

В подтверждение сказанному из водного раствора нами были выделены ожидаемые полиаммониевые соли с выходами до 10%.

С целью направления реакции в сторону образования полиаммониевых солей нами было изучено взаимодействие эквимольной смеси вторичного амина, 1,4-дигалоген-2-алкена и водной щелочи. При этом во всех случаях в результате реакции были получены полиаммониевые соли с выходами до 90%.

Таким образом, разработан простой и удобный метод получения полиаммониевых солей.

При дальнейшем нагревании растворов полиаммониевых солей характеристические вязкости не меняются. Этот факт свидетельствует о том, что концевой атом галогена в ходе реакции претерпевал изменение. По всей вероятности, имеет место либо внутримолекулярное нуклеофильное замещение с образованием макроциклов, либо, что более вероятно, нуклеофильное отщепление или замещение аллильного атома брома.

Экспериментальная часть

Поликонденсация вторичных аминов с 1,4-дигалоген-2-алкенами. К перемешиваемому раствору 0,1 моля вторичного амина и 0,1 моля 5—15% водного раствора NaOH прикапывают 0,1 моля дигалогенида. Через

Таблица

Полиаммониевые соли строения I

R	R'	R''	Выход, %	[η] при 20° в CH ₃ OH	Т. разм., °C	Ионный галогид	
						найдено	вычислено
CH ₃	H	H	84	0,099	180—200	44,70	44,94
C ₂ H ₅	H	H	82	0,1	230—250	38,45	38,83
(CH ₃) ₂	H	H	97	0,03	>250 обуг.	38,68	38,69
CH ₃ *	H	H	90	0,086	вязкое	26,48	26,59
C ₂ H ₅ *	H	H	83	0,08	вязкое	21,59	21,98
C ₂ H ₁₀ *	H	H	98	0,08	>250 обуг.	20,72	20,45
CH ₃ *	Cl	H	81	0,086	вязкое	21,77	21,13
CH ₃	H	Cl	74	0,071	160—185	37,66	37,65
C ₂ H ₅	H	Cl	90	0,06	90—140	33,39	33,27
C ₂ H ₁₀	H	Cl	90	0,076	180—210	31,85	31,68
CH ₃	H	CH ₃	78	0,058	200—240	41,71	41,66
C ₂ H ₅	H	CH ₃	88	0,057	100—130	36,54	36,86
C ₂ H ₁₀	H	CH ₃	68	0,71	160—183	34,25	34,48
CH ₃	Cl	Cl	75	0,12**	>250 обуг.	32,16	32,38
C ₂ H ₅	Cl	Cl	73	0,063	.	29,35	29,09
C ₂ H ₁₀	Cl	Cl	76	0,056	130—170	27,29	27,87

* Получен из 1,4-дихлор-2-бутена.

** [η] Определяется при 20° в воде.

3 часа смесь при перемешивании нагревают до полного реагирования амина, о чем судят по данным титрования. Отгоняют воду досуха. Полимер отделяют от бромистого или хлористого натрия. Отгонкой метанола получают полиаммониевые соли, которые промывают эфиром и сушат. Данные приведены в таблице.

Характеристические вязкости полимеров определены модифицированным вискозиметром типа Уббелоде с висязным уровнем при $t=20^\circ$.

β, γ-ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

XXV. ԵՐԿՐՈՐԿԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԳՈՒԿՈՆԴԵՍՈՒՄԸ 1,4-ԴԻՀԱԼՈԳԵՆ-2-ԱԼԿԵՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Է. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ն. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ Ե Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է երկրորդային ամինների (դիմեթիլ- և դիէթիլամին, պիպերիդին) փոխներգործությունը տրանս-1,4-դիհալոգեն-2-ալկենների հետ [1,4-դիբրոմ (դիքլոր)-2-բուտեններ, 1,4-դիբրոմ-2-մեթիլ-2-բուտեն, 1,4-դիբրոմ-2,3-դիքլոր-2-բուտեն] չրային հիմքի առկայությամբ: Ցույց է տրված, որ ամինի և դիհալոգենալկենի 1:1 հարաբերության դեպքում բարձր ելքերով ստացվում են համապատասխան պոլիամոնիմային աղեր:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF β,γ-UNSATURATED AMINES

XXV. POLYCONDENSATION OF SECONDARY AMINES WITH 1,4-DIHALOGEN-2-ALKENES

E. M. ARAKELIAN, M. T. DAVTIAN and G. T. MARTIROSIAN

The polycondensation of secondary amines with 1,4-*trans*-dihalo-gen-2-alkenes in aqueous basic medium has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Г. Е. Крбежян, А. В. Геворкян, Арм. хим. ж., 27, 255 (1974).
2. Г. Т. Мартиросян, Р. Л. Авоян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 27, 989 (1974).
3. В. О. Бабаян, ДАН Арм. ССР, 19, 41 (1954).
4. В. Э. Бабаян, О. А. Мартиросян, ЖОрХ, 3, 1188 (1967).
5. В. О. Бабаян, ЖОХ, 34, 3197 (1964).
6. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Д. В. Григорян, Арм. хим. ж., 25, 228 (1972).
7. L. H. Amundsen, R. H. Mayer, L. S. Pitts, L. A. Malentacchi, J. Am. Chem. Soc., 73, 2218 (1951).