

## O derivátoch ferocénu (XII) Ferocénové analógy chalkónov

Š. TOMA

*Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského,  
Bratislava*

Aldolovou kondenzáciou acetylferocénu s aromatickými aldehydmi sme pripravili ferocénové analógy chalkónov a zmerali sme ich polvlnové potenciály. Získané hodnoty polvlnových potenciálov sme korelovali s Hammettovými  $\sigma$  konštantami. Uskutočnili sme aj aldolové kondenzácie 1,1'-benzoylferocénu s aromatickými aldehydmi. Zistili sme, že polvlnové potenciály takto pripravených chalkónov nezávisia od povahy substituenta.

Príprave a štúdiu ferocénových analógov chalkónov bolo venovaných viac prác [1—11]. Najväčšiu pozornosť im venoval J. Tirouflet, ktorý sa zaoberal aj ich polarografiou [4, 7, 9, 10] a možnosťou využitia ako absorbérov ultrafialového žiarenia a monomérov pre kopolymerizáciu [4, 8]. Oscilografickou polarografiou ferocénov sa zapodieval J. Komenda [9, 11]. Polarografickým štúdiom chalkónu (benzalacetofenónu) sa zaoberali T. A. Geisman a S. L. Friess [12], ktorí študovali i mechanizmus redukcie.

V tejto práci sme sa zamerali na prípravu série substituovaných ferocénových analógov chalkónov a skúšali sme, či sa polvlnové potenciály ich redukcie dajú korelovať s Hammettovými  $\sigma$  konštantami.

### Experimentálna časť

Acetylferocén sme pripravili podľa [13] a 1-acetyl-1'-benzoylferocén podľa [14]. Všetky pokusy o kondenzáciu sme uskutočňovali za rovnakých podmienok, a preto uvádzame iba všeobecný postup. Dosiahnuté výsledky sú v tab. 1 a 2. Pri látkach, ktoré už boli v literatúre [7] opísané, uvádzame iba body topenia a výťažky.

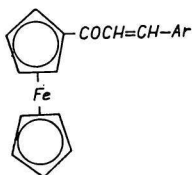
#### *Aldolová kondenzácia*

Do 100 ml dvojhrdlej banky, opatrenej miešadlom a krátkym vzdušným chladičom, sme dali 0,01 mólu acetylferocénu (alebo 1-acetyl-1'-benzoylferocénu) a 0,01 mólu aldehydu v 50 ml 96 % etylalkoholu. Do takto pripravenej zmesi sme pridali 0,01 mólu hydroxidu sodného vo forme 10 % vodného roztoku a zmes sme 2 1/2 hodiny intenzívne miešali pri teplote 10—15 °C, načo sme ju nechali 2 hodiny stáť v chladničke. Po zneutralizovaní reakčnej zmesi sme vylúčenú zrazeninu odfiltrovali, dokonale premyli vodou a po vysušení kryštalizovali. Ďalší podiel látky sme získali po pridaní vody do kryštalizačného líhu. Všetky deriváty, s výnimkou derivátov získaných kondenzáciou *p*-aminobenzaldehydu a *p*-dimetylamino benzaldehydu, sme kryštalizovali z alkoholu. Získané látky sú intenzívne sfarbené (červené až červenofialové).

Produkty kondenzácie s *p*-aminobenzaldehydom a *p*-dimetylamino-benzaldehydom sme izolovali nasledujúcim postupom:

Po zneutralizovaní reakčnej zmesi sme rozpúšťadlo vákuove oddestilovali do sucha a zvyšok sme rozpustili v benzéne. Benzenový roztok sme chromatografovali na stĺpci

Tabuľka 1  
Deriváty acetylferocénu



Číslo	Ar	Sumárny vzorec	Výťažky %	Výťažky podľa [7] %	B. t. °C (Kofler)
1	fenyl	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> OFe	84,5	82,3	139
2	<i>p</i> -chlórfenyl	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> OCIFe	85,7	50	160
3	<i>p</i> -fluórfenyl	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> OFFe	83,7		152
4	<i>p</i> -kyanofenyl	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> ONFe	82,3	40	225
5	<i>p</i> -nitrofenyl	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> NFe	96	50	198
6	<i>p</i> -metoxyfenyl	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Fe	38,3	30	150
7	<i>p</i> -aminofenyl	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> ONFe	30,3		175—177
8	<i>p</i> -dimetylamino- fenyl	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> ONFe	37,6		137
9	2-furyl	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> Fe	80	65	158
10	2-tienyl	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> OSFe	75	75	149
11	1-ferocenyl	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> OFe <sub>2</sub>	47,1	44	210

Pre C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>OFFe (*M* = 334,179)

vypočítané: 68,28 % C, 4,52 % H, 16,71 % Fe;  
zistené: 68,05 % C, 4,32 % H, 16,57 % Fe.

Pre C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>ONFe (*M* = 331,203)

vypočítané: 68,90 % C, 5,17 % H, 16,86 % Fe;  
zistené: 68,75 % C, 5,03 % H, 16,90 % Fe.

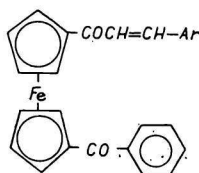
Pre C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>ONFe (*M* = 359,257)

vypočítané: 70,20 % C, 5,90 % H, 15,54 % Fe;  
zistené: 70,38 % C, 6,15 % H, 15,61 % Fe.

silikagélú a na vymývanie sme použili benzén. Po oddestilovaní benzénu z jednotlivých frakcií sme produkt prekryštalizovali zo zmesi acetón—benzín 1 : 2.

Tabuľka 2

## Deriváty 1-acetyl-1'-benzoylferocénu



Číslo	Ar	Sumárny vzorec	M vypočítané	Analýza			Výťažky %	B. t. °C (Kofler)
				% C	% H	% Fe		
				vypočítané	vypočítané	vypočítané		
				zistené	zistené	zistené		
1	fenyl	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Fe	420,296	74,30 74,15	4,79 4,87	13,28 13,35	63,4	127
2	<i>p</i> -chlór-fenyl	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ClFe	454,745	68,67 68,80	4,07 4,16	12,28 12,35	92,5	131
3	<i>p</i> -fluór-fenyl	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> FFe	438,288	71,25 71,40	4,36 4,28	12,74 12,63	82,2	157
4	<i>p</i> -kyano-fenyl	C <sub>27</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> NFe	445,307	72,82 73,01	4,30 4,22	12,63 12,80	85,3	137—138
5	<i>p</i> -nitro-fenyl	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> NFe	465,296	67,11 67,49	4,11 4,37	12,03 12,30	86	169—170
6	<i>p</i> -metoxy-fenyl	C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> Fe	450,323	72,00 72,14	4,92 5,06	12,40 12,57	44,4	98—100
7	<i>p</i> -amino-fenyl	C <sub>28</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> NFe	435,312	71,73 71,66	4,86 5,01	12,83 12,78	18,4	177
8	<i>p</i> -dimetyl-aminofenyl	C <sub>28</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub> NFe	463,366	72,57 72,61	5,43 5,58	12,56 12,61	21,6	130
9	2-furyl	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Fe	410,258	70,26 70,42	4,42 4,58	13,61 13,25	31,7	81—83
10	2-tienyl	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> SFe	426,324	67,61 67,82	4,25 4,40	13,10 13,28	65,7	122
11	1-ferocenyľ	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub>	528,221	68,02 68,31	4,54 4,37	21,14 20,30	72	196

Za rovnakých podmienok sme uskutočnili pokus o autokondenzáciu 1-acetyl-1'-benzoylferocénu. Vždy sme izolovali naspäť 85–90 % východiskovej látky a ani chromatografiou na tenkej vrstve sme nezistili vznik produktu.

### Konkurenčná reakcia acetylferocénu a 1-acetyl-1'-benzoylferocénu

Reakciu sme uskutočnili za vyššie uvedených podmienok. Pomer zložiek acetylferocén—1-acetyl-1'-benzoylferocén—2-tiofénaldehyd—NaOH bol 2 : 2 : 1 : 2. Po zneutralizovaní zmesi sme rozpúšťadlo oddestilovali, zvyšok sme rozpustili v benzéne a uskutočnili sme chromatografiu na stĺpci  $\text{Al}_2\text{O}_3$  podľa Brockmanna o aktivite 2. Na vymývanie sme použili benzén. Naspäť sme získali acetylferocén v 95 % výťažku, časť nezreagovaného 1-acetyl-1'-benzoylferocénu a jeho kondenzačný produkt s 2-tiofénaldehydom. Tento sme identifikovali bodom topenia a zmesným bodom topenia s látkou číslo 10 v tab. 2.

### Konkurenčná reakcia 1-acetyl-1'-benzoylferocénu a 1,1'-diacetylferocénu

Reakciu sme uskutočnili tak, ako sme opisali vyššie. Pomer 1-acetyl-1'-benzoylferocén—1,1'-diacetylferocén—2-tiofénaldehyd—NaOH bol 2 : 2 : 1 : 2. Po chromatografii sme izolovali v 85 % výťažku 1-acetyl-1'-benzoylferocén a kondenzačný produkt 2-tiofénaldehydu s 1,1'-diacetylferocénom. Tento produkt bol identický s látkou získanou kondenzáciou 2-tiofénaldehydu s 1,1'-diacetylferocénom pri pomere zložiek 1 : 1. Ide o 1,1'-[ $\alpha,\alpha'$ -diketo- $\gamma$ -(2-tienyl)pentametylén] ferocén, ktorý po prekryštalizovaní z dioxánu mal b. t. 311 °C.

### Analýza

Pre  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{SFe}$  ( $M = 264,253$ )

vypočítané:	62,65 % C,	4,42 % H,	15,33 % Fe;
zistené:	62,48 % C,	4,13 % H,	15,81 % Fe.

Tabuľka 3

$E_{1/2}$  pripravených chalkónov

Číslo	Ar	Substituent	Deriváty acetylferocénu		Deriváty 1-acetyl-1'-benzoylferocénu	
			$E_{1/2}$	pH 2,48	$E_{1/2}$	pH 2,48
1	fenyl	—H	0	—0,70	—0,71	
2	<i>p</i> -chlórfenyl	—Cl	0,227	—0,66	—0,69	
3	<i>p</i> -fluórfenyl	—F	0,062	—0,70	—0,70	
4	<i>p</i> -kyanofenyl	—CN	0,628	—0,59	—0,69	
5	<i>p</i> -nitrofenyl*	—NO <sub>2</sub>	0,778	—0,20	—0,20	
6	<i>p</i> -metoxyfenyl	—OCH <sub>3</sub>	—0,268	—0,74	—0,71	
7	<i>p</i> -aminofenyl	—NH <sub>2</sub>	—0,66	—0,82	—0,71	
8	<i>p</i> -dimetylamino-fenyl	—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—0,600	—0,79	—0,71	

\* Poradové čísla sa zhodujú s číslami v tab. 1 a 2.

Polvlnové potenciály takto pripravených chalkónov sme merali oproti SKE v etylalkoholických roztokoch o výslednej koncentrácii  $2,22 \cdot 10^{-4}$  M (polarografovaný roztok obsahoval 42,2 % etylalkoholu). Merania sme uskutočnili pri konštantnej teplote  $20^\circ\text{C}$  a pri pH 2,48. Používali sme tlmivé roztoky podľa Brittona a Robinsona.

### Diskusia a výsledky

Aldolové kondenzácie sme uskutočnili podľa A. T. J. Mashburna [5], pretože dosiahol najlepšie výsledky spomedzi všetkých autorov. Kondenzácia acetylferocénu prebieha podľa schémy 1. Výsledky, ktoré sme dosiahli, sú uvedené v tab. 1.

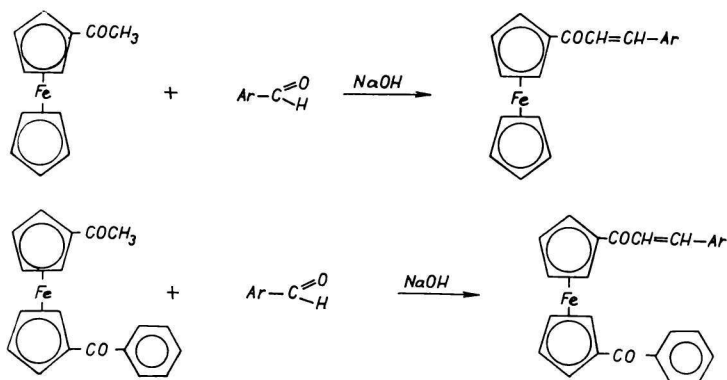


Schéma 1

Ako z výťažkov vidieť, reakcia prebieha veľmi dobre a iba kondenzácia acetylferocénu s takými substituovanými benzaldehydmi, ktorých substituent má elektrónodorné vlastnosti, prebieha podstatne slabšie.

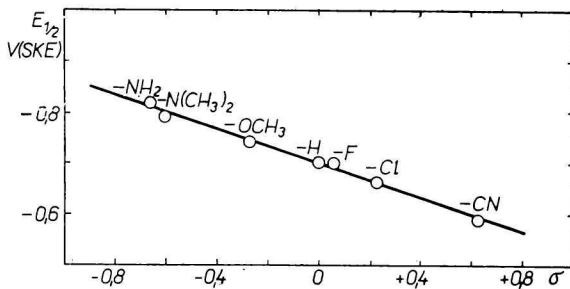
Pri polarografickom sledovaní chalkónov odvodených od acetylferocénu sme zistili, že redukcia všetkých (okrem derivátu získaného kondenzáciou s *p*-nitrobenzaldehydom) prebieha v dvoch vlnách, z ktorých prvá závisí od povahy substituenta a prislúcha reverzibilnému procesu [7, 12]. Polvlnové potenciály prvej vlny týchto chalkónov sme naniesli oproti Hammettovým  $\sigma$  konštantám, ktoré sme prevzali z práce [15]. Ako vidieť na obr. 1, získali sme lineárnu závislosť:

$$\Delta E_{1/2}^0 = + 0,17\sigma,$$

kde

$$\Delta E_{1/2}^0 = (E_{1/2}^0)_X - E_{\text{H}}^0.$$

Obr. 1. Závislosť polvlnového potenciálu derivátov acetylferocénu od Hammettových  $\sigma$  konštánt pri pH 2,48.



Rovnicu priamky sme vypočítali metódou najmenších štvorcov.

Polarografické chovanie a hodnoty polvlnových potenciálov chalkónov, získaných kondenzáciou acetylferocénu a 1-acetyl-1'-benzoylferocénu s *p*-nitrobenzaldehydom ( $-0,20$  V), svedčia o tom, že sa redukuje nitroskupina. Toto je v súhlase s prácou P. Zumana [16], ktorý uvádza polvlnové potenciály redukcie substituovaných nitrobenzénov v rozmedzí od  $-0,18$  V do  $-0,35$  V (v etylalkohole pri pH 2).

Výsledky, ktoré sme získali pri kondenzácii aromatických aldehydov s 1-acetyl-1'-benzoylferocénom, sú zhrnuté v tab. 2. Polvlnový potenciál prvej vlny takto pripravených chalkónov však takmer nezávisí od povahy substituenta. Skutočnosť, že *p*-aminobenzaldehyd zreagoval horšie než *p*-dimetylamino-benzaldehyd, vysvetľujeme tým, že je tento veľmi zle rozpustný v reakčnom prostredí; značná časť *p*-aminobenzaldehydu zostáva počas reakcie nerozpustná. Vysoké výťažky pri kondenzácii s ferocénaldehydom sme dosiahli v dôsledku veľmi malej rozpustnosti produktu v reakčnom prostredí. Tým, že sa vylučuje, posúva sa rovnováha v smere jeho tvorby. Konkurenčné pokusy ukázali, že 1-acetyl-1'-benzoylferocén je reaktívnejší než acetylferocén. Za podmienok uvedených v experimentálnej časti vzniká iba produkt kondenzácie 1-acetyl-1'-benzoylferocénu s príslušným aldehydom. Naproti tomu pri konkurenčnej reakcii 1-acetyl-1'-benzoylferocénu a 1,1'-diacetylferocénu vzniká iba produkt kondenzácie 1,1'-diacetylferocénu. Je to 1,1'-[ $\alpha,\alpha'$ -diketo- $\gamma$ -(2-tienyl)pentametylén]ferocén, ktorý vzniká intramolekulovou Michaelovou adíciou voľnej acetylovej skupiny na prvotne vzniknutý chalkón. Reakcia prebieha v smere jeho tvorby pravdepodobne preto, že je veľmi nerozpustný a vylučuje sa z reakčnej zmesi. Takéto produkty boli opísané v prácach [5, 17, 18].

Ďakujem prom. chem. E. Gonovi z Katedry analytickej chémie PFUK za zmeranie polvlnových potenciálov.

Ďakujem G. Blöckingerovi, J. Grňákovej a D. Štefkovej z Laboratória chémie PFUK za vykonanie analýz.

О ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА (XII)  
ФЕРРОЦЕНОВЫЕ АНАЛОГИ ХАЛКОНОВ

Ш. Тома

Кафедра органической химии и биохимии Естественного факультета  
Университета им. Коменского, Братислава

Были проведены альдольные конденсации ацетилферроцена и 1-ацетил-1'-бензоилферроцена с разными ароматическими альдегидами. На основе полученных результатов и на основе конкурирующих реакций нашли, что 1-ацетил-1'-бензоилферроцен является более реакционно способным, чем 1-ацетилферроцен. Полученные таким образом ферроценовые аналоги халконов исследовались полярографически. Было установлено, что потенциал полуволны халконов, полученных из ацетилферроцена, сильно изменяется в зависимости от заместителей. После того, как были нанесены на график значения потенциала полуволны в зависимости от  $\sigma$ -констант Гамметта, получили, что

$$\Delta E_{1/2}^0 = + 0,17\sigma.$$

При полярографическом изучении халконов, полученных из 1-ацетил-1'-бензоилферроцена, нашли, что потенциал полуволны почти не зависит от заместителей.

*Prelčžila T. Dillingerová*

ÜBER DERIVATE DES FERROCENS (XII)  
FERROCEN-ANALOGA VON CHALKONEN

Š. Toma

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

Es wurden Aldolkondensationen des Acetylferrocens und 1-Acetyl-1'-benzoylferrocens mit verschiedenen aromatischen Aldehyden durchgeführt. Auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse und auf der Basis von Konkurrenzreaktionen wurde festgestellt, daß 1-Acetyl-1'-benzoylferrocen reaktiver ist als 1-Acetylferrocen. Die so erhaltenen Ferrocen-Analoga der Chalkone wurden einem polarographischen Studium unterworfen. Es wurde festgestellt, daß sich das Halbstufenpotential der Chalkone, die vom Acetylferrocen abgeleitet sind, in Abhängigkeit von den Substituenten ausgeprägt ändert, und wenn man die Werte des Halbstufenpotentials in ein Diagramm gegen die Hammettschen  $\sigma$ -Konstanten einsetzte, so erhielt man die Abhängigkeit

$$\Delta E_{1/2}^0 = + 0,17\sigma$$

Beim polarographischen Studium der Chalkone, die vom 1-Acetyl-1'-benzoylferrocen abgeleitet sind, wurde eine sehr geringe Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von den Substituenten festgestellt.

*Preložil K. Ullrich*

## LITERATÚRA

1. Schlögl K., *Monatsh.* **88**, 601 (1957).
2. Hauser C. R., Lindsay I. K., *J. Org. Chem.* **22**, 482 (1957).
3. Rausch M. D., Coleman L. E., *J. Org. Chem.* **23**, 107 (1958).
4. Tirouflet J., Boichard J., *Compt. rend.* **250**, 1861 (1960).
5. Mashburn A. T. J., Cain C. E., Hauser C. R., *J. Org. Chem.* **25**, 1982 (1960).
6. Furdík M., Toma Š., Suchý J., Elečko P., *Chem. zvesti* **14**, 501 (1960).
7. Boichard J., *Dissertation No 55 Faculté des Sciences*, Dijon 1962.
8. Boichard J., Monin J. P., Tirouflet J., *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 851.
9. Tirouflet J., Laviron E., Dabard R., Komenda J., *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 857.
10. Tirouflet J., Dabard R., Laviron J., *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 1655.
11. Komenda J., *Chem. zvesti* **18**, 378 (1964).
12. Geisman T. A., Friess S. L., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3893 (1949).
13. Haven A. C., U. S. pat. 2 810 737 (22. 10. 1957); *Chem. Abstr.* **52**, 5479 (1958).
14. Nesmejanov A. N., Volkenau N. A., *Dokl. Akad. nauk SSSR*, **111**, 605 (1956).
15. Jaffé H. H., *Chem. Revs.* **53**, 191 (1953).
16. Zuman P., *Collection Czech. Chem. Commun.* **25**, 3225 (1960).
17. Furdík M., Toma Š., Elečko P., Suchý J., *Chem. zvesti* **15**, 45 (1961).
18. Furdík M., Toma Š., Suchý J., *Chem. zvesti* **15**, 789 (1961).

Do redakcie došlo 22. 10. 1964  
V revidovanej podobe 20. 4. 1965

*Adresa autora:*

*Prom. chemik Štefan Toma, Katedra organickej chémie a biochémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.*