



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К П А Т Е Н Т У

(11) 969157

(61) Дополнительный к патенту —

(22) Заявлено 08.08.78 (21) 2652602/23-04

(23) Приоритет — (32) 09.08.77

(31) 7725215 (33) Франция

Опубликовано 23.10.82. Бюллетень № 39

Дата опубликования описания 23.10.82

(51) М. Кл.³

C 07 D 209/48

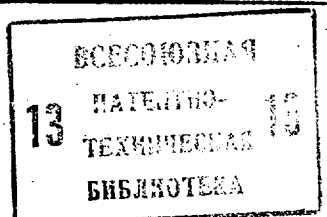
(53) УДК 547.584.
.07(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Мишель Бодуэн и Жан Абблар
(Франция)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Рон-Пуленк Эндоустри"
(Франция)



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГОИМИДОВ

Изобретение относится к способам получения олигоимидов, которые находят применение в синтезе полимеров с высокой термостабильностью.

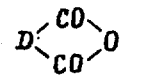
Известен способ получения бис-малеимидов, в частности бис-малеимидо-4,4-дифенилалканов, заключающийся в том, что малеиновый ангидрид подвергают взаимодействию с соответствующим диамином при 15-20°С в среде диметилформамида с ацетоном, полученную при этом аминоксодержащую кислоту подвергают обработке дегидратирующим агентом - уксусным ангидридом в количестве 2-4 моль на 1 моль кислоты в присутствии ацетата натрия при 40-60°С также в среде диметилформамида [1].

Недостатком известного способа является осуществление процесса в две стадии с использованием избытка дегидратирующего агента, что создает дополнительные трудности и неудобства на стадии выделения целевого продукта.

Целью изобретения является упрощение процесса.

Поставленная цель достигается способом получения олигоимидов взаимо-

действием ангидрида дикарбоновой кислоты общей формулы

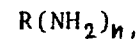


где D представляет собой остаток формулы



где Y - H, Cl, CH₃,

15 с амином формулы

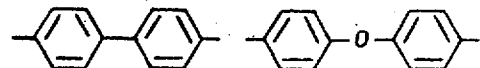


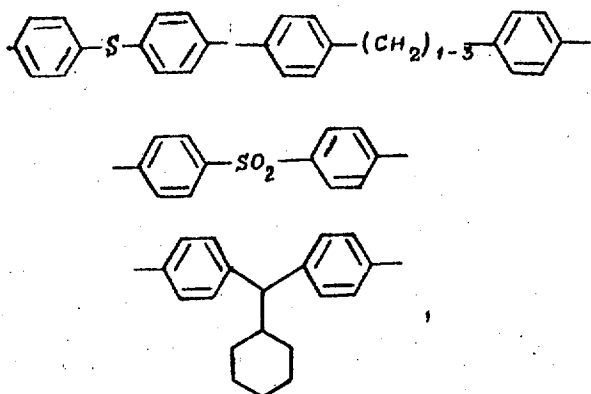
где n = 1 или 2,

20 при n = 1 R представляет собой незамещенный или замещенный низшим алкилом

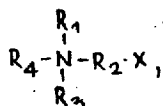


при n = 2 R представляет собой





причем процесс ведут при 80-140°C в среде углеводорода в присутствии каталитической системы, включающей кислоту, выбранную из группы алкилсульфонокислоты, арилсульфонокислоты, алкарилсульфонокислоты, фосфорной кислоты, и четвертичную аммониевую соль формулы



где X - остаток указанных выше кислот;
 R_1, R_2, R_3, R_4 имеют одинаковые или различные значения и представляют каждый алкил C_1-C_{10} , при этом сумма углеродных атомов в R_1, R_2, R_3, R_4 равна 6-42.

Кроме того, процесс предпочтительно вести при молярном отношении кислоты к аммониевой соли, равном 0,1-10, отношении суммы молей кислоты и аммониевой соли к числу NH_2 -групп в амине, равной 0,1-1, и ангидрида к числу NH_2 -групп в амине 1,01-1,5.

При осуществлении способа в органическом растворителе (ароматический углеводород или галоидуглеводород), в котором реагенты и каталитическая система являются растворимыми, а олигоимид не растворим или очень мало растворим, реакционную воду непрерывно удаляют из процесса по мере ее образования.

Длительность реакции в зависимости от температуры составляет от 0,5 до 2 ч.

Выделяют целевые продукты известным способом, например экстракцией подходящим растворителем. Выход целевого продукта составляет до 95,7%.

Пример 1. В колбу емкостью 250 см³, снабженную мешалкой и дис-

тилляционной колонкой, загружают 0,267 г метансульфонокислоты (2,78 ммоль); 5,039 г тетраоктиламмонийметансульфоната (8,98 ммоль); 15,157 г малеинового ангидрида (154,7 ммоль); 60 см³ этилбензола.

Непрерывно и постепенно в течение 20 мин добавляют нагретый до 80°C раствор, содержащий 80 см³ этилбензола и 7,581 г (38,03 ммоль) 4',4'-диаминодифенилметана.

Температура реакционной среды при этом постепенно повышается от 30 до 48°C. Затем постепенно нагревают эту смесь до 133°C в течение 43 мин (до температуры кипения). Смесь перегоняют в течение 2 ч 7 мин, дистиллят конденсируют, потом декантируют, водный слой отделяют, а этилбензол снова возвращают в процесс.

Охлаждают реакционную смесь до 18°C. Отфильтровывают осадок, промывают его 3 раза каждый раз по 10 см³ этилбензола при 18°C, потом сушат при комнатной температуре (23°C) при пониженном давлении 1 мм рт.ст. (абсолютное давление).

Таким образом получают 12,6435 г продукта с температурой плавления 157°C, содержащий (по данным полярографии) 91,5% бис-4,4'-малеимидодифенилметана.

Из маточных вод, полученных от фильтрования, выделяют еще 3,77 ммоль бис-4,4'-малеимидодифенилметана.

Пример 2. В колбу емкостью 250 см³, снабженную мешалкой и дистилляционной колонкой, загружают 0,296 г метансульфонокислоты (3,02 ммоль); 5,614 г диметилдиалкиламмонийметансульфоната (алкильные цепи этой соли являются линейными и содержат 16-17 атомов углерода, мол.масса 724 г); 15,041 г малеинового ангидрида (153,5 ммоль); 60 см³ этилбензола.

Затем при постоянном перемешивании постепенно прибавляют в течение 14 мин раствор, нагретый до 80°C и содержащий 70 см³ этилбензола и 7,512 г (37,94 ммоль) 4,4'-диаминодифенилметана.

После этого в течение 46 мин нагревают смесь до 133,5°C, при этой же температуре начинают отгонку в течение 1 ч 50 мин. Отгонку и обработку реакционной смеси проводят по методике примера 1.

Получают 12,588 г продукта, содержащего (по данным полярографии) 19,5% бис-4,4'-малеимидодифенилметана. Маточные воды от фильтрования содержат 3,58 ммоль бис-4,4'-малеимидодифенилметана.

Затем проводят перекристаллизацию полученного бис-4,4'-малеимидодифенилметана, 5,04 г последнего раство-

ряют в 50 см³ этилбензола при 120°С, фильтруют горячим, потом охлаждают до 20°С. Полученные кристаллы отфильтровывают, промывают 3 раза 5 см³ этилбензола, после сушки получают 4,52 г продукта, содержащего 95,4% бис-4,4'-малеимидодифенилметана.

Пример 3. В колбу емкостью 250 см³, снабженную мешалкой и дистилляционной колонкой загружают 0,4875 г бензолсульфонокислоты (3,09 ммоль); 5,666 г тетраоктил-аммонийбензолсульфоната (9,09 ммоль); 15,012 г малеинового ангидрида (153,1 ммоль); 60 см³ этилбензола.

При постоянном перемешивании постепенно в течение 6 мин прибавляют раствор, нагретый до 80°С, содержащий 70 см³ этилбензола и 7,54 г 4,4'-диаминодифенилметана (38,1 ммоль).

Затем постепенно за 34 мин нагревают смесь до 133°С и в течение 88 мин перегоняют. Отгонку и обработку реакционной среды проводят по методике примера 1.

Получают 13,0635 г продукта, содержащего (по данным полярографии) 93,6% бис-4,4'-малеимидодифенилметана. Маточные воды после фильтрования содержат 3,07 ммоль бис-4,4'-малеимидодифенилметана.

Пример 4. В аппарат, описанный в примере 1, загружают 0,616 г бензолсульфонокислоты (0,0039 моль); 8,243 г диметилгексадециламмонийбензолсульфонат, чистота 98,2% (0,0114 моль); 30,036 г малеинового ангидрида (0,3065 моль); 85 см³ хлорбензола.

Эту смесь перемешивают и к ней непрерывно прибавляют в течение 13 мин раствор, выдерживаемый при 100°С и содержащий 19,86 г 4,4'-диаминодифенилметана (0,1003 моль) и 86 см³ хлорбензола.

После смешения температура равна 54°С. Реакционную массу нагревают и отгоняют аналогично примеру 1. Отгонку проводят в течение 2 ч 8 мин, температура реакционной массы повышается от 127°С до 131°С. В конце отгонки смесь представляет собой гомогенную жидкость. Потом ее охлаждают до 20°С. Полученный кристаллический осадок отфильтровывают и трижды промывают каждый раз 25 см³ хлорбензола, потом сушат при комнатной температуре (25°С) при пониженном давлении 1 мм рт.ст. (давление абсолютное).

Таким образом, получают 29,503 г продукта с точкой плавления 159,5°С, содержащего 99,5% бис-4,4'-малеимидодифенилметана (по данным полярографии).

В маточных водах фильтрования с помощью полярографии находят 0,018 моль бис-4,4'-малеимидодифенилметана.

Пример 5. В аппарат, описанный в примере 1, загружают 2,210 г (0,0230 моль) метансульфонокислоты; 15 г (0,066 моль) тетраэтиламмонийметансульфоната; 33,4 г (0,840 моль) малеинового ангидрида; 75 см³ 1,2-дихлорэтана.

Указанную смесь нагревают до кипения и перемешивают. К ней прибавляют непрерывно в течение 22 мин раствор, содержащий 22,556 г (0,1139 моль) 4,4'-диаминодифенилметана и 130 см³ 1,2-дихлорэтана.

Отгоняют реакционную смесь (83°С) по методике примера 1, непрерывно удаляя реакционную воду. Отгонку проводят 10 ч.

Обрабатывают 154,45 г этой реакционной массы 5 раз водой по 30 см³, органическую фазу сушат над безводным сульфатом магния, фильтруют, выпаривают досуха, остаток промывают этиловым эфиром, отжимают, сушат. Таким образом, получают светло-желтый продукт с точкой плавления 159°С, содержащий 99% (по данным полярографии) бис-4,4'-малеимидодифенилметана. Выход по отношению к превращенному диаминодифенилметану составляет 99%.

Пример 6. В аппаратуру, описанную в примере 1, загружают 1,473 г (0,0153 моль) метансульфонокислоты; 10,0 г (0,0444 моль) тетраэтиламмонийметансульфоната; 22,3 г (0,227 моль) малеинового ангидрида; 80 см³ 1,1,2,2-тетрахлорэтана.

Смесь нагревают до кипения (147,5°С) и механически перемешивают. Затем в течение 6 мин добавляют раствор, содержащий 15,013 г (0,0758 моль) 4,4'-диаминодифенилметана и 30 см³ 1,1,2,2-тетрахлорэтана.

Затем смесь перегоняют по методике примера 1 еще в течение 9 мин.

Полученную реакционную массу охлаждают до 20°С и промывают последовательно 3 раза по 25 см³ воды. Полученную в результате органическую фазу сушат над безводным сульфатом магния и концентрируют в вакууме. Полученный жидкий маслообразный продукт выливают в 100 см³ эфира, в результате выпадает желтый кристаллический продукт. Этот продукт отжимают, промывают эфиром и сушат. Получают 27,35 г твердого продукта, содержащего 95,4% бис-4,4'-малеимидодифенилметана, плавящегося при 159°С.

Пример 7. В аппаратуру, описанную в примере 1, загружают 0,146 г (0,00152 моль) метансульфо-

кислоты; 0,857 г (0,0088 моль) тетраэтиламмонийметансульфоната; 22,3 г (0,227 моль) малеинового ангидрида; 45 см³ 1,1,2,2-тетрахлорэтана.

Смесь нагревают до кипения и механически перемешивают. Непрерывно приливают в течение 13 мин раствор, содержащий 15,062 г (0,0750 моль) 4,4'-диаминодифенилметана и 50 см³ тетрачлорэтана.

Затем растворитель в течение 1 ч 51 мин отгоняют по методике примера 1.

Реакционную массу обрабатывают по методике примера 5 и получают твердый желтый продукт в количестве 26,95 г, содержащий по данным полярнографического анализа 93,9% бис-4,4'-малеимидодифенилметана.

Пример 8. В реактор на 250 см³, снабженный перемешивателем и перегонной колонкой, загружают 19,032 г дихлормалеинового ангидрида (114 ммоль); 0,548 г паратолуолсульфонокислоты, 4Н₂О (2,88 ммоль); 6,024 г паратолуолсульфонатдиметилдиалкиламмония (звенья алкила этой соли представляют собой линейные цепочки, содержащие от 16 до 18 атомов углерода), мол. масса составляет 724 г (8,32 ммоль); 90 см³ толуола.

В течение 5 мин постепенно и непрерывно вводят раствор, содержащий 8,025 г паратолуидина (75 ммоль); 40 см³ толуола.

Температура реакционной среды превышает 35°C в течение введения этого раствора. Постепенно доводят температуру этой смеси до 110°C, т.е. до температуры кипения. Затем смесь подвергают дистилляции в течение 1 ч 25 мин; дистиллят конденсируют, а затем декантируют, водный слой удаляют, а толуол подают вверх колонны.

Реакционную смесь охлаждают. Кристаллический осадок фильтруют, промывают в гексане, затем сушат при температуре окружающей среды (23°C) при пониженном давлении.

Таким образом, получают 14,39 г продукта, содержащего 90% N-толилдихлормалеимида. Это соединение рекристаллизуют в толуоле при нагревании, фильтруют, промывают в гексане, сушат при пониженном давлении. Точка плавления этого соединения 189°C. Из маточного раствора, полученного от фильтрации, извлекают еще 9,696 ммоль N-толилдихлормалеимида (полярнографическое определение). Выход по отношению к загруженному паратолуидину составляет 80%.

Пример 9. В колбу на 250 см³, снабженную мешалкой и перегонной колонкой, загружают 22,344 г малеинового ангидрида (228 ммоль); 0,548 г паратолуолсульфонокислоты, 1Н₂О (2,88 ммоль); 6,024 г паратолу-

олсульфонатдиметилдиалкиламмония (алкил С₁₀Н₂₁ линейный), мол. масса 724 г (8,32 ммоль); 60 см³ толуола.

В течение 23 мин непрерывно и постепенно в эту смесь вводят раствор, содержащий 70 см³ толуола, 16,09 г паратолуидина (150 ммоль).

В течение этого процесса температура реакционной смеси постепенно повышается от 30 до 41°C. Затем смесь постепенно нагревают до 111°C, т.е. температуры, при которой начинается кипение. Смесь подвергают дистилляции в течение 1 ч 50 мин, полученный дистиллят конденсируют, а затем декантируют, после чего водный слой удаляют, а толуол направляют на верх колонны. Реакционную смесь охлаждают. Кристаллический осадок ярко-желтого цвета отделяют, промывают в гексане, затем сушат при температуре окружающей среды (23°C) при пониженном давлении. Таким образом получают 23,592 г чистого N-толилмалеимида, имеющего точку плавления 147°C.

Из маточного раствора, полученного после фильтрации, обнаруживают еще 22,34 ммоль N-толилмалеимида (полярнографическое определение). Выход по отношению к загруженному паратолуидину составляет 98,9%.

Пример 10. В колбу на 250 см³, снабженную мешалкой и перегонной колонкой, загружают 22,345 г малеинового ангидрида (228 ммоль); 0,546 г паратолуолсульфонокислоты, 1Н₂О (2,88 ммоль); 6,025 г паратолуолсульфонатдиметилдиалкиламмония (алкил С₁₀Н₂₁ линейный), мол. масса 724 г (8,32 ммоль); 60 см³ хлорбензола.

В течение 5 мин постепенно добавляют суспензию, содержащую 15,19 г 4,4'-диаминдифенилового эфира (75,87 ммоль); 70 см³ хлорбензола.

После прибавления суспензии температура реакционной среды постепенно повышается от 30 до 42°C. Затем постепенно доводят температуру этой смеси до 130°C, т.е. до температуры кипения. Смесь подвергают дистилляции в течение 1 ч 30 мин. Полученный дистиллят конденсируют (вода + хлорбензол), водный слой удаляют, а хлорбензол направляют на верх колонны.

Реакционную смесь охлаждают до 18°C. Желтый осадок отфильтровывают, промывают в гексане, затем сушат при температуре окружающей среды (23°C) при пониженном давлении. Таким образом, получают 27,992 г соединения, точка плавления которого 170°C, содержащего 86,4% бис-4,4'-малеимиддифенилового эфира.

В маточном растворе, полученном после фильтрации, обнаруживают еще

6,47 ммоль бис-4,4'-малеимидифенилового эфира (полярографическое определение). Выход по отношению к загруженному 4,4'-диаминдифениловому эфиру составляет 97%.

Пример 11. В колбу на 250 см³ снабженную мешалкой и перегонной колонкой, загружают 22,346 г малеинового ангидрида (228 ммоль); 0,547 г паратолуолсульфокислоты, 1Н₂O (2,88 ммоль); 6,024 г паратолуолсульфонатдиметилдиалкиламмония (алкил C₁₀H₂₃, линейный), мол. масса 724 г (8,32 ммоль); 60 см³ хлорбензола.

В течение 20 мин в указанную смесь постепенно и непрерывно вводят раствор, имеющий температуру 50°C и содержащий 20,211 г бис-1,1-(4-аминофенил)-циклогексана (75,87 ммоль); 70 см³ хлорбензола.

Температура реакционной среды в результате этого присоединения постепенно повышается от 30 до 50°C. Затем постепенно доводят температуру этой смеси до 131°C, т.е. температуры кипения. Смесь подвергают дистилляции в течение 3 ч. Полученный дистиллят конденсируют (вода + хлорбензол).

Реакционную смесь охлаждают до 18°C. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывают, промывают в гексане, затем сушат при температуре окружающей среды (23°C) при пониженном давлении. Таким образом получают 32,3715 г соединения, содержащего 91,6% бис-4,4'-малеимидо-1,1-дифенилциклогексана. Это соединение рекристаллизуют в толуоле при нагревании, фильтруют, промывают в гексане, сушат при пониженном давлении. Точка плавления полученного соединения 215°C.

В маточном растворе, полученном после фильтрации, обнаруживают еще 3,07 ммоль бис-4,4'-малеимидо-1,1-дифенилциклогексана (полярографическое определение). Выход по отношению к загруженному бис-1,1-(4-аминофенил)-циклогексану составляет 95,7%.

Пример 12. В колбу емкостью 400 см³, снабженную мешалкой и ректификационной колонкой, загружают 33,34 г малеинового ангидрида (228 ммоль); 0,35 г 85%-ной ортофосфорной кислоты (3 ммоль); 0,39 г дигидрогенфосфат тетрабутиламмония (H₂PO₄)⁻N(C₄H₉)₄ 91%-ной чистоты (9 ммоль); 80 см³ толуола.

Затем в течение 10 мин в колбу непрерывно вводят при интенсивном перемешивании раствор, имеющий температуру 60°C, содержащий 15,04 г 4,4'-диаминдифенилметана (75,95 ммоль); 10 см³ толуола.

Реакционную смесь затем нагревают при перемешивании до температуры 110°C, т.е. температуры, при которой начинается кипение. Смесь подвергают перегонке в течение 2 ч. Образовавшийся дистиллят конденсируют, после чего декантируют, водной слюй удаляют, а толуол возвращают в верхнюю часть колонки.

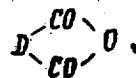
После дистилляции реакционную массу обрабатывают 150 см³ теплого хлорбензола. Фильтрацию осуществляют при повышенной температуре, после чего фильтрат охлаждают до 20°C. Выпавший в осадок продукт затем отделяют от фильтрата, сушат при температуре окружающей среды и пониженном давлении.

Получают 13 г 4,4'-бис-малеиноимиддифенилметана, т.пл. которого 160°C.

Выход по отношению к загруженному 4,4'-диаминдифенилметану составляет 47,8%.

Формула изобретения

1. Способ получения олигоимидов взаимодействием ангидрида дикарбоновой кислоты с амином в среде органического растворителя, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса, в качестве ангидрида используют ангидрид общей формулы



где D представляет собой остаток формулы



45 где Y - H, Cl, CH₃,

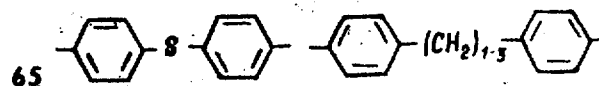
а в качестве амина - соединение общей формулы

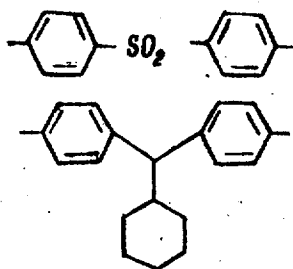


50 где n = 1 или 2, при n = 1 R представляет собой незамещенный или замещенный нижним алкилом

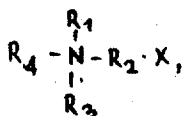


при n = 2 R представляет собой





и процесс ведут при 80-140°С в среде углеводорода в присутствии каталитической системы, включающей кислоту, выбранную из группы алкилсульфокислота, арилсульфокислота, алкарилсульфокислота, фосфорная кислота, и четвертичную аммониевую соль формулы



где X - остаток указанных выше кислот;
 R_1, R_2, R_3, R_4 имеют одинаковые или различные значения и представляют каждый алкил $C_1 - C_{18}$, при этом сумма углеродных атомов R_1, R_2, R_3, R_4 равна 6-42.

5

10

15

20

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс ведут при мольном отношении кислоты к аммониевой соли, равном 0,1-10, отношении суммы молей кислоты и аммониевой соли к числу NH_2 -групп в амине, равной 0,1-1, и ангидрида к числу NH_2 -групп в амине 1,01-1,5.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе
 1. Патент США № 3627780, кл.260-326.3, опублик.1971 (прототип).

Составитель М.Меркулова

Редактор Л.Лукач

Техред А.Ач

Корректор М.Коста

Заказ 8212/82

Тираж 445

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д.4/5

Филнап ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная,4