

**O DERIVÁTOCH FEROCÉNU (V)
ALDOLOVÁ KONDENZÁCIA 1,1'-DIACETYLFEROCÉNU
S ALIFATICKÝMI ALDEHYDMI**

M. FURDÍK, Š. TOMA, J. SUCHÝ

Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity
Komenského v Bratislave

ČSAV, Chemický ústav Slovenskej akadémie vied v Bratislave

V práci [1] sme skúmali bázicky katalyzovanú aldolovú kondenzáciu 1,1'-diacetylferocénu s benzaldehydom, resp. s jeho derivátmi. Zistili sme, že po prebehnutí uvedenej kondenzácie medzi jednou z acetylových skupín a aldehydom prebehne v druhom stupni reakcie intramolekulová Michaelova adícia medzi dvojitou väzbou vzniknutou v aldolizačnom prvom stupni a aktivovanou metylovou skupinou druhej intaktnej acetylovej skupiny. Takto získaný produkt, ako sme v prácach [1, 2] dokazovali, má štruktúru derivátu 1,1'-(α,α' -diketopentametylén)-ferocénu. Predmetom prítomnej práce bola analogická reakcia s tým rozdielom, že namiesto benzaldehydu, resp. jeho derivátu sa ako aldehydickej reakčnej zložky použil alifatický aldehyd. Konkrétne šlo o preskúmanie, ako ovplyvní zámena fenylovej skupiny aldehydickej zložky za alkylovú skupinu priebeh reakcie, najmä jej druhý stupeň — Michaelovu adíciu (pozri schému 1).

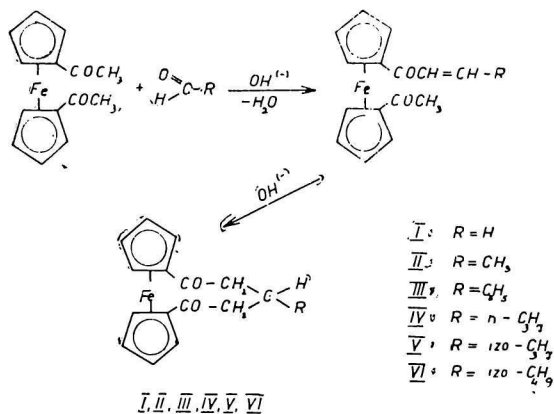


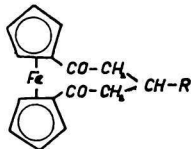
Schéma 1.

Reakciu v prípade látky *I* sme uskutočnili v prostredí etylalkoholu vzhľadom na prchavosť formaldehydu pri laboratórnej teplote za katalyzovania lúhom sodným. Reakciu v ostatných prípadoch, t. j. pri látkach *II—VI* sme uskutočnili v prostredí metylalkoholu za katalyzovania lúhom sodným pri teplote

65 °C (pravda, pri látke *II* pre nízky bod varu acetaldehydu v tlakovej rúrke).

Reakcia vo všetkých skúmaných prípadoch prebehla v obidvoch stupňoch podľa schémy 1. Získali sa produkty typu 1,1'-(α,α' -diketopentametylén)-ferocénu podobne ako v prípade kondenzácie benzaldehydu, resp. jeho derivátov s 1,1'-diacetylferocénom [1, 2]. Výťažky sa pohybovali medzi 9 % a 18 % teórie. Ako vidieť, sú značne nižšie v porovnaní s výťažkami analogickej reakcie prebehnutej medzi 1,1'-diacetylferocénom a benzaldehydom, resp. jeho derivátmi, kde sa nachádzali na úrovni 59–78 % teórie (vyjmúc kondenzáciu s *m*-nitrobenzaldehydom) [1] (pozri tab. 1).

Tabuľka 1



Látka	R	Vzorec	M	B. t. °C (Kofler)	% C	% H	% Fe	Vý- ťažok %
					vypo- čítané	vypo- čítané	vypo- čítané	
					zistené	zistené	zistené	
<i>I</i>	H	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ Fe	282,127	253	63,86	5,00	19,79	12
					63,72	5,24	19,61	
<i>II</i>	CH ₃	C ₁₆ H ₁₆ O ₂ Fe	296,154	251,5—253	64,89	5,45	18,86	10
					64,63	5,61	18,58	
<i>III</i>	C ₂ H ₅	C ₁₇ H ₁₈ O ₂ Fe	310,181	214,5—216,5	65,83	5,85	18,01	13
					65,52	5,92	17,93	
<i>IV</i>	<i>n</i> -C ₃ H ₇	C ₁₈ H ₂₀ O ₂ Fe	324,208	239—240	66,68	6,22	17,23	15
					66,49	6,35	17,05	
<i>V</i>	<i>izo</i> -C ₃ H ₇	C ₁₈ H ₂₀ O ₂ Fe	324,208	269,5	66,68	6,22	17,23	18
					66,43	6,37	17,07	
<i>VI</i>	<i>izo</i> -C ₄ H ₉	C ₁₉ H ₂₂ O ₂ Fe	338,235	234	67,47	6,56	16,51	9
					67,29	6,73	16,32	

Z výsledkov pokusov je zrejmé, že sa pri predmetnej reakcii prejavila očakávaná nižšia reaktivnosť karbonylovej skupiny alifatických aldehydov v porovnaní s karbonylovou skupinou aromatických aldehydov. Na dokreslenie tejto

skutočnosti preskúmali sme aldolovú kondenzáciu monoacetylferocénu so zvoleným alifatickým aldehydom, konkrétne s *n*-butyraldehydom, aby sme vylúčili druhý stupeň, t. j. Michaelovu adíciu prebiehajúcu pri kondenzácii s 1,1'-diacetylferocénom. Pri takto nasadenej reakcii sme zistili, že prebieha ešte ťažšie než v prípade 1,1'-diacetylferocénu, keďže výťažok dosahoval len 1,5 % teórie pri predĺženej reakčnej dobe (10 hodín namiesto 7 hodín). Vyšší výťažok pri 1,1'-diacetylferocéne možno vysvetliť priaznivým ovplyvnením prebehnutia reakcie doprava porušovaním rovnováhy v aldolizačnom prvom stupni rýchlym prebehnutím následnej Michaelovej adície. Okrem tohto faktora možno rýchlejšie prebehnutie prvého stupňa aldolovej kondenzácie 1,1'-diacetylferocénu pripísať aj vplyvu druhej acetylovej skupiny na zvýšenie elektrónovej medzery na karbonylovom uhlíku prvej acetylovej skupiny, v dôsledku čoho α -vodíky metylovej skupiny sú kyslejšie než pri monoacetylferocéne (pozri schému 2).

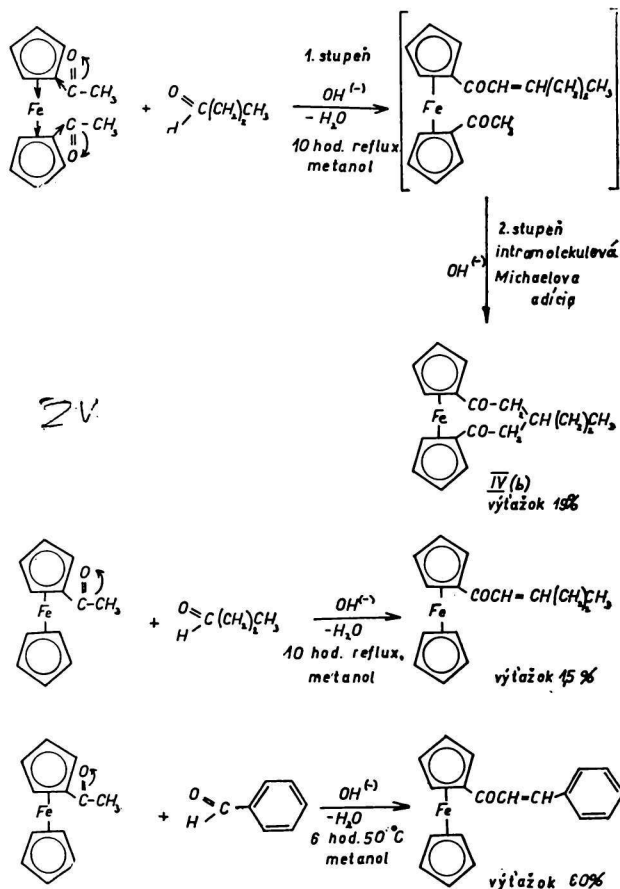


Schéma 2.

Na schéme 2 pre porovnanie uvádzame aj výťažok cinamoylferocénu pri aldolovej kondenzácii monoacetylferocénu s benzaldehydom, ktorú sme uskutočnili v práci [3]. Z tohto porovnania opierajúceho sa o experimentálne výsledky sa jasne ukazuje očakávaná značne menšia reaktivnosť karbonylovej skupiny alifatických aldehydov oproti reaktivnosti karbonylovej skupiny benzaldehydu. (Ešte i pri kondenzácii monoacetylferocénu s piperonalom napriek +*M* efektu metyléndioxy skupiny výťažok bol dosť vysoký, a to 37 % [3].)

Preskúmanie infračervených absorpčných spektier vzniknutých produktov malo potvrdiť náš predpoklad ohľadne ich typu. Predovšetkým sa ukázalo; že pri kondenzačných produktoch alifatických aldehydov s 1,1'-diacetylferocénom sa podobne ako v prípade niektorých kondenzačných produktov 1,1'-diacetylferocénu s aromatickými aldehydmi [1] nevyskytuje pás väzby C=C, t. j. pri reakcii po prvom kondenzačnom stupni došlo ku vzniku heteroanulárneho cyklu intramolekulovou Michaelovou adíciou.

Infračervené absorpčné spektrá sa merali pri kondenzačných produktoch 1,1'-diacetylferocénu s týmito alifatickými aldehydmi: formaldehydom, acetaldehydom, propiónaldehydom, *n*-butyraldehydom, izobutyraldehydom a izovaléraldehydom. Spektrá všetkých týchto látok majú absorpčné pásy pri 505 cm⁻¹, ~ 550 cm⁻¹, 835 cm⁻¹, ~ 1100 cm⁻¹, 1250—1280 cm⁻¹, 1360 cm⁻¹, 1390 cm⁻¹, 1470 cm⁻¹ a 1670 cm⁻¹, sú teda podobné spektru 1,1'-diacetylferocénu a spektrám heteroanulárnych kondenzačných produktov 1,1'-diacetylferocénu s aromatickými aldehydmi [1].

Pretože infračervené absorpčné spektrá kondenzačných produktov sú navzájom podobné, považovali sme za účelné uviesť len tri spektrá týchto látok, a to spektrum kondenzačného produktu 1,1'-diacetylferocénu s formaldehydom (spektrum 1), acetaldehydom (spektrum 2) a s propiónaldehydom (spektrum 3). Infračervené absorpčné spektrum produktu aldolovej kondenzácie monoacetylferocénu s *n*-butyraldehydom neuvádzame preto, lebo látku sme získali v nepatrnom výťažku a nie dostatočne čistú.

Experimentálna časť chemická

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

1,1'-(α,α' -Diketopentametylén)-ferocén (I)

Do trojhrdlej 100 ml banky opatrenej miešadlom, spätným chladičom a oddelovacím lievikom dáme 4 g 1,1'-diacetylferocénu (0,015 mólu) a 0,9 g formaldehydu (0,03 mólu) vo forme 40 % vodného roztoku (t. j. 2,25 g) spolu s 50 ml etylalkoholu. Do reakčnej zmesi pridáme za miešania pri laboratórnej teplote v priebehu jednej hodiny 7 ml 10 % vodného roztoku NaOH. Nato reakčnú zmes miešame pri laboratórnej teplote ešte 4 hodiny a po neutralizácii (zriedenou kyselinou soľnou) dáme ju do chladničky. Po viachodinovom státi (12 hodín) sa z roztoku vylúči surový produkt žltej farby o váhe

0,5 g, čo zodpovedá výťažku 12 % teórie. Surový produkt po prekryštalovaní z benzénu má b. t. 196—199 °C. Po ďalšom prekryštalovaní z dioxánu dostaneme kryštáliky žltej farby o b. t. 253 °C (Kofler). Ďalej získame ešte 0,5 g látky, ktorá sa nedá kryštalovať ani z dioxánu, benzénu, chloroformu, ba ani z acetónu.

1,1'-(α,α' -Diketo- γ -metylpentametylén)-ferocén (II)

V 80 ml metylalkoholu rozpustíme 3 g 1,1'-diacetylferocénu (0,01 mólu) a 0,9 g acetaldehydu (0,02 mólu). Do roztoku pridáme ešte 10 ml 10 % vodného roztoku NaOH. Takto pripravenú reakčnú zmes vlejeme do sklenej tlakovej rúrky, ktorú potom zatavíme a na 6 hodín ponoríme do vodného kúpela vyhriateho na 65 °C. Po skončení reakcie sklenú rúrku otvoríme, reakčnú zmes vylejeme a zneutralizujeme zriedenou kyselinou soľnou. Po vákuovom oddestilovaní rozpúšťadla tuhý destilačný zvyšok prekryštalujeme z dioxánu. Získame 0,3 g produktu (10 % teórie), ktorý po ďalšom prekryštalovaní z dioxánu dáva žlté ihličkovité kryštáliky, sublimujúce pri 228 °C a o b. t. 251,5—253 °C (Kofler).

1,1'-(α,α' -Diketo- γ -etylpentametylén)-ferocén (III)

Do trojhrdlej 100 ml banky opatrenej miešadlom, spätným chladičom a oddeľovacím lievikom dáme 3 g 1,1'-diacetylferocénu (0,01 mólu) a 1,2 g propiónaldehydu (0,02 mólu) v 80 ml metylalkoholu. Reakčnú zmes zahrejeme na vodnom kúpeli na 65 °C a v priebehu jednej hodiny pridáme do nej 10 ml 10 % vodného roztoku NaOH. Nato reakčnú zmes udržujeme za miešania na tejto teplote ešte 6 hodín. Reakčnú zmes ochladíme na laboratórnu teplotu a zneutralizujeme zriedenou kyselinou soľnou. Po vákuovom oddestilovaní rozpúšťadla (metylalkohol + voda) destilačný zvyšok prekryštalujeme z dioxánu. Získame 0,4 g žltého produktu (t. j. výťažok na diacetylferocén 13 % teórie), z ktorého po ďalšom prekryštalovaní z dioxánu dostaneme žlté kryštáliky o b. t. 214,5 až 216,5 °C (Kofler).

*1,1'-[α,α' -Diketo- γ -(*n*-propyl)-pentametylén]-ferocén (IV)*

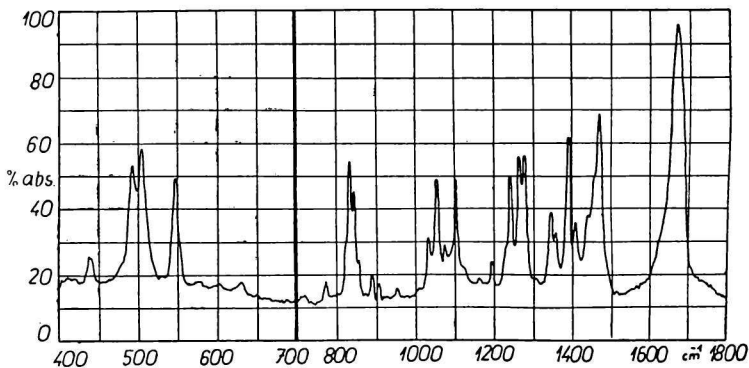
a) Postup prípravy je rovnaký ako pri zlúčenine (III).

Použitie reakčné zložky: 3 g (0,01 mólu) 1,1'-diacetylferocénu a 1,5 g (0,02 mólu) *n*-butyraldehydu. Po prvom kryštalovaní z dioxánu získame 0,5 g žltého produktu (t. j. výťažok 15 % teórie na diacetylferocén), z ktorého po ďalších kryštalizáciách z dioxánu dostaneme žlté kryštáliky o b. t. 239—240 °C (Kofler) (sublimácia okolo 220 °C).

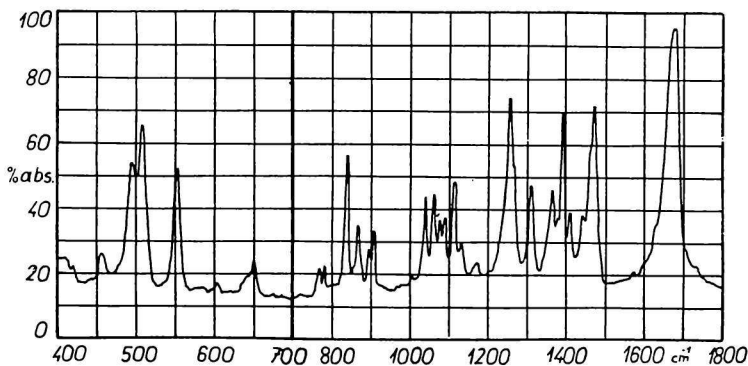
b) Cieľom nižšie uvedenej prípravy bolo zistiť, či sa v reakčnom produkte nachádza okrem hlavného produktu, t. j. látky IV aj medzistupňový produkt, čiže 1-acetyl-1'-[1''-keto-hexén-(2'')-yl]-ferocén.

Postup prípravy je v podstate rovnaký ako pri vyššie uvedenom postupe a) s tým rozdielom, že reakčná doba je predĺžená na 10 hodín (refluxovanie udrzovaním vodného kúpela na 75—80 °C).

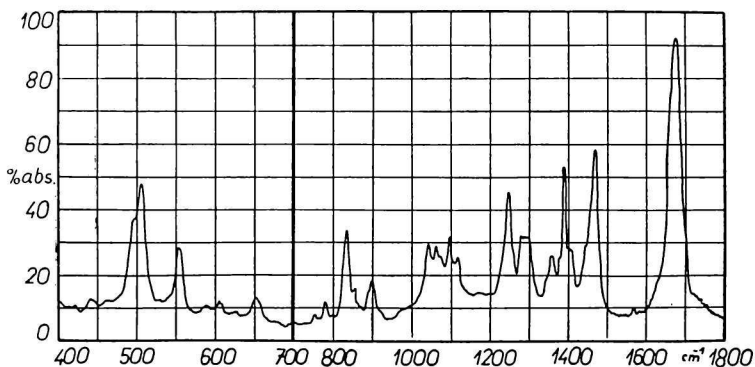
Po ochladení a zneutralizovaní reakčnej zmesi vylúčená zrazenina sa odfiltruje a zachytená látka o váhe 1 g po prekryštalovaní z dioxánu poskytne 0,7 g (t. j. 19 % výťažku oproti teórii) čistého produktu o b. t. 239—240 °C (Kofler). Filtrát po zachytení zrazeniny surového produktu sa odparí do sucha a destilačný zvyšok po rozpustení v malom množstve benzénu sa chromatografuje na Al₂O₃, pričom získame 0,05 g ferocénu a 1,8 g 1,1'-diacetylferocénu, avšak ani sebamenšie množstvo hľadanej medzistupňovej substancie, t. j. 1-acetyl-1'-[1''-keto-hexén-(2'')-yl]-ferocénu.



Graf 1. Infračervené spektrum 1,1'-(α, α' -diketopentametylén)-ferocénu (I).



Graf 2. Infračervené spektrum 1,1'-(α, α' -diketo- γ -metylpentametylén)-ferocénu (II).



Graf 3. Infračervené spektrum 1,1'-(α, α' -diketo- γ -etylpentametylén)-ferocénu (III).

1,1'-(α, α' -Diketo- γ -izopropylpentametylén)-ferocén (V)

Postup prípravy je rovnaký ako pri zlúčenine III. Použité reakčné zložky: 3 g (0,01 mólu) 1,1'-diacetylferocénu a 1,5 g (0,02 mólu) izobutyraldehydu. Po prvom kryštalovaní z dioxánu získame 0,6 g produktu (t. j. výtazok 18 % teórie na diacetylferocén), z ktorého

ho po ďalších kryštalizáciách z dioxánu dostaneme žlté kryštáliky o b. t. 269,5 °C (Kofler) (sublimácia okolo 220 °C).

1,1'-(α,α' -Diketo- γ -izobutylpentametylén)-ferocén (VI)

Postup prípravy je rovnaký ako pri zlúčenine III. Použité reakčné zložky: 3 g (0,01 mólu) 1,1'-diacetylferocénu a 1,75 g (0,02 mólu) izovaleraldehydu. Po prvom kryštalovaní z dioxánu získame 0,3 g produktu (t. j. výťažok 9 % teórie na diacetylferocén), z ktorého po niekoľkých kryštalizáciách z dioxánu dostaneme žlté kryštáliky o b. t. 234 °C (Kofler).

1-Ketohehexén-(2)-ylferocén

Postup prípravy je v podstate rovnaký ako pri zlúčenine III s tým rozdielom, že reakčná doba je predĺžená na 10 hodín (refluxovanie udržiavaním vodného kúpeľa na 75—80 °C). Použité reakčné zložky: 2,7 g (0,014 mólu) acetylferocénu a 1,2 g (0,018 mólu) *n*-butyraldehydu.

Po ukončení reakcie, ochladiení a zneutralizovaní reakčnej zmesi sa nevytlúči nijaká látka. Roztok vákuove odparíme do sucha a destilačný zvyšok po rozpustení v benzéne chromatografujeme na Al₂O₃, pričom dostaneme dva pásy, a to pás nezreagovaného acetylferocénu a nečistého produktu. Získaný nečistý produkt znova chromatografujeme na stĺpci Al₂O₃, pričom sa oddelí menší podiel acetylferocénu od čistého produktu. Dovedna získame späť 2,1 g acetylferocénu a 0,05 g produktu vo forme hnedočerveného oleja, t. j. vo výťažku 1,5 % teórie na acetylferocén.

Analýza

Pre C₁₆H₁₈OFe (M = 282,170)

vypočítané	C = 68,11 %	H = 6,43 %	Fe = 19,79 %
zistené	C = 67,65 %	H = 6,80 %	Fe = 19,34 %

Experimentálna časť spektrálna

Infračervené spektrá sa merali v tabletách z KBr (1,5 mg látky + 0,7 g KBr; \varnothing 17 mm) na infračervenom spektrofotometri UR 10 Zeiss (grafy 1—3).

Ďakujeme M. Pavlovičovej z fyzikálno-chemického laboratória ČSAV, Chemického ústavu SAV v Bratislave za starostlivú technickú pomoc.

Súhrn

Študovala sa katalyzovaná kondenzácia alifatických aldehydov s 1,1'-diacetylferocénom. Zistilo sa, že výsledné produkty majú štruktúru derivátov 1,1'-(α,α' -diketopentametylén)-ferocénu a vznikajú aldolovou kondenzáciou a následnou cyklizáciou intramolekulovou Michaelovou adíciou podobne ako v prípade bázičky katalyzovanej kondenzácie benzaldehydu, resp. jeho derivátov s 1,1'-diacetylferocénom, prípadne s 1-acetyl-1'-acylferocénom [1, 2]. Výťažky tejto reakcie s alifatickými aldehydmi sú značne nižšie pre zníženú reaktivnosť karbonylovej skupiny v porovnaní s obdobnou reakciou na báze benzaldehydu alebo jeho derivátov.

О ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА (V)
АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ 1,1'-ДИАЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА
С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ

М. ФУРДИК, Ш. ТОМА, Я. СУХИ

Кафедра органической химии и биохимии Естественного факультета
Университета имени Коменского в Bratislave

ЧСАН, Химический институт Словацкой академии наук в Bratislave

В этой работе исследовалась каталитическая конденсация алифатических альдегидов с 1,1'-диацетилферроценом. Было установлено, что конечные продукты имеют структуру производных 1,1'-(α,α' -дикетопентаметилен)-ферроцена и образуются в результате альдольной конденсации и последующей циклизации при внутримолекулярном присоединении по Михайлову точно также, как в случае основно-катализированной конденсации бензальдегида или его производных с 1,1'-диацетилферроценом или же с 1-ацетил-1'-ацилферроценом [1, 2]. Вследствие пониженной реакционной способности карбонильной группы выходы реакции с алифатическими альдегидами значительно ниже по сравнению с подобной реакцией на основе бензальдегида или его производных.

Поступило в редакцию 18. 12. 1961 г.

ÜBER DERIVATE DES FERROCENS (V)
ALDOLKONDENSATION DES 1,1'-DIACETYLFERROCENS MIT
ALIPHATISCHEN ALDEHYDEN

M. FURDÍK, Š. TOMA, J. SUCHÝ

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

ČSAV, Chemisches Institut an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften
in Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wurde die katalysierte Kondensation aliphatischer Aldehyde mit 1,1'-Diacetylferrocen untersucht. Es wurde festgestellt, dass die resultierenden Produkte die Struktur von Derivaten des 1,1'-(α,α' -Diketopentamethylen)-ferrocens aufweisen und durch Aldolkondensation und anschließende Cyclisierung durch intramolekulare Michael-Addition entstehen, ähnlich wie im Falle einer basisch katalysierten Kondensation des Benzaldehyds, resp. dessen Derivate mit 1,1'-Diacetylferrocen, resp. mit 1-Acetyl-1'-acylferrocen [1, 2]. Die Ausbeuten dieser Reaktion mit aliphatischen Aldehyden sind beträchtlich niedriger zufolge der erniedrigten Reaktivität der Carbonylgruppe im Vergleich mit der analogen Reaktion auf der Basis von Benzaldehyd oder dessen Derivaten.

In die Redaktion eingelangt den 18. 12. 1961

LITERATÚRA

1. Furdík M., Toma Š., Suchý J., Elečko P., Chem. zvesti 15, 45 (1961). — 2. Furdík M., Toma Š., Suchý J., Chem. zvesti 15, 789 (1961). — 3. Furdík M., Elečko P., Toma Š., Suchý J., Chem. zvesti 14, 501 (1960).

Do redakcie došlo 18. 12. 1961

Adresa autorov:

Prof. inž. Mikuláš Furdík, Štefan Toma, Bratislava, Šmeralova 2, Katedra organickej chémie a biochémie PFUK.

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