

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ
ORGANIC CHEMISTRY

УДК 547.327
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-35-41>

Поступила в редакцию 06.10.2022
Received 06.10.2022

М. П. Бей, А. П. Ювченко

Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**СИНТЕЗ НОВЫХ ИМИДОВ И ИМИДОАМИДОВ
ЦИТРАКОНОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ**

Аннотация. Впервые разработан метод синтеза ароматических имидов цитраконопимаровой кислоты взаимодействием первичных ароматических аминов (анилин, *p*-толуидин) и цитраконопимаровой кислоты в *p*-ксилоле при кипячении. Синтезированы новые алифатические имиды взаимодействием цитраконопимаровой кислоты и первичных алифатических аминов (октил-, октадециламин) в расплаве при 125–150 °С. Впервые разработан синтез имидоамидов цитраконопимаровой кислоты путем обработки *N*-октилимидом цитраконопимаровой кислоты хлористым тионилем и последующей реакции образовавшегося хлорангидрида с первичными ароматическими аминами (анилин, *n*-броманилин). Разработан метод синтеза алифатических имидов канифольно-цитраконового аддукта (в виде технических продуктов) его взаимодействием с первичными алифатическими аминами (октил- и октадециламин) при 180–200 °С в течение 8–12 ч.

Совместно с Белорусским государственным технологическим университетом исследована взаимосвязь структуры имидов канифольно-цитраконовых аддуктов в качестве модификаторов ненаполненных и наполненных производственных резиновых смесей и установлено, что полученные добавки улучшают технологические свойства композиций с сохранением, а в ряде случаев с улучшением физико-механических показателей (повышение стойкости композиций к тепловому старению, прочность связи корда с резиной и др.).

Ключевые слова: цитраконопимаровая кислота, имид, имидоамид, амин, хлорангидрид, канифольно-цитраконовый аддукт

Для цитирования. Бей, М. П. Синтез новых имидов и имидоамидов цитраконопимаровой кислоты / М. П. Бей, А. П. Ювченко // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 1. – С. 35–41. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-35-41>

M. P. Bei, A. P. Yuvchenko

Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Science of Belarus, Minsk, Belarus

SYNTHESIS OF NEW IMIDES AND IMIDOAMIDES OF CITRACONOPIMARIC ACID

Abstracts. For the first time, a method has been developed for the synthesis of aromatic imides of citraconopimaric acid by the interaction of primary aromatic amines (aniline, *p*-toluidine) and citraconopimaric acid in *p*-xylene at reflux. New aliphatic imides have been synthesized by the reaction of citraconopimaric acid and primary aliphatic amines (octyl-, octadecylamine) in a melt at 125–150°C. For the first time, the synthesis of citraconopimaric acid imidoamides was developed by treating citraconopimaric acid *N*-octylimide with thionyl chloride and subsequent reaction of the resulting acid chloride with primary aromatic amines (aniline, *p*-bromoaniline). A method has been developed for the synthesis of aliphatic imides of the rosin-citraconic adduct (in the form of technical products) by its interaction with primary aliphatic amines (octyl- and octadecylamine) at 180–200°C for 8–12 hours.

Together with Belarusian state technological university, the relationship between the structure of imides of rosin-citraconic adducts as modifiers of unfilled and filled industrial rubber compounds was studied, and the obtained additives were found to improve the technological properties of compositions while maintaining, and in some cases improving physical and mechanical parameters (increasing the resistance of compositions to thermal aging, bond strength of the cord with rubber, etc.).

Keywords: citraconopimaric acid, imide, imidoamide, amine, acid chloride, rosin-citraconic anhydride adduct

For citation. Bei M. P., Yuvchenko A. P. Synthesis of new imides and imidoamides of citraconopimaric acid. *Vestsi Natsyonal'noi akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 35–41 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-35-41>

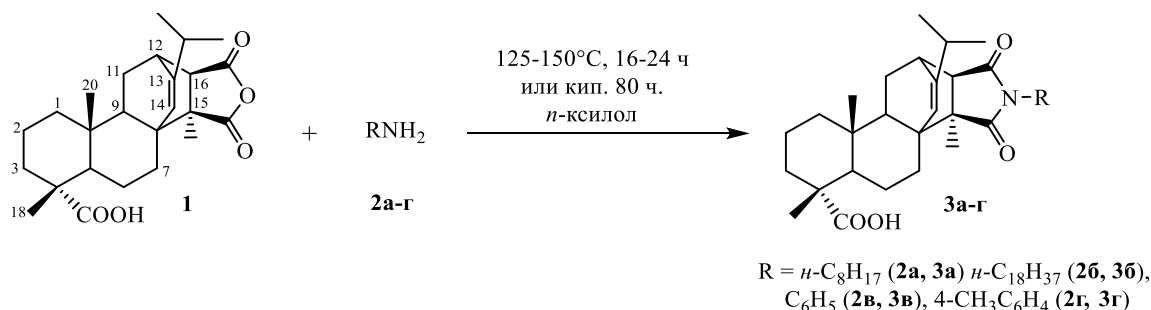
Введение. Ранее [1–3] описаны методы синтеза цитраконопимаровой кислоты – нового структурного аналога малеопимаровой кислоты, выделяемого из аддукта канифоли и малеинового ангидрида. Разработанные методы синтеза основаны на взаимодействии итаконовой кислоты (промышленного химического продукта, получаемого ферментацией углеводов) через стадию образования *in situ* цитраконового ангидрида со смоляными кислотами канифоли [1, 2] или непосредственно реакцией индивидуального цитраконового ангидрида с канифолью, в том числе в присутствии каталитических добавок [3]. В реакционных аддуктах содержится до 70 % цитраконопимаровой кислоты в виде двух изомеров, при этом разработана методика выделения изомера $C^{15}-CH_3$ в индивидуальном виде [1–3]. Методом двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР установлено, что изомер $C^{15}-CH_3$ представляет собой продукт присоединения цитраконового ангидрида и левопимаровой кислоты, ангидридный цикл находится в эндо-конфигурации, а метильная группа в α -положении ангидридной группы у C^{15} [2].

Из производных цитраконопимаровой кислоты до наших работ были известны только ее метиловые эфиры [4, 5]. Ранее был описан ряд производных цитраконопимаровой кислоты: аллиловый и пропаргиловый эфиры [6], хлорангидрид [7] и на его основе фенил-, бифениламины [8, 9], гетероциклический амид [7]. Нами было установлено, что реакция цитраконопимаровой кислоты с вторичными алифатическими аминами при 135 °С вместо ожидаемых продуктов раскрытия ангидридного цикла дает циклические N-алкилимиды цитраконопимаровой кислоты; в результате данного превращения получены N-метил-, этил-, пропил-, 2-гидроксиэтилимиды цитраконопимаровой кислоты [10].

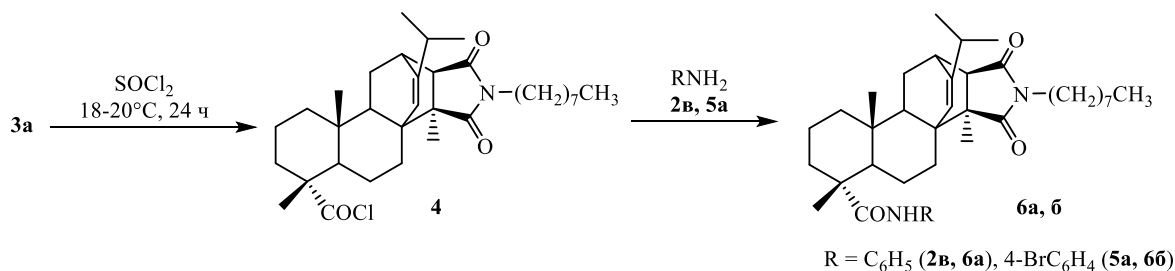
Цель настоящей работы – синтез новых производных цитраконопимаровой кислоты: алифатических N-октил(октадецил)имидов **3а, б**, ароматических имидов – N-фенил (метилфенил)имидов **3в, г**, хлорангидрида N-октилимиды **4** и на его основе имидоамидов **ба, бб**.

Методы исследований. Алифатические имиды **3а, б** были получены взаимодействием цитраконопимаровой кислоты и октил(октадецил)амин в расплаве с высокими выходами (87–100 %).

Ароматические имиды **3в, г** синтезированы кипячением смеси цитраконопимаровой кислоты **1** и первичного ароматического амина **2в, г** в *p*-ксилоле. Следует отметить, что образование ароматических имидов цитраконопимаровой кислоты протекает значительно медленнее по сравнению с ароматическими имидами малеопимаровой кислоты (кипячение в толуоле в течение 6–8 ч). Так, кипячение смеси анилина и цитраконопимаровой кислоты в *p*-ксилоле в течение 17 ч ведет к образованию реакционной смеси, содержащей 28 % целевого имиды **3в** (по данным спектроскопии ЯМР 1H), увеличение продолжительности реакции до 60 ч дает содержание имиды **3в** в реакционном продукте 85 % и только проведение реакции в течение 80 ч ведет к практически количественному превращению кислоты **1** в ароматический имид **3в**. По нашему мнению, различие в реакционной способности цитраконопимаровой и малеопимаровой связано с частичной дезактивацией ангидридного цикла цитраконопимаровой кислоты вследствие стерического влияния $C^{15}-CH_3$ группы.



Обработкой N-октилимиды цитраконопимаровой кислоты **3а** хлористым тионилем при температуре 18–20 °С с количественным выходом получен хлорангидрид **4**, его реакцией с ароматическими аминами (анилин, 4-броманилин) с высокими выходами (88–100 %) получены имидоамиды **ба, бб**.



Имиды **3a**, **в**, **г**, имидоамиды **6a**, **б** представляют собой слегка окрашенные кристаллические вещества, имид **3б** и хлорангидрид **4** – вязкие масла, хорошо растворимые в обычных органических растворителях. Строение имидов **3a–г**, хлорангидрида **4** и имидоамидов **6a**, **б** подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. Чистота полученных соединений по данным ЯМР ¹H составляет (98 ± 2) %.

В ИК спектрах имидов **3a–г** исчезают полосы поглощения связи C=O ангидридной группы (1780, 1840 см⁻¹) и появляются полосы поглощения C=O имидной группы в области 1700 и 1770 см⁻¹, характерные для имидного цикла цитраконопимаровой кислоты [10]. В ИК спектрах соединений **6a**, **б** исчезают полосы поглощения связи C=O карбоксильной группы (1710 см⁻¹) и появляются полосы поглощения связи C=C ароматических фрагментов в области 1510 см⁻¹. В спектрах ЯМР ¹H алифатических имидов **3a**, **б** сохраняются сигналы, характерные для цитраконопимаровой кислоты [2] и появляются дополнительно сигналы протонов N-н-алкильного радикала – 0,87–0,89 м.д. (т, 3H, N(CH₂)₃CH₃, J 7,0 Гц), 1,20–1,50 м.д. (м, NCH₂(CH₂)_n), 3,30 м.д. (м, 2H, N–CH₂), в спектрах ЯМР ¹H ароматических имидов **3в**, **г** – сигналы протонов ароматических фрагментов в области 7,02–7,42 м.д. В ЯМР ¹³C спектрах соединений **3a**, **в** число сигналов соответствует числу атомов углерода в имидах цитраконопимаровой кислоты. В масс-спектрах полученных соединений **3a–г**, **6a**, **б** присутствует пик молекулярного иона [M+1]⁺.

Методом дериватографии [11] произведена оценка термической устойчивости цитраконопимаровой кислоты **1** и N-октилимиды цитраконопимаровой кислоты **3a**. Установлено различие в термической устойчивости цитраконопимаровой и малеопимаровой кислот. Цитраконопимаровая кислота **1** начинает разлагаться с заметной скоростью при температуре 250 °С, малеопимаровая кислота – при 285 °С. Замена ангидридной группы в цитраконопимаровой кислоте на имидную, как и в случае малеопимаровой кислоты [12], приводит к повышению термической устойчивости N-октилимиды цитраконопимаровой кислоты **3a** на 40 °С (температура разложения начальная – 290 °С).

Разработан метод синтеза алифатических имидов (в виде технических продуктов) канифольно-цитраконового аддукта (КЦА) на основе октиламина, октадециламина взаимодействием КЦА и первичных алифатических аминов при 180–200 °С в течение 8–12 ч. Установлено, что при этом происходит полное связывание изомерных C¹⁵-CH₃ и C¹⁶-CH₃ цитраконопимаровых кислот, содержащихся в КЦА, по ангидридной группе, о чем свидетельствует исчезновение характеристических полос поглощения C=O связи ангидридной группы в области 1790 и 1840 см⁻¹ в ИК спектрах полученных продуктов. По данным спектроскопии ЯМР ¹H технические продукты представляют собой смесь N-замещенных имидов изомерных цитраконопимаровых кислот **3a**, **б**, **7a**, **б** (~70 %) и не вступивших в реакцию смоляных кислот канифоли (дегидроабетиновой **8**, пимаровой **9**, изопимаровой **10**).

Совместно с БГТУ исследовано влияние октил- и октадецилимидов канифольно-цитраконового аддукта (в виде технических продуктов) в качестве модификаторов ненаполненных и наполненных производственных резиновых смесей и установлено, что изученные добавки улучшают технологические свойства композиций с сохранением, а в ряде случаев с улучшением физико-механических показателей. Наиболее эффективным и многофункциональным модификатором является добавка октилимиды канифольно-цитраконового аддукта (ОКЦА). Получены наполненные резиновые смеси на основе комбинации синтетических каучуков – полиизопренового и полибутадиенового (СКИ-3, СКД) с частичной заменой промышленного пластификатора на ОКЦА.

Установлено, что введение модификатора ОКЦА в резиновые смеси позволяет повысить их износостойкость (сопротивление к истиранию на 14 %) и стойкость к тепловому старению (более чем на 10 %), а также уменьшить относительную остаточную деформацию сжатия более чем в 2,5 раза по сравнению с исходными резиновыми смесями без терпеноидных добавок [13, 14].

Экспериментальная часть. ИК спектры соединений записаны на ИК-Фурье спектрометре Bruker Tensor 27 в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C сняты на спектрометре AVANCE 500 (500 МГц для ^1H и 125 МГц для ^{13}C) для растворов в CDCl_3 , химические сдвиги определяли относительно остаточного сигнала растворителя (7,27 м.д. в ^1H , 77,00 м.д. в ^{13}C для CDCl_3). Масс-спектры соединений получены на масс-спектрометре Accela с масс-детектором LCQ Fleet в режиме химической ионизации (APCI) с детектированием положительных ионов. Элементный анализ выполнен на приборе VARIO Micro Cube CHNS-анализатор. Температуры плавления определяли на приборе OptiMelt Stanford Research Systems MPA 100. Удельное вращение измеряли на приборе Atago AP-300 в растворе (диметилсульфоксид).

Термические свойства синтезированных ароматических имидамидов изучали на дериватографе NETZSCH STA 449 F1 в среде аргона с линейной скоростью подъема температуры 5 град/мин. Протекание реакции контролировали методом ТСХ на пластинах с силикагелем 60 F_{254} (Merck Art. 7734). Исходную цитраконопимаровую кислоту **1** получали по методике [1].

N-октилимид цитраконопимаровой кислоты (3а). Смесь 1 г (2,4 ммоль) цитраконопимаровой кислоты **1** и 0,60 мл (3,6 ммоль) н-октиламина перемешивали при 125 °С в течение 16 ч. Добавляли 20 мл CH_2Cl_2 , промывали 2 раза по 20 мл 10 %-ного раствора HCl , 3 раза по 30 мл H_2O , сушили Na_2SO_4 , растворитель отгоняли при пониженном давлении (10 мм рт. ст.). Выход 87 % (1,19 г), т. пл. 151–153 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} , КВг: 2670 (O–H), 1780 [(C=O)N], 1700 (C=O), 1360 (C–N), 1160 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,62 с (3H, C^{20}H_3), 0,87 т (3H, $\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$, $J = 7$ Гц), 0,93 д (3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $J = 6,5$ Гц), 0,96 д (3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $J = 6,5$ Гц), 0,98 м (1H), 1,18 с (3H, C^{19}H_3), 1,25 м (10H, $(\text{CH}_2)_5$), 1,31 с (3H, C^{25}H_3), 1,38–1,67 м (10H), 1,70–1,84 м (3H), 1,91–1,99 м (1H), 2,15 секстет (1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $J = 6,5$ Гц), 2,29 д (1H, C^{16}H , $J = 3$ Гц), 2,33 м (1H, C^7H), 2,97 уш. с (1H, C^{12}H), 3,30 м (2H, N– CH_2), 5,44 с (1H, C^{14}H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 14,0, 16,4, 16,5, 17,0, 18,6, 19,7, 20,4, 21,7, 22,6, 26,9, 27,6, 27,8, 29,0, 29,1, 30,4, 31,7, 32,5, 36,5, 36,9, 37,7, 38,4, 38,5, 42,5, 46,9, 47,7, 49,2, 50,8, 54,7, 126,7, 146,6, 178,4, 181,6, 184,4. Масс-спектр, m/z : 526 [$\text{M}+1$]⁺. Найдено, %: С 75,08; Н 9,21; N 2,45. $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 75,39; Н 9,78; N 2,66.

N-октадецилимид цитраконопимаровой кислоты (3б). Смесь 1 г (2,4 ммоль) цитраконопимаровой кислоты **1** и 0,65 г (2,4 ммоль) н-октадециламина перемешивали при 150 °С в течение 24 ч. Выход 1,61 г (100 %), вязкое масло. ИК спектр, ν , cm^{-1} , КВг: 2657 (O–H), 1770 [(C=O)N], 1697 (C=O), 1364 (C–N), 1151 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,62 с (3H, C^{20}H_3), 0,89 т (3H, $\text{N}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$, $J = 7$ Гц), 0,93 д (3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $J = 6,5$ Гц), 0,96 д (3H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $J = 6,5$ Гц), 1,00 м (1H), 1,18 с (3H, C^{19}H_3), 1,25 м (30H, $(\text{CH}_2)_{15}$), 1,31 с (3H, C^{25}H_3), 1,32–1,67 (11H), 1,69–1,83 м (3H), 2,15 секстет (1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $J = 6,5$ Гц), 2,29 д (1H, C^{16}H , $J = 2,5$ Гц), 2,32 м (1H, C^7H), 2,97 уш. с (1H, C^{12}H), 3,30 м (2H, N– CH_2), 5,44 с (1H, C^{14}H). Масс-спектр, m/z : 526 [$\text{M}+1$]⁺. Найдено, %: С 77,20; Н 10,99; N 2,52. $\text{C}_{43}\text{H}_{71}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 77,54; Н 10,75; N 2,10.

Ароматические имидамы цитраконопимаровой кислоты (общая методика). Смесь 0,5 г (1,2 ммоль) цитраконопимаровой кислоты **1**, 6,0 ммоль анилина (п-толуидина) в 2,5 мл п-ксилола кипятили с обратным холодильником в течение 80 ч. Ход реакции контролировали методом ТСХ в системе ацетон–гексан, 1:2. К реакционной смеси добавляли 20 мл толуола, промывали 2 раза по 10 мл 10 %-ного раствора HCl , 3 раза по 10 мл воды, сушили Na_2SO_4 , растворитель удаляли при 10 мм рт. ст. Остаток выдерживали при температуре 125 °С и давлении 2 мм рт. ст. в течение 1 ч.

N-фенилимид цитраконопимаровой кислоты (3в). Выход 91 % (0,54 г), т. пл. 220–222 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} , КВг: 1762 [(C=O)N], 1721 [(C=O)OH], 1685 [(C=O)N], 1495 (C=C_{аром}), 1455, 1389. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,66 с (3H, C^{20}H_3), 0,97 м (1H), 0,99 д (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $J = 7$ Гц), 1,19 с (3H, C^{19}H_3), 1,27 уш.с (1H), 1,36 м (2H), 1,45 с (3H, C^{25}H_3), 1,46–1,88 м (9H), 2,26 секстет (1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $J = 7$ Гц), 2,39 м (1H, C^7H), 2,50 д (1H, C^{16}H , $J = 3$ Гц), 3,08 с (1H, C^{12}H), 5,59 с (1H, C^{14}H), 7,14 м (2H_{аром}), 7,35 м (1H_{аром}), 7,42 м (1H_{аром}). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 16,4, 16,5, 17,0, 18,7,

20,0, 20,5, 21,7, 27,6, 29,7, 30,3, 32,6, 36,8, 36,9, 37,7, 38,5, 42,8, 46,9, 47,7, 49,1, 51,0, 54,7, 126,3, 126,8, 128,3, 129,0, 132,0, 147,0, 177,4, 180,6, 185,1. Масс-спектр, m/z : 491 $[M+1]^+$. Найдено, %: С 76,23; Н 8,54; N 3,21. $C_{31}H_{39}NO_4$. Вычислено, %: С 76,04; Н 8,03; N 2,86.

N-(4-метилфенил)имид цитраконопимаровой кислоты (3г). Выход 89 % (0,54 г), т. пл. 145–147 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} , KBr: 1771 $[(C=O)N]$, 1709 (C=O), 1516 (C=C_{аром}), 1460, 1387. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 0,66 с (3H, $C^{20}H_3$), 0,97 м (1H), 1,00 д (6H, $(CH_3)_2CH$, $J = 7$ Гц), 1,19 с (3H, $C^{19}H_3$), 1,27 уш.с (1H), 1,36 м (2H), 1,44 с (3H, $C^{25}H_3$), 1,45–1,88 м (9H), 2,25 секстет (1H, $(CH_3)_2CH$, $J = 7$ Гц), 2,36 с (3H, CH_3Ar), 2,39 м (1H, C^7H), 2,49 д (1H, $C^{16}H$, $J = 3$ Гц), 3,08 с (1H, $C^{12}H$), 5,58 с (1H, $C^{14}H$), 7,02 д ($2H_{аром}$, $J = 8$ Гц), 7,22 д ($2H_{аром}$, $J = 8$ Гц). Масс-спектр, m/z : 505 $[M+1]^+$. Найдено, %: С 76,65; Н 8,59; N 3,02. $C_{32}H_{41}NO_4$. Вычислено, %: С 76,31; Н 8,21; N 2,78.

Хлорангидрид N-октилимида цитраконопимаровой кислоты (4). Раствор 0,75 г N-октилимида цитраконопимаровой кислоты **3а** в 5 мл $SOCl_2$ перемешивали 8 ч при 18–20 °С и оставляли на ночь при этой температуре. $SOCl_2$ отгоняли при пониженном давлении (10 мм рт. ст.). К полученному остатку добавляли 2 мл сухого диэтилового эфира, растворитель отгоняли при пониженном давлении (10 мм рт. ст.). Выход 100 % (0,77 г), вязкое вещество. ИК спектр, ν , cm^{-1} , KBr: 1780 $[(C=O)N]$, 1700 $[(C=O)Cl]$, 1190 $[CH(CH_3)_2]$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 0,62 с (3H, $C^{20}H_3$), 0,87 т (3H, $N(CH_2)_7CH_3$, $J = 7$ Гц), 0,92 д (3H, $(CH_3)_2CH$, $J = 6,5$ Гц), 0,95 д (3H, $(CH_3)_2CH$, $J = 6,5$ Гц), 0,98 м (1H), 1,25 м (10H, $(CH_2)_5$), 1,27 с (3H, $C^{19}H_3$), 1,32 с (3H, $C^{25}H_3$), 1,38–1,69 м (10H), 1,70–1,85 м (3H), 1,92–2,00 м (1H), 2,15 секстет (1H, $(CH_3)_2CH$, $J = 6,5$ Гц), 2,30 д (1H, $C^{16}H$, $J = 3$ Гц), 2,33 м (1H, C^7H), 2,98 уш. с (1H, $C^{12}H$), 3,31 м (2H, N- CH_2), 5,43 с (1H, $C^{14}H$).

Ароматические амиды N-октилимида цитраконопимаровой кислоты (общая методика). К раствору 0,35 г (0,66 ммоль) хлорангидрида **4** в 3 мл ТГФ прикапывали раствор 2,0 ммоль анилина (п-броманилина) в 5 мл ТГФ. Смесь перемешивали 8 ч и оставляли на 12 ч при 18–20 °С. Осадок отфильтровывали, промывали 15 мл ТГФ. Органический раствор упаривали, к остатку добавляли 20 мл $CHCl_3$. Полученный раствор промывали 2 раза по 10 мл 10 %-ного раствора HCl и 3 раза по 10 мл воды, сушили над Na_2SO_4 , растворитель отгоняли при пониженном давлении (10 мм рт. ст.).

Анид N-октилимида цитраконопимаровой кислоты (6а). Выход 88 % (0,34 г), т. пл. 102–104 °С, $[\alpha]_D -39,2^\circ$ ($c = 0,71$). ИК спектр, ν , cm^{-1} , KBr: 1766 $[(C=O)N]$, 1694 $[(C=O)N]$, 1598 $[(C=O)N]$, 1501 (C=C_{аром}), 1365 (C–N), 1201 $[CH(CH_3)_2]$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 0,65 с (3H, $C^{20}H_3$), 0,87 т (3H, $N(CH_2)_7CH_3$, $J = 7$ Гц), 0,93 д (3H, $(CH_3)_2CH$, $J = 7$ Гц), 0,96 д (3H, $(CH_3)_2CH$, $J = 7$ Гц), 1,04 м (1H), 1,24 м (10H, $(CH_2)_5$), 1,29 с (3H, $C^{19}H_3$), 1,31 с (3H, $C^{25}H_3$), 1,36–1,65 м (10H), 1,69 м (1H), 1,75–1,84 м (2H), 1,91–1,99 м (1H), 2,15 секстет (1H, $(CH_3)_2CH$, $J = 7$ Гц), 2,28 д (1H, $C^{16}H$, $J = 3$ Гц), 2,30 м (1H, C^7H), 2,97 уш. с (1H, $C^{12}H$), 3,38 м (2H, N- CH_2), 5,43 с (1H, $C^{14}H$), 7,13 т ($1H_{аром}$, $J = 7,5$ Гц), 7,35 т ($2H_{аром}$, $J = 7,5$ Гц), 7,47 уш. с (1H, NH), 7,54 д ($2H_{аром}$, $J = 8,5$ Гц). Масс-спектр, m/z : 602 $[M+1]^+$. Найдено, %: С 77,43; Н 9,01; N 4,20. $C_{39}H_{56}N_2O_3$. Вычислено, %: С 77,96; Н 9,39; N 4,66.

4-Броманид октилимида цитраконопимаровой кислоты (6б). Выход 100 % (0,44 г), т. пл. 81–83 °С, $[\alpha]_D -34,7^\circ$ ($c = 0,70$). ИК спектр, ν , cm^{-1} , KBr: 1766 $[(C=O)N]$, 1693 $[(C=O)N]$, 1589 $[(C=O)N]$, 1516 (C=C_{аром}), 1391 (C–N), 1235 $[CH(CH_3)_2]$. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 0,64 с (3H, $C^{20}H_3$), 0,87 т (3H, $N(CH_2)_7CH_3$, $J = 7$ Гц), 0,92 д (3H, $(CH_3)_2CH$, $J = 7$ Гц), 0,95 д (3H, $(CH_3)_2CH$, $J = 7$ Гц), 1,04 м (1H), 1,23 м (10H, $(CH_2)_5$), 1,28 с (3H, $C^{19}H_3$), 1,30 с (3H, $C^{25}H_3$), 1,36–1,65 м (10H), 1,68 м (1H), 1,74–1,81 м (2H), 1,89–1,96 м (1H), 2,14 секстет (1H, $(CH_3)_2CH$, $J = 7$ Гц), 2,28 д (1H, $C^{16}H$, $J = 3$ Гц), 2,30 м (1H, C^7H), 2,96 уш. с (1H, $C^{12}H$), 3,28 м (2H, N- CH_2), 5,42 с (1H, $C^{14}H$), 7,45 м ($4H_{аром}$), 7,47 уш. с (1H, NH). Масс-спектр, m/z : 681 $[M+1]^+$. Найдено, %: С 69,42; Н 8,70; N 3,85. $C_{39}H_{55}BrN_2O_3$. Вычислено, %: С 68,91; Н 8,16; N 4,12.

Имиды аддукта канифоли и цитраконового ангидрида (общая методика). Смесь аддукта канифоли и цитраконового ангидрида (20,0 г) и первичного алифатического амина (4,8 мл октиламина или 7,8 г октадециламина) помещали в трехгорлую колбу на 100 мл, снабженную термометром, механической мешалкой и насадкой Вюрца с обратным холодильником. Реакционную массу постепенно, избегая вспенивания, нагревали (в течение 1–2 ч) и перемешивали при температуре 180–200 °С в течение 8–12 ч. По окончании реакции смесь охлаждали (до 110–120 °С) и переливали в металлическую емкость.

Аддукт КЦА и октиламина (ОКЦА). Температура размягчения 62–72 °С, кислотное число 155,2 мгКОН/г. ИК спектр, ν , см^{-1} , КВr: 3460, 2672 (O–H), 1779 [(C=O)N], 1700 [(C=O)OH], 1349 (C–N), 1187 [CH(CH₃)₂].

Аддукт КЦА и октадециламина (ОкКЦА). Температура размягчения 35–45 °С, кислотное число 120,7 мгКОН/г. ИК спектр, ν , см^{-1} , КВr: 2925, 2655 (O–H), 1777 [(C=O)N], 1696 [(C=O)OH], 1367 (C–N), 1189 [CH(CH₃)₂].

Список использованных источников

1. Способ получения цитраконопимаровой кислоты : пат. 13646 Респ. Беларусь, МПК7 С 07 D 307/00, 493/00 / М. П. Бей, А. П. Ювченко. – Оpubл. 30.10.2010.
2. Бей, М. П. Структура аддукта канифоли и итаконовой кислоты по данным 2D ЯМР спектроскопии / М. П. Бей, А. В. Барановский, А. П. Ювченко // Журн. прикл. спектроскопии. – 2009. – Т. 76, № 4. – С. 633–636. <https://doi.org/10.1007/s10812-009-9240-9>
3. Новые аддукты скипидара, канифоли с цитраконовым ангидридом и итаконовой кислотой / М. П. Бей [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 434–441. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-434-441>
4. Langlois, N. Action de l'acide *p*-nitroperbenzoique sur composes d'addition de Diels-Alder en serie diterpenique. Ouverture cis d'une fonction epoxyde. Numerotation des diterpenes pontes / L. Langlois, B. Gastambide // Bull. Soc. Chim. France. – 1965. – N 10. – P. 2966–2971.
5. Gastambide, B. Etudes stereochemiques VII. Syntheses dieniques en serie resinique; action des peroxyacides et des hydrures doubles / B. Gastambide, N. Langlois // Helv. Chim. Acta. – 1968. – Vol. 51, N 8. – P. 2048–2057. <https://doi.org/10.1002/hlca.19680510824>
6. Бей, М. П. Синтез, пленкообразующие и светочувствительные свойства аллиловых и пропаргиловых эфиров малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот / М. П. Бей, В. А. Азарко, А. П. Ювченко // Журн. общ. химии. – 2010. – Т. 80, № 5. – С. 770–773. <https://doi.org/10.1134/S1070363210050130>
7. Synthesis of maleopimaric and citraconopimaric acids *N*-[3-(pyrimidin-2-yl)aryl]amides / E. V. Koroleva [et al.] // Russ. J. Org. Chem. – 2012. – Vol. 48, N 8. – P. 1121–1125. <https://doi.org/10.1134/S1070428012080143>
8. Bei, M. P. Synthesis and properties of new derivatives of maleopimaric and citraconopimaric acids / M. P. Bei, A. P. Yuvchenko, O. V. Sokol // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 2. – С. 111–125.
9. Синтез производных малео- и цитраконопимаровой кислот с мезогенными группами в качестве хиральных допантов ЖК-композиций / М. П. Бей [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 3. – С. 293–300. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-293-300>
10. Бей, М. П. Образование *N*-алкилимидов в реакции малеопимаровой и цитраконопимаровой кислот со вторичными аминами / М. П. Бей, А. П. Ювченко, А. В. Барановский // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 4. – С. 104–108.
11. Уэндлант, У. Термические методы анализа / У. Уэндлант. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
12. Bei, M. P. Synthesis and Properties of Maleopimaric *N*-(*n*-Alkyl)imides / M. P. Bei, A. P. Yuvchenko // Russ. J. Gen. Chem. – 2010. – Vol. 80, N 2. – P. 253–257. <https://doi.org/10.1134/S107036321002012X>
13. Резиновая смесь : пат. 23018 Респ. Беларусь : МПК С 08L 9/00, С 08K 3/01, 5/00 / Н. Р. Прокопчук, К. В. Вишневецкий, Э. Т. Крутько, Я. М. Прокопович, М. П. Бей, А. П. Ювченко. – Оpubл. 30.06.2020.
14. Влияние диеновых аддуктов канифоли и их азотсодержащих производных на свойства эластомерных композиций / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – Т. 4, № 3. – С. 66–71. <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2018-4-3-66-71>

References

1. Bei M. P., Yuvchenko A. P. *The method for preparation of citraconopimaric acid*. Patent Republic of Belarus, no. 13646. Publ. date 30.10.2010 (in Russian).
2. Bei M. P., Baranovskii A. V., Yuvchenko A. P. Structure of rosin and itaconic acid adduct by two-dimensional NMR spectroscopy. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2009, vol. 76, no. 4, pp. 603–606. <https://doi.org/10.1007/s10812-009-9240-9>
3. Bei M. P., Puchkova N. V., Yuvchenko A. P., Baranovskii A. V. New adducts of turpentine and rosin with citraconic anhydride and itaconic acid. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 434–441 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-434-441>
4. Langlois N., Gastambide B. Action de l'acide *p*-nitroperbenzoique sur composes d'addition de Diels-Alder en serie diterpenique. Ouverture cis d'une fonction epoxyde. Numerotation des diterpenes pontes. *Bull. Soc. Chim. France*, 1965, no. 10, pp. 2966–2971 (in French).
5. Gastambide B., Langlois N. Etudes stereochemiques VII. Syntheses dieniques en serie resinique; action des peroxyacides et des hydrures doubles. *Helvetica Chimica Acta*, 1968, vol. 51, no. 8, pp. 2048–2057. <https://doi.org/10.1002/hlca.19680510824>

6. Bei M. P., Azarko V. A., Yuvchenko A. P. Synthesis, film-forming, and light-sensitivity properties of allyl and propargyl maleopimarates and citraconopimarates. *Russian Journal of General Chemistry*, 2010, vol. 80, no. 5, pp. 940–943. <https://doi.org/10.1134/S1070363210050130>
7. Koroleva E. V., Gusak K. N., Ignatovich Zh. V., Ermolinskaya A. L., Bei M. P., Yuvchenko A. P. Synthesis of maleopimaric and citraconopimaric acids N-[3-(pyrimidin-2-yl)aryl]amides. *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, vol. 48, no. 8, pp. 1121–1125. <https://doi.org/10.1134/S1070428012080143>
8. Bei M. P., Yuvchenko A. P., Sokol O. V. Synthesis and properties of new derivatives of maleopimaric and citraconopimaric acids. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2017, no. 2, pp. 111–125.
9. Bei M. P., Muravskii A. I., Muravskii A. I., Chepeleva D. S., Puchkova N. V., Yuvchenko A. P. Synthesis of maleo- and citraconopimaric acid derivatives with mesogenic groups as chiral dopants to LC-compositions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 3, pp. 293–300 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-293-300>
10. Bei M. P., Yuvchenko A. P., Baranovskii A. V. Formation of N-Alkylimides in Reaction of Maleopimaric and Citraconopimaric Acids with Secondary Amines. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2013, no. 4, pp. 104–108 (in Russian).
11. Wendlandt W. *Thermal methods of analysis*. Moscow: Mir Publ., 1978. 526 p. (in Russian).
12. Bei M. P., Yuvchenko A. P. Synthesis and Properties of Maleopimaric N-(n-alkyl)imides. *Russian Journal of General Chemistry*, 2010, vol. 80, no. 2, pp. 253–257. <https://doi.org/10.1134/S107036321002012X>
13. Prokopchuk N. R., Vishnevskii K. V., Krut'ko E. T., Prokopovich Y. M., Bei M. P., Yuvchenko A. P. *Rubber compound. Patent Republic of Belarus*, no. 23018. Publ. date 30.06.2020 (in Russian).
14. Prokopchuk N. R., Vishnevskii K. V., Krut'ko E. T., Bei M. P., Yuvchenko A. P., Piakarski N. S. The effect of diene adducts of rosin and their nitrogen-containing derivatives on the properties of elastomeric compositions. *Polymer materials and technologies*, 2018, vol. 4, no. 3, pp. 66–71 (in Russian). <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2018-4-3-66-71>

Информация об авторах

Бей Максим Петрович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: beymaksim@gmail.com, bey@ichnm.by

Ювченко Анатолий Петрович – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mixa@ichnm.by

Information about the authors

Bei Maksim P. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Science of Belarus (36, F. Skoriny str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: beymaksim@gmail.com, bey@ichnm.by

Yuvchenko Anatolij P. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Science of Belarus (36, F. Skoriny str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mixa@ichnm.by