

**O DERIVÁTOCH FEROCÉNU (II)**  
**DERIVÁTY NA BÁZE DIACETYLFEROCÉNU**  
**METÓDA VYTVARANIA HETEROANULÁRNYCH CYKLOV**

M. FURDÍK, Š. TOMA, J. SUCHÝ, P. ELEČKO

Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského  
 v Bratislave

Oddelenie chémie prírodných látok Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied  
 v Bratislave

Nadväzujúc na predchádzajúcu prácu [1], v ktorej sme skúmali aldolovú kondenzáciu monoacetylferocénu s aromatickými aldehydmi, v prítomnej práci sme študovali priebeh aldolovej kondenzácie diacetylferocénu takisto s aromatickými aldehydmi, resp. vplyv substituentov a ich polohy na benzénovom jadre aldehydickej zložky na túto reakciu.

Predovšetkým nás zaujímala otázka, či po prebehnutí aldolovej kondenzácie medzi molekulou aldehydu a jednou z acetylových skupín viazaných na ferocénovom jadre a po odštiepení molekuly vody nastane ďalšia kondenzácia medzi druhou acetylovou skupinou a ďalšou molekulou aldehydu alebo či po prebehnutí uvedenej aldolovej kondenzácie s jednou z acetylových skupín a s aldehydom druhá acetylová skupina nevyvolá intramolekulovú cyklizáciu Michaelovou adíciou na dvojitú väzbu, vytvorenú aldolovou kondenzáciou prvej acetylovej skupiny (po odštiepení vody).

Pri aldolovej kondenzácii diacetylferocénu s aromatickými aldehydmi prihádzal by teda do úvahy vznik troch typov zlúčenín: *A*, *B*, resp. *C*, odhliadnuc od typu vzniknutého menej pravdepodobnou intermolekulovou Michaelovou adíciou v ďalšom stupni po prebehnutí kondenzácie (schéma 1).

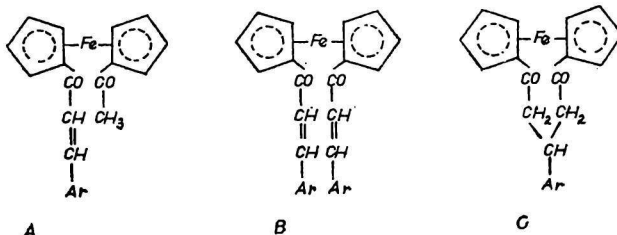


Schéma 1

Použitím niektorých substituovaných aromatických aldehydov chceli sme si ozrejmiť predovšetkým vplyv substituentov a ich polohy na mieru polarizácie dvojitej väzby, vytvorenej aldolovou kondenzáciou s prvou acetylovou skupinou na ferocénovom jadre, a v spojitosti s tým vplyv na náklonnosť vzniknutého nenasýteného ketónu k uvedenej intramolekulovej Michaelovej adícii s druhou acetylovou skupinou. Najmä pri substituentoch odčerpávajúcich

elektróny šlo o to, do akej miery paralyzujú polarizačný účinok karbonylovej skupiny nachádzajúcej sa v susedstve spomenutej dvojitej väzby.

Východiskovú zlúčeninu, t. j. diacetylferocén sme pripravili Friedel—Craftsovou reakciou acetylchloridu s ferocénom za katalýzy bezvodým chloridom hlinitým v sírouhlíku [2].

Pri aldolovej kondenzácii diacetylferocénu s radom aromatických aldehydov sme postupovali jednotným spôsobom. Reakciu sme vykonali v prostredí metylalkoholu, v ktorom boli obidve reakčné zložky rozpustené v pomere 1 mól ferocénu na 2 móly príslušného aldehydu, a k reakčnej zmesi sme pri teplote 40—50 °C za miešania pozvoľna pridávali zvolené množstvo zriedeného vodného roztoku líhu sodného. Reakčná doba bola vo všetkých prípadoch rovnaká. Kondenzáciu sme uskutočnili s týmito aldehydmi: benzaldehyd, piperonal, *o*-chlórbenzaldehyd, *o*-, *m*- a *p*-nitrobenzaldehydy a fural. Vo všetkých prípadoch, okrem kondenzácie s *o*-nitrobenzaldehydom, zrazenina produktu sa začala vylučovať už v priebehu reakcie a po skončení reakcie a ochladení reakčnej zmesi na laboratórnu teplotu sa vyzrážala prevažná časť produktu, ba dokonca pri *p*-nitrobenzaldehyde už na začiatku reakcie pri pridávaní zriedeného roztoku líhu sodného bolo pozorovať vylučovanie zrazeniny. Pri kondenzácii s *o*-nitrobenzaldehydom sme získali produkt olejovitého charakteru, ktorý sa nám nepodarilo previesť do kryštalického stavu.

Farba produktov kondenzácie diacetylferocénu s benzaldehydom, piperonom, *o*-chlórbenzaldehydom a s furalom naznačovala, že miera konjugácie v syntetizovaných produktoch zoslabla v porovnaní s odpovedajúcimi kondenzátmi monoacetylferocénu, ba dokonca uvedené kondenzáty diacetylferocénu mali výrazne svetlejšie sfarbenie, než má ferocén. Konkrétne: zatiaľ čo kondenzačné produkty acetylferocénu s benzaldehydom a piperonom sú intenzívne červené, odpovedajúce kondenzáty s diacetylferocénom sú svetlo-oranžovožlté; sám východiskový diacetylferocén je sýtočervenooranžový. Už na základe markantnej zmeny farby východiskovej zlúčeniny po prebehnutí reakcie a na základe uvedeného porovnania bolo možné predpokladať, že dvojité etylenická väzba, vzniknutá kondenzáciou na prvej acetylovej skupine, v priebehu reakcie sa nasýtla (neprebehnutie dehydratácie po aldolovej kondenzácii neprichádzalo do úvahy), a to teoreticky buď intramolekulovou Michaelovou adíciou druhej intaktnej acetylovej skupiny, alebo intermolekulovou adíciou acetyl skupiny druhej molekuly diacetylferocénu (schéma 2). V prvom prípade, ako sme predpokladali, vznikol by zaujímavý heteroanulárny cyklus. Pravda, nebolo jasné, či v prípade intermolekulovej adície prebehne aldolová kondenzácia i na druhej acetylovej skupine východiskového diacetylferocénu s nasledujúcou adíciou.

Na základe analytických výsledkov vzoriek produktov a najmä rozboru ich infračervených spektier, o ktorom sa podrobnejšie zmienime nižšie, bolo možné

rozhodnúť v tom zmysle, že pri kondenzácii diacetylferocénu s benzaldehydom, piperonalom, *o*-chlórbenzaldehydom, furalom a sčasti s *m*-nitrobenzaldehydom prebehne intramolekulová Michaelova adícia za vzniku cyklického 1,1'-( $\alpha,\alpha'$ -diketo- $\gamma$ -fenylpentametylén)-ferocénu, resp. jeho derivátov, teda zlúčenín typu *C* (tab. 1).

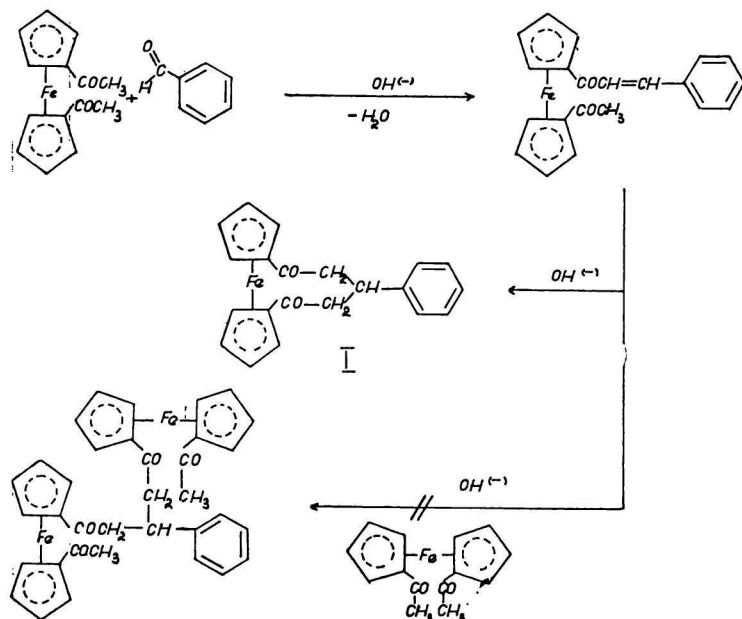
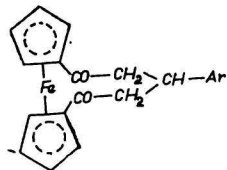


Schéma 2

Polarizácia etylenickej dvojitej väzby susednou karbonylovou skupinou v molekule 1-acetyl-1'-cinamoylferocénu priaznivo ovplyvňuje prebehnutie intramolekulovej Michaelovej adície a metyléndioxyskupina pri kondenzácii s piperonalom svojim  $+M$  efektom k takémuto priebehu ešte viac prispieva (sám  $+M$  efekt metyléndioxyskupiny do určitej miery nepriaznivo ovplyvňuje prvý stupeň aldolovej kondenzácie, avšak v nasledujúcej dehydratácii a adícii si to reakcia „vynahradí“). Naproti tomu  $-I$  efekt chlórového atómu naviazaného v *o*-polohe po zoslabení vlastným  $+M$  efektom nestačí polarizujúci účinok karbonylovej skupiny v susedstve etylenickej dvojitej väzby paralyzovať do takej miery, aby to neumožnilo priaznivý priebeh Michaelovej adície (schéma 3).

Ak máme diskutovať o otázke prípadného prebehnutia intermolekulovej Michaelovej adície diacetylferocénu so zlúčeninami typu *A* a *B*, môžeme predvídať, že takýto priebeh je z hľadiska kinetického i energetického nepravdepodobný vtedy, ak je možnosť k cyklizačnej intramolekulovej adícii,

Tabuľka 1



Látka	Ar	Vzorec	M	B. t. °C (Kofler)	% C	% H	% N	% Cl	% Fe	Vy- ťažok %
					vypočítané zistené	vypočítané zistené	vypočítané zistené	vypočítané zistené	vypočítané zistené	
I		C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Fe	358,23	300	70,41	5,06			15,59	68
					70,16	4,92			15,27	
II		C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> Fe	402,22	295 rozkl.	65,69	4,51			13,88	59
					65,43	4,46			13,63	
III		C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> ClFe	392,68	267—269				9,03		78
								8,81		
IV		C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> Fe	348,19	264—265	65,54	4,63			16,04	67
					65,33	4,50			15,72	
V		C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> NFe	403,23	290 rozkl.	62,55	4,25	3,47		13,85	10
					62,36	4,02	3,75		13,56	

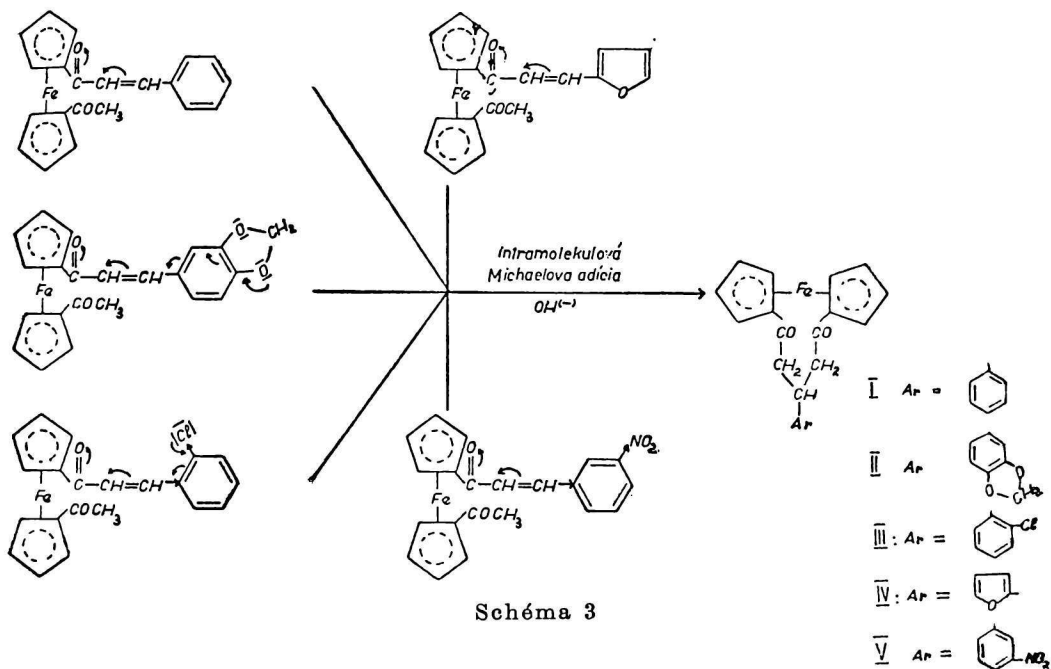


Schéma 3

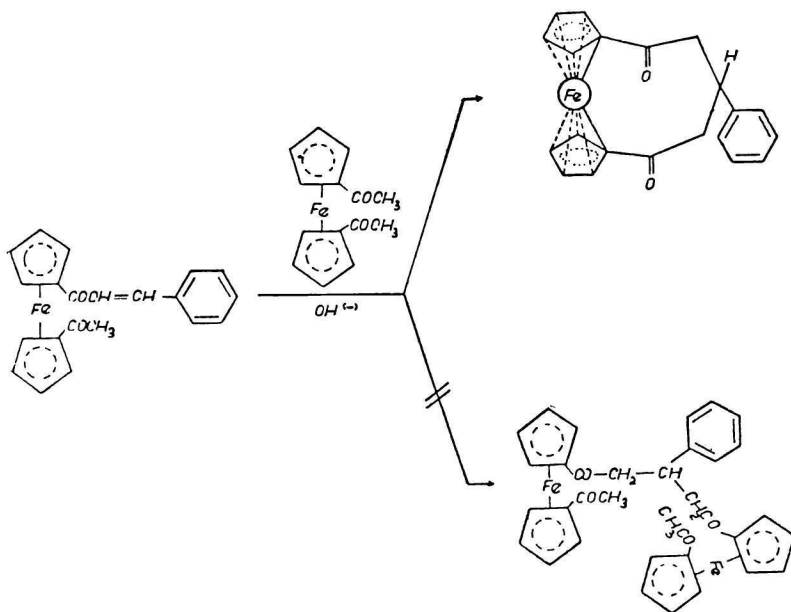


Schéma 4

konkrétne pri medzistupňove vzniknutom 1-acetyl-1'-cinamoylferrocéne, resp. jeho deriváte (reakcia prebehne vždy v smere energeticky a kineticky výhodnejšom), ktorý sa môže takto cyklizovať na osemčlenný kruh (atóm železa sa počíta ako jeden člen kruhu v symbolicky znázornenej väzbe s cyklopentadienylovými kruhmi) (schéma 4).

Kondenzáciou diacetylferrocénu s nitrobenzaldehydmi sme sledovali okolnosť, do akej miery môže ovplyvniť prítomnosť nitroskupiny intramolekulovú Michaelovu adíciu. Podobne ako pri kondenzačných produktoch diacetylferrocénu s benzaldehydom, piperonalom, *o*-chlórbenzaldehydom a s furalom i v tomto prípade farba produktov orientačne naznačovala priebeh reakcie. Pravda, v inom zmysle, pretože farba kondenzátov svedčila o tom, že sa konjugácia molekuly (pravdepodobne za zachovania etylenickej dvojitej väzby, vzniknutej kondenzáciou) podstatne zväčšila oproti východiskovému diacetylferrocénu; produkty kondenzácie diacetylferrocénu s *o*-, *m*- a *p*-nitrobenzaldehydmi boli totiž tmavohnedočervené s nádychom do fialova, zatiaľ čo kondenzáty diacetylferrocénu napríklad s benzaldehydom a s piperonalom, ako sme sa už zmienili, boli svetlooranžovožlté, čiže svetlejšie, ako bol diacetylferrocén.

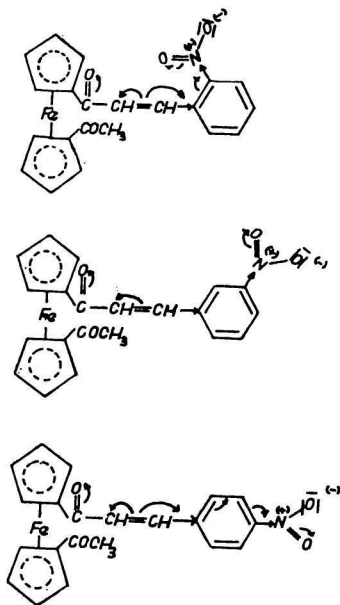


Schéma 5

Náš dohad plne potvrdila elementárna analýza vzoriek a rozbor infračervených spektier pripravených zlúčenín, o čom sa podrobnejšie zmienime nižšie. Zrejme nitroskupina vo všetkých troch polohách (*o*-, *m*- a *p*-) svojím —I efektom

a —M efektom stačila paralyzovať vplyv karbonylovej skupiny na susednú etylenickú dvojitú väzbu (s parciálnou výnimkou pri *m*-nitrobenzaldehyde, o ktorom sa zmiňujeme nižšie), takže nedošlo k dostačujúcej polarizácii tejto dvojitej väzby, aby mohla intramolekulová Michaelova adícia prebehnúť tak, ako sme to videli napríklad pri kondenzácii s benzaldehydom (schéma 5).

Vznikli tu látky so zachovanou etylenickou dvojitou väzbou a s intaktnou druhou acetylovou skupinou, teda zlúčeniny typu A (schéma 6).

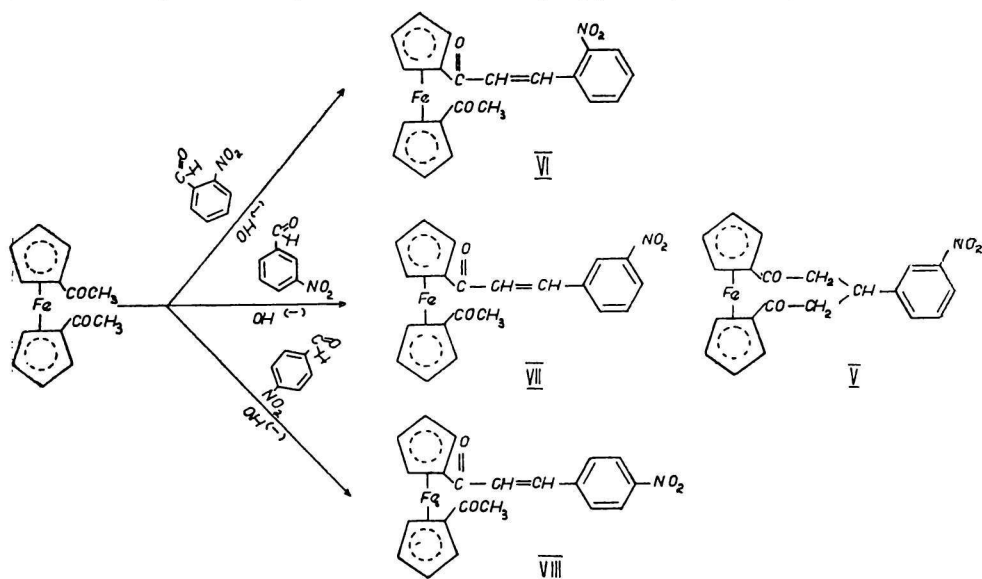


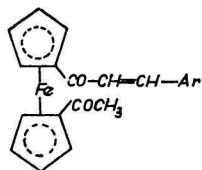
Schéma 6

Pri kondenzácii s *m*-nitrobenzaldehydom sa predsa len prejavil do určitej miery slabší elektróny odťahujúci efekt nitroskupiny z *m*-polohy v dôsledku odpadnutia —M efektu, pretože popri hlavnom produkte typu A (látka VII) vzniklo malé množstvo aj intramolekulove cyklizovaného produktu typu C (látka V). Kondenzát s *o*-nitrobenzaldehydom sa nám nepodarilo i po prečistení na chromatografickom stĺpci previesť z tmavohnedočervenej olejovitej konzistencie do kryštalického stavu (tab. 2).

Keďže štúdium infračervených spektier zlúčenín pripravených v tejto práci malo potvrdiť náš dohad o možnosti intramolekulovej Michaelovej adície pri príslušných kondenzátoch a vznik heteroanulárnych zlúčenín typu C, venovali sme mu patričnú pozornosť, ako uvedieme ďalej.

Infračervené spektrum diacetylferocénu (graf 2) je podobné spektru monoacetylferocénu [1]: absorpčný pás karbonylovej skupiny leží zhodne pri  $1665\text{ cm}^{-1}$  a v spektre sa takisto vyskytuje absorpčný pás pri  $830\text{ cm}^{-1}$ ; naproti tomu pásy  $1010\text{ cm}^{-1}$  a  $1110\text{ cm}^{-1}$  miznú, čo odpovedá biderivátu [3].

Tabuľka 2



Látka	Ar	Vzore	M	B. t. °C (Kofler)	% N	% Fe	Výťažok %
					vypočítané	vypočítané	
					zistené	zistené	
VI		C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> NFe	403,23	olej	3,47	13,85	93,6
					2,90	14,48	
VII		C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> NFe	403,23	200—202	3,47	13,85	78,6
					3,62	13,64	
VIII		C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> NFe	403,23	265 rozkl.	3,47	13,85	97,4
					3,80	13,55	



Diacetylferocén v porovnaní s monoacetylferocénom nemá podstatnejšie predĺžený konjugovaný systém, preto maximum absorpcie vo viditeľnej oblasti má približne rovnakú polohu, t. j. 460 m $\mu$  (graf 1: monoacetylderivát, krivka 1, diacetylderivát, krivka 2).

Spektrá vo viditeľnej oblasti produktov kondenzácie diacetylferocénu s benzaldehydom, piperonalom, *o*-chlórbenzaldehydom, furalom a sčasti s *m*-nitrobenzaldehydom (látky I—V) ukazujú, že maximá absorpcie týchto látok sú približne pri rovnakej vlnovej dĺžke ako maximá absorpcie diacetylferocénu (graf 1, krivka 3—6) a že teda konjugovaný systém nie je v porovnaní s diacetylferocénom predĺžený (maximá sú skôr pri vlnových dĺžkach niečo kratších).

Štúdium infračervených spektier látok I—V (pozri tab. 1 a graf 3—7) potvrdilo, že sa v týchto látkach systém —CO—CH=CH— vôbec nevyskytuje, pretože chýba pásmo dvojitej väzby 1600—1650 cm<sup>-1</sup>. Analytické údaje v súhlase s týmto zistením potvrdzujú, že ide o zlúčeniny typu C, vzniknuté intramolekulovou Michaelovou adíciou.

Infračervené spektrá látok vzniknutých kondenzáciou diacetylferocénu s nitrobenzaldehydmi (látky VII a VIII) (grafy 8 a 9) poukazujú na prítomnosť skupiny —CO—CH=CH— a na vznik zlúčenín typu A s ohľadom na to, že maximum absorpcie väzby  $\begin{matrix} >C=C< \end{matrix}$  leží pri 1610 cm<sup>-1</sup> a —NO<sub>2</sub> skupiny pri 1525 cm<sup>-1</sup>. Ak porovnáme výšky týchto absorpčných pásov s výškou pásu konjugovanej karbonylovej skupiny (1670 cm<sup>-1</sup>), vidíme, že výška pásu konjugovanej karbonylovej skupiny je vyššia, zatiaľ čo pri derivátoch monoacetylferocénu [1] bola výška pásu karbonylovej skupiny nižšia. Z toho možno usúdiť, že ide o deriváty typu A, v ktorých na jednu nitroskupinu a na jednu etylenickú dvojitú väzbu pripadajú dve karbonylové skupiny. Analytické údaje, vzťahujúce sa na tieto zlúčeniny, zhodne potvrdzujú, že sú to deriváty typu A s jednou intaktnou acetylovou skupinou (napríklad kondenzačný produkt diacetylferocénu s *m*-nitrobenzaldehydom typu A (látka VII) má teoretický obsah Fe 13,85 %, analyticky zistený obsah 13,64 %; pre derivát typu B by bol teoretický obsah Fe 10,4 %). Pri kondenzácii diacetylferocénu s *m*-nitrobenzaldehydom vedľajší produkt vznikajúci v malom množstve nemá vo svojom infračervenom spektre charakteristické maximum etylenickej dvojitej väzby a v súhlase s analytickými údajmi možno mu pripísať štruktúru typu C (látka V) (graf 7). Infračervené spektrum kondenzátu s *o*-nitrobenzaldehydom neuvádzame, keďže sa nám nepodarilo previesť ho z olejovitej konzistencie do čistej kryštalickej formy.

Rýchlosť intramolekulovej Michaelovej adície pri príslušných derivátoch (tab. 1) je zrejme značne väčšia než rýchlosť vzniku enónu, pretože v uvedených prípadoch sa nepodarilo produkty so systémom —CO—CH=CH— vôbec

izolovať. Túto skutočnosť potvrdzuje aj okolnosť, že sa nepodarilo látky spomenutého štruktúrneho zoskupenia pripraviť ani acetyláciou (acetylchloridom) kondenzačných produktov acetylferocénu s benzaldehydom a s *o*-chlórbenzaldehydom, keďže v takýchto prípadoch acetylované látky sa v priebehu acetylácie premenili na cyklické látky typu *C*, ktoré majú spektrum zhodné s látkami pripravenými kondenzáciou diacetylferocénu s príslušnými aldehydmi.

Príprava látok typu *C* intramolekulovou Michaelovou adíciou, ako ju uvádzame, predstavuje nový spôsob syntézy heteroanulárnych cyklov na skelete ferocénu. Zo známych metód heteroanulárnej cyklizácie prichádza do úvahy aplikácia intramolekulovej acylácie, ako ju uplatnili K. L. Rinehart a R. I. Curby [4]. Pravda, použitie východiskových  $\omega$ -ferocenylových mastných kyselín  $(C_{10}H_9Fe)-(CH_2)_n-COOH$  v prostredí kyseliny polyfosforečnej alebo anhydridu kyseliny trifluóroctovej je obmedzené, pretože pri  $n = 3$  a  $n = 4$  prebehne homoanulárna cyklizácia a pri  $n = 5$  prevažuje intermolekulová polymerizácia.

Novšie K. Schlögl a H. Seiler [5] prispeli navrhnutou a vyskúšanou acyloínovou cyklizáciou esterov ferocén-bis-mastných kyselín k problematike heteroanulárnej cyklizácie, ktorou možno vytvárať i mnohočlenné heteroanulárne cykly.

Spôsob, ktorý navrhli A. Lüttringhaus a W. Kullick [6] z východiskových  $\alpha,\omega$ -bis-(cyklopentadienyl)-alkánov, nemá praktickú hodnotu pre veľmi nízke výťažky.

### Experimentálna časť syntetická

Analytické a fyzikálne údaje syntetizovaných látok uvádzame v tab. 1 a 2.

#### *1,1'*-( $\alpha,\alpha'$ -Diketo- $\gamma$ -fenylopentametylén)-ferocén (*I*)

Do trojhrdlej 250 ml banky opatrenej miešadlom, spätných chladičom, chlórkalciovým uzáverom a oddeľovacím lievikom dáme 1,4 g (0,005 mólu) diacetylferocénu a 1 g (0,01 mólu) benzaldehydu v 100 ml metylalkoholu. Po vyhriatí zmesi reakčných zložiek na 40—50 °C pridáme za miešania v priebehu jednej hodiny 5 ml 10 % vodného roztoku NaOH. Reakčnú zmes udržiavame za miešania na uvedenej teplote ešte 4 hodiny. Po ochladení ju zneutralizujeme a prefiltrujeme. Na filtri zachytíme zrazeninu surového produktu, ktorú premyjeme vodou a etylalkoholom. Filtrát vákuove odparíme do sucha, pričom získame ešte veľmi malé množstvo látky spolu s NaCl, vzniknutým pri neutralizácii (odstránime ho premytím vodou). Dovedna získame 1,2 g surového produktu, čo predstavuje výťažok 68 % teórie na diacetylferocén.

Trojnásobným prekryštalovaním surového produktu z dioxánu získajú sa svetlo-oranžovožlté kryštáliky, sublimujúce pri 225 °C; b. t. 300 °C (Kofler).

#### Poznámka 1:

Pri syntéze zlúčeniny *I* sme preskúšali rôzne pomery obidvoch reakčných zložiek, v každom prípade sme však dostali rovnaký produkt, t. j. zlúčeninu *I*.

## Poznámka 2:

Acetyláciou cinamoylferocénu [1] acetylchloridom v prostredí  $CS_2$  za katalyzovania bezvodým  $AlCl_3$  sme získali látku identickú s látkou *I* (konverzia asi 20 %, zvyšok nezreagovaný cinamoylferocén), ktorej identita bola potvrdená elementárnou analýzou a infračerveným spektrom.

*1,1'*-[ $\alpha,\alpha'$ -Diketo- $\gamma$ -(3,4-metyléndioxyfenyl)-pentametylén]-ferocén (*II*)

Postup prípravy bol rovnaký ako pri zlúčenine *I*. Použité reakčné zložky: 0,005 mólu diacetylferocénu a 0,01 mólu piperonalu. Výťažok surového produktu bol 59 % teórie na diacetylferocén.

Niekoľkonásobným prekryštalovaním z dioxánu dostaneme jemné svetlooranžovožlté ihličkovité kryštálky, sublimujúce pri 229 °C. Silné uhoľnatenie kryštálikov nastáva pri 295 °C (Kofler).

*1,1'*-[ $\alpha,\alpha'$ -Diketo- $\gamma$ -(*o*-chlórfenyl)-pentametylén]-ferocén (*III*)

Postup prípravy bol rovnaký ako pri zlúčenine *I*. Použité reakčné zložky: 0,005 mólu diacetylferocénu a 0,01 mólu *o*-chlórbenzaldehydu. Už za pridávania NaOH sa vylučuje zrazenina produktu. Výťažok surového produktu je 78 % teórie na diacetylferocén.

Po dvojnásobnom prekryštalovaní z dioxánu získame svetložlté šupinkovité kryštálky, sublimujúce pri 200—300 °C; b. t. 267—269 °C (Kofler).

## Poznámka:

Acetyláciou *o*-chlórcinamoylferocénu [1] acetylchloridom v prostredí  $CCl_4$  za katalyzovania bezvodým  $AlCl_3$  získala sa látka identická s látkou *III* (konverzia asi 15 %), ktorej identita sa potvrdila elementárnou analýzou a infračerveným spektrom.

*1,1'*-[ $\alpha,\alpha'$ -Diketo- $\gamma$ -( $\alpha$ -furyl)-pentametylén]-ferocén (*IV*)

Postup prípravy bol rovnaký ako pri zlúčenine *I*. Použité reakčné zložky: 0,005 mólu diacetylferocénu a 0,01 mólu furalu. Výťažok surového produktu je 67 % teórie na diacetylferocén.

Niekoľkonásobným prekryštalovaním surového produktu z dioxánu, prípadne z benzénu (možno ho prečistiť i chromatograficky na stĺpci  $Al_2O_3$ ) dostaneme žlté kryštálky o b. t. 264—265 °C (Kofler).

*1,1'*-[ $\alpha,\alpha'$ -Diketo- $\gamma$ -(*m*-nitrofenyl)-pentametylén]-ferocén (*V*)

Pozri postup pri príprave zlúčeniny *VII*, kde ako vedľajší produkt vzniká i zlúčenina *V*.

*1-Acetyl-1'*-(*o*-nitrocina moyl)-ferocén (*VI*)

Postup prípravy bol rovnaký ako pri zlúčenine *I*. Použité reakčné zložky: 0,005 mólu diacetylferocénu a 0,01 mólu *o*-nitrobenzaldehydu.

Po skončení reakcie sa z reakčnej zmesi po ochladení a neutralizácii nevytlúči nijaká zrazenina. Metylalkohol a voda sa vákuove oddestilujú, ostáva olejovitý destilačný zvyšok, ktorý i po chromatografickom prečistení na stĺpci  $Al_2O_3$  sa nepodarilo previesť do kryštalického stavu. Výťažok surového olejovitého produktu je 93,6 % teórie na diacetylferocén.

*1-Acetyl-1'*-(*m*-nitrocina moyl)-ferocén (*VII*)

Postup prípravy bol rovnaký ako pri zlúčenine *I*. Použité reakčné zložky: 0,005 mólu diacetylferocénu a 0,01 mólu *m*-nitrobenzaldehydu. Surový produkt vylúčený po ochladení a neutralizácii reakčnej zmesi sa zachytí na filtri. Zrazenina sa za refluxovania rozpustí v dioxáne tak, aby malá časť (asi 1/8—1/10) ostala nerozpustená. Z filtrátu sa získajú tmavočervenohnedé kryštálky surovej zlúčeniny *VII* vo výťažku 78,6 % teórie

na diacetylferocén. Kryštálíky po dvojnásobnom prekryštalovaní z dioxánu majú b. t. 200—202 °C (Kofler).

Zvyšok zachytený na filtri je takisto kryštalický, avšak jeho kryštálíky sa výrazne líšia svojou farbou od hlavného podielu produktu (zlúčenina VII), keďže sú žltej farby (ihličky). Výťažok surového zvyšku je 10 % teórie na diacetylferocén. Žlté ihličky získané po prekryštalovaní z dioxánu sa rozkladali pri 290 °C (Kofler) bez topenia. Elementárna analýza a infračervené spektrum dokazujú, že zachytený vedľajší produkt je cyklická látka typu C, t. j. 1,1'-[ $\alpha,\alpha'$ -diketo- $\gamma$ -(*m*-nitrofenyl)-pentametylén]-ferocén (zlúčenina V).

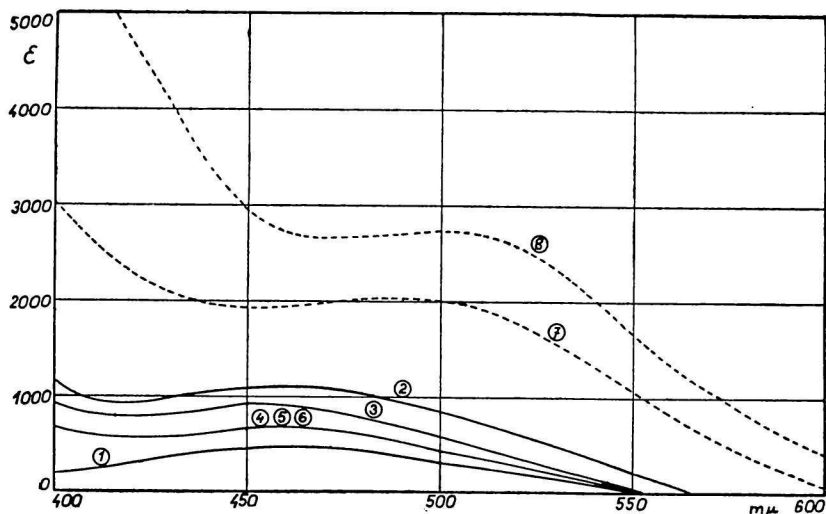
#### 1-Acetyl-1'-(*p*-nitrocina moyl)-ferocén (VIII)

Postup prípravy bol rovnaký ako pri zlúčenine I. Použité reakčné zložky: 0,005 mólu diacetylferocénu a 0,01 mólu *p*-nitrobenzaldehydu. Zrazenina surového produktu sa vylučovala už v priebehu pridávania zriedeného lúhu sodného. Surový produkt získaný po skončení reakcie dosiahol výťažok 97,4 % teórie na diacetylferocén.

Kryštalovať možno z dekalínu alebo z chloroformu, z ktorého sa vyzrážajú tmavočervené ihličkovité kryštálíky s nádychom do fialova. Začínajú sa rozkladať pri 265 °C (Kofler) bez topenia.

#### Experimentálna časť spektrálna

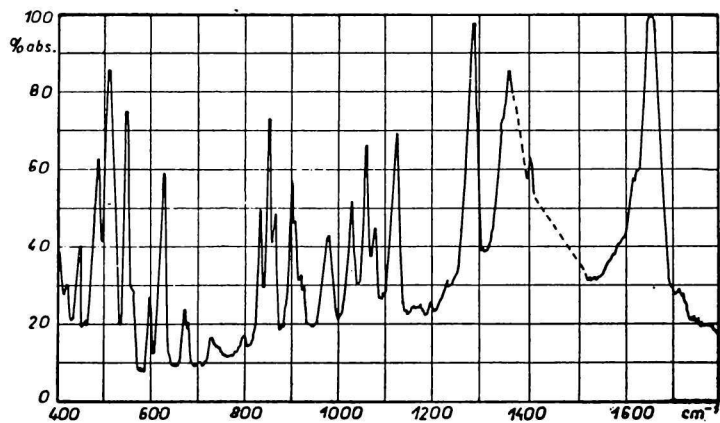
Spektrá syntetizovaných látok vo viditeľnej oblasti 400—600  $\mu$  sa merali na univerzálnom spektrometri Zeiss v etylalkoholických roztokoch o koncentrácii  $5 \cdot 10^{-4}$  mól/l pri látkach: monoacetylferocén, diacetylferocén, zlúčenina VIII; pri ostatných látkach v chloroformovom roztoku o rovnakej uvedenej koncentrácii (graf 1).



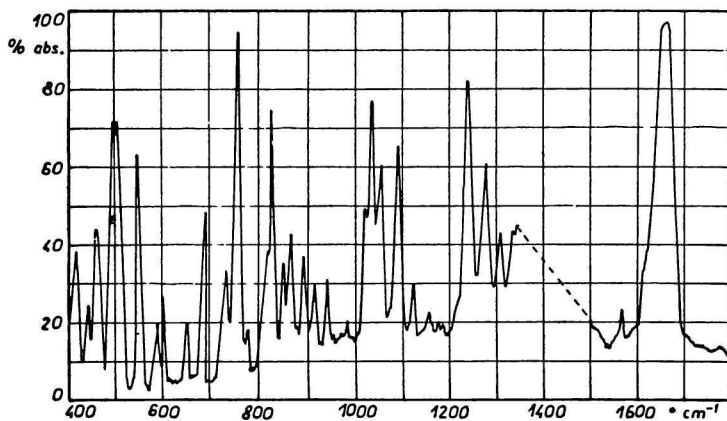
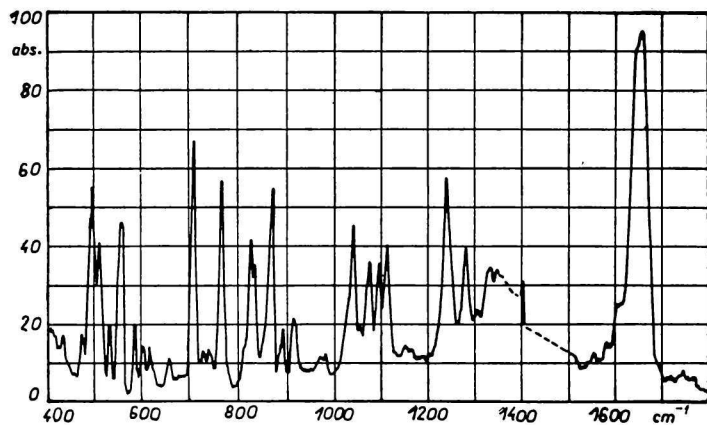
Graf 1. Spektrá vo viditeľnej oblasti.

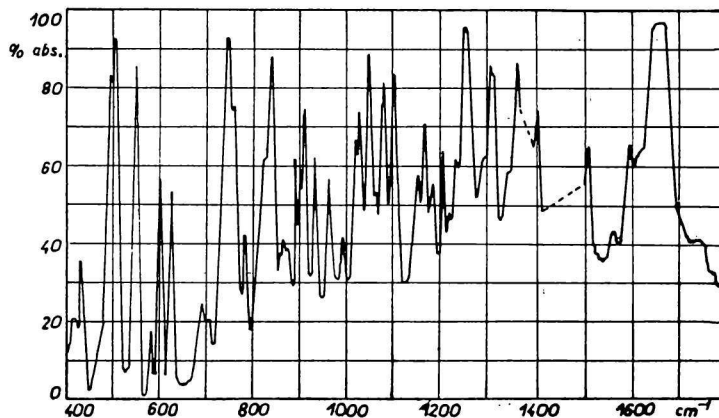
1. acetylferocén, 2. diacetylferocén, 3. 1,1'-[ $\alpha,\alpha'$ -diketo- $\gamma$ -(*o*-chlórfenyl)-pentametylén]-ferocén, 4. 1,1'-[ $\alpha,\alpha'$ -diketo- $\gamma$ -fenylpentametylén]-ferocén, 5. 1,1'-[ $\alpha,\alpha'$ -diketo- $\gamma$ -( $\alpha$ -furyl)-pentametylén]-ferocén, 6. 1,1'-[ $\alpha,\alpha'$ -diketo- $\gamma$ -(*m*-nitrofenyl)-pentametylén]-ferocén, 7. 1-acetyl-1'-(*m*-nitrocina moyl)-ferocén, 8. 1-acetyl-1'-(*p*-nitrocina moyl)-ferocén.

Infračervené spektrá sa merali v olejovej suspenzii na infračervenom spektrometri UR 10 Zeiss (graf 2—9).

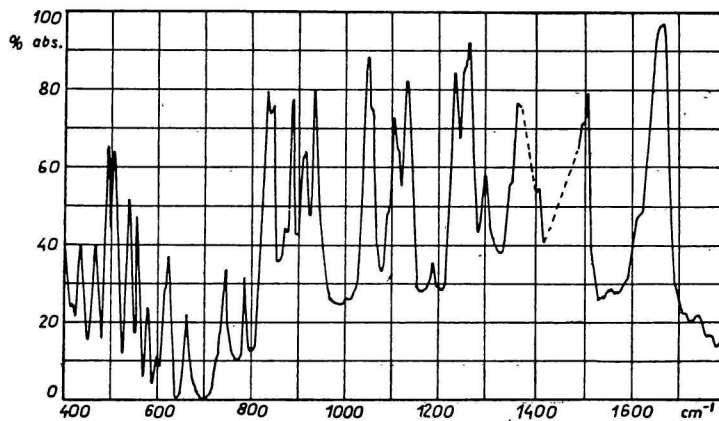


Graf 2. Infračervené spektrum diacetylferocénu.

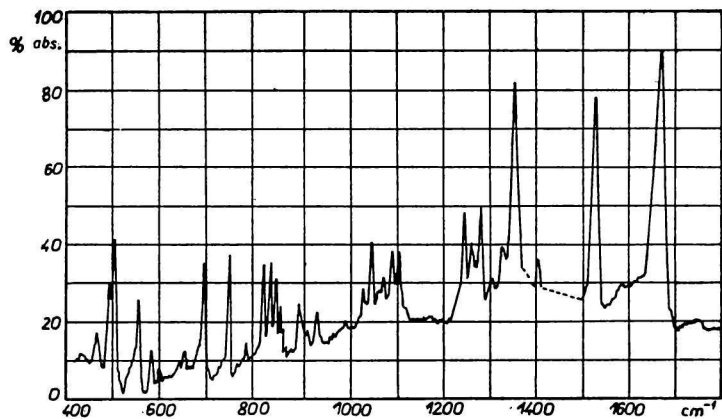
Graf 3. Infračervené spektrum 1,1'-[ $\alpha,\alpha'$ -diketo- $\gamma$ -(*o*-chlórfenyl)-pentametylén]-ferocēnu.Graf 4. Infračervené spektrum 1,1'-( $\alpha,\alpha'$ -diketo- $\gamma$ -fenylpentametylén)-ferocēnu.



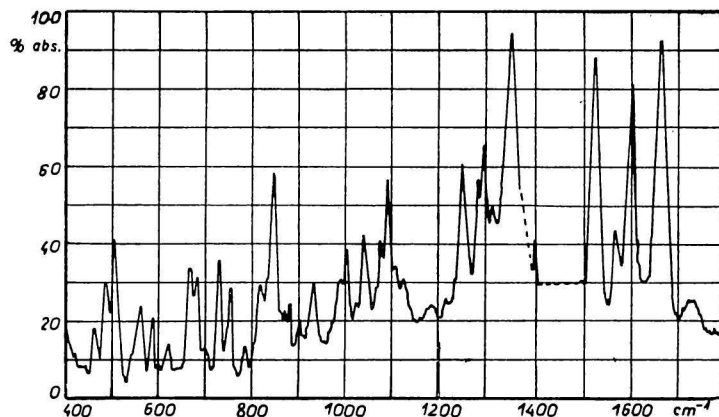
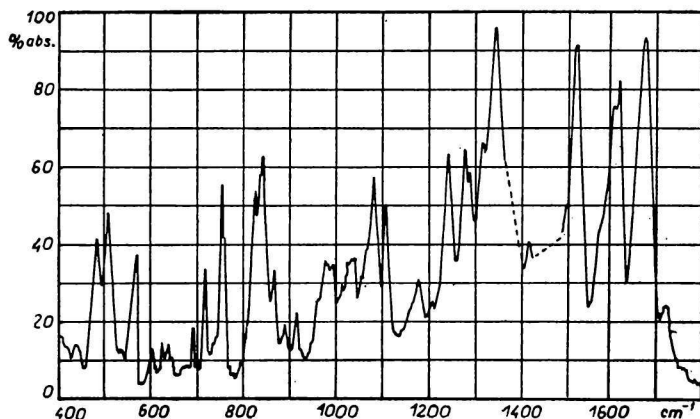
Graf 5. Infračervené spektrum 1,1'-[ $\alpha,\alpha'$ -diketo- $\gamma$ -( $\alpha$ -furyl)-pentametylen]-ferocenu.



Graf 6. Infračervené spektrum 1,1'-[ $\alpha,\alpha'$ -diketo- $\gamma$ -(3,4-metylendioxyfenyl)-pentametylen]-ferocenu.



Graf 7. Infračervené spektrum 1,1'-[ $\alpha,\alpha'$ -diketo- $\gamma$ -(*m*-nitrofenyl)-pentametylen]-ferocenu.

Graf 8. Infračervené spektrum 1-acetyl-1'-(*m*-nitrocina moyl)-ferocénu.Graf 9. Infračervené spektrum 1-acetyl-1'-(*p*-nitrocina moyl)-ferocénu.

Ďakujeme M. Pavlovičovej z laboratória fyzikálnej chémie Oddelenia chémie prírodných látok Chemického ústavu SAV v Bratislave za technickú pomoc.

Ďakujeme inž. C. Peciarovi, inž. K. Linekovi a kolektívu z analytického laboratória Oddelenia chémie prírodných látok Chemického ústavu SAV v Bratislave a J. Krskovi z analytického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za starostlivé vykonanie analýz.

### Súhrn

Študovala sa reakcia diacetylferocénu s aromatickými aldehydmi v prostredí metylalkoholu, katalyzovaná lúhom sodným. Zistilo sa, že pri nastavených reakčných podmienkach v prípade použitia aldehydov: benzaldehydu, piperonalu, *o*-chlórbenzaldehydu, furalu a *m*-nitrobenzaldehydu ako druhej reakčnej zložky prebehne okrem aldolovej kondenzácie na jednej z obidvoch acetylových skupín diacetylferocénu aj intramolekulová Michaelova adícia (s *m*-nitrobenz-

aldehydov len čiastočne) za tvorby heteroanulárneho cyklu (osemčlenného, včítane atómu železa), čiže vzniká 1,1'-( $\alpha,\alpha'$ -diketo- $\gamma$ -fenylpentametylén)-ferocén a jeho deriváty, resp. 1,1'-( $\alpha,\alpha'$ -diketo- $\gamma$ -furylpentametylén)-ferocén. V prípade použitia *o*-, *m*- a *p*-nitrobenzaldehydov, s ohľadom na vplyv —I efektu a —M efektu nitroskupiny, nenastáva uvedená intramolekulová Michaelova adícia, nevzniká heteroanulárny cyklus (okrem *m*-nitroderivátu, pri ktorom v dôsledku slabšieho elektróny priťahujúceho efektu *m*-nitroskupiny nastáva v malej miere i heteroanulárna cyklizácia) a prebieha len aldolová kondenzácia na jednej z acetylových skupín za vzniku zlúčenín typu 1-acetyl-1'-cina-moylferocénu.

Podáva sa výklad o vplyve skupín a substituentov na priebeh reakcie a na základe výsledkov elementárnej analýzy a štúdia infračervených spektier sa dokazuje štruktúra syntetizovaných zlúčenín.

Uvedený syntetický postup na báze intramolekulovej Michaelovej adície predstavuje nový spôsob prípravy heteroanulárne cyklizovaných ferocénových derivátov.

## О ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА (II) ПРОИЗВОДНЫЕ НА БАЗЕ ДИАЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА МЕТОД ОБРАЗОВАНИЯ ГЕТЕРОАНУЛАРНЫХ ЦИКЛОВ

М. ФУРДИК, Ш. ТОМА, Я. СУХИ, П. ЭЛЕЧКО

Кафедра органической химии и биохимии Естественного Факультета  
Университета имени Коменского в Братиславе

Отдел химии естественных веществ Химического института  
Словацкой академии наук в Братиславе

### Выводы

В работе изучалась реакция диацетилферроцена с ароматическими алдегидами в среде метилового спирта при каталитическом действии гидроокиси натрия. Определено, что при приведенных реакционных условиях в случае приведения следующих алдегидов: бензалдегида, пицеронала, *o*-хлорбензалдегида, фурала и *m*-нитробензалдегида (с этим только частью) как другой реакционной слагаемой, произойдет кроме альдольной конденсации и дегидратации на одной из обеих ацетиловых групп диацетилферроцена тоже интрамолекулярное присоединение Майхля при образовании гетероануларного цикла (восьмичленного включительно атома железа), т. е. возникает 1,1'-( $\alpha,\alpha'$ -дикето- $\gamma$ -фенилпентаметилен)-ферроцен и его производные, а также 1,1'-( $\alpha,\alpha'$ -дикето- $\gamma$ -фурилпентаметилен)-ферроцен. В случае применения *o*-, *m*- и *p*-нитробензалдегидов, ввиду влияния —I- и —M-эффектов нитрогруппы, не настает выше приведенное интрамолекулярное присоединение Майхля, не возникает гетероануларный цикл (кроме *m*-нитропроизводного, при котором в следствии более слабого электроны оттягивающего эффекта *m*-нитрогруппы настает в незначительной степени и гетероануларная циклизация) и происходит только альдольная конденсация на



одной из ацетильных групп при возникновении соединений типа 1-ацетил-1'-цинамоил-ферроцена.

В работе приведено изложение о влиянии групп и заместителей на ход реакции и на основании результатов элементарного анализа и изучения инфракрасных спектров доказывается строение синтезированных соединений.

Приведенный синтетический метод на базе интрамолекулярного присоединения Майхля представляет собой новый способ приготовления гетероаннуларно циклизированных производных ферроцена.

Поступило в редакцию 8. 3. 1960 г.

## ÜBER DERIVATE DES FERROCENS (II) DERIVATE AUF DER BASIS DES DIACETYL-FERROCENS METHODE DER BILDUNG HETEROANNULARER ZYKLEN

M. FURDÍK, Š. TOMA, J. SUCHÝ, P. ELEČKO

Lehrstuhl für organische Chemie und Biochemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
an der Komenský-Universität in Bratislava

Abteilung für Chemie von Naturstoffen des Chemischen Instituts  
an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion des Diacetyl-Ferrocens mit aromatischen Aldehyden im Medium von Methylalkohol und unter katalytischer Wirkung von Natronlauge untersucht. Es wurde festgestellt, dass bei den eingetretenen Reaktionsbedingungen im Falle der Verwendung folgender Aldehyde: Benzaldehyd, Piperonal, *o*-Chlorbenzaldehyd, Furfurol und *m*-Nitrobenzaldehyd (mit diesem nur teilweise) als zweite Reaktionskomponente ausser einer Aldolkondensation und Dehydratation an einer der beiden Acetylgruppen des Diacetyl-Ferrocens auch eine intramolekulare Michael-Addition unter Bildung eines heteroannularen Zyklus (eines achtgliedrigen, einschliesslich des Fe-Atoms) verläuft, oder es bildet sich das 1,1'-( $\alpha,\alpha'$ -Diketo- $\gamma$ -phenylpentamethylen)-Ferrocen und dessen Derivate, resp. 1,1'-( $\alpha,\alpha'$ -Diketo- $\gamma$ -furylpentamethylen)-Ferrocen. Im Falle des Einsatzes der *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyde tritt, mit Rücksicht auf den Einfluss der —I- und —M-Effekte der Nitrogruppe, die obenangeführte Michael-Addition nicht ein, es entsteht kein heteroannularer Zyklus (ausser beim *m*-Nitroderivat, bei welchem zufolge des schwächeren Elektronen abschöpfenden Effekts der *m*-Nitrogruppe im geringen Masse auch eine heteroannulare Zyklisation eintritt) und es verläuft nur eine Aldolkondensation an einer der Acetylgruppen unter Entstehung von Verbindungen des Typs 1-Acetyl-1'-cinamoyl-Ferrocens.

In dieser Arbeit wird eine Erklärung für den Einfluss der Gruppen und Substituenten auf den Reaktionsverlauf gegeben und auf der Grundlage der Ergebnisse der Elementaranalyse und des Studiums der Infrarotspektren wird die Struktur der synthetisierten Verbindungen nachgewiesen.

Das angeführte synthetische Verfahren auf der Basis einer intramolekularen Michael-Addition stellt ein neues Verfahren zur Herstellung heteroannularer zyklisierter Ferrocen-Derivate dar.

In die Redaktion eingelangt den 8. 3. 1960

## LITERATÚRA

1. Furdík M., Elečko P., Toma Š., Suchý J., Chem. zvesti 14, 501 (1960). —
2. Riemschneider R., Helm D., Ber. 89, 155 (1956). — 3. Pauson P. L., J. Am. Chem. Soc. 76, 2187 (1954). — 4. Rinehart K. L., Curby R. I., J. Am. Chem. Soc. 79, 3290 (1957). — 5. Schlögl K., Seiler H., Monatsh. 91, 79 (1960). — 6. Lüttringhaus A., Kullick W., Angew. Chem. 70, 438 (1958).

Do redakcie došlo 8. 3. 1960

*Adresa autorov:*

*Prof. inž. Mikuláš Furdík, Štefan Toma, prom. chemik Pavel Elečko, Bratislava, Šmeralova 2, Katedra organickej chémie a biochémie PFUK.*

*Inž. Ján Suchý, Bratislava, Mlynské nivy 37, Chemický ústav SAV.*