Из маточного раствора обычным способом выделено 2,1 *г* (87,1%) N-фенилэтаноламина с т. кип. 152°/11 *мм*, n_D^{20} 1,5780, d_4^{20} 1,093 [5]. Найдено %: C 70,30; H 8,14; N 10,51. Вычислено %: C 70,01; H 8,03; N 10,22.

ԴԻՀԱԼՈԳԵՆԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՆԻԼԻՆԻ ՀԵՏ

Ա. Մ. ԱԶԻԶՈՎ, Ե. ԲԵԳԵՐ, Մ. Մ. ՄՈՒՎՍՈՒՄԶԱԴԵ և Պ. Ա. ԳՈՒՐԲԱՆՈՎ

Ուսումնասիրվել է մի քանի դիհալոգենէթերների փոխազդեցությունը անիլինի հետ։

Պարզվել է, որ հալոգենների ատոմների նուկլեոֆիլային տեղակալումը կախված է ինչպես հալոգենների բնույթից, այնպես էլ դիհալոգենների կառուցվածքային ֆակտորից։

INTERACTION OF DIHALOGEN ETHERS WITH ANILINE

A. M. AZIZOV, I. BEGER, M. M. MOVSUMZADE and P. A. GURBANOV

The interaction of certain dihalogen ethers with aniline has been investigated. It has been found that the nucleophilic substitution of halogen atoms depends upon the nature of the halogens, as well as upon the structure of the dihalogens.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kamm, Waldo*, J. Am. Chem. Soc., 43, 2225 (1921).
2. *М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, С. М. Мовсумзаде, П. А. Гурбанов*, ЖОрХ, 7, 412 (1971).
3. *М. М. Мовсумзаде, П. А. Гурбанов, А. Л. Шабанов, Ш. С. Мурадова*, ЖОрХ, 8, 2031 (1972).
4. *М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, П. А. Гурбанов, Ш. С. Мурадова*, ЖОрХ, 8, 2028 (1972).
5. Fluka Catalogue 1982/81. Copyright, 1982 by Fluka AG. Buchs, p. 451.

Армянский химический журнал т. 35, № 11, стр. 716—721 (1982 г.)

УДК 547.867.554

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИГАЛОГЕНЭФИРОВ С БЕНЗИЛАМИНОМ

А. М. АЗИЗОВ, П. А. ГУРБАНОВ и М. М. МОВСУМЗАДЕ

Институт нефти и химии им. М. Азизбекова, Баку

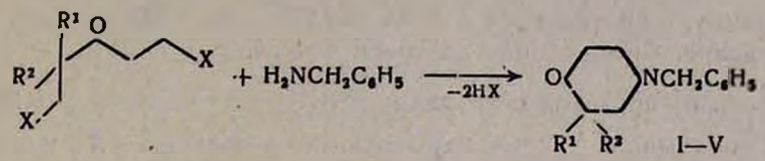
Поступило 17 V 1982

Реакция бензиламина с β,β′-дигалогенэфирами приводит к соответствующим 4-бензилморфолинам. В случае 2-(2-хлорэтокси)-1-хлорциклогексана бензиламином замещается галоген, находящийся в 2-хлорэтоксирадикале. Выяснено, что при взаимодействии 1,8-дигалоген-3,6-диоксаоктанов с бензиламином образуется 7-бензилпергидро-1, 4,7-диоксазонин.

Табл. 1, библ. ссылок 4.

Ранее [1] было изучено взаимодействие бензиламина с дийоддиэтиловым эфиром при кипячении в спиртовом растворе в присутствии ацетата и этилата калия. При этом выход бензилморфолина составлял 50—60%.

Наличие удобного метода синтеза β,β′-дигалогендиалкиловых эфиров [2—4] различного строения позволяет изучить реакцию некоторых галогенэфиров с бензиламином. Выяснено, что бензиламин легко вступает в реакцию с 1,5-дихлор-(или 1,5-дибром-)-, 1,5-дихлор(или 1,5-дибром-)-2-метил-, 1,5-дихлор-(или 1,5-дибром-)-2,2-диметил-3, 1,5-дихлор-(или 1,5-дибром-)-2-бутил- и 1,5-дихлор-(или 1,5-дибром-)-2-амил--3-оксапентанами с образованием соответствующих 4-бензилморфолинов с высокими выходами.



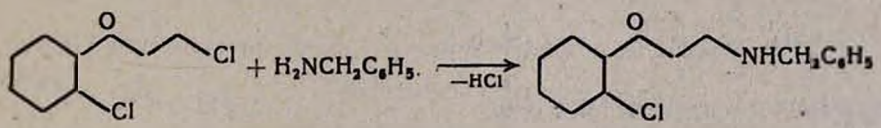
I. $R^1=R^2=H$; II. $R^1=H$, $R^2=CH_3$; III. $R^1=R^2=CH_3$; IV. $R^1=H$, $R^2=C_4H_9$; V. $R^1=H$, $R^2=C_5H_{11}$.

Реакции проводились в среде диоксана при нагревании до 100° в избытке бензиламина в течение 2 (X=Br) и 6 ч (X=Cl).

Установлено, что увеличение алкильного радикала в β-галогенэтоксирадикале понижает выход соответствующих бензилморфолинов.

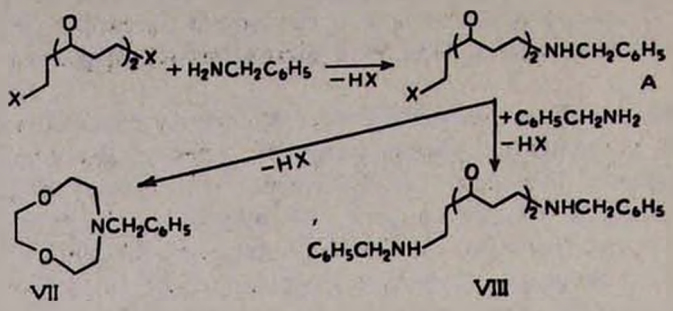
В ПМР спектре 2-метил-4-бензилморфолина сигналы протонов $-CH_3$, $>NCH_2-$, $-OCHR-$ $-OCH_2-$ $>NCH_2Ar$ и C_6H_5- групп проявляются в областях 0,9—0,975, 2,425, 3,275—3,425, 3,55 и 7,025 м. д., соответственно.

Взаимодействие 2-(2-хлорэтокси)-1-хлорциклогексана с бензиламином приводит к образованию соединения VI.



VI

Нами изучено также взаимодействие бензиламина с 1,8-дихлор-(или 1,8-дибром)-3,6-диоксаоктаном. При этом продуктами реакции являются 7-бензилпергидро-1,4,7-диоксазонин (VII) и 1,5-дибензиламино-3,6-диоксаоктан (VIII). Предполагается, что в начале реакции образуется монозамещенный промежуточный продукт А, который либо циклизуется, либо взаимодействует с новой молекулой бензиламина с образованием линейного продукта.

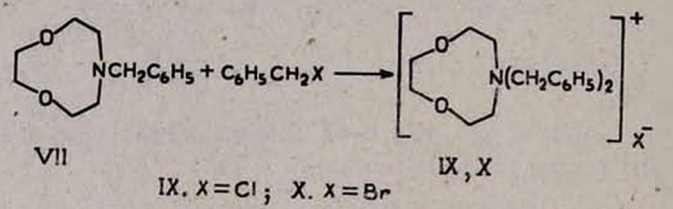


В ПМР спектре VII сигналы протонов $>NCH_2-$, $-OCH_2-$, $>NCH_2Ar$ и C_6H_5—групп проявляются в областях 2,6, 3,35, 3,375 и 7,15 м. д., соответственно. Соотношение протонов 4 : 8 : 2 : 5.

Сигналы протонов в группах $>NCH_2-$, $-OCH_2-$, $>NCH_2Ar$ и C_6H_5— соединения VIII обнаруживаются в областях 1,7, 2,575, 3,39, 3,575 и 1,163 м. д., соответственно. Соотношение протонов 2 : 4 : 8 : 4 : 10.

Выход продукта VII увеличивается до ~50% в присутствии триэтиламина. Образовавшийся при этом предполагаемый промежуточный продукт *A* после соответствующей обработки смешивается с суспензией металлического натрия в толуоле.

Показано, что 7-бензилпергидро-1,4,7-диоксазонин (VII) в ацетоне легко образует четвертичные соединения аммония с бензилгалогенидами.



В ПМР спектре водного раствора IX, кроме сигнала при 5,075 м. д. наблюдаются сигналы протонов $>\overset{+}{N}<^{CH_2-}_{CH_2-}$, $-OCH_2-$ $>\overset{+}{N}<^{CH_2Ar}_{CH_2Ar}$ и C_6H_5—групп в областях 3,275, 3,875, 4,25 и 7,625 м. д, соответственно.

Физические константы и данные элементного анализа синтезированных соединений приведены в таблице.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе BS 487 C фирмы «Tesla» с рабочей частотой 80 *МГц*. Сольвент CCl_4 и H_2O. Чистота исходных и некоторых конечных продуктов проверялась на хроматографе ЛХМ-8МД модели 3. Детектор-катарометр, колонки спиральные размером l=2000 *мм*, d=3 *мм*, наполнитель 5% силиконовый эластомер SE-301, нанесенный на инертный носитель ТНД-СМ-Н, газ-носитель—водород (скорость 0,5 *мл/с*), температурный режим изотермический.

Таблица

Результаты взаимодействия дигалогенэфиров с бензиламином

	Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Элементный анализ, % найдено/вычислено			
						C	H	N	Cl
I	4-Бензилморфолин	92 (90,06)*	79/2	1,0252	1,5299	74,38 74,58	7,91 7,47	7,63 7,91	—
II	2-Метил-4-бензилморфолин	88 (86,18)	88/2	1,0039	1,5216	75,10 75,39	8,47 8,90	7,46 7,33	—
III	2,2-Диметил-4-бензилморфолин	86 (62,00)	99/2	0,9954	1,5133	75,81 76,10	9,00 9,27	6,04 6,83	—
IV	2-*н*-Бутил-4-бензилморфолин	84 (79,10)	118/3	0,9785	1,5143	77,05 77,25	9,61 9,87	6,00 6,01	—
V	2-*н*-Амил-4-бензилморфолин	86 (73,11)	126/3	0,9686	1,5095	77,64 77,73	11,07 10,12	6,05 5,67	—
VI	3-(β-Хлорциклогексил)-3-оксапропилбензиламин	76	184/4	1,0772	1,5320	67,47 67,29	8,54 8,22	5,34 5,23	13,41 13,27
VII	7-Бензилпергидро-1,4,7-диоксазонин	9 (15,02)	127/3	1,0651	1,5257	70,72 70,59	9,05 8,60	6,47 6,33	—
VIII	1,8-Дибензиламино-3,6-диоксаоктан	63 (67,07)	226/3	1,0491	1,5398	72,91 73,17	8,21 8,54	8,47 8,54	—

* В скобках указан выход по дихлорэфиру.

Исходные дигалогенэфиры синтезированы по известной методике [2—4].

4-Бензилморфолин (I). К кипящему раствору 11,6 *г* (0,05 моля) бромекса, 50 *мл* сухого диоксана при перемешивании прибавлялось по каплям 16,05 *г* (0,5 моля) бензиламина в течение 2 *ч*. К реакционной смеси добавлялось 4 *г* (0,1 моля) NaOH в 50 *мл* воды. Раствор упаривался до половины объема и после охлаждения и прибавления 50 *мл* эфира перемешивался 30 *мин*. Органический слой отделялся и сушился. Из экстракта отгонялся эфир и под уменьшенным давлением бензиламин. Из остатка перегонкой выделено 82,20 *г* (92,6%) 4-бензилморфолина (I) с т. кип. 79°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5299, d_4^{20} 1,0252.

Аналогично получены соединения II—VI (табл.).

7-Бензилпергидро-1,4,7-диоксазонин (VII) и 1,8-дибензиламино-3,6-диоксаоктан (VIII). К 100 *мл* кипящего диоксана при перемешивании одновременно в течение 2 *ч* по каплям прибавлялись растворы 16,14 *г* (0,15 моля) бензиламина в 20 *мл* диоксана и 9,35 *г* 1,8-дихлор-3,6-диоксаоктана в 20 *мл* диоксана. По окончании реакционная смесь кипятилась еще 4 *ч*. К реакционной смеси добавлялось 4 *г* (0,1 моля) NaOH в 50 *мл* воды, после чего раствор обрабатывался. Аналогично получен I. Получено: 1. 1,66 *г* (15,02%) 7-бензилпергидро-1,4,7-диоксазонина (VIII) с т. кип. 127°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5257, d_4^{20} 1,0651 (табл.); 2. 11,0 *г* (67,07%) 1,8-дибензиламино-3,5-диоксаоктана (IX) с т. кип. 226°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5398, d_4^{20} 1,0491 (табл.).

7-Бензилпергидро-1,4,7-диоксазонин (VIII). Смесь 9,35 *г* (0,05 моля) 1,8-дихлор-3,6-диоксаоктана и 5,35 *г* (0,05 моля) бензиламина, 5,05 *г* воды, после чего раствор обрабатывался. Аналогично получен I. По окончании реакционная смесь охлаждалась и выпавшие кристаллы отделялись от раствора, затем фильтрат прибавлялся по каплям к суспензии 2,3 *г* натрия в 250 *мл* толуола с перемешиванием. Температура реакционной смеси поддерживалась при 80° 4 *ч*. Затем к смеси прибавлялось 3,1 *г* (0,05 моля) пропилового спирта для уничтожения оставшегося натрия. Нагревание продолжалось 1 *ч* при 80°. По окончании охлажденная смесь промывалась водой и сушилась с сернокислым натрием. Отгонялся толуол. Из остатка выделено 48,6% 7-бензилпергидро-1,4,7-диоксазонина с т. кип. 127°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5257, d_4^{20} 1,0651.

7,7-Дибензил-1,4,7-диоксазоний хлорид (IX). Смесь 2,21 *г* (0,01 моля) 7-бензилпергидро-1,4,7-диоксазонина, 1,27 *г* (0,01 моля) бензилхлорида и 20 *мл* ацетона нагревалась в колбе, снабженной обратным холодильником, в течение 12 *ч*. По окончании упариванием удалялся ацетон. Осадок промывался эфиром, после перекристаллизации из ацетона он имел т. пл. 164°. Найдено %: C 69,37; H 7,00; N 4,45; Cl 9,83. Вычислено %: C 69,06; H 7,48; N 4,03; Cl 10,22. Выход 1,6 *г* (16,04%).

Аналогично синтезирован 7,7-дибензил-1,4,7-диоксазоний бромид (X) с т. пл. 178—179° (спирт-эфир). Найдено %: C 61,34; H 5,97; N 3,21; Br 19,87. Вычислено %: C 61,22; H 6,63; N 3,57; Br 20,41. Выход 3,0 *г* (76,53%).

ԴԻՀԱԼՈԳԵՆԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆԻ ՀԵՏ

Ա. Մ. ԱԶԻԶՈՎ, Պ. Ա. ԳՈՒՐԲԱՆՈՎ և Մ. Մ. ՄՈՎՍՈՒՄԶԱԴԵ

Ուսումնասիրվել է բենզիլամինի և դիհալոգենեթերների փոխազդեցությունը։

1,8-Դիհալոգեն-3,6-դիօքսաօքտանների և բենզիլամինի փոխազդեցությունից առաջանում է 7-բենզիլպերհիդրո-1,4,7-դիօքսազոնին։ Մետաղական նատրիումի առկայությունը հաջող պայմաններ է ստեղծում ռեակցիաների շրջանառության համար։

INTERACTION OF DIHALOGEN ETHERS WITH BENZYLAMINE

A. M. AZIZOV, P. A. GURBANOV and M. M. MOVSUMZADE

The interaction of several dihalogens with benzylamine has been investigated. 1,8-Dihalogen-3,6-dioxaoctanes yielded 7-benzylperhydro-1,4-7-dioxazonines when treated with benzylamine. The presence of metallic sodium in the reaction mixture favours the cyclisation.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Clarke*, J. Chem. Soc., 101, 1808 (1912).
2. *М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, С. М. Мовсумзаде, П. А. Гурбанов*, ЖОрХ, 7, 412 (1971).
3. *М. М. Мовсумзаде, П. А. Гурбанов, А. Л. Шабанов, Ш. С. Мурадова*, ЖОрХ, 8, 2031 (1972).
4. *М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, П. А. Гурбанов, Ш. С. Мурадова*, ЖОрХ, 8, 2028 (1972).

Армянский химический журнал, 35, № 11, стр. 721—726 (1982 г.)

УДК 547.412.731.4+542.944+547.413.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

X. ПРОДУКТЫ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ 1,2,2,3,3-ПЕНТАХЛОРБУТАНА И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Р. А. КАЗАРЯН и Г. М. МКРЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 15 VI 1981

Хлорированием 1,2,3-трихлор-2-бутена получен 1,2,2,3,3-пентахлорбутан и изучено его дегидрохлорирование.

Библ. ссылок 2.

Нами сообщалось [1] о разработке доступного способа получения 1,2,3-трихлор-2-бутена.

В настоящей работе получен продукт хлорирования 1,2,3-трихлор-2-бутена (I) и изучено его дегидрохлорирование.