

O DERIVÁTOCH FEROCÉNU (III) FULVÉNY NA BÁZE MONOACETYLFEROCÉNU A DIACETYLFEROCÉNU

M. FURDÍK, Š. TOMA, J. SUCHÝ

Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského
v Bratislave

Oddelenie chémie prírodných látok Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

Zatiaľ čo v prechádzajúcich prácach [1, 2] sme sa zamerali na aldolovú kondenzačnú reakciu odohrávajúcu sa na metylových skupinách monoacetylferocénu a 1,1'-diacetylferocénu, pričom tieto látky vystupovali ako aktívne reakčné zložky, t. j. karbanióny, v prítomnej práci sa uvedené látky skúmali ako pasívne reakčné zložky so zámerom prebehnutia kondenzačnej reakcie na karbonylových skupinách, vedúcej k tvorbe fulvénov podľa schémy 1.

Voľbou reakčných podmienok, t. j. uskutočnením aldolovej kondenzácie acetylferocénu a diacetylferocénu s cyklopentadiénom v quasi heterogénnej fáze v prostredí zriedeného etylalkoholu v silne alkalickom prostredí podarilo sa získať obidva fulvény — α -cyklopentadienyliidénylferocén a 1,1'-bis-(α -cyklopentadienyliidényl)-ferocén vo vysokých výťažkoch. Obidva očakávané produkty sa vylučovali z reakčného prostredia v priebehu reakcie, pričom súbežne sa postupne rozpúšťali ťažko rozpustné východiskové ketóny. Rozpustnosť vzniknutých fulvénových uhľovodíkov v zriedenom etylalkohole (ovplyvnené vysokou koncentráciou NaOH) bola zrejme nízka, a preto ich vyvrážanie z reakčného prostredia výhodne napomáhala posunutie reakčnej rovnováhy doprava. Treba pripomenúť, že identifikáciu produktu v prvom i v druhom prípade mýlila do určitej miery okolnosť, že získané fulvény sa svojimi bodmi topenia líšia len o niekoľko málo stupňov od východiskových ketónov a i vzhľadove sú dosť podobné svojim východiskovým ketonickým zložkám (sýtočervené kryštáliky). Preto pri povrchnom porovnávaní vznikal taký dojem, že reakcia neprebehla v žiadanom smere. Až zmesný bod topenia východiskovej ketonickej zložky s príslušným produktom naznačil, že identifikovaný produkt nie je zhodný s východiskovým acetylferocénom. Pri ďalšom dokazovaní, pravda, elementárna analýza, ako aj absorpčná infračervená spektrálna analýza a spektrálna analýza vo viditeľnej oblasti jasne potvrdili vznik fulvénov, ako sa o tom zmiňujeme nižšie.

Na infračervených absorpčných spektrách obidvoch fulvénov (pozri graf 1 a 2) mizne pás karbonylovej skupiny východiskových ketónov pri 1665 cm^{-1} [1, 2] a na spektre obidvoch látok vidíme silný pás konjugovaného systému v oblasti 1600 cm^{-1} . Rozdiel v infračervených spektrách monofulvénového derivátu a bisfulvénového derivátu je v princípe rovnaký, aký sa zistil aj

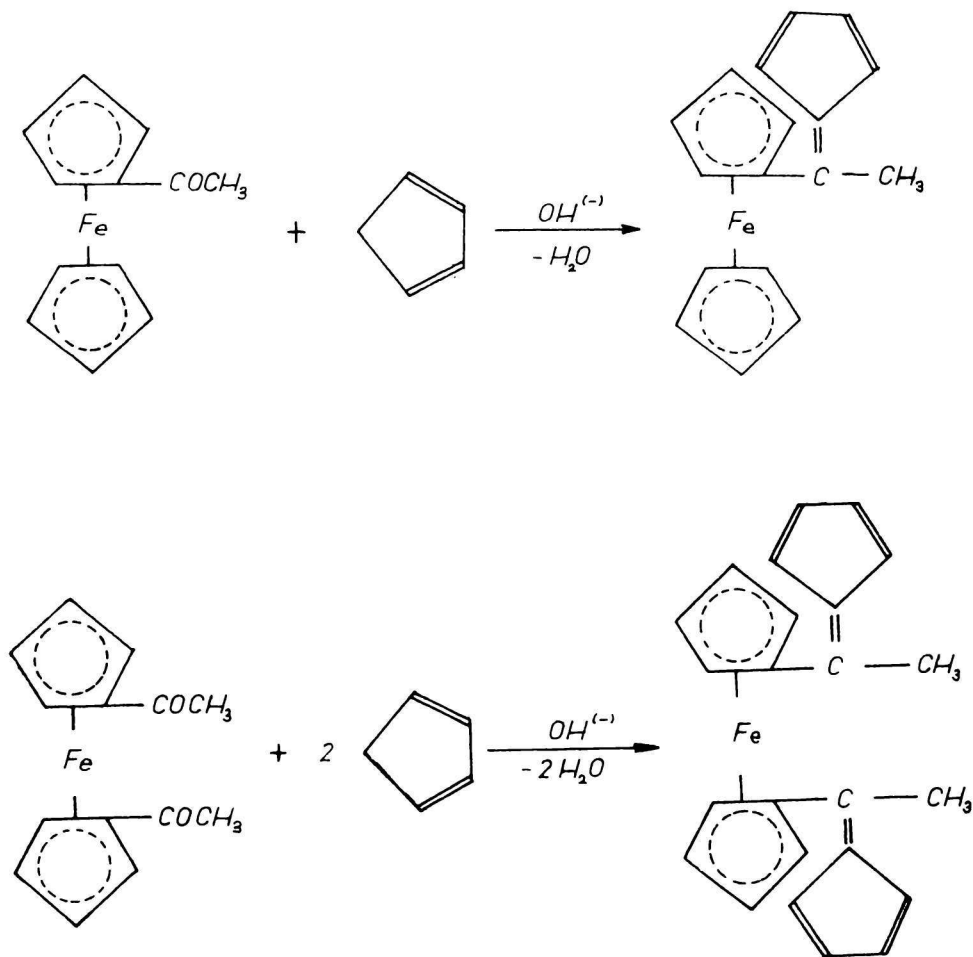
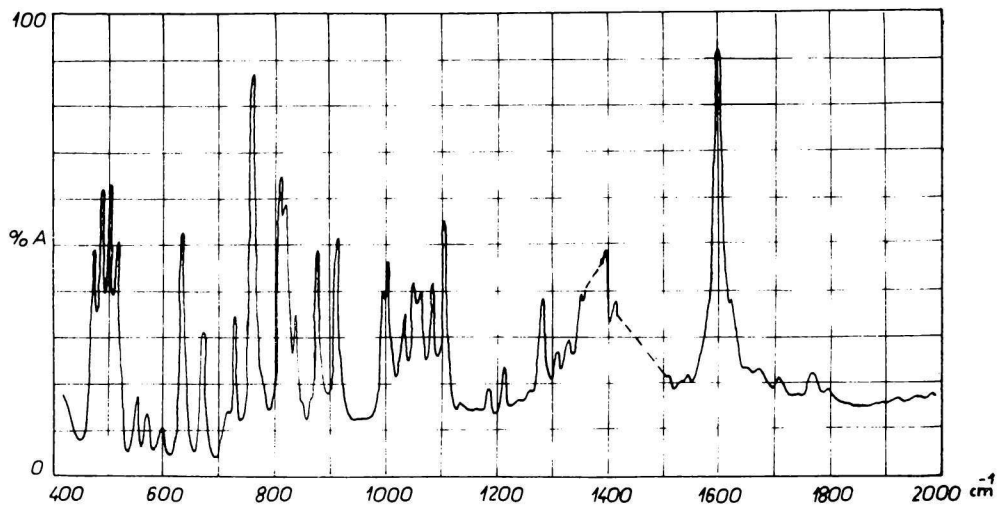


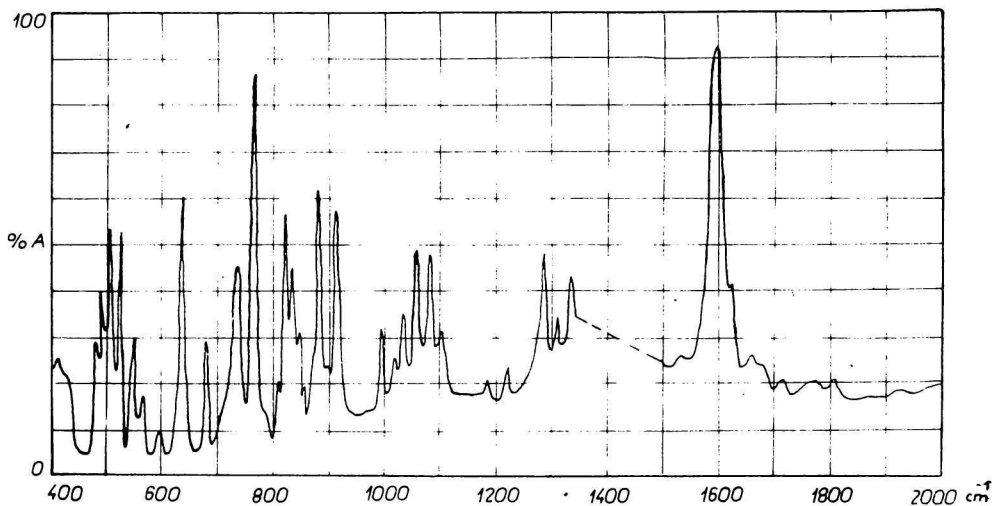
Schéma 1.

medzi spektrami acetylferocénu a 1,1'-diacetylferocénu [3], t. j. v spektre bisderivátového produktu sa na rozdiel od spektra monoderivátu nevyskytujú pásy pri 1010 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} a chýbanie pásu karbonylovej skupiny potvrdzuje, že kondenzačná reakcia prebehla na obidvoch karbonylových skupinách za vzniku etylénových dvojitých väzieb.

Pretože zafarbenie kryštálikov obidvoch derivátov fulvénu bolo naoko takmer rovnaké, ba pri bisderiváte proti očakávaniu skôr oniečo svetlejšie, porovnali sa absorpčné spektrá obidvoch fulvénov vo viditeľnej oblasti. Avšak už rovnako koncentrované roztoky látok ukázali očakávané tmavšie zafarbenie pri bisderiváte a príslušné absorpčné spektrá potom aj potvrdili odpovedajúcu vyššiu absorpciu, ako vidieť na grafe 3 pri bisfulvéne oproti mono-

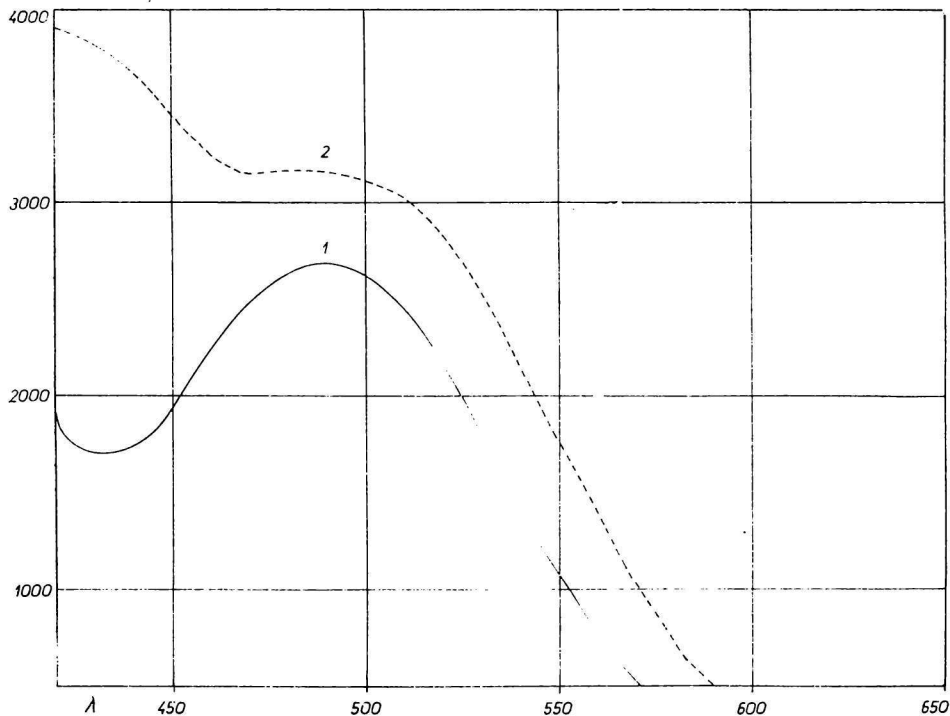


Graf 1. Infračervené spektrum α -cyklopentadienylnitroferocénu.



Graf 2. Infračervené spektrum 1,1'-bis-(α -cyklopentadienylnitro)ferocénu.

fulvénu. Maximum absorpcie obidvoch fulvénov vo viditeľnej oblasti je pri $485\text{ m}\mu$, čiže v porovnaní s maximom východiskového acetylferocénu je dosť posunuté k vyšším vlnovým dĺžkam na dôkaz predĺženia konjugácie pri získaných fulvénoch. No tento posun je menší, než sme videli pri cinamoylferocéne a jeho derivátoch, nitrovaných na benzénovom jadre [1].



Graf 3. Spektrum vo viditeľnej oblasti.

1. α -cyklopentadienyldénetylferocénu,

2. 1,1'-bis-(α -cyklopentadienyldénetyl)-ferocénu.

Experimentálna časť syntetická

α -Cyklopentadienyldénetylferocén

Do 1000 ml banky opatrenej miešadlom dáme 22,8 g (0,1 mólu) acetylferocénu, 19,6 g čerstvo predestilovaného cyklopentadiénu (0,3 mólu), 500 ml etylalkoholu a 90 g NaOH, rozpusteného v 100 ml vody. Obsah banky miešame po dobu 4 hodín pri teplote miestnosti (teplota zo začiatku reakcie stúpne na 35—40 °C, potom rýchlo klesne). Po vyše troch hodinách miešania sa začínajú vylučovať tmavočervené kryštáliky produktu. Po viachodinovom stáťí (najlepšie cez noc) sa vyzráža ďalší podiel kryštálikov, ktoré sa po odsatí premyjú etylalkoholom a potom vodou do neutrálnej reakcie. Dovedna sa získa 21,3 g tmavočervených kryštálikov, t. j. výtazok je 78 % teórie na acetylferocén. Po prekryštalovaní zo 60 % etylalkoholu sýtočervené kryštáliky tvaru pravidelných šesťuholníčkov majú b. t. 88—89 °C (Kofler).

Potrebné je poznamenať, že v priebehu reakcie sa v reakčnom prostredí postupne rozpúšťa acetylferocén, neúplne rozpustený na začiatku reakcie, a na druhej strane sa pritom vylučuje produkt.

*Analýza*Pre $C_{17}H_{16}Fe$ ($M = 276,148$)

vypočítané	C = 73,93 %	H = 5,85 %	Fe = 20,22 %
zistené	C = 73,98 %	H = 5,72 %	Fe = 20,03 %

1,1'-Bis-(α -cyklopentadienyldiénetyl)-ferocén

Do 1000 ml banky opatrenej miešadlom dáme 22 g (0,085 mólu) diacetylferocénu, 22,4 g čerstvo predestilovaného cyklopentadiénu (0,34 mólu), 500 ml etylalkoholu a 90 g NaOH rozpusteného v 100 ml vody. Obsah banky miešame po dobu 4 hodín pri teplote miestnosti (po začiatočnom stúpnutí teploty na 40 °C). Už po 1½ hodine miešania pozorujeme vylučovanie sýtočervených kryštálikov produktu, pričom neúplne rozpustený diacetylferocén postupne v priebehu reakcie prechádza do roztoku. Po skončení miešania reakčnú zmes necháme stáť cez noc pri teplote miestnosti. Celkove sa vyzráža 28 g kryštálikov produktu (prevažná časť sa vylúči v priebehu miešania), ktoré oddelíme filtráciou, premyjeme etylalkoholom a potom vodou do neutrálnej reakcie. Výťažok je 93,5 % teórie na diacetylferocén. Po prekryštalovaní zo 65 % etylalkoholu získame sýtočervené kryštáliky o b. t. 134 °C (Kofler).

*Analýza*Pre $C_{24}H_{22}Fe$ ($M = 366,266$)

vypočítané	C = 78,69 %	H = 6,06 %	Fe = 15,25 %
zistené	C = 78,42 %	H = 5,94 %	Fe = 15,01 %

Experimentálna časť spektrálna

Infračervené spektrá sme merali v olejovej suspenzii na infračervenom spektrofotometri UR 10 Zeiss (pozri graf 1 a 2).

Spektrá obidvoch fulvékových derivátov vo viditeľnej oblasti 420—650 m μ sme merali na univerzálnom spektrofotometri Zeiss v etylalkoholických roztokoch o koncentrácii 5 · 10⁻⁴ M/l (pozri graf 3).

Ďakujeme R. Justhovej z laboratória fyzikálnej chémie Oddelenia chémie prírodných látok Chemického ústavu SAV v Bratislave za starostlivú technickú pomoc.

Súhrn

Opisuje sa príprava fulvénov na báze monoacetylferocénu a 1,1'-diacetylferocénu ako pasívnych reakčných zložiek bázičky Δ talyzovanej aldolovej kondenzácie s cyklopentadiénom. Obidva fulvény, t. j. α -cyklopentadienyldiénetylferocén a 1,1'-bis-(α -cyklopentadienyldiénetyl)-ferocén sa získali vo vysokých výťažkoch uskutočnením reakcie v quasi heterogénnej fáze v zriedenom etylalkohole, z ktorého sa v priebehu reakcie vylučujú príslušné fulvény.

Identita pripravených fulvénov sa medziiným dokazuje aj zmeraním ich absorpčných infračervených spektier a absorpčnými spektrami vo viditeľnej oblasti sa dokladá ich zvýšená konjugácia oproti východiskovým ketónom.

О ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА (III) ФУЛЬВЕНЫ НА БАЗЕ МОНОАЦЕТИЛ- И ДИАЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА

M. ФУРДИК, Ш. ТОМА, Я. СУХИЙ

Кафедра органической химии и биохимии Естественного Факультета Университета
им. Коменского в Братиславе

Отдел химии естественных веществ Химического института Словацкой академии наук
в Братиславе

Выводы

Описано приготовление фульвенов на базе моноацетил- и 1,1'-диацетилферроцена как пассивных составных частей щелочно катализируемой альдольной конденсации с цикlopentadiеном. Оба фульвены т. е. α -циклопентаденилиденэтилферроцен и 1,1'-бис-(α -циклопентаденилиденэтил)-ферроцен получились в хороших выходах при проведении реакции в почти гетерогенной фазе в разбавленном этиловом спирте, из которого в ходе реакции осаждаются соответствующие фульвены.

Идентичность приготовленных фульвенов, между прочим, доказывается тоже измерением их абсорбционных инфракрасных спектров а абсорбционными спектрами в видимой области подтверждается их повышенная сопряженность в сравнении с исходным кетоном.

Поступило в редакцию 19. 3. 1961 г.

ÜBER DERIVATE DES FERROCENS (III) FULVENE AUF DER BASIS DES MONOACETYL- UND DIACETYL-FERROCENS

M. FURDÍK, Š. TOMA, J. SUCHÝ

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

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

Zusammenfassung

Die Autoren beschreiben die Herstellung von Fulvenen auf der Basis des Monoacetyl- und des 1,1'-Diacetyl-Ferrocens als passive Bestandteile der basisch katalysierten Aldolkondensation mit Cyclopentadien. Beide Fulvene, d. i. das α -Cyclopentadienylidenäthyl-Ferrocen und das 1,1'-Bis-(α -cyclopentadienylidenäthyl)-Ferrocen erhielten sie in hohen Ausbeuten durch Realisierung der Reaktion in einer quasi-heterogenen Phase in verdünntem Äthylalkohol, aus welchem im Verlauf der Reaktion die entsprechenden Fulvene ausfallen.

Die Identität der hergestellten Fulvene wird u. a. auch durch Messung deren Absorptionen infrarotspektren nachgewiesen, und durch Absorptionsspektren im sichtbaren Gebiet wird deren erhöhte Konjugation gegenüber den Ausgangsketonen belegt.

In die Redaktion eingelangt den 19. 3. 1961

LITERATÚRA

1. Furdík M., Elečko P., Toma Š., Suchý J., Chem. zvesti 14, 501 (1960). —
2. Furdík M., Toma Š., Suchý J., Elečko P., Chem. zvesti 15, 45 (1961). — 3. Pauson P. L., Am. Chem. Soc. 76, 2187 (1954).

Do redakcie došlo 19. 3. 1961

Adresa autorov:

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

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