

Дегидратация циклогексанола на природных цеолитах Закавказья

Месторождение	Т-ра реакции, °С	Степень конверсии, %	Углеводородный состав катализата, масс. %		
			циклогексен	1-метилциклопентен	3-метилциклопентен
Новый Кохб	250	76,6	97,4	2,3	0,3
	300	83,0	96,6	2,4	1,0
	350	87,2	93,6	4,7	1,7
	400	87,2	84,3	12,0	3,7
	450	92,6	68,7	23,2	8,1
Ай-Даг	250	73,0	98,4	1,2	0,4
	300	80,0	97,6	1,8	0,6
	350	100,0	91,1	6,9	2,0
	400	100,0	65,2	26,3	8,5
	450	100,0	40,0	43,4	16,6
Хекордзула	250	81,0	96,8	2,7	0,5
	300	87,2	96,2	3,1	0,7
	350	89,4	82,2	13,5	4,3
	400	89,4	67,3	24,7	8,0
	450	93,6	54,2	31,1	14,6

При высоких температурах (400—450°) наряду с увеличением степени изомеризации циклогексена в метилциклопентены наблюдается образование метилциклопентана вследствие перераспределения водорода и кокса на катализаторах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Н. Костандян, С. Г. Бабян, А. А. Мамедов, В. К. Халилзаде, А. Т. Худиев, М. Р. Мусаев, Арм. хим., 34, 72 (1981).

Армянский химический журнал, т. 38, № 9, стр. 596—599 (1985 г.)

УДК 543.42 : 541.49 : 541.124

О КОМПЛЕКСАХ И ПРОДУКТАХ РЕАКЦИИ
ЙОДА С ТРИЭТИЛАМИНОМ

Ш. А. МАРКАРЯН и Л. А. СААКЯН

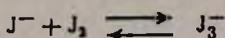
Ереванский государственный университет

Поступило 31 X 1984

Образование молекулярного комплекса с переносом заряда между йодом и триэтиламиноом состава 1 : 1 твердо установлено в результате исследований электронных спектров разбавленных растворов (10^{-4} — 10^{-5} моль/л) в *n*-гептане [1]. Известно также, что при больших концентрациях йода и триэтиламина (избыток) образуется гидроидид триэтиламина $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HI}$, что свидетельствует о превращении комплекса с выде-

лением HJ . Наличие $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HJ}$ обуславливает разброс величин дипольного момента комплекса. Завышенное значение дипольного момента для смеси триэтиламина и йода в полярном растворителе диоксане (11—12Д) [2] относится не к молекулярному комплексу, а к гидройодиду триэтиламина [3, 4]. Более точные значения дипольного момента комплекса получаются при измерении в неполярных растворителях (гептан, циклогексан), где устойчивость комплекса больше (несколько минут). Эти величины (5—6Д) близки к значениям, полученным для более устойчивых комплексов йода с другими аминами [3, 4].

Осаждение гидройодида триэтиламина происходит и из полярных растворителей при больших концентрациях реагентов [3, 4]. Таким образом, образование гидройодида триэтиламина в результате распада молекулярного комплекса является доказанным фактом. В избытке йода в растворе может иметь место равновесие [5]



или, согласно [3], превращение гидройодида триэтиламина в гидротрийодид. Однако следует отметить, что в этом случае ($C_{\text{J}_2}/C_{\text{ТЭА}} \geq 1$) образуется также густой, темно-коричневый маслянистый осадок [3], идентификация которого не была проведена.

Протекание реакции между йодом и триэтиламином и образование вышеназванных вторичных продуктов могут являться причиной неправильной интерпретации результатов, полученных при исследовании комплексообразования триэтиламина с йодом. Поэтому необходимо учесть то обстоятельство, что измеренные физико-химические и особенно спектральные характеристики могут быть обусловлены вторичными продуктами, а не лабильным комплексом триэтиламин-йод. Например, в работе [5] квартет при 3,33 м. д. и триплет при 1,50 м. д., наблюдаемые в ЯМР- ^1H спектре эквимолярной смеси триэтиламина с йодом в хлороформе (снятом при 25°), приписаны CH_2 и CH_3 группам триэтиламина в комплексах триэтиламин-йод. Между тем, именно в этих областях находятся сигналы CH_2 и CH_3 групп соли $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HJ}$, растворенной в хлороформе.

Темно-бурый студнеобразный осадок, образующийся в системе триэтиламин—йод, нами изучен с помощью метода ЭПР, ИК и электронных спектров. В спектрах ЭПР осадка был обнаружен синглетный сигнал со значением g -фактора, близким к g -фактору свободного электрона, и шириной линии 12 Э. В ИК спектрах осадка, помимо поглощения в области 2700—2800 см^{-1} , обусловленного присутствием ионов Et_3NH^+ , имеется поглощение при 1580—1640 см^{-1} . Электронные спектры очищенного от солей осадка, растворенного в метаноле и диоксане, характеризуются полосами поглощения при 295 и 360 нм.

Полученные результаты могут свидетельствовать о наличии полимерного продукта с системой π -электронного сопряжения, обладающего парамагнитными свойствами.

Ранее нами было показано, что подобные полимеры образуются в результате превращений диэтилвиниламина, который получается как

первичный продукт в реакциях триэтиламина с различными окислителями [6].

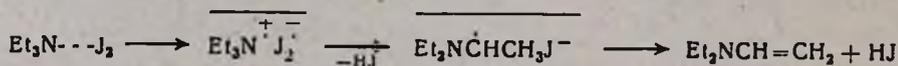
Способность диэтилвиниламина и других енаминов к самоконденсации с образованием ди-, три- и полиенаминов была рассмотрена в работах [7, 8]. Образование полимерных продуктов в системе триэтиламин-йод протекает более эффективно, когда соотношение $C_{ТЭА}/C_{J_2} \ll 1$, т. к. в случае, когда амин в избытке, происходит связывание кислоты, что приводит к преимущественному образованию гидроиода триэтиламина.

По видимому, в указанных условиях в системе триэтиламин-йод также образуются олигомерные полиенамины. Такие олигомеры при взаимодействии с водой подвергаются частичному гидролизу с образованием ненасыщенных кетонов [8]. Появляющаяся при этом в ИК спектрах интенсивная полоса при 1610 см^{-1} говорит о сопряжении $C=C$ и $C=O$ связей. Наряду с изменением в ИК спектрах в ЭПР спектре ширина линии синглетного сигнала уменьшается до 7,5. Сужение линии обусловлено уменьшением степени делокализации π -электронов за счет включения карбонильных групп в полимерную цепь, а также удалением солей, присутствие которых в смеси укорачивало время релаксации. Из вышесказанного следует, что невозможно строго судить об определенном составе или строении полимера. В частности, относительное количество $C=C$ и $C=O$ групп зависит от природы растворителя и присутствия



влаги.

В работе [5] обнаруженные в электронных спектрах эквимольной смеси триэтиламина и йода в хлороформе полосы поглощения при 290 и 360 нм отнесены к ионам J_3^- . Однако, как следует из полученных нами результатов, эти поглощения не могут быть однозначным критерием идентификации осадка в качестве соли $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HJ}$, как это было сделано в работе [9]. Относительно механизма реакции можно предположить, что при распаде комплекса $\text{Et}_3\text{N} \cdots \text{J}_2$ происходит перенос электрона от атома азота амина к молекуле йода с последующим образованием радикальных пар по аналогии с реакциями триэтиламина с галогеноалканами [10], хотя и в данном случае не удалось обнаружить эффекты ХПЯ.



Реакции триэтиламина с йодом и бромом [11] выявляют возможность окисления аминов галогенами.

Экспериментальная часть

Реакционная смесь триэтиламина и йода была приготовлена в диоксане при комнатной температуре. Для получения достаточного количества продуктов были взяты сравнительно большие количества реагентов (от 10^{-2} до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Соотношение концентраций ТЭА и йода варьировалось от 10 : 1 до 1 : 10. Темно-бурую вязкую массу для очистки от солей обрабатывали водным раствором бикарбоната натрия. Спек-

тры ЭПР измерены на спектрометре «Varian E-4», ИК спектры—на приборе UR-20 в виде пленок, осажденных из свежеприготовленных растворов полимера в хлороформе. Электронные спектры разбавленных в диоксане и метаноле растворов осадков записаны на спектрофотометре «Specord UV-Vis» (1-сантиметровые кварцевые кюветы).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Nagakura, J. Am. Chem. Soc., 80, 520 (1958).
2. K. Toyoda, W. B. Person, J. Am. Chem. Soc., 88, 1629 (1966).
3. P. Boule, J. Am. Chem. Soc., 90, 517 (1968).
4. A. Funasatu, K. Toyoda, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 279 (1970).
5. H. Handel, P. Labbe, L. G. Raymond, J. L. Pierre, J. Chem. Phys. et phys. chim. biol., 73, 421 (1981).
6. Ш. А. Маркарян, ЖОрХ, 18, 252 (1982); Арм. хим. ж., 35, 281 (1982).
7. G. Optiz, H. Hildenberger, Lieb. Ann., 649, 26 (1961).
8. P. W. Hickmott, B. J. Hopkins, C. T. Yoxall, J. Chem. Soc., 1971B, 205.
9. Т. Ф. Ахунов, Ф. А. Фаткуллина, Р. А. Караханов, Д. Л. Рахманкулов, ЖОХ, 53, 717 (1983).
- 10 Ш. А. Маркарян, ЖОрХ, 19, 1553 (1983); Арм. хим. ж., 37, 51 (1984).
10. G. Bellucci, G. Berti, R. Bianchini, L. Orsini, Tetrah. Lett., 1982, 3635.

Армянский химический журнал, т. 38, № 9, стр. 599—600 (1985 г.)

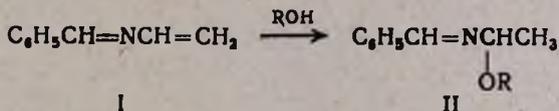
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.233.3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-ФЕНИЛ-2-АЗА-1,3-БУТАДИЕНА СО СПИРТАМИ

Известно, что 2-аза-1,3-диены вступают в реакцию Дильса-Альдера в качестве диеновых фрагментов [1, 2]. Их взаимодействие с нуклеофилами почти не изучено.

Нами установлено, что 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиен [1] реагирует со спиртами при кипячении с образованием продуктов присоединения по С=С связи—1-фенил-3-алкокси-2-аза-1-бутенов [11]. Имивная двойная связь не принимает участия в реакции.



а) R=CH₃, б) R=C₂H₅

Строение полученных соединений установлено с помощью данных ИК и ПМР спектров.

4 г (0,031 моля) I нагревают с 4,8 г (0,15 моля) метилового спирта при кипении. Спирт отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,2 г (63%) 1-фенил-3-метокси-2-аза-1-бутена (IIa), т. кип. 74°/2 мм, n_D^{20} 1,5286. Найдено %: С 73,18; Н 8,02; N 8,95. C₁₀H₁₃NO. Вычис.