

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.921+546.33

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ
 СОЕДИНЕНИЙ

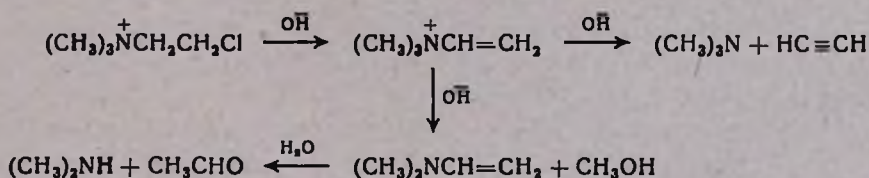
ЛIX. К РАСЩЕПЛЕНИЮ ХОЛИНА

А. Т. БАБАЯН, Л. Х. ГАМБУРЯН и Эл. О. ЧУХАДЖЯН

Установлено, что при термическом расщеплении холина и щелочном расщеплении хлористого холина имеет место частичное образование ацетилена и диметиламина, что свидетельствует о протекании реакции через промежуточное образование нейрина.

Показано, что β-алкильный заместитель способствует реакции нуклеофильного замещения и предотвращает реакцию дегидратации. Замена двух метильных групп в аммониевом комплексе на этильные отрицательно сказывается на реакции нуклеофильного замещения.

Ранее было установлено, что воднощелочное расщепление хлористого триметил-(β-хлорэтил)аммония протекает ступенчато, через стадию образования нейрина, и в качестве конечных продуктов реакции получают в основном триметиламин и ацетилен и, в небольших количествах, диметиламин и карбонильное соединение [1]:



Эти результаты, на наш взгляд, вносили ясность в имеющиеся противоречивые литературные данные по расщеплению холина—соединения, содержащего в β-положении вместо хлора гидроксильную группу.

Расщепление холина впервые было осуществлено Вюрцем [2]. В качестве неаминных продуктов реакции им были получены гликоль и полиэтиленгликоль. Наряду с этим, из продуктов расщепления удалось получить холин, что послужило косвенным доказательством образования также и окиси этилена.

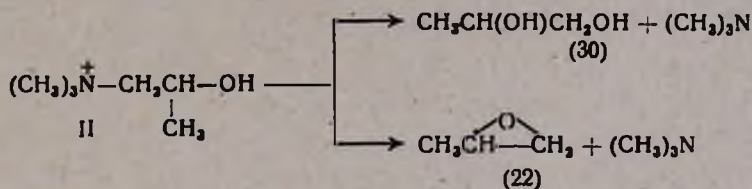
Позднее Нотнагель [3] подтвердил данные Вюрца и кроме того выделил из дистиллята также нейрин.

Позже Майер и Холфф [4] из продуктов расщепления холина выделили триметиламин, этиленгликоль, полиэтиленгликоль, небольшие количества диметилэтанолamina и диметилвиниламина. Однако, в дистилляте им не удалось установить образование ни холина, ни нейрина. Не увенчалась успехом и попытка получения нейрина путем продолжительного взаимодействия в запаянной трубке смеси триметил-

(в простых скобках указаны выходы в процентах для щелочного расщепления хлористого холина, в квадратных — для термического расщепления гидроокиси холина). Общий выход триметиламина 85—90%.

Интересно было получить сведения о влиянии алкильного заместителя в β -положении β -оксиэтильной группы, а также наличия в аммониевом комплексе других, способных к β -отщеплению групп. С этой целью было изучено щелочное расщепление бромистых солей триметил- β -оксипропиламмония (II) и метилдиэтил- β -оксиэтиламмония (III).

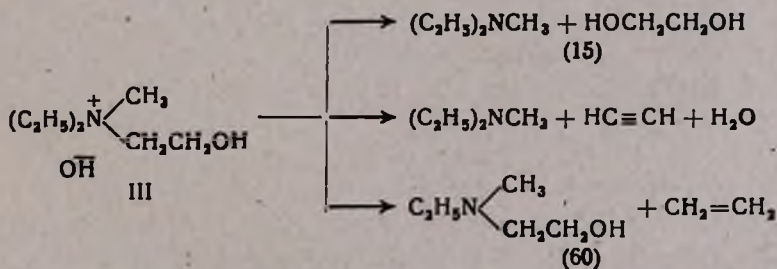
Как это видно из нижеприведенной схемы, в продуктах расщепления соли II в качестве аминного соединения найден лишь триметиламин. В качестве нейтральных продуктов — окись пропилена и пропиленгликоль. Метилацетилен не обнаружен. Выделено небольшое количество карбонильного соединения (1,5%); т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 95°. Природа карбонильного соединения пока не установлена.



Общий выход триметиламина 85%.

Полученные данные согласуются с представлением о том, что β -метильный заместитель, благодаря своему положительному индукционному эффекту, должен способствовать реакции нуклеофильного замещения и, наоборот, отрицательно влиять на протонизацию водородных атомов.

В результате щелочного расщепления соли III получены метилдиэтил- β -оксиэтиламин, метилдиэтиламин, этиленгликоль и смесь этилена с небольшим количеством ацетилена. Ни окиси этилена, ни карбонильного соединения в продуктах реакции не обнаружено:



Общий выход газообразных продуктов 75%. Судя по количеству метилдиэтил- β -оксиэтиламина выход этилена не менее 60%. Общий выход диэтилметиламина 35%. Парно с ним образовались этиленгликоль и ацетилен. Полученные данные ясно свидетельствуют о том, как положи-

тельный индукционный эффект обеих этильных групп отрицательно сказывается на реакции нуклеофильного замещения.

Экспериментальная часть

Щелочное расщепление хлористого триметил(β-оксиэтил)аммония (I). К аммониевой соли прибавлялось двукратное молярное количество 40—45%-ного водного раствора едкого кали. Нагревание проводилось на бане из сплава Вуда. Отгон собирался в соляной кислоте, насыщенной хлористым натрием (для перевода окиси этилена в этиленхлоргидрин). В конце системы имелся газометр. Обратным титрованием кислоты, а также ионного хлора, определялись количества амина и окиси этилена. Часть воды из солянокислого раствора отгонялась. В ней количественным осаждением 2,4-динитрофенилгидразоном или титрацией гидроксиламинным методом определялись количества альдегида. Подщелачиванием раствора и экстрагированием эфиром извлекались амины. Эфирный экстракт сушился и отгонялся. К отогнанному эфиру, содержащему триметил- и диметиламины, добавлялся акрилонитрил. После трехдневного стояния эфир отгонялся, остаток подвергался разгонке. В отогнанном эфире титрацией определялось количество триметиламина, а по количеству образовавшегося диметил-β-цианэтиламина судили о количестве диметиламина. Идентификация аминов проводилась по температуре плавления пикратов и проб смещения с известным образцом. Для выделения гликоля к реакционному остатку добавлялся этиловый спирт, щелочь нейтрализовалась пропусканием углекислого газа. Затем фильтрованием и отгонкой спирта выделялся гликоль.

Из 14 г (0,1 моля) соли I получено 0,089 моля триметиламина с т. пл. пикрата 214° и 0,005 моля диметиламина, выделенного в виде диметил-β-цианэтиламина, с т. пл. пикрата 154—155°. В газометре собрано 348 мл (0,015 моля) ацетилена, дающего красный осадок с раствором Илосвая. Количественным осаждением 2,4-динитрофенилгидразона (т. пл. 144—145°) установлено наличие 0,004 моля уксусного альдегида. Образовалось минимум 0,014 моля окиси этилена. Выделено 1,55 г (0,026 моля) этиленгликоля с т. кип. 198—208°/680 мм. Найдено %: С 38,62, Н 9,8. $C_2H_4O_2$. Вычислено %: С 38,7, Н 9,6. По данным ИКС вещество содержит гидроксильную группу (поглощение в области 3400, 3600 cm^{-1}).

Термическое расщепление гидроокиси холина. Из 0,1 моля получено: 0,084 моля триметиламина, 0,005 моля диметиламина, 205 мл, 0,009 моля ацетилена, 0,014 моля окиси этилена и 0,004 моля уксусного альдегида.

Щелочное расщепление бромистого триметил-(β-оксипропил)аммония (II). Из 23 г (0,1 моля) соли II получено: 0,0862 моля триметиламина, 2,4 г (0,03 моля) пропиленгликоля с т. кип. 180—187°/680 мм, n_D^{20} 1,429. ИКС свидетельствует о наличии гидроксильной

группы (поглощение в области $3400, 3600 \text{ см}^{-1}$). Установлено образование $0,022$ моля окиси пропилена. Метилацетилен не обнаружен. Получено всего $0,0015$ моля карбонильного соединения, природа которого не установлена, т. пл. $2,4$ -динитрофенилгидразона 95° .

Щелочное расщепление хлористого диэтилметил- β -оксиэтил-аммония (III). Из 24 г ($0,1$ моля) соли III получено: $0,06$ моля метилэтилэтанолamina с т. кип. $144\text{—}148^\circ$; $n_D^{20} 1,4399$; $0,035$ моля диэтилметиламина с т. пл. пикрата 185° и $1,7 \text{ л}$ ($0,075$ моля) смеси этилена с небольшим количеством ацетилен. Выделено $0,9 \text{ г}$ ($0,015$ моля) этиленгликоля, т. кип. 187° ; $n_D^{20} 1,4319$. Карбонильного соединения не найдено.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 27 XII 1967

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LIX. ԽՈՒՐՆԻ ՃԵՂՔՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Բ. ԲԱՐԱՑՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱՄԲՈՒՐՅԱՆ ԵՎ ԷԼ. Հ. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ծուլց է տրված, որ խոլինի ջերմային ճեղքման և նրա քլորական աղի ջրահիմնային ճեղքման ժամանակ նախկինում հայտնաբերած ալլ Նյութերի հետ մեկտեղ առաջանում են նաև ացետիլեն ($10\text{—}15\%$) ու զիմեթիլամին (50%)։ Սրա հիման վրա արված է ենթադրություն, որ ճեղքումը մասամբ ($15\text{—}20\%$) ընթանում է միջանկյալորեն նեյրինի առաջացման փուլով։

Ծրիմեթիլ- β -օքսիպրոպիլամոնիումի բրոմիդի և զիմեթիլմեթիլ- β -օքսի-էթիլամոնիումի քլորիդի հիմքային ճեղքման օրինակի վրա ցույց է տրված, որ β -ալկիլային տեղակալիչը նպաստում է նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիային և խափանում է զեհիդրատացիայի ռեակցիան։ Ամոնիակային կոմպլեքսում երկու մեթիլ խմբերի փոխարինումը էթիլ խմբերով բացասաբար է անդրադառնում նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիայի ընթացքի վրա։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Л. Х. Гамбурян, Э. О. Чухаджян, Э. С. Ананян, ДАН АрмССР, 35, № 5, 209 (1962).
2. I. A. Wurtz, Lieb. Ann. Spl., 6, 200 (1868).
3. G. Nothnagel, Ar., 232, 8 (1894).
4. K. H. Meyer, H. Hopff, Ber., 54, 2274 (1921).
5. А. Т. Бабаян, Л. Х. Гамбурян, Э. О. Чухаджян, ДАН АрмССР, 44, 1, 29, (1967)