

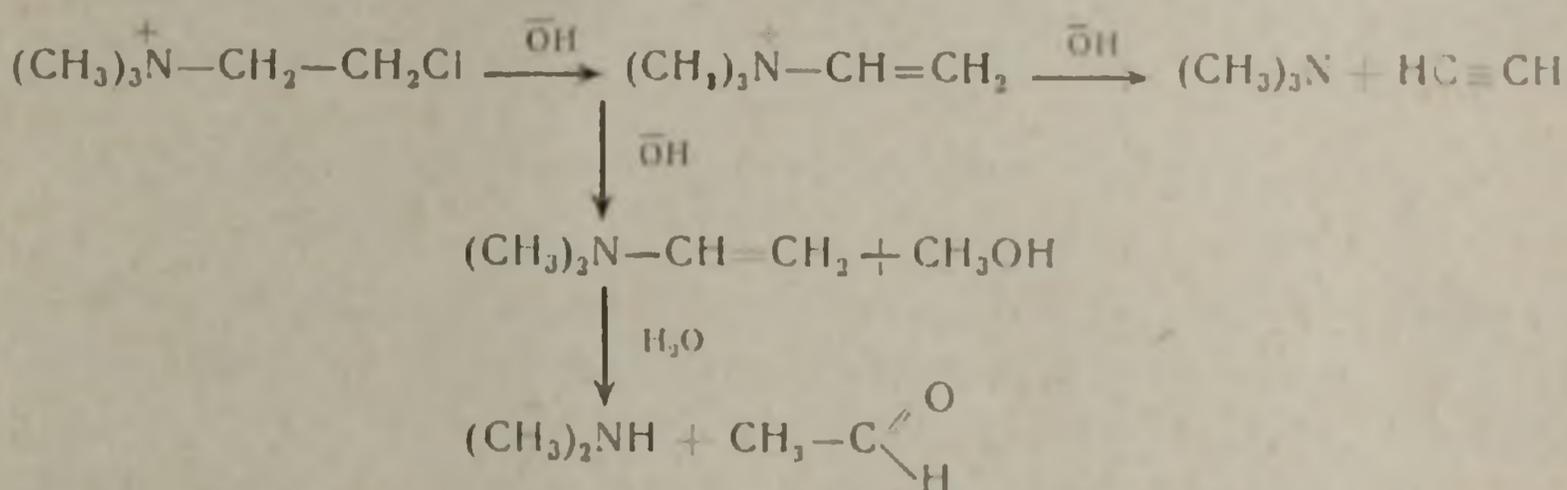
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян, чл-корр. АН Армянской ССР, Л. Х. Гамбурян и Эл. О. Чухаджян.

Исследования в области аминов и аммониевых соединений.
 Расщепление холина

(Представлено 10/XI 1966)

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):



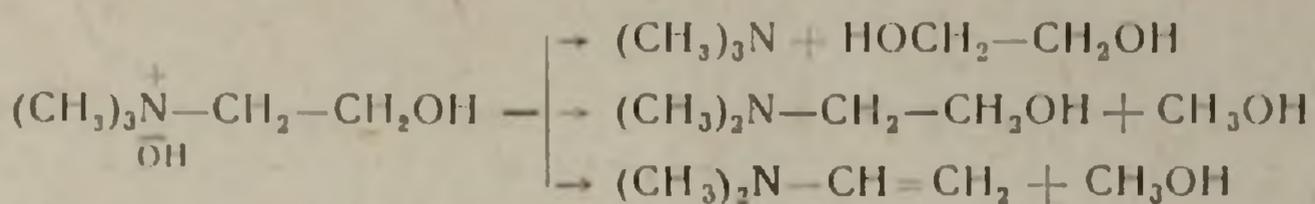
Эти результаты, на наш взгляд, вносили ясность в имеющиеся противоречивые литературные данные по расщеплению холина — соединения, содержащего в β-положении вместо хлора гидроксильную группу.

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

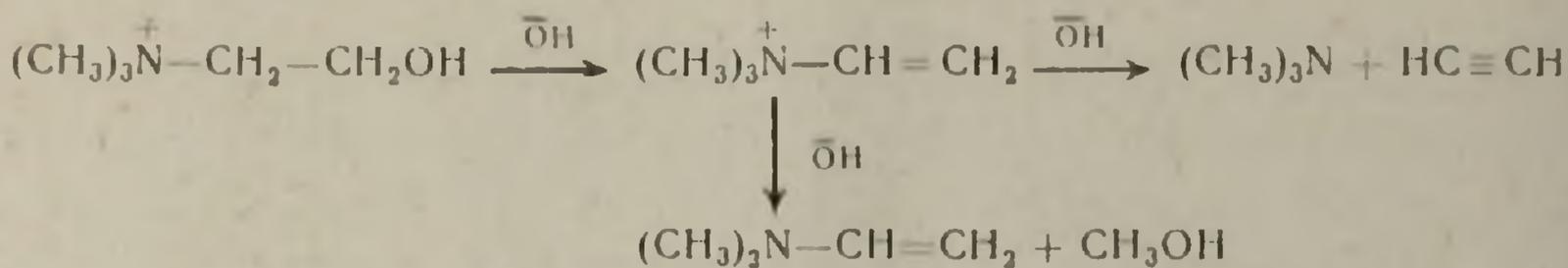
Позднее Нотнагель (3) подтвердил данные Вюртца и помимо того выделил из дестиллата также нейрин.

Последующие исследователи Курт Майер и Генрих Хопф (4) из продуктов расщепления холина выделили: триметиламин, этиленгликоль, полиэтиленгликоль, небольшие количества диметилэтанолamina и диметилвиниламина. Однако, в дестиллате им не удалось установить образования ни холина, ни нейрина. Не увенчалась успехом и попытка получения нейрина путем продолжительного взаимодействия

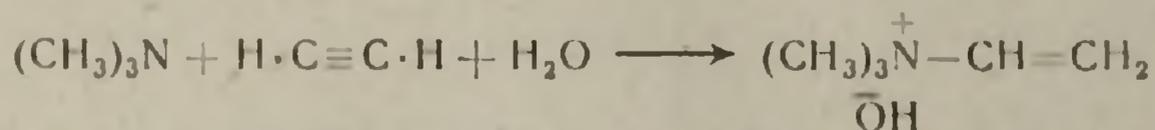
в запаянной трубке смеси триметиламина и окиси этилена. На основании этого Майер и Хопф сочли „образование нейрина из продуктов расщепления холина крайне невозможным“ и для расщепления холина допускали следующие три направления, причем основным считали первое направление:



Сопоставление полученных нами результатов по расщеплению нейрина (1) с данными по образованию небольших количеств диметилвиниламина при расщеплении холина (1) подсказало нам мысль о возможности расщепления холина через стадию дегидратации в нейрин. В случае справедливости такого предположения к числу неаминных продуктов реакции должен был прибавиться ацетилен:

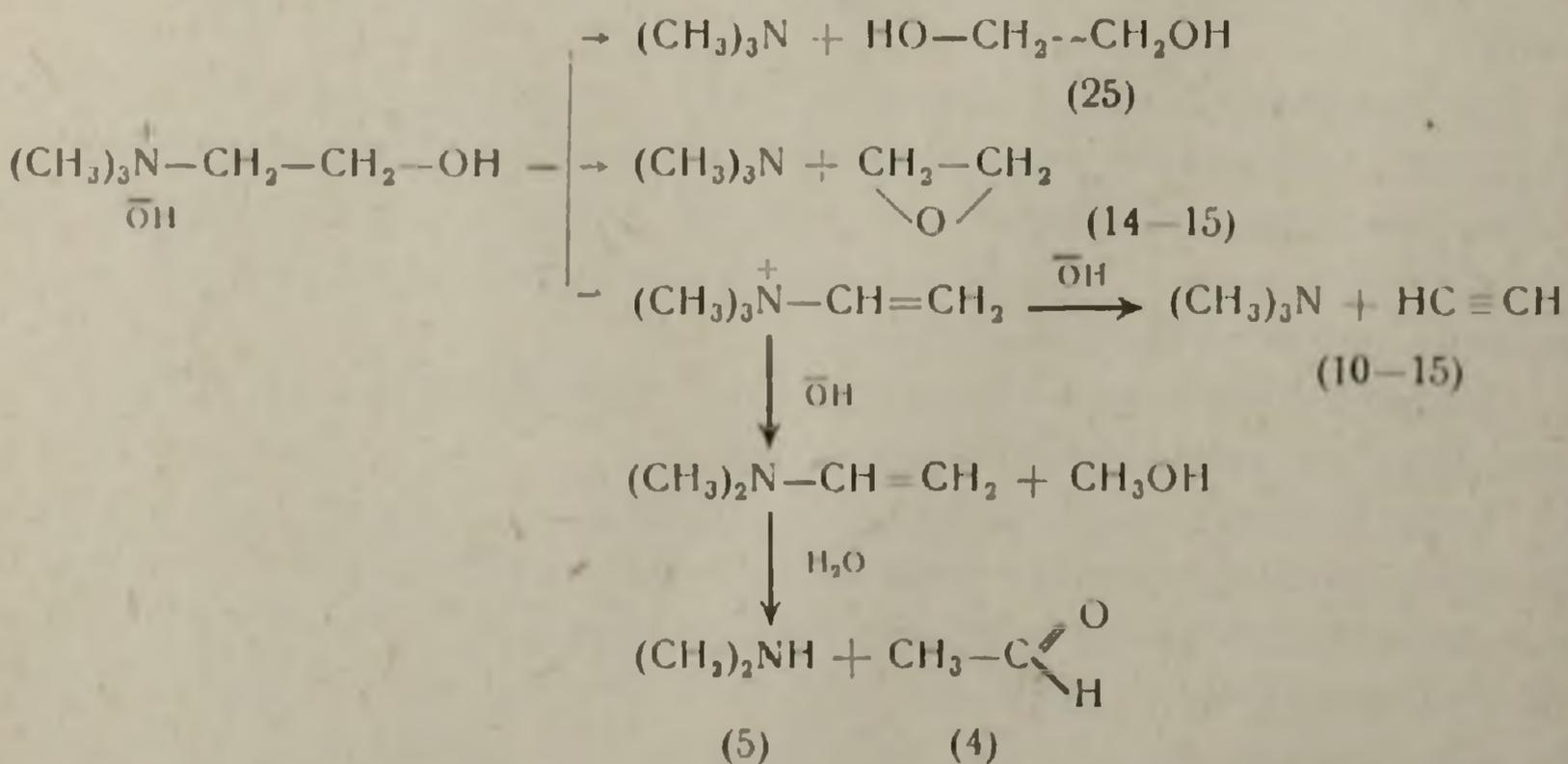


и наблюдаемое Нотнагелем образование нейрина из продуктов расщепления холина стало бы из факта „крайне невозможного“ (1) вполне возможным.



И действительно, в результате расщепления холина, а также щелочного расщепления хлористого холина, наряду с другими неаминными продуктами был выделен ацетилен.

Полученные нами данные представлены в нижеприведенной схеме, отражающей с большей полнотой возможные пути расщепления триметил-(β-оксиэтил) аммониевого комплекса под действием гидроксильных ионов:



В скобках указаны выходы в процентах. Общий выход триметиламина 85—90%.

К хлористому холину прибавлялось двукратное молярное количество 40—45% водного раствора едкого кали. Нагревание проводилось на бане 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-динитрофенилгидразинном или титрацией гидроксилламинным методом определялось количество 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 пробе смешения с известным образцом. Для выделения гликоля к реакционному остатку добавлялся этиловый спирт, щелочь нейтрализовалась пропусканием углекислого газа. Затем фильтрованием и отгонкой спирта выделялся гликоль.

В ы ы ы. Установлено, что при расщеплении холина и щелочного расщепления хлористого холина наряду с другими, ранее известными соединениями, образуются также ацетилен и диметилламин. Высказано предположение, что расщепление холина частично (15—20%), протекает через стадию дегидрохлорирования с образованием нейрина.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Ա. Ք. ԲԱՐԱՅԱՆ, Հայկական ՍՍՀ ՊԷ ԳԱ թղթակից-անդամ, Լ. Խ. ՎԱՄՔՈՒՐՅԱՆ և
Է. Հ. ՉՈՒԿԱՋՅԱՆ

Ուսումնասիրություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում. խոլինի ճեղքումը

Տրիմեթիլ- β -բլորէթիլամոնիում քլորիդի ջրահիմնային ճեղքման արդյունքները (1) և խոլինի ճեղքման միացություններում փոքր բանակություններ դիմեթիլիլինիլամինի առկայության փաստը (2), հիմք ծառայեցին ենթադրելու, որ խոլինի ճեղքումը մասամբ բնթանում է զեհիդրատացման փուլով, հանգեցնելով տրիմեթիլամինի և ացետիլենի:

Եվ իրոք, ինչպես խոլինի, այնպես էլ խոլին քլորիդի ջրահիմնային ճեղքման ժամանակ նախկինում հայտնաբերված միացությունների հետ մեկտեղ առաջանում է նաև ացետիլեն:

Ստացված արդյունքները բերված են վերջին սխեմայում: Փակագծերում ելքն է տոկոսներով: Տրիմեթիլամինի բեղհանուր ելքը 85—90% է:

Այսպիսով ապացուցված կարելի է համարել, որ խոլինի մոտավորապես 15—20% նախկին ճեղքվելը ենթարկվում է զեհիդրատացիայի՝ առաջացնելով նեյրին:

Վերջինի ճեղքումը իմնականում հանգեցնում է տրիմեթիլամինի և ալիմինի և մի
մի փոքր մասով դիմեթիլմինիամինի ու նրա իդրուլիդի արդյունք հանդիսացող դիմեթիլամինի
ու քսացախալոգեհիդրի

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Վ Ա Ն Ո Ւ Ք Յ Ո Ւ Ն

¹ А. Т. Бабиян, Л. Х. Гамбурян, Э. О. Чухаджян и Э. С. Аманян, ДАН
АрмССР, XXXV, № 5, 209 (1962). ² Н. А. Вюрц, Ann. Spl., 6, 200 (1868). ³ Г. Нотк
дель, Abt., 232, 8 (1894). ⁴ К. Н. Майер, Г. Холфф, В., 54, 2274 (1921).