

ИЗОИМИДЫ ОРТО-, ПЕРИ-, ЦИС- ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Установлено, что при взаимодействии хлорангидридов орто-, пери-, цис- дикарбоновых кислот с первичными аминами образуются соответствующие изоимиды. Синтезирован ряд изоимидов 2,3-дихлормалеиновой кислоты.

Ключевые слова: 2,3-дихлормалеиновая кислота, изоимиды, имиды, краун-эфир.

Введение.

Проблема синтеза изоимидов (I) и тем самым прямого доказательства первичности образования О-ацилимидата (I) сформулирована в руководстве [1] и обусловлена “легко происходящей О–N перегруппировкой” в имиды (II). Отмечено, что О-ацилимидат (I) выделяют лишь “в исключительных случаях” [1].



Используемые радикалы (R): а – 1,2-С₆Н₄; б – С₇Н₈ (эндо, *цис*-бицикло [2.1.1.]-гептен-5-ен); в – 1,8-С₁₀Н₆ (1,8-нафтилен); г – *цис*-(СС1)₂; R₁ = Alk, Ar

Впервые гипотеза о промежуточном образовании соединений типа (Ia) в реакции фталоилхлорида с аммиаком была сформулирована в 1892 г. Хогеверфом и ван Дорпом, которые на основании выделения в данной реакции орто-цианобензойной кислоты и по аналогии с известной изомерией “симметричный – несимметричный фталоилхлорид” в качестве интермедиата предположили образование изоимида [2]. В 1894 г. они же показали, что изоимиды – реальный класс объектов, получив N-метил- и N-бензилизоимиды фталевой кислоты (IIIa,б) дегидратацией соответствующих амидокислот ацетилхлоридом [3].

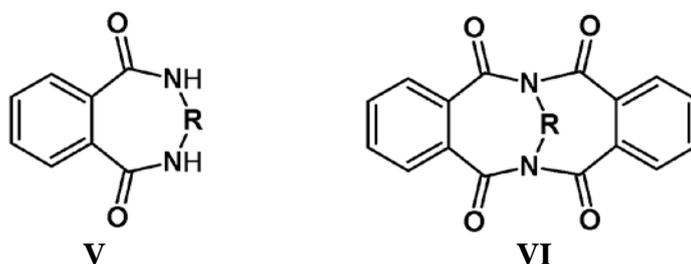


R: а – -СН₃; б – -СН₂С₆Н₅; в – -С₆Н₅

По настоящее время изофталаимиды получают только в рамках такого двустадийного процесса. Попытка тех же авторов синтеза изоимидов камфорной кислоты (Iб) не увенчалась успехом [3,4]. Предпринимаемые время от времени

попытки прямого синтеза изофталимидов из фталоилхлорида и первичных аминов, в плане прямого доказательства образования изоимидов в этой реакции, неизменно оставались безуспешными. Так, в работе [5] предпринята попытка синтеза N-фенилизофталимида (**IIIв**) взаимодействием 1 моль фталоилхлорида с 3 моль анилина (из расчета 1 моль в качестве структурного элемента и 2 моль на связывание хлористого водорода) при температуре – 10°C. Однако, как было показано в работе [6], авторы [5] получили лишь дианилидфталевой кислоты и N-фенилфтальмид (**IVв**).

Позднее, в 1958 г. Штеттер с сотрудниками [7] сообщили о получении циклических диамидов фталевой кислот реакцией фталоилхлорида с диаминами (**V**). В 1970 г. Вольф и Хазан [8] при использовании 1,2-диаминоэтана воспроизвели работу [7] и на основании более тщательно проведенного эксперимента с привлечением масс-спектрометрии высокого разрешения уточнили брутто-формулу образующегося соединения. На основании анализа литературы, а также химических свойств (термической перегруппировки в 1,2-дифталимидоэтан), они отнесли обсуждаемое соединение к дибенздиацизиновой структуре (**VIa**) [8]:



В 1972 г. авторы работы [9] при использовании 1,3-диаминопропана подтвердили выводы работы [8], получив соединение (**IVб**).

Таким образом, к началу настоящей работы по производным фталевой кислоты было известно:

1. Соединения, образующиеся дегидратацией N-монозамещенных диамидов фталевой кислоты (двустадийный процесс) – изоимиды (**III**).
2. Первичные продукты, образующиеся в реакции хлорангидрида фталевой кислоты с первичными аминсоединениями, имеют строение: либо изоимидов (**III**, рабочая гипотеза согласно [2]), либо диамидов типа (**V**, как указано в [7]), либо дибенздиацизинов типа (**VI**, по [8,9]).
3. Все полученные согласно [3, 7, 8, 9] соединения структурно не охарактеризованы.

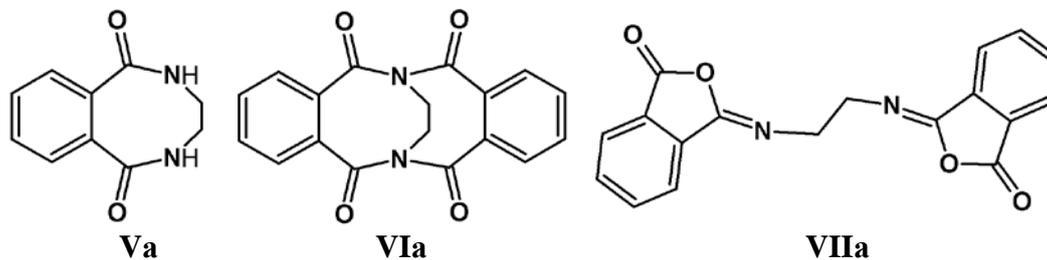
Относительно свойств соединений, синтезированных по [7-9] известно, что в их ИК спектрах присутствуют интенсивные полосы поглощения при 1786 и 1709 см^{-1} для 6,13-этандибензо-(с,h)-1,6-диазацин-5,7,12,14-тетраона (**VIa**) [7,8], а также 1785 и 1709 см^{-1} для 6,13-пропандибензо-(с,h)-1,6-диазацин-5,7,12,14-тетраона (**VIб**) [9].

Однако, и в ИК спектрах изофталимидов (**III**) присутствуют подобные полосы поглощения при 1805 и 1700 см^{-1} , отнесенные к валентным колебаниям C=O и C=N групп, соответственно [10].

Ввиду противоречивого характера описания строения для продуктов взаимодействия фталоилхлорида с первичными аминами [5-9] нами был предпринят ряд работ [11-13], с обоснованием отнесения образующихся объектов к одному структурному типу изоимидов – (**Ia**). В качестве ацилирующего реагента использовался как симметричный, так и асимметричный фталоилхлорид [14,15]. Наряду с этим, с целью выяснения возможности получения макроциклических диамидов фталевой

кислоты (**V**) по Штеттеру [7], были использованы как этилендиамин [16], так и жесткие, структурно подготовленные к циклизации диамины, например: 2-фенилендиамин [17] и 1,8-нафтилендиамин [18].

Во всех случаях были получены изофталимиды типа (**I**), строение которых было подтверждено рентгеноструктурным анализом [15,16,18].



Так, в работе [16] из трех альтернативных структур однозначно отдано предпочтение структуре (**VIIa**). Пространственная модель 1,2-диизофталимидоэтана (**VIIa**) представлена на рисунке.

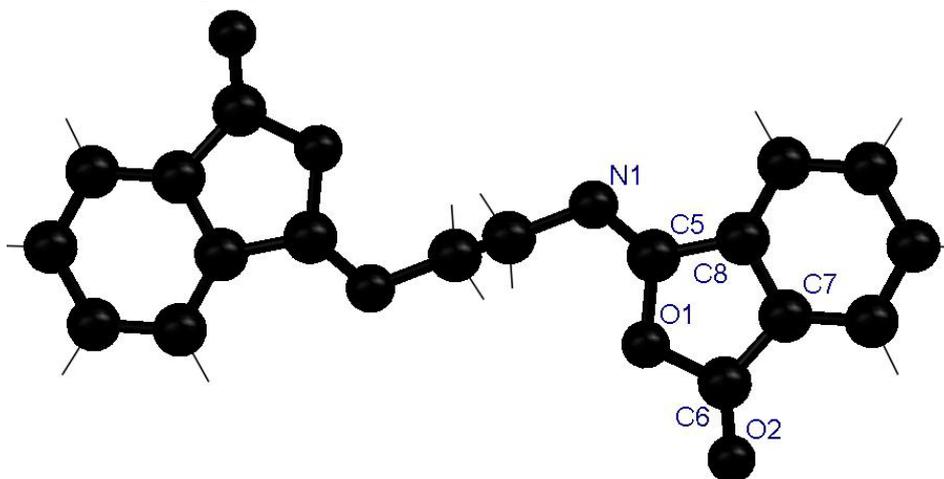
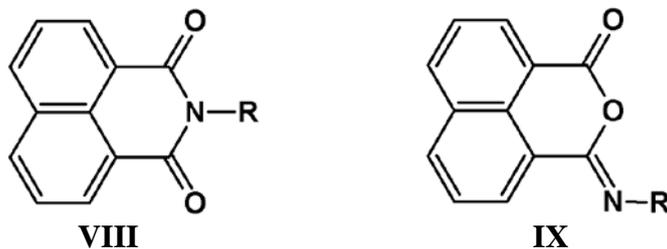


Рис. 1 - Пространственная модель 1,2-диизофталимидоэтана (**VIIa**)

Изофталимидные фрагменты в молекуле (**VIIa**) находятся в заторможенной конформации относительно одинарной этановой связи. Каждый изофталимидный фрагмент 1,2-диизофталимидоэтана практически плоский — диэдральный угол между плоскостями фенильного и изоимидного циклов составляет $0,3^\circ$. Выходы атомов N1 и O2 из средней плоскости изофталимидного фрагмента составляют соответственно: $-0,048$ и $0,010$ Å. Расстояния между атомами углерода в шестичленном цикле в среднем равны $1,383$ Å и обычны для ароматических систем. Распределение углов также является характерным для подобных соединений. В пятичленном изофталимидном цикле, геометрические характеристики которого впервые описаны нами [16], отметим делокализацию электронной плотности в акцепторной цепочке $O=C-O-C=N$. Соответствующие им расстояния $C5-O1 = 1,403$, $C6-O1 = 1,392$ Å сокращены и имеют полуторный характер. Расстояния $C6-O2$ и $C5-N1$, равные $1,198$ и $1,258$ Å соответственно, носят выраженный двойной характер. Расстояния $O5-C8$ и $C6-C7$ лишь незначительно сокращены по сравнению с одинарными C—C связями. Для упаковки молекул соединения (**VIIa**) в кристалле характерно межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие; слоистая кристаллическая структура.

В отношении продуктов ацилирования первичных аминов дихлорангидридом 1,8-нафталидикарбоновой (нафталевой) кислоты разногласия отсутствовали. В работе

[19] продукту ацилирования анилина нафталоилхлоридом была предложена структурная формула симметричного имида (**VIII**). Возможность образования альтернативной структуры (**IX**) в [19] была рассмотрена, но отвергнута. Вслед за этим, Е. Хотинский и Р. Мацкевич [20] продуктам ацилирования нитроанилинов нафталоилхлоридом также предложили строение типа (**VIII**).



R = Alk, Ar

С учетом изложенных выше данных по синтезу изофталимидов, для продуктов взаимодействия 1,8-нафталоилхлорида с первичными аминами также не исключено изонафталимидное строение типа (**IX**). Так под действием моноаза-18-краун-6 изонафталимид (**IX**) перегруппировывается в нафталимид (**VIII**) симметричного строения. Рядом работ [14,21-23] предположение в пользу структуры (**IX**) было обосновано.

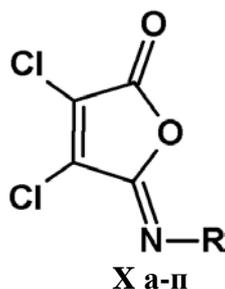
При использовании рентгеноструктурного анализа было показано, что продукты ацилирования аминов 1,8-нафталоилхлоридом имеют строение N-замещенных изонафталимидов (**IX**), а не соответствующих нафталимидов симметричного строения (**VIII**) [24-26]. В работе [26] показано также, что N-(4-нитрофенил) изонафталимид является перспективным люминофором.

Принимая во внимание данные об образовании изоимидов на основе орто- и пери-дикарбоновых кислот, фталевая и нафталевая соответственно, представлялось небезынтересным проверить возможность образования изоимидов на основе орто-дикарбоновой кислоты, в частности – 2,3-дихлормалеиновой, в обсуждаемой реакции. N-монозамещенные изоимиды 2,3-дихлормалеиновой кислоты ранее не были описаны.

Материалы и методы их исследования.

Исходные соединения использовали в виде коммерческих образцов (фирмы Acros), без дополнительной очистки. Контроль над прохождением реакции и индивидуальностью синтезированных соединений осуществляли ТСХ на пластинках "Silufol UV-254"; элюирование в системе ацетон: гексан = 1:20 с проявлением в УФ свете и нингидрином (красные пятна). Инфракрасный (ИК) спектр получен на приборе "Perkin-Elmer 580B" в таблетках с бромидом калия (KBr). Масс-спектры получены на приборе МАТ 112 при ионизирующем напряжении 70 эВ с прямым вводом образца в источник; температура испарения образца 20-70°C, температура ионизационной камеры 220-230°C. М⁺ – молекулярный ион в атомных единицах массы (а.е.м.).

Дихлорангидрид 2,3-дихлормалеиновой кислоты получали нагреванием ее ангидрида с 10 %-ным избытком пентахлорида фосфора при 130°C в течение 120 ч по [27]. Т.кип. 74,5-75°C/10 мм рт.ст.



R = а – C₆H₅; б – C₆H₄CH₃-2; в – C₆H₄CH₃-3; г – C₆H₄CH₃-4;
 д – C₆H₄OCH₃-2; е – C₆H₄COOC₂H₅-4; ж – C₆H₄Cl-4;
 з – C₆H₄Br; и – C₆H₄NO₂-3; к – C₆H₄NO₂-4; л – C₁₀H₇
 (1-нафтил); м – цикло-C₆H₁₁; о – *трет*-C₄H₉; п – *трет*-C₅H₁₁.

N-Арилизоимиды 2,3-дихлормалеиновой кислоты (табл.). К раствору 5 ммоль аминов и 15 ммоль пиридина в 100 мл абсолютного бензола или хлороформа при 10°C одним приемом добавляли раствор 5 ммоль дихлорангидрида 2,3-дихлормалеиновой кислоты в бензоле или хлороформе, выдерживали 5 мин, промывали 2×200 мл воды, 2×200 мл 1 %-ного раствора соляной кислоты и снова 2×200 мл воды. Воду отделяли, растворители отгоняли при 60 мм рт. ст., добавляли 50-100 мл гексана, фильтровали, фильтрат упаривали, изоимиды (**X**) кристаллизовали из смеси бензол-гексан.

В ИК спектрах всех изоимидов (**X a-п**) присутствуют интенсивные полосы поглощения при 1795-1820, 1670-1720, 1010-1030 см⁻¹, характерные для валентных колебаний C=O, C=N, СОС групп, соответственно.

Таблица – Изоимиды 2,3-дихлормалеиновой кислоты (**X a-п**)

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	M ⁺	Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	M ⁺
а	65	106-107	242	и	72	135-136	287
б	48	119-120	256	к	78	152-153	287
в	45	111-112	256	л	62	190-191	292
г	75	149-150	256	м	34	масло	208
д	50	110-111	272	н	40	70-72	248
е	43	105-106	314	о	27	масло	222
ж	59	93-94	275	п	25	масло	236
з	55	96-98	321				

Результаты исследования и их анализ.

Проведен анализ известных литературных данных посвященных дискуссионным проблемам образования изоимидных и имидных структур в результате ацилирования первичных алифатических и ароматических аминов хлорангидридами орто- и перилендикарбоновых кислот. При правильной первоначальной гипотезе о возможном промежуточном образовании изофталимидной структуры (препаративно не выделена) при образовании 2-цианобензойной кислоты из фталоилхлорида и аммиака [2].

В дальнейшем синтез N-замещенных изофталимидов в рамках данной реакции, несмотря на использование современных спектральных методов анализа, осуществлен не был. Первичным продуктам взаимодействия, вплоть до недавнего времени, приписывалось различное строение, в частности макроциклических диамидов или дибенздиацазинов.

В случае использования в реакции нафтоилхлорида продуктам было приписано строение симметричных нафталимидов. Исправление неточностей в описании структур, синтез и однозначное доказательство строения продуктов взаимодействия аминов с орто- и пери- дикарбоновыми кислотами позволили обобщить материал и предположить возможность образования изоимидов на основе цис-дикарбоновой кислоты. Установлено, что при взаимодействии первичных аминов различного строения с дихлорангидридом 2,3-дихлормалеиновой кислоты образуются соответствующие N-замещенные изоимиды. Синтезирован ряд N-замещенных изоимидов.

Выводы

Анализ литературных данных посвященных проблемам образования изоимидных и имидных структур в результате ацилирования первичных алифатических и ароматических аминов хлорангидридами орто- и периленидикарбоновых кислот, позволил осуществить взаимодействие первичных аминов различного строения с дихлорангидридом 2,3-дихлормалеиновой кислоты и получить N-замещенные изоимиды. Данные о N-замещенных изоимидов могут быть учтены при синтезе красителей и люминофоров по [28], а также модифицированных краун-эфиров, аналогично данным [29].

Список литературы

1. *Общая органическая химия* / Под ред. Бартона Д. и Оллиса У.Д. – М.: Химия, Т.4, 1983. – 728 с.
2. Hoogewerff M.M.S., Van Dorp W.A. L'acide orthocyanobenzo que et sa formation par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de phtalyle // *Rec. Trav. Chim.* – 1892. – Т.11, N 2. – P. 84-102.
3. Hoogewerff M.M.S., Van Dorp W.A. Sur deux isoimides substituées de l'acide phtalique // *Rec. Trav. Chim.* – 1894. – Т.13, N 2. – P.93-100.
4. Hoogewerff M.M.S., Van Dorp W.S. Sur les isoimides substituées de l'acide camphorique // *Rec. Trav. Chim.* – 1893. – N.12, N 1. – P.12-22.
5. Kuhara M., Fukui M. Action of aromatic amines upon phthalyl chloride at different temperatures // *Amer. Chem. J.* – 1901. – V.26, N 5. – P.454-463.
6. Sherrill M.L., Shaeffer F.L., Shover E.P. The isomerism of phenylphthalimide and study of nitro and chloro derivatives // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1928. – V.50, N 2. – P.474-485.
7. Stetter H., Marx-Moll L., Rutzen H. Makrocyclische Diamide, ausgehend von aromatischen Dicarbonsduren // *Chem. Ber.* – 1958. – Bd.91, N 6. – P.1775-1781.
8. Wolfe S., Hasan S.K. Structure of a diazecine derivative from the condensation of phthaloyl chloride with ethylenediamine // *Canad. J. Chem.* – 1970. – V.48, N 22. – P.3566-3571.
9. Gaozza C.H., Grinberg H., Lamdan S. Heterocycles derived from the condensation of 1,3-propanediamine with phthalic acid derivatives // *J. Heterocycl. Chem.* – 1972. – V.9, N 4. – P.883-886.
10. Hargreaves M.K., Pritchard J.G., Dave H.R. Cyclic carboxylic monoimides // *Chem. Rev.* – 1970. – V.70, N 4. – P.439-469.
11. Ганин Э.В., Аникин В.Ф., Розынов Б.В. и др. Взаимодействие фталоилхлорида с диаминами // *Журн. органич. химии.* – 1985. – Т.21, № 1. – С.157-160.
12. Ганин Э.В., Макаров В.Ф., Розынов Б.В. Взаимодействие фталоилхлорида с первичными аминами // *Журн. органич. химии.* – 1985. – Т.21, № 9. – С.1935-1941.
13. Ганин Э.В., Аникин В.Ф., Розынов Б.В. и др. Новый путь синтеза N-замещенных изофталимидов // *Химия гетероцикл. соединений.* – 1984. – № 9. – С.1280.

14. Ганин Э.В., Розынов Б.В., Никитин В.И. Сопоставление масс-спектрального поведения N-замещенных изоимидов и имидов нафталевой и фталевой кислот // Укр. хим. журн. – 1990. – Т.56, № 7. – С.757-761.
15. Guirado A., Zapata A., Arellano M. The Reaction of Phthalidylidene Dichloride with Primary Amines, Synthesis and X-Ray Molecular Structure of N-Substituted Phthalisoimides // Tetrahedron – 1997. – V.53, N 14. – P.5305-5324.
16. Симонов Ю.А., Ганин Э.В., Заводник В.Е., Макаров В.Ф. 1,2-Диизофталимидоэтан. Рентгеноструктурное доказательство строения продукта ацилирования 1,2-диаминоэтана фталоилхлоридом // Химия гетероцикл. соединений. – 1987. – № 10. – С.1320-1323.
17. Ганин Э.В., Макаров В.Ф., Никитин В.И. Особенности образования N-замещенных изофталимидов // Укр. хим. журнал. – 1987. – Т.53, № 9. – С.964-967.
18. Jones P. G. Crystal structure of 1,8-diphthaliso-imidonaphthalene, $C_{26}H_{14}N_2O_4$ // Zeitschrift für Kristallographie. – 1993. – 1993. – Bd. 208 – P. 341-343.
19. Mason F. Derivatives of 1:8-naphthalic acid. Part I. The preparation and properties of 1:8-naphthalyl chloride // J. Chem. Soc. – 1924. – V.125, N 10. – P.2116-2119.
20. Хотинский Е.С., Мацкевич Р.М. Синтез аминофенилимидов нафталевой кислоты // Труды научн.-исслед. ин-та химии Харьков. ун-та. – 1951. – Т.9. – С.53-57.
21. Ганин Э.В., Макаров В.Ф., Никитин В.И. N-Фенилизофталиимид. О структуре продукта взаимодействия 1,8-нафтоилхлорида с анилином // Химия гетероцикл. соединений. – 1985. – № 8. – С.1114-1115.
22. Ганин Э.В., Макаров В.Ф., Никитин В.И. N-Замещенные изофталимиды. Особенности образования и взаимодействия с аминами // Журн. органич. химии. – 1985. – Т.21, № 11. – С.2415-2423.
23. Ганин Э.В. Изоимиды 1,2-бензолди- и 1,8-нафталиндикарбоновой кислот. Условия образования // Химия гетероцикл. соединений. – 1997. – № 9. – С.1251-1253.
24. Ганин Э.В., Симонов Ю.А., Мусиенко Г.С. и др. N-трет-Бутилизофталиимид. Рентгеноструктурное доказательство строения продуктов ацилирования первичных аминов 1,8-нафтоилхлоридом // Укр. хим. журн. – 1991. – Т.57, № 9. – С.962-965.
25. Ганин Э.В., Васильева М.Г., Горличенко М.Г., Шевченко С.В. N-(4-Нитрофенил)изофталиимид. Строение продуктов ацилирования анилинов 1,8-нафтоилхлоридом // Вестник ОДЭКУ. – 2013 – Том. 15, С. 239-243.
26. Ganin E., Masunov A., Fonari M. Preparation, Characterization, and Electronic Structure of Asymmetric Isonaphthalimide: Mechanism of Dual Fluorescence in Solid State // Journal of Physical Chemistry, Part C. – 2013. – Vol. 117. – P. 18154–18162.
27. Gruszkiewicz-Trochimowski E., Schmidt W., Gruszkiewicz-Trochimowski O. Sur quelques nitriles halogénés, aliphatiques ou iso-cycliques // Bull. Soc. chim. Fr. – 1948. – P.593-596.
28. Дашевский М.М. Аценафтен. – М.: Химия, 1966. – 460 с.
29. Ганин Э.В., Макаров В.Ф., Лукьяненко Н.Г. и др. Ацилирование азакраун-эфиров N-замещенными изофталимидами // Химия гетероцикл. соединений. – 1987. – № 4. – С.536-539.

Ізоїміди орто-, пері-, цис- дикарбонових кислот

Ганін Е.В., Васильєва М.Г., Горліченко М.Г., Шевченко В.Ф., Шевченко С.В.

Визначено, що при взаємодії хлорангідридів орто-, пері-, цис- дикарбонових кислот з первинними амінами утворюються відповідні ізоїміди. Синтезовано ряд ізоїмідів 2,3-дихлормалеїнової кислоти.

Ключові слова: 2,3-дихлормалеїнова кислота, ізоїміди, краун-етери.

Isoimides of ortho-, peri-, cis- dicarboxylic acids

Ganin E.V., Vasileva M.G., Gorlichenko M.G., Shevchenko V.F., Shevchenko S.V.

Found, that at interaction of acid chlorides of ortho-, peri-, cis- dicarboxylic acids with primary amines are formed appropriate isoimides. A series isoimides of 2,3-dichlorobut-2-enedioic acid was synthesized.

Key words: 2,3-dichlorobut-2-enedioic acid, isoimides, imides, crown-ethers.