

## O derivátoch ferocénu (XVI)

### Príspevok k dôkazu vzniku heteroanulárne premosteného ferocénu $\alpha, \alpha'$ -diketopentametylénovým, resp. pentametylénovým reťazcom

M. FURDÍK †, P. ELEČKO, Š. KOVÁČ

*Katedra organickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského,  
Bratislava*

*Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

Dvoma syntetickými postupmi (schéma 1), odlišnými od postupu uplatneného v práci [3], pripravil sa 1,1'-( $\alpha, \alpha'$ -diketopentametylén)ferocén, čím sa znova potvrdila správnosť skôr vysloveného názoru v prácach [1—3] na heteroanulárne premostenie ferocénu  $\alpha, \alpha'$ -diketopentametylénovým mostíkom vzniknutým pri bázičky katalyzovanej aldolovej kondenzácii 1,1'-diacetylferocénu s aldehydmi, sprevádzanej intramolekulovou Michaelovou adíciou. Rozbor infračervených spektier uvedeného diketopentametylénového derivátu, ako aj jeho redukčného produktu s pentametylénovým mostíkom podopiera vyslovený náhľad na štruktúru týchto látok.

V práci [1] sme dokázali tvorbu heteroanulárne premosteného ferocénu  $\alpha, \alpha'$ -diketo- $\gamma$ -fenylopentametylénovým, resp.  $\alpha, \alpha'$ -diketo- $\gamma$ -furylopentametylénovým reťazcom, pričom sme sa opierali najmä o rozbor infračervených absorpčných spektier získaných produktov. V uvedenej práci, ako aj v ďalších prácach [2, 3] sme pripravili viaceré ferocénové deriváty tohto typu. V prítomnej práci podávame dôkaz iným syntetickým postupom pre vznik premostenia ferocénu reťazcom zmienenej štruktúry.

### Experimentálna časť syntetická

#### 1,1'-( $\alpha, \alpha'$ -Diketopentametylén)ferocén

##### Postup A

Do roztoku 2,28 g (0,01 mólu) acetylferocénu v 25 ml metylénchloridu pridával sa za miešania a chladenia ľadom počas 20 minút roztok 1,27 g (0,01 mólu)  $\beta$ -chlórpropionylchloridu v 25 ml metylénchloridu. Potom sa za miešania a chladenia pridávalo v priebehu 60 minút po čiastkach 2,7 g bezvodého chloridu hlinitého a v reakcii sa pokračovalo ešte 90 minút za chladenia reakčnej zmesi ľadom (zvonka). Reakčná zmes sa vyliala na ľad a extrahovala sa metylénchloridom, spojené extrakty sa dôkladne premyli vodou a vysušili sa síranom horečnatým. Zo získaného roztoku sa oddestiloval metylénchlorid, destilačný zvyšok sa rozpustil v benzéne a chromatografoval sa na silikagélovom stĺpci (Siloxyd T, Ústí nad Labem, stĺpec 45 cm,  $\varnothing$  2,5 cm, eluované benzénom). Z prvého chromatografického pása sa získal späť acetylferocén (0,7 g) a z druhého pása 1,1 g trochu znečisteného 1-acetyl-1'-( $\beta$ -chlórpropionyl)ferocénu (*analýza*: vypočítané 11,12 %.

Cl, zistené 10,13 % Cl; vypočítané 17,53 % Fe, zistené 16,54 % Fe), ktorý sa bez ďalšieho čistenia použil v ďalšom stupni syntézy. Zo získaného 1-acetyl-1'-( $\beta$ -chlórpropionyl)-ferocénu sa 0,318 g (0,001 mólu) rozpustilo v 12 ml absolútneho metylalkoholu a po pridaní 0,054 g (0,001 mólu) metoxidu sodného sa reakčná zmes refluxovala 30 minút. Nato sa metylalkohol oddestiloval a destilačný zvyšok sa prekryštalizoval z benzénu. Získalo sa 0,25 g žltého jemne kryštalického produktu o b. t. 253—255 °C (Kofler). Výťažok je 89,3 % na použitý 1-acetyl-1'-( $\beta$ -chlórpropionyl)ferocén.

### Postup B

Do roztoku 2,4 g (0,01 mólu) akryloylferocénu v 30 ml metylénchloridu chladeného ľadom (zvonka) pridával sa za miešania počas 20 minút roztok 0,8 g (0,01 mólu) acetylchloridu v 30 ml metylénchloridu. Nato sa za miešania a pozvoľného chladenia pridávalo po čiastkach 2,7 g (0,02 mólu) bezvodého chloridu hlinitého v priebehu 60 minút a v reakcii sa pokračovalo ešte 60 minút za chladenia a miešania. Potom sa reakčná zmes spracovala (extrakcia, chromatografia) podobne ako pri postupe A. Prvý, veľmi slabý chromatografický pás predstavoval ferocén, z druhého pásu sa získalo 0,45 g  $\beta$ -chlórpropionylferocénu (b. t. 58—62 °C), z tretieho pásu 0,35 g akryloylferocénu (69—71 °C) a zo štvrtého pásu 1,1 g 1-acetyl-1'-akryloylferocénu, ktorý sa však bližšie neidentifikoval (neobsahoval chlór) a ihneď sa spracoval ďalej na finálny produkt za prítomnosti metoxidu sodného podobne ako pri postupe A. Zvyšok po oddestilovaní metylalkoholu po kryštalizácii z benzénu poskytol produkt o b. t. 253—255 °C (Kofler), t. j. rovnaký, aký sa získal podľa postupu A.

### Analýza

Pre  $C_{15}H_{14}FeO_2$  ( $M = 282,13$ )

vypočítané: 63,86 % C, 5,00 % H, 19,79 % Fe;  
zistené: 63,97 % C, 5,21 % H, 19,93 % Fe.

### 1,1'-Pentametylénferocén

Do roztoku 0,1 g (0,0026 mólu) hydridu lítno-hlinitého v 10 ml absolútne suchého éteru sa za miešania pridávalo pri laboratórnej teplote počas 15 minút 0,6 g (0,0044 mólu) bezvodého chloridu hlinitého v 10 ml absolútne suchého éteru. Po ďalšej štvrthodine sa za miešania postupne v priebehu polhodiny pripustil roztok 0,4 g (0,0014 mólu) 1,1'-( $\alpha,\alpha'$ -diketopentametylén)ferocénu v 65 ml absolútne suchého tetrahydrofuránu, načo sa reakčná zmes refluxovala 3½ hodiny. Po ochladení sa pridala vlhký éter a reakčná zmes sa vyliala na ľad. Éterická vrstva sa oddelila a premyla sa vodou, vodná vrstva sa extrahovala éterom. Spojené éterické roztoky sa vysušili síranom sodným a éter sa oddestiloval. Destilačný zvyšok sa prekryštalizoval z metylalkoholu. Získalo sa 0,3 g produktu (jemné žltlooranžové kryštáliky) o b. t. 59—60 °C (Kofler). Výťažok je 85,70 %.

### Analýza

Pre  $C_{15}H_{18}Fe$  ( $M = 254,16$ )

vypočítané: 70,89 % C, 7,14 % H, 21,97 % Fe;  
zistené: 70,63 % C, 7,31 % H, 21,73 % Fe.

## Experimentálna časť spektrálna

### Infračervená oblasť

Spektrá skúmaných látok sa merali na dvojlúčovom spektrofotometri UR-10 Zeiss v oblasti 700—3600  $\text{cm}^{-1}$  v diskoch z KBr (3 mg látky na 1 g KBr). V oblasti 3100—3600  $\text{cm}^{-1}$  sa spektrá merali v nužole. Vlnočet sa kalibroval pomocou polystyrénovej fólie o hrúbke 25 nm. Presnosť odčítania vlnočetov je  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ .

### Ultrafialová oblasť

Merania sa uskutočnili na dvojlúčovom registračnom prístroji Perkin-Elmer 450 v kyvete o hrúbke 4 cm. Koncentrácia látky v cyklohexáne (spektrálne čistom) bola  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

### Výsledky a diskusia

Hoci sme v predchádzajúcich prácach [1—3] dokázali tvorbu 1,1'-( $\alpha,\alpha'$ -diketopentametylén)ferocénu a jeho  $\gamma$ -substituovaných derivátov pri bázičky katalyzovanej kondenzácii 1,1'-diacetylferocénu s príslušnými aldehydmi, v tejto práci sme si vytýčili iným syntetickým postupom potvrdiť správnosť našich prvých záverov o štruktúre uvedených látok.

V prítomnej práci sme k 1,1'-( $\alpha,\alpha'$ -diketopentametylén)ferocénu dospeli dvoma syntetickými postupmi, odlišnými od uvedeného spôsobu. Pri postupe A sme acyláciou acetylferocénu  $\beta$ -chlórpropionylchloridom Friedelovou—Craft-

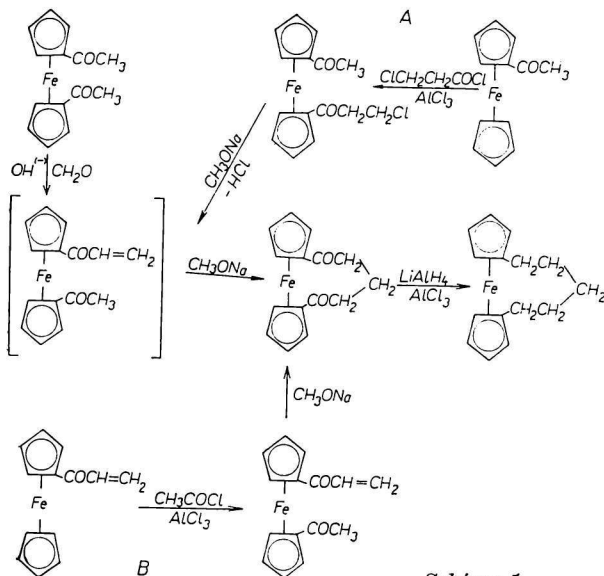


Schéma 1.

sovou metódou získali 1-acetyl-1'-( $\beta$ -chlórpropionyl)ferocén, z ktorého sme pôsobením metoxidu sodného pripravili žiadaný produkt. Pri postupe *B* sme acetyláciou akryloylferocénu pripravili 1-acetyl-1'-akryloylferocén, ktorý sme pôsobením metoxidu sodného previedli na očakávaný 1,1'-( $\alpha,\alpha'$ -diketopentametylén)ferocén. Pri postupe *A* reakcia ide pravdepodobne cez medzistupeň neizolovaného 1-acetyl-1'-akryloylferocénu. Pri oboch metódach sme dostali rovnaký produkt, identický s produktom pripraveným zmierneným odlišným postupom v práci [3] (súhlasný bod topenia a infračervené spektrum) (schéma 1).

Výsledky uvedených syntetických postupov sú ďalším dôkazom toho, že pri bázičky katalyzovanej aldolovej kondenzácii 1,1'-diacetylferocénu s aldehydmi vznikajú deriváty ferocénu heteroanulárne premostené  $\alpha,\alpha'$ -diketopentametylénovým mostíkom v dôsledku následnej intramolekulovej Michaelovej adície prvostupňového kondenzačného produktu. Nie je totiž pravdepodobné, že by pri postupe *B* z 1-acetyl-1'-akryloylferocénu nevznikla látka štruktúry *I*, ale látka štruktúry *II*, ako to navrhovali A. T. Mashburn a spolupracovníci [4], čo potvrdzuje i rozbor infračervených spektier látky s diketopentametylénovým mostíkom, ako aj redukčného produktu tejto látky, čiže látky s pentametylénovým mostíkom, ako sa o tom podrobnejšie zmienujeme nižšie (schéma 2).

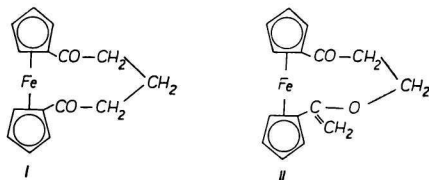


Schéma 2.

Redukciu 1,1'-( $\alpha,\alpha'$ -diketopentametylén)ferocénu na 1,1'-pentametylénferocén sme uskutočnili podľa K. L. Rineharta, Jr. [5] pôsobením hydridu lítneho-hlinitého za prítomnosti bezvodého chloridu hlinitého.

Infračervené absorpčné spektrum derivátu s heteroanulárnym premostením  $\alpha,\alpha'$ -diketopentametylénovým mostíkom poukazuje výrazne vyvinutým absorpčným pásom pri  $1670\text{ cm}^{-1}$  na prítomnosť skupiny  $\text{C}=\text{O}$  ( $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$ ). Pomerne slabý je pás frekvencií väzieb  $\text{C}-\text{H}$  (skupín  $\text{CH}_2$ ) v oblasti  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ .

Na infračervenom spektre 1,1'-pentametylénferocénu vidieť, že látka neobsahuje karbonylovú skupinu — niet nijakej absorpcie v oblasti  $1600$  až  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Podobne aj v oblasti frekvencií  $\text{OH}$  sa na spektre tejto zlúčeniny nepozorujú absorpčné pásy. Veľmi silná absorpcia v oblasti valenčných vibrácií väzieb  $\text{C}-\text{H}$  ( $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ ) poukazuje na prítomnosť skupín  $\text{CH}_2$  ( $\tilde{\nu}_{\text{sym. C-H}} = 2860\text{ cm}^{-1}$  a  $\tilde{\nu}_{\text{asym. C-H}} = 2925\text{ cm}^{-1}$ ).

Ak by bolo správne pôvodné tvrdenie A. T. Mashburna a spolupracovníkov [4], že predmetný kondenzačný produkt má štruktúru II, musel by produkt jeho redukcie hydridom lítno-hlinitým nutne mať štruktúru cyklického éteru (schéma 3). Tomuto však nenasvedčuje ani výsledok elementárnej analýzy produktu redukcie, ani rozbor jeho infračerveného spektra, pretože v spektre nie je prítomný absorpčný pás v oblasti okolo  $1130\text{ cm}^{-1}$  pre  $\tilde{\nu}_{\text{asym. C-O-C}}$ .

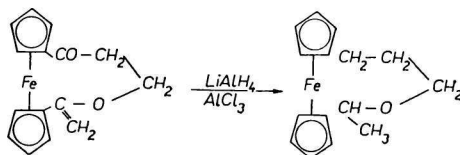


Schéma 3.

Na ultrafialovom spektre redukovanej látky pozorovaný jeden pás pri  $\lambda_{\text{max}} = 247\text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 3170$ ) prislúcha  $\pi-\pi^*$  prechodom, čo poukazuje na to, že okrem  $\pi$ -elektrónových systémov ferrocénového jadra molekula neobsahuje iné  $\pi$ -elektrónové systémy. Ani hodnota extinkčného koeficienta nepoukazuje na prítomnosť  $\pi$ -elektrónového systému konjugovaného s ferrocénovým jadrom.

Ďakujeme D. Hatalovej z Laboratória chémie Prírodovedeckej fakulty UK za analýzy.

ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕРРОЦЕНА (XVI)  
ДОКАЗАТЕЛЬСТВА ОБРАЗОВАНИЯ ФЕРРОЦЕНА ГЕТЕРОАНУЛЯРНО  
СВЯЗАННОГО МОСТИКОМ  $\alpha,\alpha'$ -ДИКЕТОПЕНТАМЕТИЛЕНОВОЙ ИЛИ  
ПЕНТАМЕТИЛЕНОВОЙ ЦЕПИ

М. Фурдик †, П. Элечко, Ш. Ковач

Кафедра органической химии Естественного факультета Университета им. Коменского,  
Братислава

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,  
Братислава

Двумя методами синтеза (схема 1), отличающимися от метода, примененного в работе [3], был получен 1,1'-( $\alpha,\alpha'$ -дикетопентаметилен)ферроцен, что опять подтвердило правильность ранее высказанного предположения в работах [1—3] о гетероанулярном связывании ферроцена  $\alpha,\alpha'$ -дикетопентаметиленовым мостиком, образующимся при основно катализированной альдольной конденсации 1,1'-диацетилферроцена с альдегидами, сопровождаемой внутримолекулярным присоединением по Михаелу. Разбор инфракрасных спектров выше приведенного дикетопентаметиленового производного, а также его восстановленного продукта с пентаметиленовым мостиком подтверждает высказанное предположение о структуре упомянутых веществ.

Preložila T. Dillingeroová

ON FERROCENE DERIVATIVES (XVI)  
THE EVIDENCE OF FORMATION OF FERROCENE WITH AN  $\alpha,\alpha'$ -DIKETO-  
PENTAMETHYLENE, OR PENTAMETHYLENE HETEROANNULAR  
CHAIN BRIDGING

M. Furdík †, P. Elečko, Š. Kováč

Department of Organic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Komenský University,  
Bratislava

Department of Organic Chemistry, Technical University,  
Bratislava

1,1'-( $\alpha,\alpha'$ -Diketopentamethylene)ferrocene was synthesized by two methods (Scheme 1), different from that one used in our preceding paper [3], confirming our conception given in the previous papers [1—3] that the base-catalysed aldole condensation of 1,1'-diacetylferrocene with aldehydes, followed by the intramolecular Michael addition, yields the above mentioned substance. Interpretation of the infra-red spectra of both the 1,1'-( $\alpha,\alpha'$ -diketopentamethylene)ferrocene and its reduction product with the pentamethylene chain bridging supports also the conception on the structure of the substances in question.

Preložil Z. Votický

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., Toma Š., Suchý J., *Chem. zvesti* **16**, 449 (1962).
4. Mashburn A. T., Jr., Cain Ch. E., Hauser Ch. R., *J. Org. Chem.* **25**, 1982 (1960).
5. Rinehart K. L., Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3263 (1962).

Do redakcie došlo 26. 10. 1966

Adresa autorov:

*Prom. chem. Pavol Elečko, Katedra organickej chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.  
Doc. Ing. Štefan Kováč, CSc., Katedra organickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.*