

O derivátoch ferocénu (VIII)

Diels—Alderova reakcia *N*-ferocenylmaleínimidu so zlúčeninami diénového charakteru

M. FURDÍK, Š. TOMA, J. SUCHÝ

Laboratorium chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava
ČSAV, Chemický ústav Slovenskej akadémie vied, Fyzikálno-chemické oddelenie, Bratislava

Diels—Alderovou reakciou dienofilu, predstavovaného *N*-ferocenylmaleínimidom, so zlúčeninami diénového charakteru, menovite s cyklopentadiénom, furánom, α -metylfuránom, dimetylfulvénom, ferocenylfulvénom a α -cyklopentadienyldienetylferocénom skúmali sme v tejto práci vplyv ferocenylovej skupiny (naviazanej na imidickom dusíku) na utváranie *endo-exo*-izomérie vznikajúcich aduktov, zatiaľ čo v predchádzajúcej práci [1] skúmali sme v naznačenom smere vplyv ferocenylovej skupiny, naviazanej na fulvenickom *endo*-mostíku. I tu ako v predchádzajúcej práci [1] okrem teoreticko-organického zamerania sledoval sa cieľ preskúmať vplyv ferocenylovej skupiny, naviazanej na skeleto 7-metyln-bicyklo[1,2,2]heptén-(5)-2,3-dikarboximidu (známeho typu zlúčení synergetík pre insekticídne pyretrum), na biologickú účinnosť, čo bude predmetom inej práce. Syntézu aminoferocénu ako východiskovej zložky, potrebnej na prípravu základného dienofilu, t. j. *N*-ferocenylmaleínimidu, sme uskutočnili postupom opísaným v literatúre [2—6]. Medzistupňovú kyselinu *N*-ferocenylmaleínamidovú sme pripravili pôsobením ferocenylamínu na anhydrid kyseliny maleínovej v prostredí chloroformu, a to vo veľmi dobrom výťažku (88 %). Cyklizácia amidokyseliny na *N*-ferocenylmaleínimid prebehla tak isto veľmi dobre (89 %) v prostredí acetanhydridu s prídavkom bezvodého octanu sodného (pozri schému 1).

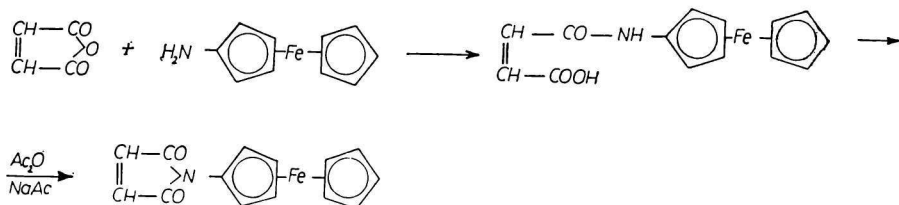


Schéma 1.

Použitie vyššie uvedené diény boli buď bežne prístupné, alebo sme ich pripravili podľa spôsobov opísaných v literatúre (pozri experimentálnu časť s príslušným odkazom).

Diels—Alderovu reakciu príslušného diénu s *N*-ferocenylmaleínimidom sme vykonali v prostredí acetónu za refluxovania v ekvimolárnom pomere

dién dienofil (pri prchavých diénoch 10 % prebytok) podľa schémy 2 s pomerne dobrým výťažkom okrem dvojice dimetylfulvén—imid.

Pri izolácii príslušného aduktu sme v každom prípade získali len jednu látku, t. j. jeden izomér. Tento fakt sme očakávali v súlade so skutočnosťou, zistenou pri štúdiu diénovej syntézy na báze dimetylfulvénu a *N*-substituo-

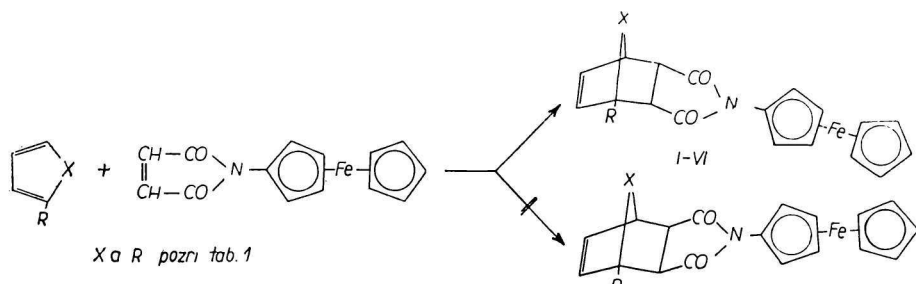
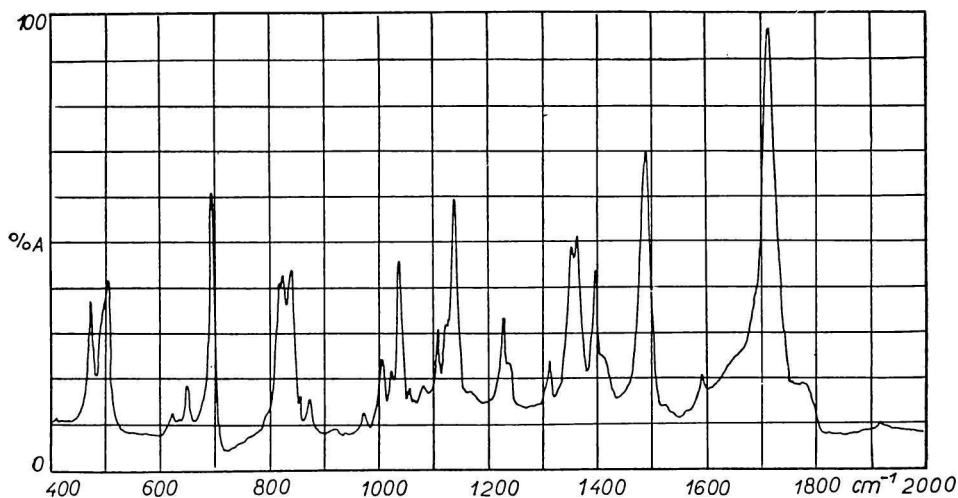
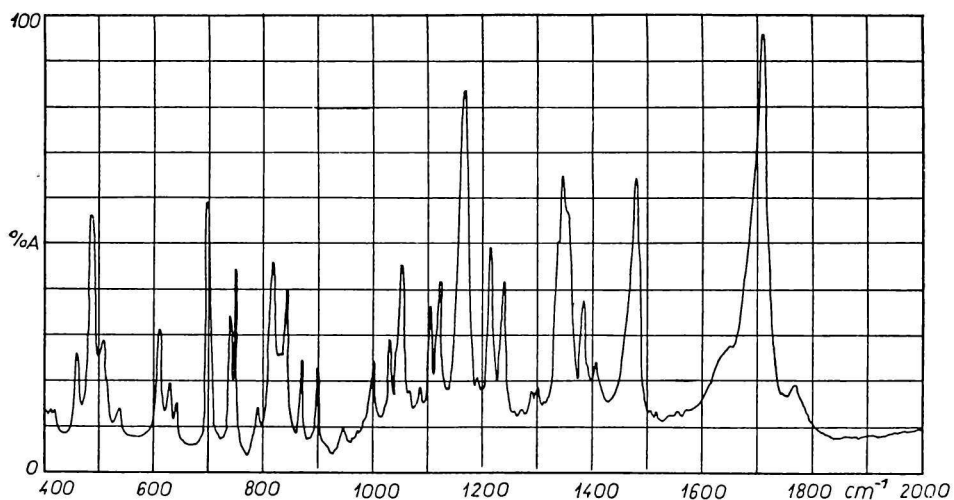


Schéma 2.

vaných maleínimidov [7], v zmysle ktorej objemnejšia fenylová skupina naviazaná na imidickom dusíku svojím priestorovým efektom zabránila tvorbe *exo*-izoméru, takže vznikal len *endo*-izomér. Objemná ferocenylová skupina podobne naviazaná na imidickom dusíku zrejme zabraňuje vzniku *exo*-izomérov, a to nielen pri adukte na báze dimetylfulvénu, metylferocenyľfulvénu a ferocenyľfulvénu, ale aj furánu a α -metylfuránu, hoci okrem aduktov fulvénov aj pri aduktoch furánu sú v zmysle doterajších prác [7, 8], odhliadnuc od priestorových činiteľov, teoretické predpoklady z aspektu orientačných komplexov aduktov pre vznik *endo*-izomérov i *exo*-izomérov. Pri aduktoch cyklopentadiénu, bez ohľadu na priestorový faktor, ako je známe, vznikajú len *endo*-izoméry [7], čo platí i pre daný prípad. Okrem nepriameho dôkazu, že vznik len jednej látky pre každú reakčnú dvojicu a vyššie uvedené dôvody hovoria pre *endo*-formu, našli sme potvrdenie pre tento predpoklad aj v nižšie uvedenom rozbere infračervených absorpčných spektier pripravených aduktov.

Na všetkých spektrách je pozorovateľný pás 1110 cm^{-1} , prislúchajúci monoderivátom ferocénu [9—11], a pásy v oblasti $800\text{—}900\text{ cm}^{-1}$, prislúchajúce kvasi aromatickému jadrú.

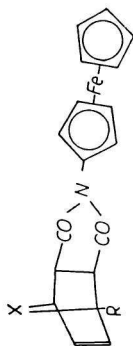
Skupiny C=O maleínimidu sa prejavujú silným pásom o vlnočte 1710 až 1720 cm^{-1} a slabším pásom, posunutým o ca 60 cm^{-1} k vyšším vlnočtom (rozštiepenie pásu v dôsledku fázového posunu). Intenzita tohto pásu je pri základnej látke, t. j. pri *N*-ferocenyľmaleínimide slabá (obr. 1); tvorbou aduktov s cyklopentadiénom a furánom (obr. 2, 4) intenzita trochu stúpne a pás podstatne zosilnie pri derivátoch týchto aduktov (obr. 3, 5, 6, 7).

Obr. 1. Infračervené spektrum *N*-ferocenylmaleinimidu.Obr. 2. Infračervené spektrum *N*-ferocenyl-bicyklo[1,2,2]-heptén-(5)-2,3-dikarboximidu (I); *endo*-izomér.

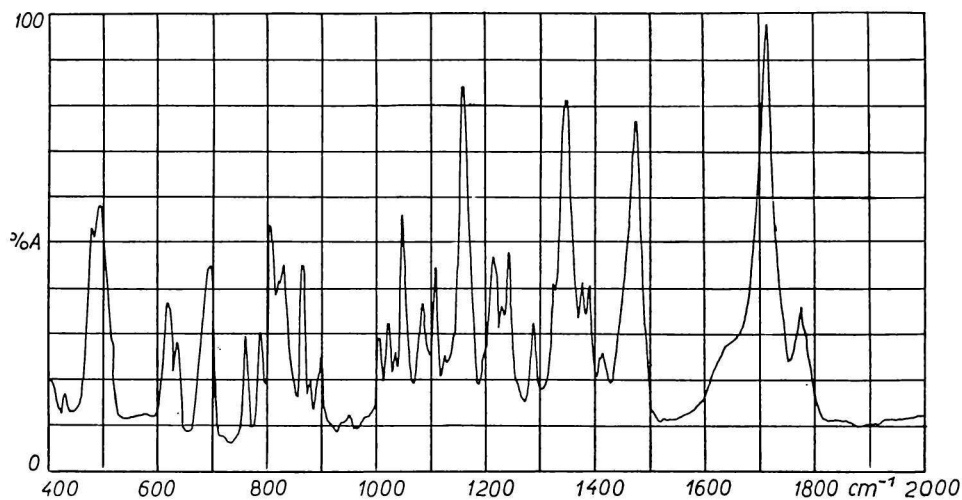
Ostatné pásy zodpovedajú substitúcii; napríklad pás 930 cm^{-1} v spektrách na obr. 4 a 5 zodpovedá derivátom furánu a pod.

Prítomnosť absorpčného maxima v oblasti $615\text{--}645\text{ cm}^{-1}$ v infračervených spektrách aduktov nasvedčuje ich *endo*-izomérnej forme vzhľadom na zistenie, konštatované pri celom rade aduktov niektorých fulvénov s *N*-substituovanými maleinimidmi, ktoré boli predmetom práce [12].

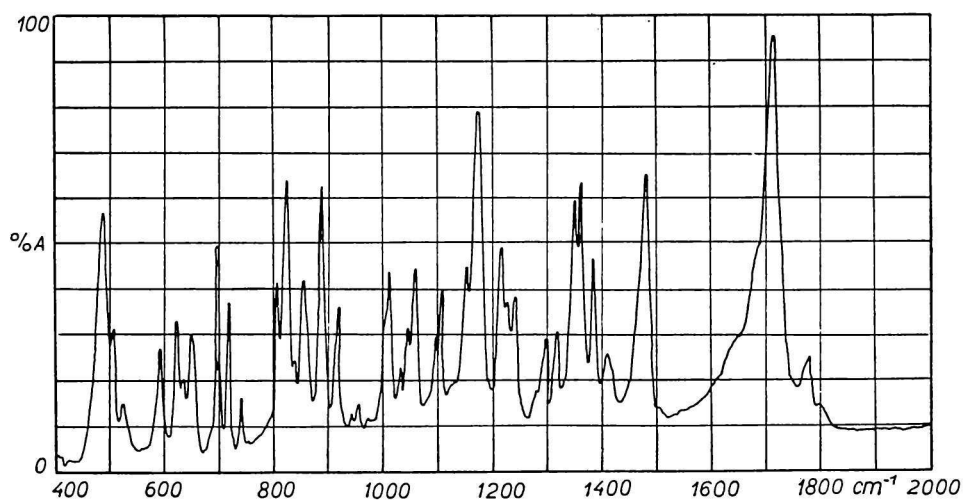
Tabulka I



Látka	X	R	Vzorec	M	B. t. °C (Kofler)	% N		% Fe		Výťažok %
						vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	
I		H	$C_{19}H_{17}O_2NFe$	347,20	184	4,03	4,15	16,08	15,92	71
II		H	$C_{22}H_{21}O_2NFe$	387,27	168—170	3,68	3,83	14,42	14,27	31
III	—O—	H	$C_{18}H_{15}O_3NFe$	349,18	155—157	4,01	4,15	15,98	16,12	65,8
IV	—O—	CH ₃	$C_{19}H_{17}O_3NFe$	363,20	129—131	3,86	3,98	15,38	15,23	52,3
V		H	$C_{30}H_{28}O_2NFe_2$	543,24	192	2,58	2,62	20,56	20,37	66,3
VI		H	$C_{31}H_{27}O_2NFe_2$	557,27	169—170	2,51	2,45	20,05	19,87	76,4



Obr. 3. Infračervené spektrum *N*-ferocenyl-7-dimetylmetylén-bicyclo[1,2,2]heptér-(5)-2,3-dikarboximidu (II); *endo*-izomér.



Obr. 4. Infračervené spektrum *N*-ferocenyl-1,4-*endoxо*-cyklohexén-(5)-2,3-dikarboximidu (III); *endo*-izomér.

Experimentálna časť

Chemická časť

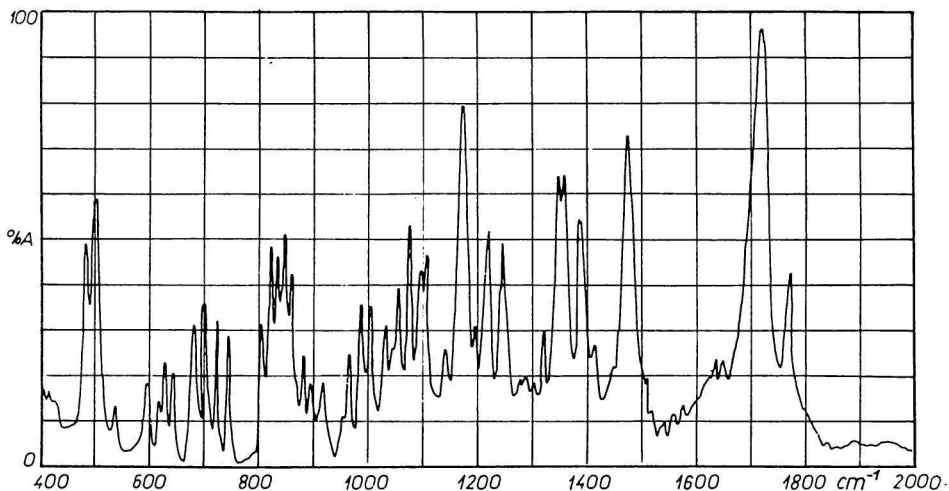
Kyselina *N*-ferocenylmaleínamidová

Rozpustíme 0,3 g (0,0015 mólu) ferocenylnamínu, pripraveného podľa [2–6], v najmenšom možnom množstve chloroformu. Do takto pripraveného roztoku pridáme po kvapkách roztok 0,15 g (0,0015 mólu) anhydridu kyseliny maleínovej v malom množstve

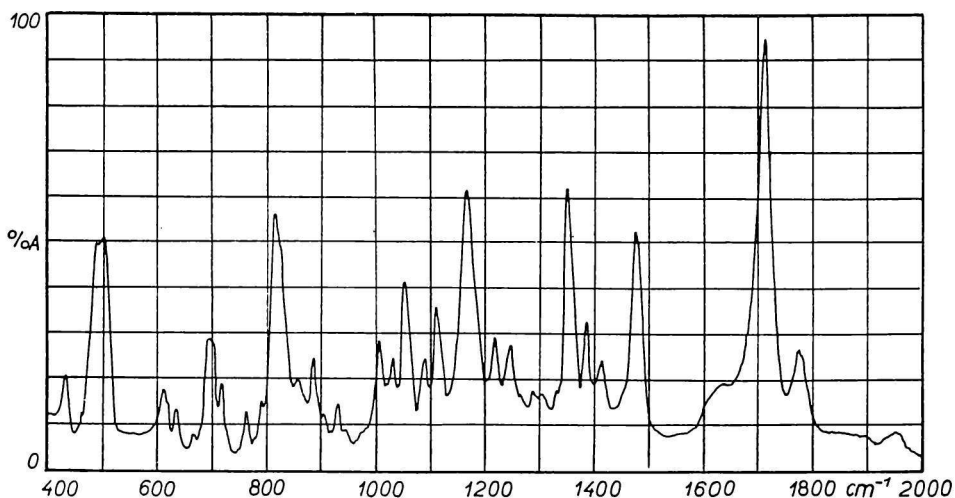
chloroformu. Z reakčnej zmesi sa okamžite začne vylučovať kyselina maleinamidová vo forme tmavočervených fialovastých ihličkovitých kryštálikov. Výťažok surového neprekryštalizovaného produktu, ktorý sa použije ako taký na prípravu *N*-ferocenylmaleinimidu, je 0,4 g, t. j. 88 % teórie na použitý ferocenylnamín. Bod topenia surového produktu pri rýchlom zahrievaní je 220 °C (Kofler).

Analýza

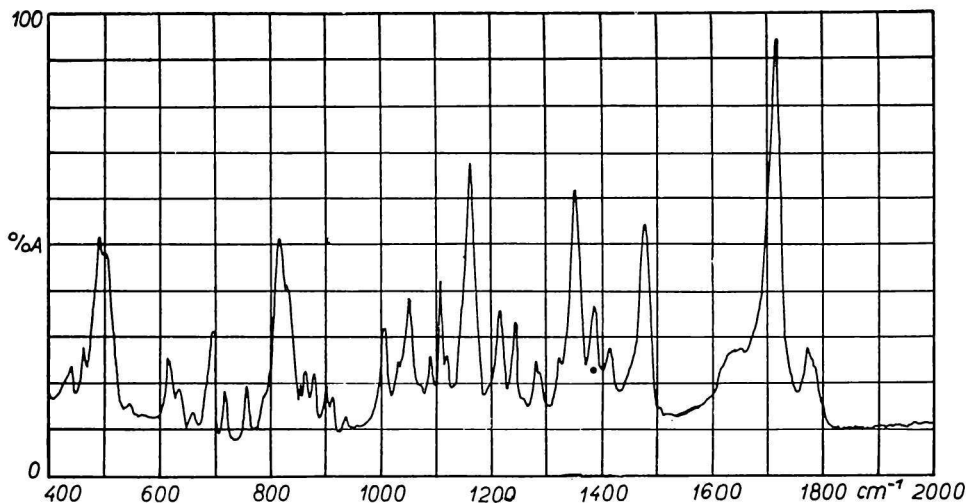
Pre $C_{14}H_{13}O_3NFe$ ($M = 299,12$) vypočítaný: 4,68 % N, 18,67 % Fe;
zistené: 4,89 % N, 18,43 % Fe.



Obr. 5. Infračervené spektrum *N*-ferocenyl-1-metyl-1,4-*endo*-cyklohexén-(5)-2,3-dikarboximidu (IV); *endo*-izomér.



Obr. 6. Infračervené spektrum *N*-ferocenyl-7-ferocenylmetylén-bicyklo[1,2,2]heptén-(5)-2,3-dikarboximidu (V); *endo*-izomér.



Obr. 7. Infračervené spektrum *N*-ferrocenyl-7-metylferocenylmetylén-bicyklo[1,2,2]heptén-(5)-2,3-dikarboximidu (VI); *endo*-izomér.

N-Ferocenylnmaleínimid

Do 25 ml banky chránenej uzáverom pred vzdušnou vlhkosťou dáme 0,3 g (0,001 mólu) kyseliny maleínimidovej, pridáme 1,5 g (0,015 mólu) acetaňhydridu a 0,06 g (0,0006 mólu) bezvodého octanu sodného. Vzniknutý roztok udržujeme 3 hodiny pri teplote 50—60 °C. Nato reakčnú zmes vylejeme na ľad, pričom sa vylúčia jemné kryštálíky, ktoré prekryštalizujeme z petroléteru. Získané tmavofialové kryštálíky začínajú sublimovať pri 135 °C (Kofler) a vysublímované majú b. t. 151 °C (Kofler). Výťažok je 0,25 g látky, t. j. 89 % teórie na použitú kyselinu *N*-ferocenylnmaleínimidovú.

Analýza

Pre $C_{14}H_{11}O_2NFe$ ($M = 281,10$) vypočítané: 4,98 % N, 19,86 % Fe;
zistené: 5,14 % N, 19,62 % Fe.

N-Ferocenyl-bicyklo[1,2,2]heptén-(5)-2,3-dikarboximid (I)

(*Endo*-izomér)

Do 50 ml banky opatrenej spätným chladičom dáme 0,28 g (0,001 mólu) *N*-ferocenylnmaleínimidu a 0,066 g (0,0011 mólu) cyklopentadiénu-(1,3) a rozpustíme v 30 ml acetónu. Reakčnú zmes zahrievame 2 1/2 hodiny na teplotu refluxu. Nato acetón z reakčnej zmesi vákuovo oddestilujeme a destilačný zvyšok prekryštalizujeme zo zmesi petroléter—acetón (1 : 1). Získame žlté kryštálíky o b. t. 184 °C (Kofler). Výťažok je 0,25 g látky, t. j. 71 % teórie na použitú *N*-ferocenylnmaleínimid.

N-Ferocenyl-7-dimetylmetylén-bicyklo[1,2,2]heptén-(5)-2,3-dikarboximid (II)

(*Endo*-izomér)

Postup prípravy a prekryštalizovanie produktu je rovnaké ako pri látke I. Použitý reakčné zložky: 0,28 g (0,001 mólu) *N*-ferocenylnmaleínimidu a 0,12 g (0,0011 mólu)

dimetylfulvénu (pripravené podľa [7]). Získané žlté kryštáliky majú b. t. 168—170 °C (Kofler). Výťažok je 0,12 g, t. j. 31 % teórie na použitý *N*-ferocenylmaleínimid.

N-Ferocenyl-1,4-endo-cyklohexén-(5)-2,3-dikarboximid (III)

(*Endo*-izomér)

Postup prípravy a prekryštalizovanie produktu je rovnaké ako pri látke *I*. Použitá reakčná zložka: 0,28 g (0,001 mólu) *N*-ferocenylmaleínimidu a 0,08 g (0,0011 mólu) furánu. Získané žlté kryštáliky majú b. t. 155—157 °C (Kofler). Výťažok je 0,23 g látky, t. j. 65,8 % teórie na použitý *N*-ferocenylmaleínimid.

N-Ferocenyl-1-metyl-1,4-endo-cyklohexén-(5)-2,3-dikarboximid (IV)

(*Endo*-izomér)

Postup prípravy a prekryštalizovanie produktu je rovnaké ako pri látke *I*. Použitá reakčná zložka: 0,28 g (0,001 mólu) *N*-ferocenylmaleínimidu a 0,09 g (0,0011 mólu) α -metylfuránu. Získané žlté kryštáliky majú b. t. 129—131 °C (Kofler). Výťažok je 0,19 g, t. j. 52,3 % teórie na použitý *N*-ferocenylmaleínimid.

N-Ferocenyl-7-ferocenylmetylén-bicyklo[1,2,2]heptén-(5)-2,3-dikarboximid

(V)

(*Endo*-izomér)

Postup prípravy a prekryštalizovanie produktu je rovnaké ako pri látke *I*. Použitá reakčná zložka: 0,28 g (0,001 mólu) *N*-ferocenylmaleínimidu a 0,26 g (0,001 mólu) ferocenyľfulvénu, t. j. cyklopentadienylidénmetylferocénu (pripravené podľa [1]). Získané žlté kryštáliky majú b. t. 192 °C (Kofler). Výťažok je 0,36 g látky, t. j. 66,3 % teórie na použitý *N*-ferocenylmaleínimid.

N-Ferocenyl-7-metylferocenylmetylén-bicyklo[1,2,2]-
-heptén-(5)-2,3-dikarboximid (VI)

(*Endo*-izomér)

Postup prípravy a prekryštalizovanie produktu je rovnaké ako pri látke *I*. Použitá reakčná zložka: 0,28 g (0,001 mólu) *N*-ferocenylmaleínimidu a 0,27 g (0,001 mólu) α -cyklopentadienylidénetyľferocénu (pripravené podľa [11]). Získané žlté kryštáliky majú b. t. 169—170 °C. Výťažok je 0,42 g látky, t. j. 76,4 % teórie na použitý *N*-ferocenylmaleínimid.

Spektrálna časť

Infračervené absorpčné spektrá sa merali technikou tabliet z KBr (1,5 mg látky + 0,7 g KBr, \varnothing tabletky 17 mm) na infračervenom spektrofotometri UR 10 Zeiss.

Ďakujeme inž. J. Krskovi z analytického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za starostlivé vykonanie analýz a R. Justhovej z fyzikálno-chemického oddelenia Chemického ústavu SAV v Bratislave za starostlivú technickú pomoc.

Súhrn

Študovala sa Diels—Alderova reakcia *N*-ferocenylmaleínimidu ako dienofilu s týmito diénmi: s cyklopentadiénom, dimetyľfulvénom, ferocenyľfulvénom, α -cyklopentadienylidénetyľferocénom, furánom a α -metyľfuránom. Získa-

né dosiaľ neopísané bicyklické adukty *N*-ferocenyl-bicyklo[1,2,2]heptén-(5)-2,3-dikarboximid, *N*-ferocenyl-7-dimetilmetylén-bicyklo[1,2,2]heptén-(5)-2,3-dikarboximid, *N*-ferocenyl-1,4-*endoxo*-cyklohexén-(5)-2,3-dikarboximid, *N*-ferocenyl-1-metyl-1,4-*endoxo*-cyklohexén-(5)-2,3-dikarboximid, *N*-ferocenyl-7-ferocenylmetylén-bicyklo[1,2,2]heptén-(5)-2,3-dikarboximid, *N*-ferocenyl-7-metylferocenylmetylén-bicyklo[1,2,2]heptén-(5)-2,3-dikarboximid majú *endo*-izomérmnu konfiguráciu, pretože vznik druhej, t. j. *exo*-izomérmnej konfigurácie je hatený stérickou zábranou, vyvolanou ferocenylovou skupinou, naviazanou na imidickom dusíku.

Identita syntetizovaných aduktov vyplýva aj z rozboru ich infračervených absorpčných spektier.

О ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА (VIII)
РЕАКЦИЯ ДИЛС—АЛДЕРА *N*-ФЕРРОЦЕНИЛМАЛЕИНИМИДА
С СОЕДИНЕНИЯМИ ДИЕНООВОГО ХАРАКТЕРА

М. Фурдик, Ш. Тома, Я. Сухи

Лаборатория химии Естественного факультета Университета имени Коменского,
Братислава
ЧСАН, Химический институт Словацкой академии наук, Физико-химический отдел,
Братислава

Была изучена реакция Дилс—Алдера *N*-ферроценилмалеинимида, в качестве диенофила с следующими диенами: с циклопентадиеном, диметилфулвеном, ферроценилфулвеном, α -циклопентадиенилиденэтилферроценом, фураном и с α -метилфураном. У до сих пор полученных неописанных бициклических адуктов *N*-ферроценил-бицикло[1,2,2]гептен-(5)-2,3-дикарбоксимид, *N*-ферроценил-7-диметилметилден-бицикло[1,2,2]гептен-(5)-2,3-дикарбоксимид, *N*-ферроценил-1,4-*эндоксо*-циклогексен-(5)-2,3-дикарбоксимид, *N*-ферроценил-1-метил-1,4-*эндоксо*-циклогексен-(5)-2,3-дикарбоксимид, *N*-ферроценил-7-ферроценилметилден-бицикло[1,2,2]гептен-(5)-2,3-дикарбоксимид, *N*-ферроценил-7-метилферроценилметилден-бицикло[1,2,2]гептен-(5)-2,3-дикарбоксимид имеются *эндо*-изомерные конфигурации, потому что возникновению другой т. е. *эксо*-изомерной конфигурации мешает стерическое препятствие, вызванное ферроцениловой группой на имидическом азоте.

Идентичность синтезированных адуктов тоже подтверждена инфракрасными абсорбционными спектрами.

ÜBER DERIVATE DES FERROCENS (VIII)
 DIELS—ALDERSCHE REAKTION DES *N*-FERROCENYLMALEINSÄURE-
 IMIDS MIT VERBINDUNGEN VON DIENCHARAKTER

M. Furdík, Š. Toma, J. Suchý

Laboratorium für Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
 an der Komenský-Universität, Bratislava

ČSAV, Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
 Physikalisch-chemische Abteilung, Bratislava

Es wurde die Diels—Aldersche Reaktion des *N*-Ferrocenylmaleinsäure-imids als dienophile Verbindung mit den folgenden Dienen studiert: mit Cyclopentadien, Dimethylfulven, Ferrocenylfulven, α -Cyclopentadienyliden-äthylferrocen, Furan und mit α -Methylfuran. Die erhaltenen und bisher nicht beschriebenen bicyclischen Addukte *N*-Ferrocenyl-bicyclo[1,2,2]hepten-(5)-2,3-dicarboximid, *N*-Ferrocenyl-7-dimethylmethylen-bicyclo[1,2,2]hepten-(5)-2,3-dicarboximid, *N*-Ferrocenyl-1,4-*endoxo*-cyclohexen-(5)-2,3-dicarboximid, *N*-Ferrocenyl-1-methyl-1,4-*endoxo*-cyclohexen-(5)-2,3-dicarboximid, *N*-Ferrocenyl-7-ferrocenylmethylen-bicyclo[1,2,2]hepten-(5)-2,3-dicarboximid, *N*-Ferrocenyl-7-methylferrocenylmethylen-bicyclo[1,2,2]hepten-(5)-2,3-dicarboximid weisen eine *endo*-isomere Konfiguration auf, da die Entstehung der zweiten, d. i. der *exo*-isomeren Konfiguration durch die sterische Behinderung unterbunden wird, die durch die an den Imidstickstoff gebundene Ferrocenylgruppe hervorgerufen wird.

Die Identität der synthetisierten Addukte ist auch durch eine Analyse ihrer Infrarotabsorptionsspektren belegt.

LITERATÚRA

1. Furdík M., Toma Š., Suchý J., Dzurilla M., *Chem. zvesti* **16**, 719 (1962).
2. Gilman H., Bul J. A., Branøen C. G., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1499 (1949).
3. Mayo D. W., Show P. D., Rausel M., *Chem. Ind.* **1957**, 1388.
4. Nesmejanov A. N., Sazanova V. A., Drozd V. N., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **126**, 1004 (1959).
5. Nesmejanov A. N., Sazanova V. A., Drozd V. N., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **130**, 1030 (1960).
6. Schechter M., Helliney J. F., *J. Org. Chem.* **26**, 4, 1035 (1961).
7. Furdík M., Sutoris V., *Chem. zvesti* **14**, 564 (1960).
8. Furdík M., Drábek J., Sutoris V., Pelikán J., *Acta facult. rer. natur. Univ. Comenianae*, Tom I, fasc. X (Chimia) 483 (1957).
9. Pauson P. L., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2187 (1954).
10. Furdík M., Toma Š., Suchý J., Elečko P., *Chem. zvesti* **15**, 45 (1961).
11. Furdík M., Toma Š., Suchý J., *Chem. zvesti* **15**, 547 (1961).
12. Furdík M., Sutoris V., Suchý J., *Chem. zvesti* **15**, 490 (1961).

Do redakcie došlo 13. 7. 1962

Adresa autorov:

Prof. inž. Mikuláš Furdík, prom. chemik Štefan Toma, Laboratorium chemie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.

Inž. Ján Suchý, C. Sc., Chemický ústav SAV, Fyzikálno-chemické oddelenie, Bratislava, Mlynské nivy 37.