

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94 106

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.09.74 (P. 172221)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.06.76

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977

MKP C07d 27/18

Int. Cl.² C07D 207/44

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Teresa Bartnik, Piotr Penczek, Tadeusz Matynia

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

Sposób wytwarzania nowych N-podstawionych maleimidów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych N-podstawionych maleimidów o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{S}-\text{S}-$, atom siarki, grupę $-\text{SiR}_1-$, w której R_1 oznacza grupę alkilową lub grupę fenyłową, grupę $-\text{CO}-$ lub $-\text{CO}-\text{CO}-$, a n wynosi 2, grupę $\text{PO} \leq$, atom fosforu, atom antymonu lub grupę $\text{SiR}_2 \leq$ w której R_2 oznacza grupę alkilową, aryłową lub alkilenową, a n wynosi 3, grupę $\text{R}_6-\text{CO}-$, w której R_6 oznacza grupę alkilową, aryloalkilową lub aryłową, a n wynosi 1, grupę $-\text{CO}-\text{R}_7-\text{CO}-$, w której R_7 oznacza grupę alkilenową lub arylenową, a n wynosi 2, grupę R_8-CH_2- , w której R_8 oznacza grupę aryłową, w szczególnym przypadku podstawioną, a n wynosi 1, grupę $-\text{CH}_2-\text{R}_9-\text{CH}_2-$, w której R_9 oznacza grupę arylenową, w szczególnym przypadku podstawioną, grupę $-\text{CH}_2-\text{R}_9-\text{A}-\text{R}_9-\text{CH}_2-$, w której R_9 ma podane wyżej znaczenie, a A oznacza grupę alkilenową, zwłaszcza metylenową, atom tlenu, atom siarki, grupę $-\text{SO}-$ lub $-\text{SO}_2-$ lub grupę $-\text{NH}-$, a n wynosi 2, grupę o wzorze ogólnym 2, w którym R_3 , R_4 i R_5 oznaczają oddzielnie atomy wodoru, niższe grupy alkilowe, alkenylowe lub aryłowe lub grupę 2,3-epoksypropylenową lub 2,3-epoksy-2-metylopropylenową,

Będące przedmiotem wynalazku N-podstawione maleimidy należą do grupy wysokostabilnych polimerów oznaczających się wyjątkowo wysokimi temperaturami rozkładu oraz dobrymi własnościami przetwórczymi. N-podstawione maleimidy wytwarza się znanymi sposobami przez reakcję związków zawierających grupy aminowe z bezwodnikiem maleinowym. Reakcję przeprowadza się dwustopniowo.

Pierwszy etap polega na przyłączeniu bezwodnika maleinowego i powstaniu związku zawierającego grupę karboksylową, a drugi na cyklizacji przez oderwanie cząsteczki wody. Do wytwarzania N-podstawionych maleimidów stosowano w znanych sposobach między innymi p,p-dwuaminodwufenylometan, a także szereg innych amin i dwuamin, zwłaszcza aromatycznych. Znany jest także sposób wytwarzania N-podstawionych maleimidów, polegający na reakcji ciekłych lub łatwo topiących się związków aromatycznych z maleimidem i paraformaldehydem w środowisku stężonego kwasu siarkowego.

Obecnie stwierdzono, że N-podstawione maleimidy można wytwarzać przez reakcję związków zawierających jeden lub więcej ruchliwych atomów chlorowca, zwłaszcza chloru lub bromu z maleimidkiem metalu alkalicznego, zwłaszcza sodu lub potasu. Do stosowania w sposobie według wynalazku nadają się zwłaszcza chlorki i bromki nieorganiczne jak chlorek tionylu, chlorek siarczyny, trójtlenek fosforu, trójbromek fosforu, POCl_3 , POBr_3 , SbCl_3 , chlorosilany i organiczne pochodne chlorosilanów o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę $-\text{SiR}_1-$, w której R_1 oznacza niższą grupę alkilową lub grupę fenylową, a n wynosi 2 lub grupę SiR_2- , w której R_2 oznacza grupę alkilową, arylową lub alkilenową, a n wynosi 3, jak dwumetylodwuchlorosilan, fenylotrójchlorosilan, dwufenyldwuchlorosilan, i winylotrójchlorosilan.

Do stosowania w sposobie według wynalazku nadają się także halogenki kwasowe, jak chlorek lub bromek oksalilu, adyloilu, ftaloilu, tereftaloilu, acetylu, benzoilu, cyjanuru, fosgen. Korzystnie w sposobie według wynalazku jako związki zawierające ruchliwy atom chlorowca, stosuje się chlorometylowe, bromometylowe i jodometylowe pochodne związków aromatycznych jednopierścieniowych oraz zawierających w cząsteczce dwa izolowane lub skondensowane pierścienie aromatyczne i/lub mieszaniny techniczne zawierające korzystnie od 1 do 4 grup chlorometylowych w cząsteczce, jak chlorometylowe pochodne benzenu, toluenu, ksylenu, mezytylenu, naftalenu, metylnaftalenów, antracenu, acenafenu, fluorenu, fenantrenu, dwufenylu, dwufenyloetanu, dwufenyloetanu, eteru fenyloвого, tioeteru fenyloвого, sulfonu fenyloвого, tiantrenu i dwusulfonylotiantrenu.

Ponadto, w sposobie według wynalazku jako związki z ruchliwym atomem chlorowca można stosować związki zawierające grupę o wzorze ogólnym $\text{X}-\text{CH}_2\text{C}-$, w którym X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, jak chloroaceton, alfa, alfa'-dwuchloroaceton, bromoaceton, chloroacetofenon, chlorooctan sodowy, chlorek chloroacetylu i inne, a także związki o wzorze ogólnym 2, w którym R_3 , R_4 i R_5 oznaczają oddzielnie atomy wodoru, niższe grupy alkilowe, alkenylowe i/lub arylowe, a X ma podane powyżej znaczenie, jak chlorek lub bromek alilu, metallilu, krotylu i inne. Do wytwarzania N-podstawionych maleimidów w sposobie według wynalazku nadają się także związki zawierające ruchliwe atomy chlorowca jak epihalohydryna, zwłaszcza epichlorohydryna lub epibromohydryna, beta-metyloepihalohydryna, zwłaszcza beta-metyloepichlorohydryna ich oligomery, polimery wielkocząsteczkowe lub kopolimery zwłaszcza z bezwodnikiem ftalowym. Reakcję wymienionych pochodnych zawierających ruchliwy atom chlorowca z solą maleimidku przeprowadza się przy użyciu co najmniej 1 mola soli maleimidku na 1 mol aktywnych atomów chlorowca, a najkorzystniej przy nadmiarze soli wynoszącym około 10%.

Reakcję przeprowadza się przez ogrzewanie związku zawierającego ruchliwy atom chlorowca w bezwodnym lub wodnym środowisku rozpuszczalnika elektrodonorowego takiego jak na przykład dwumetyloformamid, zwłaszcza w obecności katalizatora, jak halogenek potasowy lub jego roztworu w rozpuszczalnikach niepolarnych z solą maleimidku, w szczególnym przypadku w obecności inhibitora polimeryzacji rodnikowej np. hydrochinonu, tlenku azotu i/lub w atmosferze gazu obojętnego. Reakcję przeprowadza się korzystnie w temperaturze od około 20°C do temperatury wrzenia rozpuszczalnika lub mieszaniny reakcyjnej.

Usuwanie nieorganicznych produktów ubocznych i wydzielanie N-podstawionego maleimidu z mieszaniny poreakcyjnej przeprowadza się znanymi sposobami na przykład przez przemywanie wodą, odfiltrowanie lub sedymentację nierozpuszczonych w tych warunkach soli nieorganicznych oraz oddestylowanie lotnych składników mieszaniny reakcyjnej lub przez krystalizację N-podstawionego maleimidu.

Otrzymane według wynalazku związki mogą znaleźć szczególne zastosowanie jako spoiwo do materiałów ściernych oraz do wytwarzania termoodpornych materiałów warstwowych (laminatów i tym podobnych).

Przykład I. 15,4 g (0,058 mola) eteru 4-chlorometylofenylowego ogrzewa się z 15,3 g (0,127 mola) soli sodowej maleimidu, 50 cm³ dwumetyloformamidu oraz 1 g hydrochinonu w temperaturze 140°C przez 10 minut w atmosferze azotu. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia, sączy w celu usunięcia nieorzereagowanych produktów reakcji, po czym nadmiar rozpuszczalnika oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 22,0 g (0,056 mola) estru 4-(N-maleimidometylo)-fenylowego, który po krystalizacji z metanolu topi się w temperaturze $172-174^\circ\text{C}$.

Analiza: Dla wzoru $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$ (388,37)

Obliczono: 7,21% N

Otrzymano: 7,06% N

Przykład II. 11,3 g (0,05 mola) mieszaniny 1,4- i 1,5-dwuchlorometylo naftalenów ogrzewa się z 13,1 g (0,11 mola) soli sodowej maleimidu, 50 cm³ dwumetyloformamidu oraz 1 g hydrochinonu w temperaturze 140°C , przez 10 minut w atmosferze azotu. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury otoczenia, sączy w celu usunięcia nieprzereagowanych produktów reakcji, po czym nadmiar rozpuszczalnika oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 18,1 g (0,048 mola) 1,4- i 1,5-dwu(N-maleimidometylo)-naftalenów.

Analiza: Dla wzoru $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ (346,33)

Obliczono: 8,09% N

Otrzymano: 8,17% N

Przykład III. Roztwór 7,66 g (0,1 mola) chlorku allilu i 13,09 g (0,11 mola) soli sodowej maleimidu w 100 ml dwumetylosulfotlenku ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 3 godzin. Mieszaninę poreakcyjną sączy się w celu oddzielenia chlorku sodowego, nadmiar rozpuszczalnika oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Z przesącza wydziela się N-allilomaleimid wodą. Uzyskuje się 15 g produktu, który krystalizowany z metanolu topi się w 118°C.

Analiza: Dla wzoru $C_7H_7NO_2$ (137,14)

Obliczono: 10,22% N

Otrzymano: 10,37% N

Przykład IV. 17,51 g (0,1 mola) p-dwuchlorometylobenzenu, 26,20 g (0,22 mola) soli sodowej maleimidu i 150 cm³ dwumetylosulfotlenku ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 3 godzin. Mieszaninę poreakcyjną oddziela się od chlorku sodu i nieprzereagowanych produktów reakcji, z przesącza wytrąca się surowy N-dwumaleimidometylo-benzen wodą. Uzyskuje się 32 g produktu, który krystalizowany z kwasu octowego i metanolu topi się w temperaturze 158°C.

Analiza: Dla wzoru $C_{16}H_{12}N_2O_4$ (296,28)

Obliczono: 9,45% N

Otrzymano: 9,13% N

Przykład V. 27,53 g (0,1 mola) 9,10-N-dwuchlorometylo-antracenu, 26,20 g (0,22 mola) soli sodowej maleimidu i 200 cm³ dwumetylosulfotlenku ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 3 godzin. Nieprzereagowane produkty oraz wydzieloną sól sodową odsącza się, z przesącza wytrąca się 9,10-N-dwumaleimidometylo-antracen wodą. Uzyskuje się 39 g produktu, który krystalizowany z kwasu octowego i metanolu nie topi się powyżej 350°C.

Analiza: Dla wzoru $C_{24}H_{16}N_2O_4$ (396,39)

Obliczono: 7,07% N

Otrzymano: 6,91% N

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych N-podstawionych maleimidów o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę $-SO-$, $-S-S-$, $-SO_2-$, atom siarki, grupę $-SiR_1-$, w której R_1 oznacza grupę alkilową lub fenylową, grupę $-CO-$ lub $-CO-CO-$, a n wynosi 2, grupę $PO\equiv$ atom fosforu, atom antymonu lub grupę $SiR_2\equiv$, w której R_2 oznacza grupę alkilową, aryłową lub alkilenową, a n wynosi 3, grupę R_6-CO- , w której R_6 oznacza grupę alkilową, aryloalkilową lub aryłową, a n wynosi 1, grupę $-CO-R_7-CO-$, w której R_7 oznacza grupę alkilenową lub arylenową, a n wynosi 2, grupę R_8CH_2- , w której R_8 oznacza grupę aryłową, w szczególnym przypadku podstawioną, a n wynosi 1, grupę $-CH_2-R_9-CH_2-$, w której R_9 oznacza grupę arylenową w szczególnym przypadku podstawioną, grupę $-CH_2R_9-A-R_9-CH_2-$, w której R_9 ma podane powyżej znaczenie, a A oznacza grupę alkilenową, zwłaszcza metylenową, atom tlenu, atom siarki, grupę $-SO-$, lub $-SO_2-$, lub grupę $-NH-$, a n wynosi 2, grupę o wzorze ogólnym 2, w którym R_3 , R_4 , R_5 oznacza oddzielnie atomy wodoru, niższe grupy alkilowe, alkenylowe, lub aryłowe lub grupę 2,3-epoksypropylenową, lub 2,3-epoksy-2-metylopropylenową, z n a m i e n n y t y m, że związki zawierające jeden lub więcej ruchliwych atomów chlorowca, zwłaszcza chloru lub bromu w środowisku rozpuszczalnika elektronodonorowego, poddaje się reakcji, przez ogrzewanie w temperaturze od 20°C do temperatury wrzenia rozpuszczalnika lub mieszaniny reakcyjnej, z maleimidkiem metalu alkalicznego, zwłaszcza sodu lub potasu, wziętym najlepiej w 10% nadmiarze, korzystnie w obecności katalizatora jak halogenek potasowy lub jego roztworu w rozpuszczalnikach niepolarnych z solą maleimidku i w szczególnym przypadku w obecności inhibitora polimeryzacji rodnikowej, po czym uzyskany produkt wydziela się z mieszaniny reakcyjnej w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako związki zawierające ruchliwe atomy chlorowca stosuje się chlorek tionylu, chlorek sulfurylu, trójchlorek fosforu, $POCl_3$, $POBr_3$, $SbCl_3$, chlorosilany i organiczne pochodne chlorosilanów o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę $-SiR_1-$, w której R_1 oznacza niższą grupę fenylową lub grupę alkilową, a n wynosi 2, lub grupę $SiR_2\equiv$ w której R_2 oznacza grupę alkilową, aryłową lub alkilenową, a n wynosi 3, jak dwumetylodwuchlorosilan, fenylotrójchlorosilan, dwufenylodwuchlorosilan i winylotrójchlorosilan.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako związki zawierające ruchliwe atomy chlorowca stosuje się halogenki kwasowe, jak chlorek lub bromek oksalilu, adyloilu, ftaloilu, tereftaloilu, acetylu, benzolu, cyjanuru, fosgen.

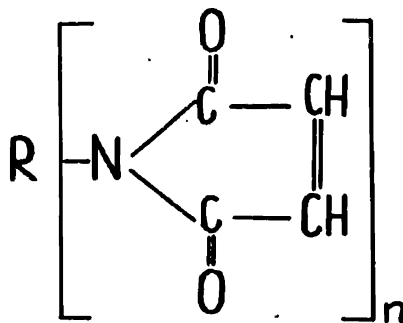
4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako związki zawierające ruchliwe atomy chlorowca stosuje się chlorometylowe, bromometylowe i jodometylowe pochodne związków aromatycznych jednopierście-

niowych oraz zawierających w cząsteczce dwa izolowane lub skondensowane pierścienie aromatyczne i/lub ich mieszaniny techniczne zawierające korzystnie od 1 do 4 grup chlorometylowych w cząsteczce.

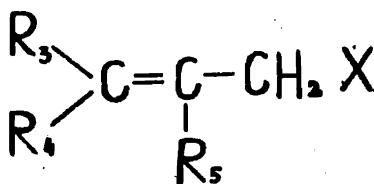
5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako związki zawierające ruchliwe atomy chlorowca stosuje się związki zawierające grupę o wzorze ogólnym $X-CH_2-C-$, w których X oznacza atom chloru, bromu lub jodu.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako związki zawierające ruchliwe atomy chlorowca stosuje się związki o wzorze ogólnym 2, w którym R_3 , R_4 i R_5 oznaczają oddzielnie atomy wodoru, niższe grupy alkilowe, alkenylowe i/lub aryłowe, a X oznacza atom chloru, bromu lub jodu.

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako związki zawierające ruchliwe atomy chlorowca stosuje się epichlorowcohydrynę, zwłaszcza epichlorohydrynę, epibromohydrynę, betametyloepichlorowcohydrynę, zwłaszcza beta-metyloepichlorohydrynę ich oligomery, polimery wielkocząsteczkowe lub kopolimery, zwłaszcza z bezwodnikiem ftalowym.



Wzór 1



Wzór 2