

ЛИТЕРАТУРА

1. Машковский М. Д. — Лекарственные средства. М., Медицина, 1986, ч. 1, с. 292.
2. Авакян О. М. — Фармакологическая регуляция функции адренорецепторов. М., Медицина, 1988, с. 144.
3. Settimo A. D., Ferrari P. L., Mori C., Primofiore G. — *Il Farmaco*—Ed. sc., 1986, v. 41, № 11, p. 827.
4. Negwer M. — *Organic-chemical drugs and their synonyms*, Berlin, Akad. Verlag, 1967, v. 1, p. 614.
5. Paronikyan E. G., Sirahanian S. N., Noravani A. S. — Abstracts Fifth Fechem Conference on Heterocycles in bioorganic chemistry, Echine Castle, 1988, p. 18.

Армянский химический журнал, т. 43, № 8, стр. 523—525 (1990 г.)

УДК 547.53+547.539+547.571

АЛКИЛИРОВАНИЕ И БЕНЗИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и А. А. ДЖАНИНЯН

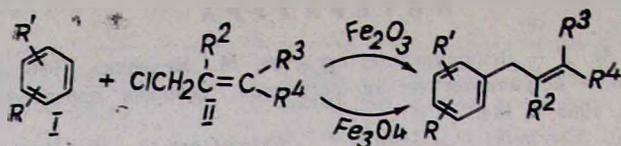
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 III 1990

Исследовано алкилирование ароматических углеводородов некоторыми алильными и бензильными хлоридами в присутствии оксида железа и окалин—оксидов железа (II, III). Реакция идет в мягких условиях (75—100°, 60—180 мин перемешивания) и приводит к моноалкилированным продуктам с выходами 38—82%.

Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

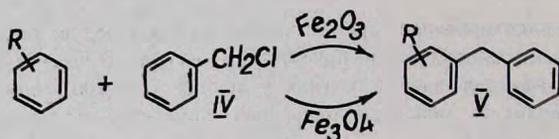
Алкилирование ароматических углеводородов является одним из важных путей их функционализации [1, 2]. Круг катализаторов, применяемых для этой реакции, довольно широк, но чаще всего применяются безводные хлориды алюминия, железа и т. д. [1, 2]. Однако в последние годы появился ряд сообщений, в которых с успехом используются кристаллогидраты хлорного железа [3, 4] и даже водные растворы этой соли. Известны и примеры алкилирования, в которых в качестве катализатора были использованы не хлориды, а сульфаты железа (II и III). Интересно отметить, что в случае FeSO_4 выход продуктов алкилирования составляет 82,5, а в случае $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ —всего 9% [5]. Поэтому, продолжая исследования по алкилированию ароматических углеводородов, мы в качестве катализаторов испробовали оксид железа (III) и окалин [оксиды железа (II, III)]. Выяснилось, что оксид железа (III) и окалина (Fe_3O_4) катализируют эту реакцию. Так, 1,3-дихлор-2-бутен при взаимодействии с ароматическими углеводородами в присутствии оксида железа (III) образует продукты алкилирования с выходами 70—75, а в случае окалин—71—78%. Реакция идет при 75—78° и времени контакта 1—2 ч.



- Ia. $R = H$, $R^1 = H$; б. $R = H$, $R^1 = CH_3$; в. $R = H$, $R^1 = OCH_3$; г. $R = CH_3$, $R^1 = m-CH_3$.
 IIa. $R^2 = H$, $R^3 = Cl$, $R^4 = CH_3$; б. $R^2 = CH_3$, $R^3, R^4 = Cl$.
 IIIa. $R, R^1, R^2 = H$, $R^3 = Cl$, $R^4 = CH_3$; б. $R, R^2 = H$, $R^3 = Cl$, $R^4 = CH_3$, $R^5 = Cl$;
 в. $R, R^2 = H$, $R^3 = OCH_3$, $R^4 = Cl$, $R^5 = CH_3$; г. $R, R^3 = H$, $R^2 = CH_3$, $R^4, R^5 = Cl$;
 д. $R = H$, $R^1, R^2 = CH_3$, $R^3, R^4 = Cl$; е. $R, R^1, R^2 = CH_3$, $R^3, R^4 = Cl$;
 ж. $R = H$, $R^1 = OCH_3$, $R^2 = CH_3$, $R^3, R^4 = Cl$.

Под влиянием указанных катализаторов ароматические углеводороды легко алкилируются также 1,1,3-трихлор-2-метил-1-пропеном при 78—100° и продолжительности опыта 2—4 ч. Выходы 62—66% при использовании оксида железа и 60—70% в случае окалина.

Удовлетворительные выходы продуктов алкилирования получают и при взаимодействии ароматических соединений с хлористым бензолом. Так, при 75—80° и времени контакта 1—2 ч оксид железа (III) образует бензилированные продукты с выходами 38—79, а окалина—71—75%.



- а. $R = H$, б. $R = CH_3$; в. $R = OCH_3$.

Как и следовало ожидать, независимо от типа использованного катализатора соотношение *o*- и *n*-изомеров продуктов алкилирования не меняется. Оно остается таким, каким бывает в обычных реакциях алкилирования под влиянием кристаллогидрата хлорного железа [4].

Экспериментальная часть

ГЖХ анализы осуществлялись на хроматографе «ЛХМ-80-1», детектор—катарометр, скорость газа-носителя (гелия) 50—60 мл/мин, колонки стальные 2000 × 3 и 3000 × 3 мм, наполненные 15% «Аризон L» и 15% «ПЭГА» на «Chromatон NAW». Температура разделения 130—180°.

Алкилирование ароматических соединений аллил(бензил)хлоридами в присутствии Fe₂O₃ и Fe₃O₄. В колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 0,15 моля ароматического соединения, 0,002 моля Fe₂O₃ (Fe₃O₄) и 0,05 моля аллил(бензил)хлорида. Смесь нагревают при 75—100° в течение 1—4 ч. По окончании реакции смесь выливают в воду, органический слой отделяют и перегонкой выделяют продукты алкилирования. Экспериментальные условия проведения реакции и выходы по-

лученных продуктов алкилирования приведены в таблице. Все полученные соединения идентифицированы (ГЖХ) с известными образцами [4].

Таблица

Выходы и условия получения соединений IIIa ж

Соединение		Fe ₂ O ₃			Fe ₃ O ₄			Выход, %
аромат. соедин.	аллил-хлорид	температура, °С	продолжит., ч	выход, %	температура, °С	продолжит., ч	соотнош. о- и п-изомеров	
Ia	IIa	75—77	2	70	75—77	2	—	72
Iб	IIa	78—80	1	71	78—80	1	1:4	78
Iв	IIa	78—80	1	75	78—80	1	1:4	71
Ia	IIб	—	—	—	78—80	4	—	60
Iб	IIб	95—100	2	62	95—100	3	1:1	70
Iг	IIб	90—97	3	66	—	—	—	—
Iв	IIб	90—95	2	65	90—95	2	1:1	72
Ia	IV	75—76	1	38	75—76	2	—	71
Iб	IV	78—80	1	82	78—80	2	1:1	72
Iв	IV	78—80	1	79	78—80	2	1:1	75

ԱՐՈՄԱՏԻՆԻ ԱՄԵԱԶՐԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԲԵՆԶԻԼԱՑՈՒՄԸ ԵՐԿԱԹԻ ՕՔՍԻԳԵՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ա. Ա. ՋԱՆԻՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է արոմատիկ ածխաջրածինների ալկիլացումը և բենզիլացումը մի շարք ալիլ- և բենզիլքլորիդներով երկաթի (III) օքսիդի և րուտենիլ)ամոնիումի քլորային աղերի շերմային քայքայման օրինաչափյուն ընթանում է մեղմ պայմաններում (75—100°, 60—180 րոպե) և բերում է մոնոալկիլացված արգասիքների առաջացման 38—82 % ելքերով:

ALKYLATION AND BENZYLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS IN THE PRESENCE OF IRON OXIDES

A. H. GEVORKIAN, A. S. ARAKELIAN and A. A. JANINIAN

It has been investigated the alkylation and benzylation of aromatic hydrocarbons by the allylic and benzyl chlorides in the presence of the iron (III) oxide and iron oxide-dioxide. The reaction was carried out in the mild conditions (75—100°, 60—180 min) and give monoalkylated products with the yields 38—82%.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Томас Ч. — Безводный хлористый алюминий в органической химии. М. ИЛ, 1949.
2. Preparativny reace v organic chemie/red. M. Hudlického. Praha. 1962. p. 874.
3. Абдурасулева А. Р., Таджимухамедов Х. С., Ахмедов К. Н. — Узб. хим. ж., 1984, № 6, с. 31.
4. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Джанинян А. А., Паносян Г. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 4, с. 215.
5. Алиева М. К., Ахмедов К. Н. — ЖОрХ, 1983, т. 19, № 10, с. 2131.