

O DERIVÁTOCH FEROCÉNU (I) PRÍSPEVOK K SYNTÉZE DERIVÁTOV NA BÁZE ACETYLFEROCÉNU

M. FURDÍK, P. ELEČKO, 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

Pre štúdium niektorých derivátov ferocénu ako východiskovú látku sme použili acetylferocén. Keďže surovinovou bázou tejto zlúčeniny je ferocén, venovali sme patričnú pozornosť najprv jeho príprave.

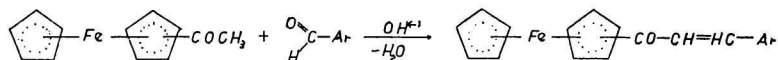
Z viacerých metód použitých na prípravu ferocénu sme si zvolili metódu vychádzajúcu zo sodnej soli cyklopentadiénu a chloridu železnatého [1, 2, 3]. Na rozdiel od literatúry sme si zvolili draslík namiesto sodíka pre prípravu alkalického soli cyklopentadiénu, a to z toho dôvodu, že pre získanie jemne granulovaného draslíka, dostatočne reaktívneho, nie je potrebné použiť prostredie xylénu ako pri príprave jemne granulovaného sodíka a stačí granuláciu vykonať priamo v prostredí bezvodého tetrahydrofuránu, v ktorom sa v ďalšom priebehu nechá zreagovať granulovaný draslík s cyklopentadiénom na cyklopentadiénkálium, ktorý v tom istom prostredí môže zreagovať s pridaným bezvodým chloridom železnatým na ferocén. Pri takomto postupe sme skrátili prípravu o medzistupeň, keďže odpadla izolácia cyklopentadiénkália. Ďalšia odlišnosť od literatúry bola v tom, že sme nepoužili chlorid železnatý, pripravovaný tesne pred reakciou z bezvodého FeCl_3 a práškového kovového železa v prostredí tetrahydrofuránu, ale sme použili chlorid železnatý, pripravovaný priamym pôsobením chlóru na železné stružliny v porcelánovej trubici, vyhrievanej do tmavočerveného žiaru. Výťažky ferocénu modifikovanou metódou boli 85—90 % teórie. Preskúšali sme aj možnosť nahradenia tetrahydrofuránu ako reakčného média dioxánom. Výťažky ferocénu v tomto prípade dosahovali len okolo 55 % teórie, čo sa dá vysvetliť tým, že pri vákuovej destilácii použitého dioxánu po vykonanej reakcii uniká aj ferocén. Táto nepriaznivá okolnosť by sa dala obísť tým, že by sa ferocén vyzrážal z dioxánového roztoku pridaním vody, čím by odpadla uvedená destilácia.

Východiskový acetylferocén sme pripravovali podľa metódy opísanej v literatúre [4, 5] z ferocénu pôsobením anhydridu kyseliny octovej za katalýzy 85 % kyseliny ortofosforečnej. Aplikovali sme aj spôsob použitý pri príprave propionylferocénu na prípravu acetylferocénu, opísaný autormi [6], podľa ktorého sa pôsobí anhydridom kyseliny na ferocén, nachádzajúci sa v prebytku (2 : 1), za prítomnosti AlCl_3 . Zatiaľ čo pri použitom a modifikovanom druhom spôsobe sme dosiahli výťažky 70 % teórie za predpokladu späť získania prebytočného ferocénu, podľa prv uvedenej jednoduchšej metódy

výťažky sa pohybovali okolo 60 % teórie. Metódu, ktorá používa bezvodý fluorovodík ako reakčné médium, sme nepoužili [7].

Predsavzali sme si preskúmať chemické chovanie acetylferocénu ako ketónu, najmä reaktivnosť jeho karbonylovej skupiny, ako aj metylovej skupiny. V prítomnej práci sa zameriavame na aldolovú kondenzáciu s aromatickými aldehydmi, odohrávajúc sa na metylovej skupine acetylferocénu. Výsledkom tejto reakcie, za predpokladu odštiepenia vody, sú α,β -nenасыtené ketóny, vznikajúce podľa reakčnej schémy 1.

Schéma 1



Pri uskutočnení tejto reakcie je nepravdepodobná aldolová kondenzácia, odohrávajúca sa medzi molekulami acetylferocénu jednak z dôvodov jej priestorového sťaženia, jednak preto, že ferrocenylová skupina, vzhľadom na svoj elektrodonornejší charakter v porovnaní s fenylovou skupinou [8], zhoršuje náklonnosť k aldolizačnej reakcii na karbonylovom uhlíku acetylferocénu.

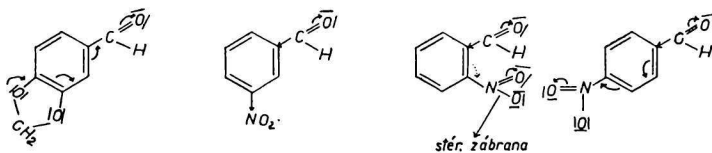
Aldolová kondenzácia acetylferocénu s benzaldehydom je síce opísaná v literatúre [9, 10, 11], ale postup, ktorý sme zvolili my pre túto reakciu, priniesol podstatnú časovú úsporu, vyplývajúcu z toho, že sme mohli pri zvolenej alkalite reakčného prostredia nechať prebehnúť reakciu pri teplote 40—50 °C namiesto pri teplote izbovej, bez nebezpečenstva zhoršenia výťažkov pohybujúcich sa medzi 60—70 % teórie (doba reakcie 6 hodín namiesto 42 hodín). Ako aldehydicú zložku pri študovanej kondenzačnej reakcii s acetylferocénom sme použili okrem benzaldehydu piperonal, fural, *o*-chlór-, *o*-nitro-, *m*-nitro- a *p*-nitrobenzaldehydy, o ktorých v tomto smere niet zmienky v literatúre.

Vo všetkých prípadoch reakčným prostredím bol metylalkohol, v ktorom boli obe reakčné zložky rozpustené. Zvolené množstvo 10 % vodného roztoku NaOH sa do reakčného prostredia pomaly pridávalo, len v prípade aplikácie furalu sa vyskúšal aj zmenený postup, pozostávajúci z toho, že sa do zalkaliovanej metylalkoholickej roztoku acetylferocénu pomaly pridával fural. Produkty vzniknuté v priebehu reakcie sa sčasti vylúčili z reakčného prostredia.

Porovnaním výťažkov produktov príslušných aldolových kondenzácií, vykonaných v podstate za rovnakých reakčných podmienok, mali sme možnosť sledovať vplyv substituentov aromatických aldehydov a ich polohy na reaktivnosť aldehydickej karbonylovej skupiny. Ako vidieť z tab. 1, fural poskytoval len oniečo nižšie výťažky ako benzaldehyd. Metyléndioxyskupina podľa očakávania svojím +M efektom z *p*-polohy ku karbonylovej skupine ovplyvnila podstatné zníženie výťažkov kondenzácie s piperonom, zatiaľ čo nitroskupina

vo všetkých troch polohách (*o*-, *m*-, *p*-) svojim dezaktivačným účinkom, čiže —I efektom, resp. —M efektom výrazne ovplyvnila zvýšenie výťažkov kondenzácie. Nitroskupina sa najúčinnejšie prejavila v *p*-polohe pre nehatenú možnosť prejavu —M efektu, zatiaľ čo v *o*-polohe sa pre sterickú zábranu nemohla úplne prejavovať svojím —M efektom a výťažky sa tu pohybujú medzi výťažkami získanými s *m*- a *p*-nitrobenzaldehydom. Kondenzácia s *o*-chlórbenzaldehydom prebehla s vyššími výťažkami v porovnaní s benzaldehydom vďaka dezaktivačnému vplyvu chlóru (prevažujúceho vplyvu jeho —I efektu nad +M efektom); výťažky v tomto prípade podľa predpokladu nedosiahli však úroveň dosiahnutú s *m*-nitrobenzaldehydom (pozri schému 2).

Schéma 2



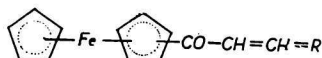
Na infračervených spektrách a vo viditeľnej oblasti sme sledovali vplyv R-skupiny (pozri vzorec v tab. 1), včítane jej substituentov, na mieru konjugácie celého systému molekuly. Uvádzame spektrá všetkých pripravených derivátov, okrem spektier *o*-nitrocina moylferocénu, ktorý sa nám nepodarilo pripraviť dostatočne čistý (zle kryštaloval z olejovitého surového produktu).

V študovaných látkach sa vyskytuje rozsiahle konjugovaný systém; látky sú intenzívne farebné. Na spektrách v oblasti 420—650 μ (pozri graf 8) je dobre viditeľný posun maxima absorpcie pri predlžovaní konjugovaného systému. Acetylferocén má maximum absorpcie pri 460 μ , kondenzačné produkty tohto ketónu s benzaldehydom, furalom a piperonalom majú maximum absorpcie pri 505—510 μ , kondenzačný produkt s *o*-chlórbenzaldehydom pri 515 μ , s *m*-nitrobenzaldehydom pri 520 μ a s *p*-nitrobenzaldehydom pri 530 μ ; pri nitroderivátoch okrem toho klesá absorpčná krivka pomalšie, takže dochádza k pomerne silnej absorpcii i nad 650 μ . Predlžovaním konjugovaného reťazca sa preto mení významne i farba preparátov. Acetylferocén je oranžový, jeho kondenzačné produkty s benzaldehydom a furalom sú červené (dotmava), s piperonalom jasnočervené (vplyv metyléndioxyskupiny), s *m*-nitrobenzaldehydom a s *o*-chlórbenzaldehydom červenohnedé (pri tomto s fialovým nádychom); kondenzačný produkt s *p*-nitrobenzaldehydom je fialovočierny (farba kryštálikov produktu s *o*-nitrobenzaldehydom, nie dostatočne čistých, je hnedá).

Na infračervených spektrách (pozri grafy 1—7) sú viditeľné pásy prislúcha-

júce monoderivátom ferocénu 815—830 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} a 1110 cm^{-1} [12]. Ďalej sa vyskytujú vo všetkých uvedených spektrách pásy 845—850 cm^{-1} , 880—900 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} a silné pásmo 1240—1290 cm^{-1} ; vo všetkých derivátoch acetylferocénu sa vyskytuje silné pásmo 1082—1087 cm^{-1} , ktoré v spektre samého acetylferocénu chýba. Pásmo konjugovanej ketónovej skupiny, ktoré pri acetylferocéne leží pri 1665 cm^{-1} , posunuje sa pri derivátoch na 1655—1658 cm^{-1} pri kondenzačnom produkte s *p*-nitrobenzaldehydom,

Tabuľka 1



R	Vzorec	M	B. t. °C (Kofler)	% C		% H		% N		% Cl		Výťažok %
				vypo- čítané	zistené	vypo- čítané	zistené	vypo- čítané	zistené	vypo- čítané	zistené	
	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{OFe}$	314,171	139—140	$\frac{72,18}{71,60}$		$\frac{5,10}{4,81}$						60
	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Fe}$	306,16	154—155	$\frac{66,69}{65,90}$		$\frac{4,61}{4,46}$						58
	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Fe}$	360,20	169—170	$\frac{66,69}{66,58}$		$\frac{4,47}{4,59}$						37
	$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NFe}$	359,171	168—172					$\frac{3,90}{4,25}$				89
	$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NFe}$	359,171	172—173					$\frac{3,90}{4,10}$				81
	$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NFe}$	359,171	198					$\frac{3,90}{4,16}$				96
	$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{OClFe}$	348,620	116—118							$\frac{10,17}{9,87}$		76

t. j. pri *p*-nitrocina moylferocéne na 1662 cm^{-1} a objavuje sa pásmo konjugovanej $\text{C}=\text{C}$ väzby $1590\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$. Pri derivátoch obsahujúcich konjugovanú fenylovú skupinu sa vyskytuje obvyklý pás 1500 cm^{-1} (ktorý pri kondenzačnom produkte s *m*-nitrobenzaldehydom chýba) a ostré pásy v oblasti 700 až 1200 cm^{-1} , charakterizujúce spôsob substitúcie benzénového jadra; podobne pri kondenzačnom produkte s furalom nachádzame absorpcie v oblastiach charakterizujúcich furylové deriváty, t. j. v oblastiach 780 , 930 a 1550 cm^{-1} , pri nitroderivátoch dochádza k absorpcii pri 1350 a 1525 cm^{-1} .

Experimentálna časť syntetická

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

Ferocén

Do trojhrdlej 500 ml banky opatrenej spätným chladičom, chlóralkaliovým uzáverom a miešadlom pridáme 8 g ($0,24$ mólu) kovového draslíka k 300 ml bezvodého tetrahydrofuránu. Zahriatím za refluxovania a energickým miešaním obsahu banky jemne rozgranulujeme draslík. Banku ochladíme vodou a za miešania pridáme 20 ml ($0,23$ mólu) čerstvo predestilovaného cyklopentadiénu, rozpusteného v 50 ml tetrahydrofuránu. Po troch hodinách reakčnú zmes zahrejeme na refluxnú teplotu, potom ju ochladíme a do takto pripravenej draselnej soli cyklopentadiénu za chladenia pridáme 15 g ($0,11$ mólu) jemne rozotreného bezvodého chloridu železnateho (počítame s obsahom FeCl_2 v surovom komponente). Potom reakčnú zmes miešame a zahrievame na $50\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu dvoch hodín. Tetrahydrofurán oddestilujeme a z destilačného zvyšku vyextrahujeme ferocén petroléterom. Oddestilovaním petroléteri získame surový ferocén, ktorý prečistíme sublimáciou v dusikovej atmosfére. B. t. oranžovožltých kryštálikov je $174\text{ }^\circ\text{C}$ (Kofler). Výťažok je $16,1\text{ g}$, t. j. 85% teórie na použitý cyklopentadién.

Acetylferocén

Postup a)

Do trojhrdlej 250 ml banky opatrenej oddeľovacím lievikom, spätným chladičom, chlóralkaliovým uzáverom a miešadlom pridáme $4,6\text{ g}$ ($0,03$ mólu) AlCl_3 v 53 ml metylénchloridu, potom v priebehu 1 hodiny pripustíme do banky roztok 6 g ($0,032$ mólu) ferocénu a $1,53\text{ g}$ ($0,014$ mólu) anhydridu kyseliny octovej v 53 ml metylénchloridu pri izbovej teplote a za miešania. Po pridaní obsah banky premiešavame ešte 2 hodiny pri izbovej teplote. Reakčnú zmes vylejeme na ľad a vzniknutý acetylferocén vyextrahujeme zo zmesi benzénom. Chloridom vápenatým vysušený benzénový roztok odparíme vo vákuu do sucha. Tuhý zvyšok rozpustíme v benzéne a chromatografujeme ho na stĺpci kysličnka hlinitého. Vytvorí sa dva pásy, na čele ferocén a v druhom páse acetylferocén. Chromatografický stĺpec eluuje benzénom. Získané benzénové roztoky odparíme do sucha a odparok roztoku acetylferocénu prekryštalujeme z petroléteri. Získame červenooranžové ihličkovité kryštáliky acetylferocénu o b. t. $85\text{--}86\text{ }^\circ\text{C}$ (Kofler). Výťažok je $2,5\text{ g}$, t. j. 70% teórie, počítajúc na zreagovaný ferocén. (Späť sa získalo $3,1\text{ g}$, t. j. vyše 50% nezreagovaného ferocénu.)

Postup b)

Podľa postupu opísaného v literatúre [4, 5] získava sa výťažok 60 % teórie.

Cinamoylferocén

Do trojhrdlej 250 ml banky opatrenej miešadlom, spätným chladičom a oddeľovacím lievikom pridáme do roztoku 2,2 g (0,01 mólu) acetylferocénu v 40 ml metylalkoholu, 1,5 g benzaldehydu (0,01 mólu). Za miešania pri teplote 40—50 °C pridáme v priebehu dvoch hodín 5 ml 10 % NaOH. Po dobu ďalších 4 hodín udržujeme reakčnú zmes na uvedenej teplote. Potom z reakčnej zmesi, ktorá stmavie, oddestilujeme metylalkohol za vákuu v dusíkovej atmosfére. Destilačný zvyšok rozpustíme v benzéne a chromatograficky prečistíme na stĺpci Al_2O_3 . Benzén oddestilujeme a surový acetylferocén prekryštalujeme zo zmesi benzén—petroléter (1 : 1) a zo zmesi metylalkohol—voda (3 : 1). Červenohnedé kryštáliky cinamoylferocénu majú b. t. 139—140 °C (Kofler). Výťažok surového produktu (po chromatografickom oddelení) je 1,9 g, t. j. 60 % teórie.

Furfurylidénacetylferocén

Do trojhrdlej banky opatrenej miešadlom, spätným chladičom a oddeľovacím lievikom dáme 2,2 g (0,01 mólu) acetylferocénu, rozpusteného v 30 ml metylalkoholu a 5 ml 10 % NaOH. Roztok zahrejeme a udržujeme na teplote 40—50 °C, potom pridáme v priebehu 2 hodín 1 g (0,01 mólu) furalu, rozpusteného v 5 ml metylalkoholu. Po dobu ďalších 4 hodín udržujeme reakčnú zmes na uvedenej teplote. Po ochladení reakčnej zmesi vylúči sa kryštalická látka, ktorú premytím vodou zbavíme alkality. Po vysušení prekryštalovaním zo zmesi benzén—petroléter získame ihličky tmavočervenej farby s b. t. 154 až 155 °C (Kofler). Výťažok surového produktu je 1,8 g, t. j. 58 % teórie.

Piperonylidénacetylferocén

Postup prípravy je rovnaký ako pri cinamoylferocéne. Použité reakčné zložky: 0,01 mólu acetylferocénu a 0,01 mólu piperonalu. Z reakčnej zmesi vylúčenú zrazeninu odfiltrujeme a premyjeme metylalkoholom a vodou do straty alkalickéj reakcie. Filtrát zahustíme vo vákuu v dusíkovej atmosfére. Vylúčená zrazenina a destilačný zvyšok filtrátu dávajú dohromady 0,7 g surového produktu, ktorý rozpustíme v benzéne a prečistíme cez chromatografický stĺpec Al_2O_3 . Po oddestilovaní benzénu destilačný zvyšok prekryštalujeme zo zmesi benzén—petroléter. Získame kryštáliky červenej farby o b. t. 169—170 °C (Kofler). Výťažok surového produktu je 0,7 g, t. j. 37 % teórie.

o-Nitrocina moylferocén

Postup prípravy je rovnaký ako pri cinamoylferocéne (metylalkoholu ako rozpúšťadla použili sme však dvojnásobné množstvo). Použité reakčné zložky: 0,01 mólu acetylferocénu a 0,01 mólu *o*-nitrobenzaldehydu. Po skončení reakcie a ochladení studenou vodou reakčnú zmes zneutralizujeme za miešania zriedenou kyselinou soľnou. Z metylalkoholického roztoku sa nevytlúči žiadna zrazenina. Roztok sa vákuovo zahustí v dusíkovej atmosfére do sucha, destilačný olejovitý zvyšok sa rozpustí v acetóne a chromatograficky sa čistí na stĺpci Al_2O_3 . Po vákuovom oddestilovaní acetónu v dusíkovej atmosfére sa olejovitý zvyšok kryštaluje zo zmesi benzén—benzín (1 : 1). Státím v chladničke sa vylúčia pomerne nie dosť čisté ihličkovité kryštály o b. t. 168—172 °C. Výťažok surového produktu je 3,2 g, t. j. 89 % teórie.

m-Nitrocinamoylferocén

Postup prípravy je rovnaký ako pri *o*-nitrocinamoylferocéne. Použité reakčné zložky: 0,01 mólu acetylferocénu a 0,01 mólu *m*-nitrobenzaldehydu. Po skončení reakcie ochladenú reakčnú zmes zneutralizujeme za miešania zriedenou kyselinou solnou. Vylúčenú zrazeninu odfiltrujeme a premyjeme vodou a metylalkoholom. Prekryštalovaním z dioxánu získame červenohnedé ihličkovité kryštáliky o b. t. 172—173 °C (Kofler). Výťažok surového produktu je 2,9 g, t. j. 81 % teórie.

p-Nitrocinamoylferocén

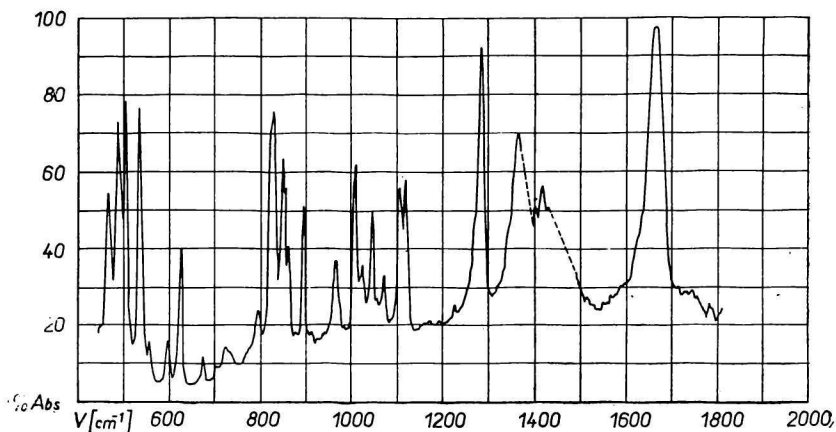
Postup prípravy je rovnaký ako pri *o*-nitrocinamoylferocéne. Použité reakčné zložky: 0,01 mólu acetylferocénu a 0,01 mólu *p*-nitrobenzaldehydu. Po skončení reakcie ochladenú reakčnú zmes zneutralizujeme za miešania zriedenou kyselinou solnou, vylúčenú zrazeninu (2,7 g) odfiltrujeme a filtrát vákuovo zahustíme, pričom sa vylúči ďalší podiel (0,7 g) surového produktu, z ktorého po dvoch kryštalizáciách z dioxánu získame fialovo-čierne ihličky o b. t. 198 °C (Kofler). Výťažok surového produktu je 3,4 g, t. j. 96 % teórie.

o-Chlórcinamoylferocén

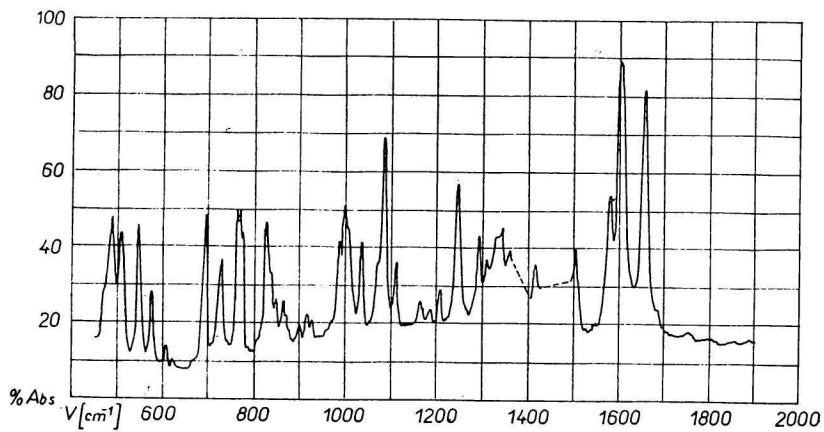
Postup prípravy je rovnaký ako pri *o*-nitrocinamoylferocéne. Použité reakčné zložky: 0,016 mólu acetylferocénu a 0,016 mólu *o*-chlórbenzaldehydu. Po skončení reakcie ochladenú reakčnú zmes zneutralizujeme za miešania zriedenou kyselinou solnou a filtrujeme. Z filtrátu státním sa vylúčia kryštáliky surového produktu, ktorý po kryštalizácii zo zmesi benzén—benzín (1 : 1) dáva červenohnedé ihličkovité kryštály farby červenohnedej (s fialovým nádychom) o b. t. 116—118 °C (Kofler). Výťažok surového produktu je 4,2 g, t. j. 76 % teórie.

Experimentálna časť spektrálna

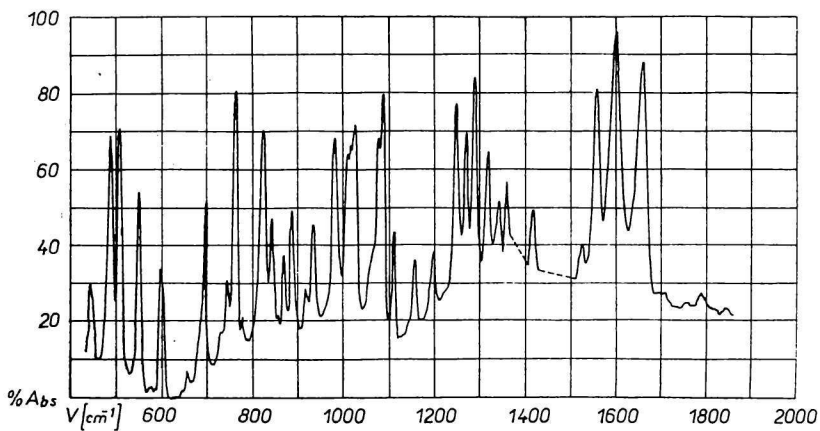
Infračervené spektrá sme merali v olejovej suspenzii na infračervenom spektrometre UR 10 Zeiss (pozri grafy 1—7).



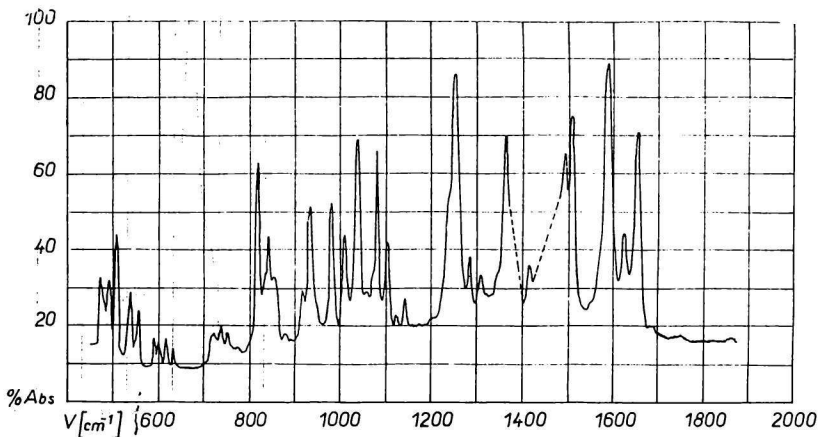
Graf 1. Acetylferocén.



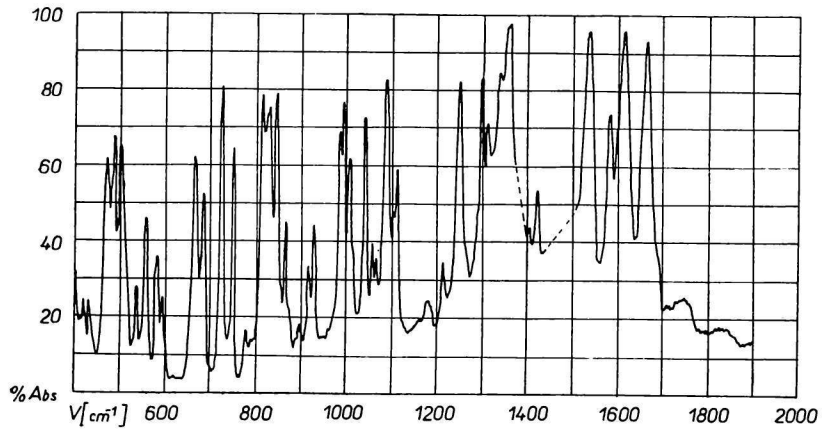
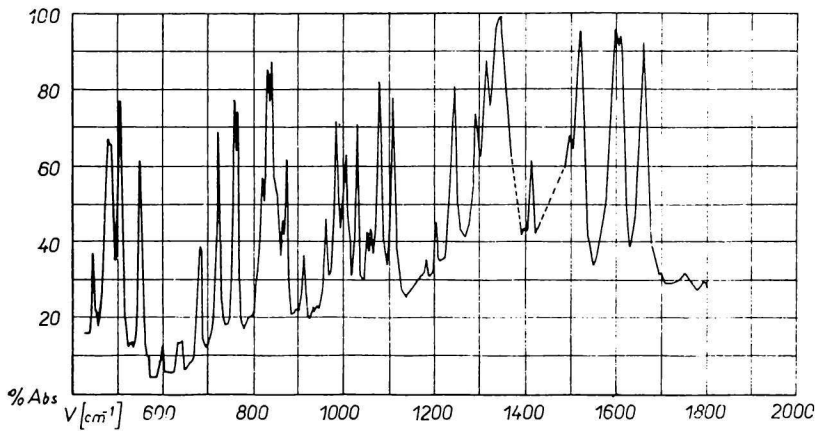
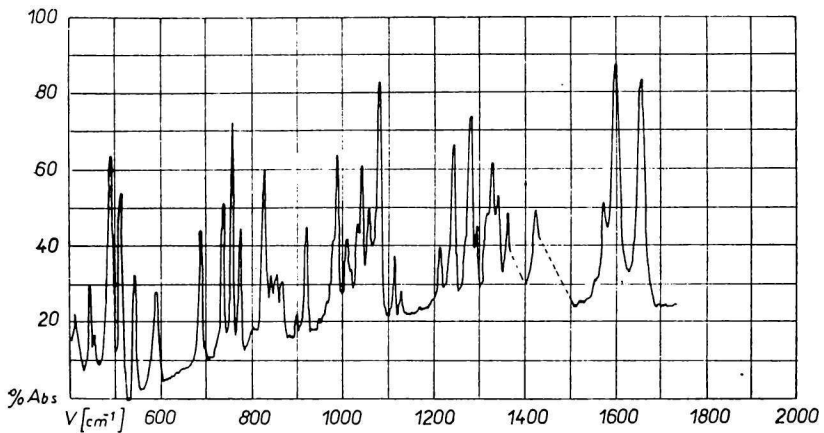
Graf 2. Cinamoylferocén.



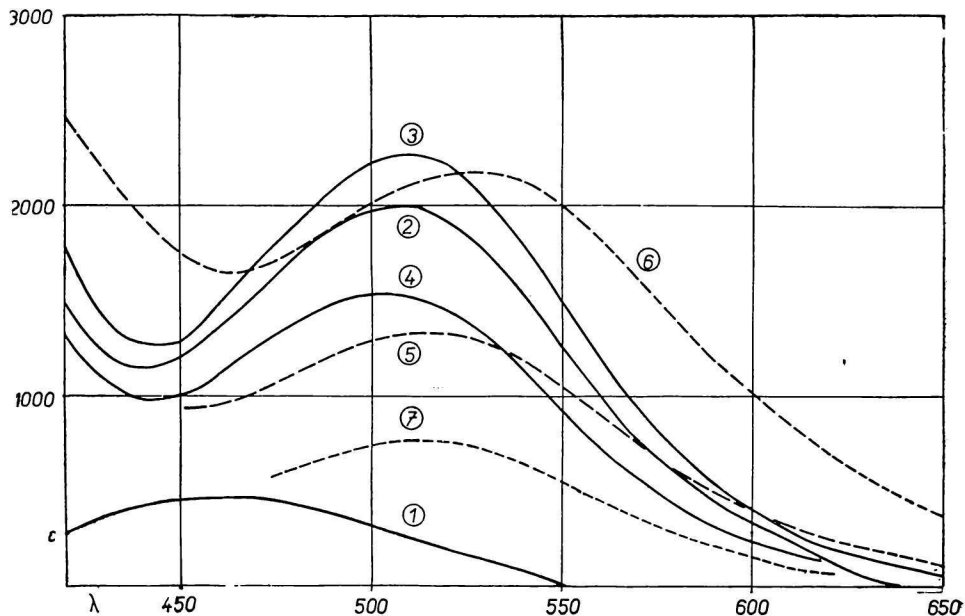
Graf 3. Furfurylidénacetylferocén.



Graf 4. Piperonylidénacetylferocén.

Graf 5. *m*-Nitrocinamoylferocén.Graf 6. *p*-Nitrocinamoylferocén.Graf 7. *o*-Chlórcinamoylferocén.

Spektrá študovaných látok vo viditeľnej oblasti 420—650 m μ sme merali na univerzálnom spektrometre Zeiss v etylalkoholických roztokoch o koncentrácii 5 · 10⁻⁴ m/l (pozri graf 8).



Graf 8. Spektrum látok vo viditeľnej oblasti (krivky označené číslami zhodne s krivkami uvedenými na grafoch 1—7).

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

Ďakujeme J. Krskovi z analytického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave a inž. C. Peciarovi z analytického laboratória Oddelenia chémie prírodných látok Chemického ústavu SAV v Bratislave za starostlivé vykonanie analýz.

Súhrn

Opisuje sa syntéza nových derivátov ferocénu na báze aldolovej kondenzácie acetylferocénu s aromatickými aldehydmi: piperonalom, *o*-chlórbenzaldehydom, *o*-nitro-, *m*-nitro-, *p*-nitrobenzaldehydmi a s furalom. Sledoval sa najmä vplyv substituentov na benzénovom jadre (I a M efekty) uvedených aldehydov na reaktivnosť karbonylovej skupiny aldehydickej a s tým spojené výťažok predmetnej reakcie. Uvádza sa aj modifikovaná príprava východiskového ferocénu, jeho acetylderivátu a cinamoylferocénu.

Odmerali sme infračervené spektrá pripravených zlúčenín a spektrá vo viditeľnej oblasti za účelom študovania vplyvu skupiny R v látkach vzorca C₅H₅FeC₅H₄COCH=CH—R a vplyvu substituentov skupiny R (pozri tab. 1) na mieru konjugácie celého systému molekuly.

О ДЕРИВАТАХ ФЕРРОЦЕНА (I) ЗАМЕТКА К СИНТЕЗУ ДЕРИВАТОВ НА БАЗЕ АЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА

М. ФУРДИК, П. ЭЛЕЧКО, Ш. ТОМА, Я. СУХИ

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

Отдел химии натуральных веществ Химического института
Словацкой академии наук в Братиславе

Выводы

В работе описывается синтез новых дериватов ферроцена на базе конденсации ацетилферроцена с ароматическими альдегидами: пипероналом, *o*-хлорбензальдегидом, *o*-нитро-, *m*-нитро-, *p*-нитробензальдегидами и фуралом. Особенно наблюдалось влияние субституентов на бензольном ядре (I и M эффекты) приведенных альдегидов на реактивность карбонильной группы альдегидической и на ней зависящий выход настоящей реакции. Приводится также модифицированное приготовление исходного ферроцена, его ацетилдеривата и цинамоилферроцена.

Были также определены инфракрасные спектры приготовленных соединений и спектры в видимой области, с целью исследования влияния группы R в веществах $C_5H_5FeC_5H_4COCH=CH-R$ и субституентов группы R (см. таблицу 1) на ступень конъюгации целой системы молекулы.

Поступило в редакцию 27. 2. 1960 г.

ÜBER DERIVATE DES FERROCENS (I) BEITRAG ZUR SYNTHESE VON DERIVATEN AUF DER BASIS DES ACETYL-FERROCENS

M. FURDÍK, P. ELEČKO, Š. TOMA, J. SUCHÝ

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

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

Zusammenfassung

Es wurde die Synthese neuer Derivate des Ferrocens auf der Basis der Aldolkondensation des Acetyl-Ferrocens mit den aromatischen Aldehyden Piperonal, *o*-Chlorbenzaldehyd, *o*-Nitro-, *m*-Nitro-, *p*-Nitrobenzaldehyden und mit Furfurol beschrieben. Es wird namentlich der Einfluss der Substituenten am Benzolkern (I- und M-Effekte) der angeführten Aldehyde auf die Reaktivität der aldehydischen Carbonylgruppe und die damit verbundene Ausbeute der gegenständlichen Reaktion untersucht. Zugleich wird auch eine modifizierte Herstellung der Ausgangssubstanz, des Ferrocens, sowie dessen Acetylderivats und des Cinamoyl-Ferrocens angegeben.

Es wurden die Infrarotspektren, sowie die Spektren im sichtbaren Gebiet gemessen, zwecks Studiums des Einflusses der R-Gruppe in Stoffen der Formel $C_5H_5FeC_5H_4COCH=CH-R$ und der Substituenten der R-Gruppe (siehe Tab. 1) auf das Mass der Konjugation des gesamten Molekülsystems.

In die Redaktion eingelangt den 27. 2. 1960

LITERATÚRA

1. Hallam B. F., Mills O. S., Pauson P. L., J. Inorg. Nuclear Chem. 1, 313 (1955).
- 2. Wilkinson G., Cotton F. A., Chem. Ind. (London) 1954, 307.
- 3. Wilkinson G., *Sintezy organičeskich preparatov*, Sborník 8, Moskva 1958, 64.
- 4. Haven A. C., USP 2 810 737 (22. 10. 1957); Chem. Abstr. 52, 5479i (1958).
- 5. Graham P. I., Lindsey R. V., Parshall G. W., Peterson M. L., Whitman G. M., J. Am. Chem. Soc. 79, 3416 (1957).
- 6. Rinehart K. L., Curby R. J., Sokol P. E., J. Am. Chem. Soc. 79, 3420 (1957).
- 7. Weinmayr V., J. Am. Chem. Soc. 77, 3009 (1955).
- 8. Nesmejanov A. N., Perevalova E. G., Golovniya R. O., Dokl. Akad. nauk SSSR 103, 81 (1955).
- 9. Hauser C. R., Lindsay I. K., J. Org. Chem. 22, 355 (1957).
- 10. Rausch D. M., Coleman L. E. Jr., J. Org. Chem. 23, 107 (1958).
- 11. Schlögl K., Monatsh. 88, 601 (1957).
- 12. Pauson P. L., J. Am. Chem. Soc. 76, 2187 (1954).

Do redakcie došlo 27. 2. 1960

Adresa autorov:

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

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