Cheboksary, 428015 Russia*

^b*I.Ya. Yakovlev Chuvash State Pedagogical University, ul. K. Marksa, 38, Cheboksary, 428000 Russia*

**e-mail: kolyamshin.oleg@yandex.ru*

***e-mail: mitrasov_un@mail.ru*

Received February 6, 2023; revised February 19, 2024; accepted February 21, 2023

The interaction of *N*¹-phenyl- and *N*¹-(4-methoxyphenyl)phenylene-1,4-diamines with maleic anhydride produced the corresponding monoamides of maleic acid, cyclization of which in the presence of *p*-toluene sulfonic acid synthesized *N*-[4-(*N*¹-phenylamino)- or *N*¹-(4-methoxyphenylamino)]phenyl-1*H*-pyrrole-2,5-diones.

Keywords: *N*¹-phenylphenylene-1,4-diamine, *N*¹-(4-methoxyphenyl)-phenylene-1,4-diamine, maleic anhydride, maleinimides, mass spectrometry, IR and NMR ¹H spectroscopy